



HAL
open science

Procédé thermochimique de production de froid de forte puissance pour application mobile. Etude et caractérisation de la dynamique du système

Aleix Pubill

► To cite this version:

Aleix Pubill. Procédé thermochimique de production de froid de forte puissance pour application mobile. Etude et caractérisation de la dynamique du système. Autre. Université de Perpignan, 2017. Français. NNT : 2017PERP0060 . tel-03030496

HAL Id: tel-03030496

<https://theses.hal.science/tel-03030496>

Submitted on 30 Nov 2020

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.



THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

CONFIDENTIEL

jusqu'au 13/11/2020

Délivré par
UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA

Préparée au sein de l'école doctorale
Énergie et Environnement (ED305)

Et de l'unité de recherche
PROMES-CNRS, UPR 8521

Spécialité :
Sciences de l'Ingénieur

Présentée par
Aleix PUBILL

**PROCÉDÉ THERMOCHIMIQUE DE PRODUCTION DE
FROID DE FORTE PUISSANCE POUR APPLICATION
MOBILE. ÉTUDE ET CARACTÉRISATION DE LA
DYNAMIQUE DU SYSTÈME.**



Soutenue le 13 novembre 2017 devant le jury composé de

M. Lounès TADRIST, Professeur, IUSTI, Université Aix-Marseille	Président
Mme. Nolwenn LE-PIERRES, Maitre de Conférences HDR, LOCIE, Université Savoie-Mont Blanc	Rapporteur
M. Jean-Pierre BEDECARRATS, Professeur, LATEP, Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapporteur
M. Laurent RIGAUD, Docteur, Coldway, Perpignan	Examineur
M. Driss STITOU, Ingénieur de Recherche HDR, PROMES, Perpignan	Directeur
Mme. Nathalie MAZET, Directrice de Recherche, PROMES, Perpignan	Co-Directrice

Avant-propos

Cette thèse s'inscrit dans une collaboration CIFRE entre l'entreprise Coldway et le laboratoire Promes UPR-8521 du CNRS, financée par l'ANRT. Je tiens tout d'abord à remercier ces structures qui m'ont permis d'effectuer mes travaux de recherche dans les meilleures conditions.

Toute ma gratitude à Driss STITOU pour avoir dirigé ces travaux et à Nathalie MAZET pour sa co-direction.

Merci aux membres du jury pour avoir accepté d'examiner ces travaux de thèse.

Mes remerciements se dirigent aussi vers l'ensemble du laboratoire.

Merci à Laurent RIGAUD et Francis KINDBEITER, Xavier, David et tout le personnel de Coldway pour l'accueil humain et l'aide technique pour réaliser les expérimentations de cette thèse.

Merci à ma famille et spécialement à ma sœur, ma mère et mon père pour être toujours là, tant dans les bons moments comme dans les moments difficiles.

Merci à mes amis et aux personnes qui ont compté pour moi ces années de travail...Marc, Ana, Daniel, Camille, Silvia, Mirek, Monica...

Une pensée pour Albert.

Sommaire

Nomenclature.....	5
Introduction générale	9
État de l'art sur la production de froid négatif de forte puissance pour applications mobiles et autonomes	13
I. Introduction	14
I.1- Technologies de production de froid autonomes couplées à un système de stockage externe.....	14
I.1.1- Systèmes à compression de vapeur	14
I.1.2- Systèmes thermoélectriques	17
I.1.3- Réfrigération magnétique	18
I.1.4- Réfrigération thermo-acoustique	19
I.2- Technologies de production de froid incluant la fonction stockage.....	21
I.2.1- Stockage par changement de phase	21
I.2.2- Cycle à air et stockage par air comprimé	24
I.3- Réfrigération par cycle à sorption et stockage thermochimique	27
I.3.1- Procédés à absorption liquide-gaz et application au stockage.....	27
I.3.2- Procédé à sorption solide/gaz	29
I.4- Comparaison des performances des différentes technologies.....	33
I.4.1- Méthodologie pour la comparaison des performances	33
I.4.2- Discussions sur les performances	34
I.5- Conclusions	37

PARTIE A :

Évaluation de nouveaux concepts de procédés thermochimiques pour la production de froid de forte puissance	39
Introduction	41
AI.1- Conditions opératoires et évaluation des besoins frigorifiques	42
AI.2- Problématique des fortes puissances dans les systèmes thermochimiques : choix des mises en œuvre des matériaux réactifs.....	44
Chapitre A1 : Configurations de procédés thermochimiques permettant l'obtention d'une forte puissance frigorifique	46
A1.1- Procédé de base (C0).....	46
A1.2- Description de différents concepts de procédés thermochimiques	54
A1.2.1- Système de base intégrant un PCM (C1).....	54
A1.2.2- Procédé intégrant deux réacteurs couplés thermiquement (C2)	56
A1.2.3- Procédé comportant trois réacteurs fonctionnant séquentiellement (C3)	57
A1.2.4- Procédé mettant en œuvre une cascade thermique (C4).....	60
A1.2.5- Procédé comportant des réacteurs intégrés avec régénération (C5)	61
A1.2.6- Procédé comportant deux ensembles de réacteurs intégrés fonctionnant de manière séquentielle (C6)	63
A1.3- Évaluation et comparaison des performances des différentes configurations.....	66
A1.3.1- Évaluation des masses	66
A1.3.2- Comparaison des différentes configurations	75
A1. Conclusions sur l'évaluation en régime stationnaire des différentes configurations	77
Chapitre A2 : Modélisation dynamique des procédés thermochimiques	79
A2.1- Modèle dynamique global du procédé de base (C0)	79
A2.1.1- Bilans énergétiques sur les divers composants du procédé	80
A2.1.3- Développement de l'outil de simulation	87
A2.2- Validation expérimentale du modèle de base C0	88
A2.2.1- Identification du coefficient cinétique de transformation globale du réacteur	89
A2.2.2- Identification des coefficients d'échange	89

A2.2.3- Identification du coefficient cinétique d'évaporation.....	92
A2.3- Modélisation dynamique des nouveaux concepts de procédés.....	94
A2.3.1- Modélisation du procédé C2	94
A2.3.2- Modélisation du procédé C3	95
A2.3.3- Modélisation du procédé C5	96
A2.3.4- Modélisation du procédé C6	97
A2. Conclusion	98
Chapitre A3 : Evaluation et analyse des concepts de procédés thermochimiques en fonctionnement dynamique	99
A3.1- Études paramétriques des différentes configurations	100
A3.1.1- Procédé de référence C0	101
A3.1.2- Procédé aux réacteurs imbriqués C2.....	104
A3.1.3- Procédé aux réacteurs séquentiels C3	107
A3.1.4- Procédé aux réacteurs imbriqués avec régénération C5.....	109
A3.1.5- Procédé aux réacteurs imbriqués et séquentiels C6	112
A3.1.6- Conclusion sur l'étude paramétrique des différents concepts	114
A3.2- Analyse et comparaison des performances des différents concepts	115
A3.2.1- Comparaison des performances des différents concepts.....	115
A3.2.2- Analyse des différents concepts	117
A3.2.3- Pré-dimensionnement d'un système C0 visant la forte puissance.....	120
A3. Conclusion	122
Conclusion première partie.....	123
 PARTIE B :	
Analyse et caractérisation de dysfonctionnements d'un réacteur thermochimique	125
Introduction	127
Chapitre B1 : Méthodologie d'analyse de la réponse dynamique d'un réacteur thermochimique	129

B1.1- Méthodologie de diagnostic de dysfonctionnement possibles de réacteurs.....	129
B1.1.1- Causes de dysfonctionnements possibles.....	129
A1.1.2- Grandeurs mesurables représentatives de ces défauts	131
B1.1.3- Principe de la détection et l'identification	131
B1.2- Modélisation phénoménologique d'un réacteur thermochimique.....	133
B1.2.1- Modèle local de transformation de réacteur en géométrie 2D.....	133
B1.2.2- Caractérisation de la qualité du transfert de masse dans les réacteurs.....	138
B1. Conclusion	148
Chapitre B2 : Analyse expérimentale de la réponse dynamique d'un réacteur thermochimique.....	149
B2.1- Conception et dimensionnement du banc de caractérisation.....	149
B2.1.1- Nature des tests expérimentaux envisagés	150
B2.1.2- Description du banc expérimental de caractérisation	151
B2.2- Expérimentations et validation des modèles	156
B2.2.1- Expérimentation en réaction, validation et identification des paramètres du modèle local	157
B2.2.2- Validation et exploitation du modèle de perméabilité globale équivalente..	165
B2.3- Bibliothèque de simulations de défauts	168
B2.3.1- Simulations de réacteurs défailants.....	169
B2.3.2- Perspectives sur la détection et l'identification des défauts	175
B2. Conclusions et perspectives sur la caractérisation de réacteurs thermochimiques .	178
Conclusion deuxième partie	179
Conclusion générale	181
Bibliographie.....	185
Annexes.....	195

Nomenclature

A	affinité de la transformation, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
C_p	chaleur massique à pression constante, $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
E	énergie, J
e	épaisseur, m
G	gaz réactif
k	coefficient d'échange thermique global, $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$
K	coefficient correcteur
L	longueur, m
L_f	chaleur latente de changement de phase S/L, $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$
L_v	chaleur latente de changement de phase L/V, $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$
M	masse molaire, $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
m	masse, kg
N, n	nombre de moles, mol
\dot{n}	débit molaire, $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
p	pression, bar
Q	débit volumique, $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ou énergie, J
\dot{Q}	puissance thermique, W
R	constante des gaz parfaits, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
r	rayon, m
S	surface, m^2
s	sel réactif
T	température, $^{\circ}\text{C}$
t	temps, s
V	volume, m^3

w_s	taux massique de sel réactif dans le composite
X	avancement de la réaction
U	énergie interne, J
u	énergie interne molaire, J/mol
y	fraction du volume liquide
Δh_r^0	enthalpie de réaction, J.mol ⁻¹
Δs_r^0	entropie de réaction, J.mol ⁻¹ .K ⁻¹

Symboles grecs

α	pourcentage ou autre coefficient spécifié
β	coefficient spécifié
λ	conductivité thermique, W.m ⁻¹ .K ⁻¹
γ	ratio de masse inox-sel dans le réacteur
ν	coefficient stoechiométrique
ξ	stoechiométrie de la quantité de gaz dans le sel déchargé
μ	potentiel chimique, J.mol ⁻¹
ρ	masse volumique, kg.m ⁻³
τ	taux

Indices et exposants

<i>ail</i>	ailette
<i>alu</i>	aluminium
<i>cais</i>	caisson
<i>cin</i>	cinétique de réaction
<i>cin_vap</i>	cinétique d'évaporation
<i>comp</i>	composite réactif (sel + GNE)
<i>diff</i>	diffuseur
<i>equiv</i>	équivalent
<i>ev</i>	évaporateur, évaporation
<i>ext</i>	extérieur
<i>f</i>	finale

<i>GNE</i>	graphite naturel expansé
<i>g</i>	gazeux
<i>gr</i>	gaz dans le réacteur
<i>inox</i>	acier inoxydable (316L)
<i>int</i>	intérieur
<i>l</i>	liquide
<i>moy</i>	moyen
<i>NH₃</i>	ammoniac
<i>ouv</i>	ouverture
<i>Rth</i>	résistance thermique
<i>r</i>	réacteur
<i>rad</i>	radial
<i>ref_{LG}</i>	référence pour la transition phase liquide-gaz
<i>r_ref</i>	référence pour le réacteur
<i>sens</i>	sensible
<i>s</i>	sel réactif
<i>s₀</i>	sel réactif déchargé à X=0
<i>s₁</i>	sel réactif chargé à X=1
<i>s_x</i>	sel réactif chargé à l'avancement X
<i>sw</i>	contact sel-paroi
<i>VM</i>	volume mort dans la partie réacteur
<i>v</i>	vanne
<i>vap</i>	vaporisation
<i>vm</i>	volume mort du réacteur
<i>wcais</i>	paroi caisson
<i>we</i>	paroi-extérieur
<i>wev</i>	paroi évaporateur
<i>wg</i>	fraction de la paroi de l'évaporateur en contact avec le gaz
<i>wl</i>	fraction de la paroi de l'évaporateur en contact avec le liquide
<i>wr</i>	paroi du réacteur

\sim	apparent
\cdot	fonction dérivée par rapport au temps
\wedge	quadratique
\bar{X}	valeur moyennée de X

Introduction générale

De nos jours, la maîtrise de la chaîne du froid est un enjeu majeur de santé publique et de sécurité sanitaire. Environ la moitié des denrées alimentaires produites pour la consommation humaine est perdue [1] à cause de défaillances dans la logistique et dans le stockage. D'autre part, environ 17% des coûts logistiques de l'industrie biopharmaceutique [2] sont dédiés au transport à température dirigée de produits médicaux thermosensibles de haute valeur économique et humaine. La congélation et la surgélation permettent une meilleure conservation longue durée de certains de ces produits, mais augmentent les contraintes techniques et réglementaires de leur transport.

La réglementation dans la chaîne du froid est de plus en plus exigeante et contraint à pouvoir justifier d'un maintien de température très précis et contrôlé, pendant toute la durée du transport. Les standards concernant le transport de produits réfrigérés sont définis dans un accord international [3] (norme ATP) qui spécifie pour le transport de denrées périssables les gammes de températures selon leur typologie. Ainsi, la plupart des produits congelés doivent être transportés à des températures inférieures ou égales à -18°C avec une tolérance de $\pm 3^{\circ}\text{C}$ [4]. En particulier pour le secteur médical, certains produits doivent être maintenus à des températures de -25°C ou -30°C .

Par ailleurs, on estime que les systèmes de réfrigération conventionnels qui se basent essentiellement sur des cycles à compression, consomment à eux seuls 15% de l'électricité finale mondiale [5]. Dans le cas du transport, ces systèmes de réfrigération sont alimentés en électricité produite par l'alternateur du moteur du véhicule ou par un moteur thermique auxiliaire spécialement dédié. Ils entraînent une consommation accrue d'énergie, et donc de carburant, induisant une augmentation des rejets de CO_2 [6]. L'étude menée par James et al. sur l'impact climatique de la chaîne du froid agro-alimentaire montre que le transport réfrigéré est responsable d'environ 1% du CO_2 produit mondialement [7].

L'augmentation du volume des produits transportés à des températures négatives sur de longues distances et la multiplication des points finaux de distribution apparaissent également comme un véritable défi à surmonter. Les ouvertures du compartiment réfrigéré aux points de charge et de livraison ou le déplacement du produit dans d'autres conteneurs entraînent des oscillations de température pouvant compromettre la qualité finale du produit. Le contrôle de la température reste décisif pour éviter ces fluctuations. Le système de réfrigération doit alors être réactif et fonctionner sur une large gamme de puissance afin de compenser les apports extérieurs de chaleur et leur variabilité : ceci pénalise fortement le rendement global du système.

Des critères de performances (coefficient de performance COP, d'efficacité [8]) sont de plus en plus pris en compte dans le choix d'une technologie de transport réfrigéré, ainsi que l'utilisation de substances respectueuses de l'environnement. Parallèlement à la direction prise par la réglementation visant à interdire à l'horizon 2020 les gaz frigorigènes fluorés à effet de serre [9] et nocifs sur la couche d'ozone, les nouvelles technologies s'orientent à présent vers leur réduction, leur remplacement ou leur suppression. L'utilisation de substances biodégradables et respectueuses de l'environnement telles que l'ammoniac semble aujourd'hui privilégiée.

La problématique qui se pose alors est la suivante : ***Comment assurer techniquement et de manière fiable le transport de produits thermosensibles à des températures négatives dirigées, sans rupture de la chaîne du froid et de manière respectueuse vis-à-vis de l'environnement ?***

Pour répondre à cette problématique, la logistique de la chaîne du froid recourt actuellement à l'utilisation de conteneurs de taille réduite et réfrigérés de façon autonome. De ce fait, les ouvertures de porte du conteneur réfrigéré peuvent être réduites de manière importante en réduisant la taille du conteneur afin de transporter les produits destinés à une même et unique destination. Si la charge transportée, la taille du conteneur et le nombre d'ouvertures de portes sont réduits, le contrôle de la température peut alors s'effectuer plus précisément. Cependant, un tel système requiert d'être réfrigéré activement de manière autonome, sans aucune source d'énergie provenant de l'extérieur.

Un dispositif permettant de produire du froid de manière autonome semble être une solution adéquate pour diverses raisons. Il s'agit entre autres de ne pas accentuer la quantité de rejets inhérente à la durée du transport de marchandises. Ainsi, après la période de livraison, ces systèmes de conteneurs réfrigérés autonomes peuvent être rechargés d'une manière centralisée, permettant une meilleure efficacité énergétique globale et minimisant les rejets de gaz à effet de serre (GES). De cette façon, le système de réfrigération maintient la température cible, même si le moteur du véhicule est à l'arrêt ou si le caisson isotherme est déplacé d'un véhicule à un autre ou stocké provisoirement dans un noeud de transport.

Apparaît alors la nécessité de pouvoir stocker la capacité à produire du froid de manière différée et à la demande, avec si possible une forte puissance, un taux d'autodécharge réduit à néant, un bon contrôle et une bonne maîtrise de la dynamique du système.

Les systèmes thermochimiques se présentent comme une solution pertinente de production/stockage de froid destinée aux enceintes isothermes mobiles. Le développement de conteneurs intégrés à des véhicules pour le transport logistique à température dirigée est un objectif primordial que les industriels de la chaîne du froid souhaitent atteindre.

Dans un contexte d'industrialisation de procédés thermochimiques et de diversification de leurs applications, la Société COLDWAY s'est fixé cet objectif dans le cadre d'un projet de collaboration avec le laboratoire PROMES, soutenu par l'ANRT au travers du financement

de cette thèse CIFRE. Pour répondre à la problématique posée, les travaux exposés dans ce mémoire se consacrent, dans une première partie, à l'étude et au développement d'un procédé thermochimique visant la production de froid de forte puissance à température négative dans un caisson isotherme. Puis dans une seconde partie, l'échelle du réacteur thermochimique est visée pour répondre à la démarche de qualité que Coldway souhaite mettre en place sur leur ligne de fabrication industrielle. Une méthodologie est développée pour permettre un diagnostic rapide de la qualité de fonctionnement et des performances de réacteurs issus de la chaîne de fabrication. L'objectif visé est de vérifier que le fonctionnement des systèmes manufacturés satisfait les standards de production, qu'ils permettront de développer la puissance frigorifique souhaitée et de maintenir ainsi la température des caissons isothermes de manière satisfaisante.

Tout d'abord, dans un premier chapitre, nous présentons un état de la recherche et du développement des diverses technologies adaptées à la problématique du transport réfrigéré. Les principes de fonctionnement des technologies présentées sont connus depuis plusieurs décennies. Elles ouvrent des voies prometteuses et sont actuellement étudiées avec intérêt, notamment celles reposant sur la sorption renversible solide/gaz, pour des applications de transport réfrigéré sur un intervalle de température compris entre 20°C et -30°C, pour des applications mobiles et au fonctionnement autonome. Une comparaison des diverses technologies est réalisée au travers d'indicateurs de performances.

Dans la première partie du mémoire, nous visons le développement d'un **procédé thermochimique adapté au transport réfrigéré autonome** répondant à un cahier des charges exigeant fixé par l'industriel. Il doit permettre, d'une part, une production de froid négatif de forte puissance instantanée afin d'obtenir une mise en température rapide d'enceintes isothermes, et d'autre part leur maintien à une température inférieure à -20°C sur une longue durée (de l'ordre d'une douzaine d'heures). Cette partie comporte trois chapitres :

En premier lieu, une évaluation d'un procédé thermochimique de base couplant un évaporateur et un réacteur thermochimique est réalisée afin d'identifier les limitations du procédé. Les conclusions de cette évaluation conduisent à définir de nouveaux concepts de procédé, plus ou moins complexes dans leur structure et leur gestion, afin de satisfaire les contraintes fixées. Ces différents concepts présentés sont évalués de manière statique sur la base de bilans énergétiques, puis comparés afin de sélectionner les plus prometteurs.

En second lieu, afin de mieux prendre en compte la dynamique du procédé et d'en évaluer l'impact sur ses performances, une modélisation dynamique d'un procédé de base couplant un réacteur à un évaporateur intégré dans le caisson isotherme est développée. Ce modèle de base est validé sur des résultats expérimentaux obtenus sur un procédé thermochimique similaire commercialisé par la société Coldway. Cette modélisation de

procédé de base est étendue par la suite à la modélisation des divers concepts de procédé présentés et potentiellement intéressants.

En troisième lieu, une analyse du fonctionnement dynamique de chacun des concepts de procédé est menée, en particulier l'influence de divers paramètres impactant leurs performances lors de la phase de descente rapide en température. Une comparaison des différents concepts est alors réalisée sur la base de divers critères pertinents. A l'issue de cette étude, un pré-dimensionnement est proposé pour le système combinant les meilleurs critères de performances et d'industrialisation.

La seconde partie du mémoire s'inscrit dans une démarche de qualité de fabrication des réacteurs thermochimiques afin de fiabiliser l'industrialisation des systèmes thermochimiques. En effet, le réacteur thermochimique dans lequel est inséré le matériau composite poreux réactif constitue l'élément essentiel pour ce système de production de froid. C'est pourquoi, son fonctionnement doit être fiable afin de maintenir la température de caissons isothermes, pouvant contenir des produits thermosensibles à haute valeur ajoutée. Nous proposons ici une méthodologie permettant de garantir cette fiabilité en détectant et qualifiant, dès la fabrication, les défauts éventuels pouvant conduire au dysfonctionnement d'un réacteur. Elle s'appuie sur la comparaison de leur comportement ('signature') à celui d'un réacteur de référence dont le fonctionnement est jugé correct et standard par l'industriel pour assurer les niveaux de puissance et de durée de production de froid requis.

D'abord, les causes de dysfonctionnements récurrents sont recensées. Puis, pour caractériser l'impact des différentes typologies de défauts sur le fonctionnement et le comportement d'un réacteur, deux modèles sont développés. Des "signatures" caractéristiques des défauts impactant la réponse (pression, température, avancement de réaction) du réacteur soumis à des contraintes opératoires standardisées sont recherchées grâce : à un modèle phénoménologique 2D pour caractériser la qualité des transferts couplés de chaleur et de masse, et à un modèle hors réaction pour caractériser une perméabilité équivalente du milieu poreux.

Ensuite, afin de détecter, d'identifier et de quantifier l'intensité des défauts, un banc expérimental a, par la suite, été conçu et développé pour caractériser la réponse expérimentale d'un réacteur en réaction et hors réaction et valider les modèles de caractérisation. La comparaison des réponses simulées et expérimentales permet par conséquent d'identifier les grandeurs caractéristiques des transferts. Le développement d'une base de données établie par simulation de réacteurs comportant des défauts de typologie et intensité données est présenté. La réponse expérimentale d'un réacteur pris au hasard dans le procédé de fabrication comparée aux réponses cataloguées dans la base de données doit permettre in fine d'identifier la cause du dysfonctionnement éventuel du réacteur. Cette méthodologie initiée ici doit permettre à terme d'aboutir à un outil de diagnostic rapide pour qualifier le fonctionnement de réacteurs thermochimiques, ainsi que la qualité de fabrication et de mise en œuvre du matériau composite réactif.

**État de l'art sur la production de froid
négatif de forte puissance pour
applications mobiles et autonomes**

I. Introduction

La logistique de la chaîne du froid nécessite des améliorations constantes. Nous nous centrons spécifiquement sur les dispositifs pour le transport de produits à température négative. Des modèles dynamiques [10] confirment l'importance d'un contrôle précis de la température pour assurer la qualité du produit transporté. Une possible solution est de transporter les produits destinés à une même destination finale dans un même caisson auto-réfrigéré facilement déplaçable d'un véhicule à un autre et qui limite au strict minimum les ouvertures des portes pour éviter les fluctuations de température.

Nous présentons, dans ce chapitre, un état de l'art des technologies innovantes existantes, capables de stocker et produire du froid entre -20°C et -30°C à puissance variable, à la demande, sans pertes significatives et facilement embarquables. Nous passons en revue des cycles à compression mécanique de vapeur améliorés qui voient leurs COP augmentés. Parallèlement, des cycles à compression par éjection, des cycles à air ou CO_2 , la réfrigération magnétique, le thermoélectrique ou encore le thermoacoustique devraient permettre de s'affranchir de fluides frigorigènes nocifs pour l'environnement (couche d'ozone, effet de serre). Les performances de ces systèmes sont comparées et évaluées via des indicateurs tels que le coefficient de performance (COP), la consommation spécifique en énergie primaire (PER), la gamme de température de production de froid, la densité énergétique (DE) et la typologie du système d'alimentation énergétique.

I.1- Technologies de production de froid autonomes couplées à un système de stockage externe

Nous présentons d'abord les technologies de réfrigération qui, pour fonctionner, nécessitent d'être connectées à un système de stockage ou de production d'énergie, tels des batteries électriques, des sources de chaleur ou des moteurs à combustion.

I.1.1- Systèmes à compression de vapeur

Les systèmes de réfrigération conventionnels pour le transport se basent essentiellement sur des cycles à compression mécanique de vapeur (cycle de Rankine inverse). La compression des vapeurs peut être réalisée soit de manière mécanique via un piston rigide (compresseur mécanique) ou hydrauliquement via un piston liquide, soit en exploitant l'effet Venturi via un éjecto-compresseur.

I.1.1.1- Compression mécanique à détente de Joule-Thomson

Ces systèmes nécessitent une source mécanique pour fonctionner (ou électrique via un moteur électrique). Longtemps inégalés en termes de performances, de coût et de rendement, les systèmes à compression mécanique de vapeur (CMV) représentent la majorité des systèmes de production de froid. Ils utilisent des gaz aux propriétés

thermodynamiques optimisées pour la production de froid dans des gammes de températures données. Ces fluides, gazeux à température ambiante et à pression atmosphérique, ont pour la plupart des conséquences néfastes sur la couche d'ozone et/ou possèdent un fort potentiel de réchauffement par effet de serre [11].

Les systèmes CMV se basent sur un cycle thermodynamique comportant des changements d'état physique liquide/vapeur réalisés à des températures différentes par le biais d'un détendeur et d'un compresseur. Il s'agit d'une technologie mature où de constantes améliorations sont effectuées, notamment sur la phase de compression afin d'en réduire le coût énergétique. En effet, un gaz s'échauffe lorsqu'on le comprime, ce qui augmente le travail nécessaire à sa compression. L'une des solutions adoptée est d'échelonner judicieusement la phase de compression afin de trouver le meilleur compromis des ratios de compression. Après chaque compression partielle (ou chaque étage de compression), le fluide peut être à nouveau refroidi avec l'air ambiant et la compression sur l'étage suivant sera moins coûteuse. Dans la plupart des cas, une détente de Joule-Thomson (détente isenthalpique) assure la diminution de la pression et de la température du liquide à évaporer.

La plupart des systèmes de réfrigération commerciaux pour des températures négatives a des COP supérieurs à l'unité lorsqu'il s'agit d'amplitudes de température modérées. Dans le domaine de la congélation pour des températures inférieures à -15°C , le COP est, souvent, inférieur à 2. Afin d'améliorer ces performances, on cherche à valoriser la chaleur produite lors d'une compression via une boucle secondaire de Rankine [12]. Cette boucle secondaire sera motrice et, accouplée au compresseur, allègera sa charge (cf. *Figure I.1*). Le gain en COP est plus élevé que si plusieurs compressions étagées et refroidies étaient effectuées. Ainsi, des COP supérieurs à 2 peuvent être obtenus avec des températures à l'évaporateur inférieures à -15°C .

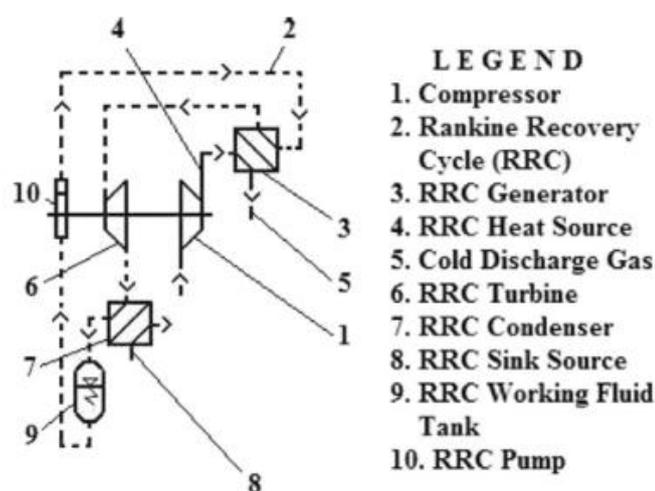


Figure I.1 : Schéma d'un système récupérant le travail mécanique de détente pour alléger la charge du compresseur [12].

Par ailleurs, des cycles Stirling permettent aussi d'atteindre de bonnes performances mais à de plus faibles puissances. Les COP reportés pour des températures en borne froide avoisinent l'unité. Les réfrigérateurs Stirling "free pistons" utilisent moins de parties mobiles et affichent des COP prometteurs de jusqu'à 1,5 lorsque la partie froide est entre -30°C et -20°C [13].

I.1.1.2- Éjecteurs

Le cycle à éjection a un fonctionnement analogue à celui de la compression mécanique, où le compresseur est remplacé par un éjecteur. Une source thermique chauffée et vaporise à haute pression, le fluide de travail d'une boucle primaire. Ce dernier entraîne une boucle secondaire, faisant office de cycle frigorifique, par le biais de la dépression induite par effet Venturi dans l'éjecteur. La dépression engendrée permet ainsi l'évaporation du liquide dans la boucle secondaire. Les gaz de ces deux cycles étant mis en commun dans l'éjecteur sont condensés au niveau du condenseur. Ensuite, ils sont séparés à nouveau, dans une proportion adéquate, pour se diriger dans les évaporateurs de leurs boucles respectives.

Pour atteindre des températures d'évaporation négatives (de l'ordre de $-30^{\circ}\text{C}/-40^{\circ}\text{C}$), il est nécessaire d'adopter un système en cascade pour éviter des différences de pression trop importantes, pouvant entraîner des problèmes au niveau de l'éjecteur [14]. Ces systèmes présentent un COP modeste, en dessous de 0,2 pour les applications de congélation visées. Ce type de système est plus adapté à une hybridation avec d'autres technologies pour améliorer le rendement global, puisqu'ils peuvent utiliser les rejets thermiques d'un autre système de réfrigération [15].

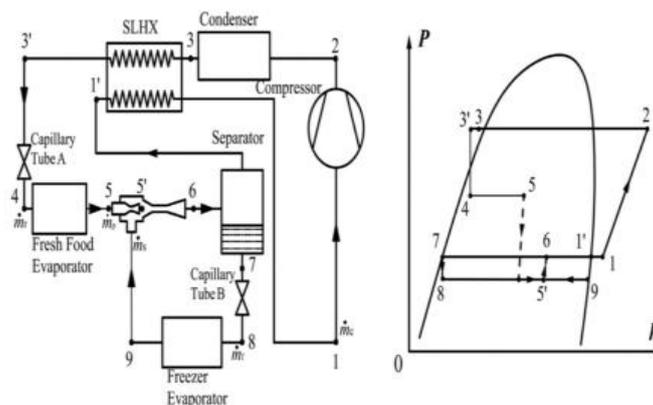


Figure I.2 : Schéma d'un système hybride à compression mécanique de vapeur-éjecteur pour un réfrigérateur-congélateur domestique et son cycle thermodynamique dans un diagramme p-h [16].

Par exemple, un système hybride à compression mécanique de vapeur-éjecteur pour un réfrigérateur-congélateur domestique permet d'obtenir un COP de presque 3 avec une température d'évaporation de -5°C au niveau du réfrigérateur et de -20°C au niveau du congélateur [16] (cf. Figure I.2).

I.1.1.3- Compression hydraulique

La compression hydraulique repose sur un principe développé par l'équipe TES du laboratoire PROMES où des cylindres remplis d'un liquide incompressible jouent le rôle de pistons. Dans ces cylindres, la détente et la compression de gaz à chaque extrémité du piston liquide entraîné par une pompe hydraulique sont réalisées de manière quasiment isentropique. Théoriquement, les pertes thermodynamiques sont donc plus faibles. Cette technologie toute récente est encore au stade de recherche [17], [18]. Le procédé fonctionne sur le principe d'une production pseudo-continue de froid en couplant deux cycles fonctionnant en opposition de phase, par un apport d'énergie thermique en continu. Il permet de mettre en œuvre différentes variantes de récupérations internes de travail via les phases gaz ou via le liquide de transfert.

Le rendement théorique est élevé grâce à une transmission plus efficace entre le côté à haute pression et celui à basse pression. Un COP de 6 peut être envisagé d'après différents modèles développés pour une température d'évaporation de 2°C et une température de condensation de 45°C [18]. Concernant sa transportabilité, son incorporation dans un véhicule a été étudiée pour une application de climatisation. Cependant, aucune application n'a été réalisée dans le domaine de la réfrigération en dessous de 0°C. Ce système vise plutôt le domaine de l'habitat en tant que pompe à chaleur pour la climatisation [17], [19].

I.1.2- Systèmes thermoélectriques

La réfrigération thermoélectrique (TER) exploite l'effet Seebeck-Peltier. Des électrons sont pompés d'une face à une autre d'un module constitué d'une jonction de semi-conducteurs, l'un dopé négativement (porteurs majoritaires : électrons), et l'autre dopé positivement (porteurs majoritaires : trous). La jonction entre les deux se fait par un conducteur à chaque extrémité des semi-conducteurs (cf. *Figure I.3*). L'amplitude de température peut facilement être ajustée en variant la puissance électrique fournie. Ces systèmes compacts alimentés par électricité sont envisageables pour des applications de transport.

En passant par des cascades, il est possible de produire une amplitude de température assez importante pour être compatible avec la congélation, tout en engendrant une chute du COP. L'évolution du COP d'un système thermoélectrique peut se modéliser par [20] :

$$\text{COP}_{c, \max} = \frac{T_c}{T_h - T_c} \frac{\sqrt{1 + ZT} - \frac{T_h}{T_c}}{\sqrt{1 + ZT} + 1} \quad \text{I(1)}$$

Le paramètre ZT est appelée figure de mérite et rend compte de la performance thermoélectrique du matériau. Plus il est élevé et plus la performance du système sera élevée, mais il dépasse rarement l'unité. Pour arriver à un COP comparable à celui des technologies de compression de vapeur, le ZT devrait être au moins de 3 ou 4. Cependant,

il reste dans une gamme comprise entre 0,5 et 1, ce qui donne des $COP < 0,3$ pour une température froide de -30°C et de $+30^{\circ}\text{C}$ côté chaud. Des travaux en ingénierie des phonons et des électrons tendent à augmenter de plus en plus la valeur dudit ZT [21].

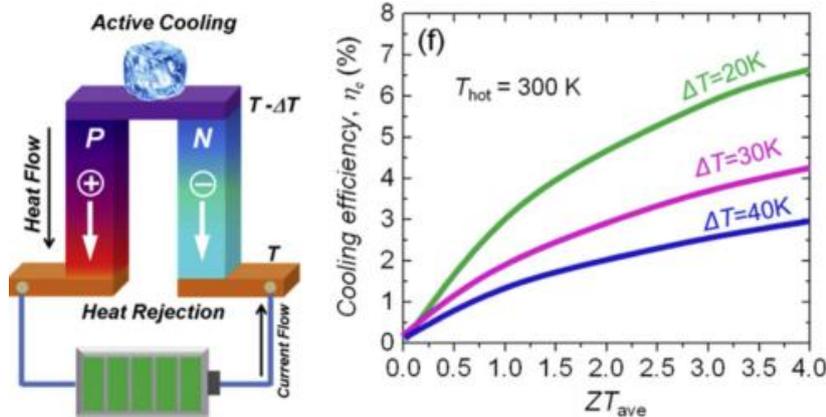


Figure I.3 : Schéma du principe de montage d'un module "élémentaire" Peltier. Un courant appliqué à la jonction des deux semi-conducteurs, l'un dopé positivement et l'autre négativement, provoque un effet endothermique ou exothermique selon le sens du courant dans la jonction. L'évolution du rendement est donnée pour différents écarts de températures entre les bornes froide et chaude, en fonction de la figure de mérite ZT [22].

Cette technologie présente un COP modeste mais permet de s'affranchir de l'utilisation d'un fluide frigorigène et de parties mobiles. Silencieuse, robuste et compacte, elle permet un contrôle précis de la température. Par contre, pour être autonome, il est nécessaire de la coupler à une batterie.

I.1.3- Réfrigération magnétique

Cette technologie (MR) se base sur l'effet magnétocalorique réversible de certains matériaux au voisinage de leur point de Curie. Lebouc et al. définissent comme suit l'effet magnétocalorique : "[...] propriété intrinsèque des matériaux magnétiques qui se traduit par une variation de température réversible de la substance sous l'action d'un champ magnétique [...]" [23]. La Figure I.4 schématise le "pompage" de chaleur en passant par différentes phases d'aimantation (exothermique) et de désaimantation (endothermique). L'application d'un champ magnétique "aligne" les spins magnétiques des électrons ce qui en diminue leur entropie magnétique (2). Ainsi, le matériau s'échauffe. Le matériau est, en même temps, refroidi, grâce à un puits de chaleur (3). Le champ magnétique est ôté et les spins magnétiques des électrons récupèrent leur entropie en retirant de l'énergie thermique de leur proche environnement ; un effet de refroidissement est produit (4).

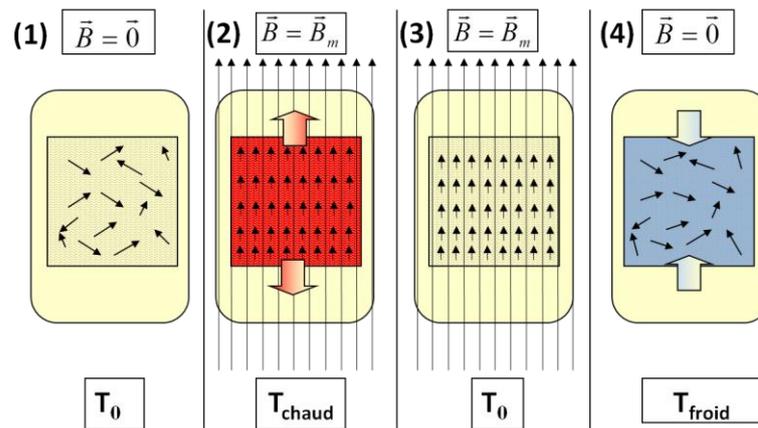


Figure I.4 : Principe de fonctionnement de la réfrigération magnétique. Les "longues" flèches illustrent l'application d'un champ magnétique et les "petites", les spins magnétiques du matériau.

La recherche actuelle annonce un potentiel remarquable et prometteur de cette technologie, en l'occurrence grâce à l'introduction d'aimants permanents aux dimensionnements optimisés [24], aux cycles en cascade et à régénération et aux nouveaux matériaux magnétiques à effet magnétique "géant" [25]. Une très proche commercialisation de cette technologie est annoncée avec une réduction de jusqu'à 50% de la consommation énergétique dans la réfrigération en grande surface [26]. Cependant, dans l'état actuel de développement, cette technologie est relativement limitée en termes de puissance. Les COP théoriques sont du même ordre de grandeur que les systèmes CMV [27]. Par contre, les données expérimentales, pour de fortes amplitudes de températures, démontrent la nécessité d'une mise en cascade de ces systèmes, dégradant significativement les COP [28]. Les performances de ces systèmes sont aussi limitées par la conductivité thermique réduite de ces matériaux magnétiques [29]. Un cycle Ericsson magnétique permettrait d'atteindre un COP de 2,65 (modélisation) pour une température froide de 260K et un puits à 300K [27]. Des études visent des applications pour les véhicules [29] et incluent la notion de densité énergétique volumique. Leur consommation énergétique (électrique) est surtout liée aux parties mobiles et à la présence d'aimants permanents ou induits [24]. Pour être autonome, le couplage à des batteries est nécessaire. Cette technologie se veut compacte et utilise seulement des fluides caloporteurs sans effet de serre et sans effet sur la couche d'ozone.

I.1.4- Réfrigération thermoacoustique

La réfrigération thermoacoustique (TAR) exploite le passage d'une onde acoustique pour engendrer un gradient de température. Elle se base sur des compressions et détentes locales d'un gaz inerte, provoquées par le passage d'une onde acoustique stationnaire, à travers un "stack" (empilement de plaques à faible espace de passage) ou un milieu poreux, confinés dans un tube résonant. Le dimensionnement du tube, l'intensité et la fréquence de l'onde, doivent s'ajuster selon les différences de températures et les puissances visées. C'est aux

extrémités du "stack" que s'effectue le "pompage" de chaleur. Son principe de fonctionnement, ramené le long d'une plaque, est décrit schématiquement en *Figure I.5*. Le passage d'une onde comprime localement le gaz à une extrémité de la plaque (1). Le gaz échauffé transmet sa chaleur sur cette extrémité de la plaque (2). Lors du retour de l'onde, le gaz est localement détendu (3) et refroidi ; il absorbe de la chaleur de l'autre extrémité de la plaque (4). Le régénérateur constitué d'un matériau poreux et isolant thermiquement, permet d'obtenir un gradient de température suffisant pour permettre des échanges thermiques.

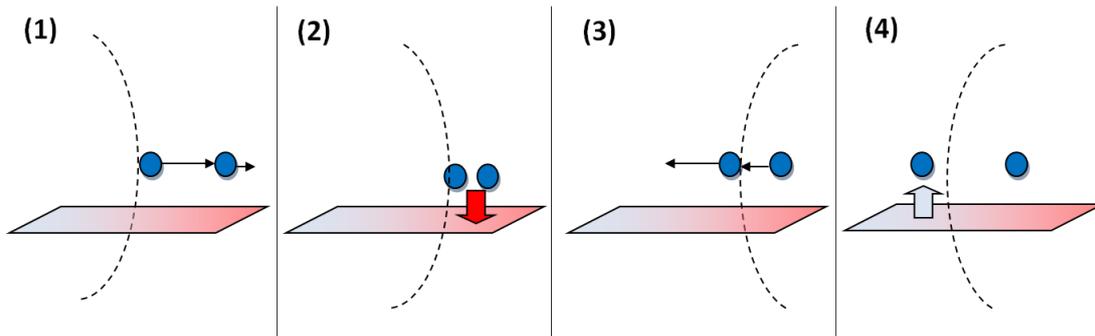


Figure I.5 : Schéma du principe du transfert de chaleur entre les volumes élémentaires de gaz et une plaque thermiquement isolante sous le passage d'une onde sonore.

Typiquement, l'onde sonore est générée par un haut-parleur, alimenté électriquement, dans la gamme des basses fréquences (dans le registre des graves, <1kHz) mais avec forte intensité acoustique. Les fluides employés pour cette technologie sont des gaz nobles pressurisés (Helium en général) et restent donc bénins pour l'environnement. L'usure des composants est limitée et les matériaux utilisés restent conventionnels. Utilisé en cryogénie, il est possible d'atteindre de très basses températures (-65°C) [30]. Le $\text{COP}_{\text{froid}}$ pour produire une température froide comprise entre -40°C et -30°C , depuis la température ambiante, est inférieur à 1 (de l'ordre de 0,8) [30]. L'onde acoustique peut aussi être générée par un moteur thermoacoustique, opérant avec une différence minimale de température de 300K entre la source et le puits de chaleur. La modélisation dynamique d'un prototype de réfrigérateur thermoacoustique solaire concentré pronostique un COP de 0,21 avec une température froide à environ -20°C et une puissance de froid de 400W [31]. Des études expérimentales révèlent un COP de 0,16 pour une puissance de réfrigération de 340W à une température de -20°C [32]. Une nouvelle voie s'est ouverte pour les générateurs d'ondes acoustiques avec un fonctionnement analogue au moteur Stirling qui augmente le rendement significativement [33] et ouvre la voie à son industrialisation [34]. Cette technologie pourrait être adaptée pour valoriser la chaleur résiduelle récupérable à l'échappement d'un moteur thermique. De nouvelles recherches visent des conceptions plus complexes afin de favoriser la compacité et les performances de ces dispositifs pour être incorporés dans des véhicules, et également dans l'habitat pour les besoins de climatisation [35], [36]. Cette technologie simple à mettre en œuvre reste encore à maîtriser.

I.2- Technologies de production de froid incluant la fonction stockage

Les systèmes présentés précédemment ne sont pas autonomes par eux-mêmes. Ils nécessitent de l'apport constant d'énergie pour fonctionner, que ce soit une source de chaleur ou une source électrique ou mécanique. Pour pouvoir produire du froid de manière autonome, il est nécessaire d'intégrer aux systèmes précédents un système de stockage de l'énergie motrice (batterie, carburant). La performance de l'ensemble dépendra des performances du système alimenté et de celles de la production d'énergie motrice. Sont présentés ci-après des systèmes adaptés à des finalités de congélation et pouvant assurer d'eux-mêmes la fonction stockage de la production de froid, comme les matériaux à changement de phase, les cycles à air avec stockage d'air comprimé et les systèmes à sorption.

I.2.1- Stockage par changement de phase

Le stockage de froid s'effectue très souvent au moyen de matériaux à changement de phase (PCM), de par l'énergie significative de changement d'état qu'ils développent autour d'une température à peu près constante. Les trois types de stockage par chaleur latente sont ici passés en revue, à savoir : la chaleur latente de fusion (S/L), de vaporisation (L/G) et de sublimation (S/G).

I.2.1.1- Changement de phase solide-liquide (fusion d'un solide)

Parmi les PCM, ceux à chaleur latente de fusion sont les plus utilisés dans le secteur du froid. Ils se composent majoritairement de solutions eutectiques ou de paraffines. Les solutions eutectiques peuvent être des mélanges d'eau et de sels qui permettent d'opérer, selon le sel utilisé, dans une large gamme de températures négatives. Bien que présentant des phénomènes de surfusion, ces solutions eutectiques demeurent très intéressantes du fait de leur renversabilité, leur densité énergétique, la disponibilité et le faible coût des sels utilisés. Les paraffines présentent une densité énergétique plus faible, mais elles permettent une gamme bien plus élargie de températures. Pour des mélanges eutectiques commerciaux (TEAP, Cristopia, Microtek Laboratories, Inc) qui présentent des températures de fusion entre -50°C et -23°C , les enthalpies de fusion varient de 130-325 kJ/kg (solutions salines, hydrates de sel) alors que pour les paraffines elles sont de l'ordre de 140-150 kJ/kg [37], [38].

Pour une application de forte puissance thermique, les conductivités thermiques intrinsèques des PCM solides sont faibles. Plusieurs solutions peuvent être envisagées pour intensifier les échanges thermiques. Le matériau ne doit pas être épais et doit être conçu pour que les échanges convectifs y soient élevés [39]. Des composites de PCM avec du graphite naturel expansé (GNE) sont à l'étude depuis une quinzaine d'années [40]. Cela permet d'augmenter la conductivité thermique du matériau composite d'un facteur 20 à plus de 200, comparé au PCM seul [41]. Dans le cas de la macro-encapsulation, l'ajout d'un taux de 13% de graphite naturel expansé, dans des capsules d'environ 10cm de diamètre,

permet une diminution de la durée de fusion jusqu'à 58% [42]. L'utilisation des "coulis de glace" ou "ice slurries" permet de transférer la chaleur de manière plus efficace que pour un PCM seul sous forme solide massif [43]. Par ailleurs l'utilisation de différents PCM pour étager la descente en température permettrait d'augmenter les performances en diminuant les irréversibilités. En choisissant judicieusement les paliers de changement d'état, il est possible de réaliser la charge ou décharge totale du PCM plus rapidement et avec une puissance moyenne élevée [44].

Pour quantifier les performances énergétiques des systèmes utilisant des matériaux de stockage PCM, il est nécessaire d'intégrer les performances des systèmes de réfrigération employés et de tenir compte des pertes éventuelles liées à l'utilisation du PCM (stockage/déstockage). La méthode suivante permet une évaluation approchée des performances énergétiques du PCM en considérant pour rendement exergetique du système de réfrigération :

$$\eta_{ex} = \frac{COP}{COP_{Carnot}} \approx 0,4 \quad \text{I(2)}$$

avec
$$COP_{Carnot} = \frac{T_{froid}}{T_{chaud} - T_{froid}} \quad \text{I(3)}$$

Cette valeur de rendement exergetique η_{ex} est réaliste pour la plupart des systèmes commerciaux [45], [46]. A partir d'exemples commerciaux énoncés précédemment, on estime ainsi, pour les PCM, des COP_{PCM} entre 1,1 et 1,9 (pour des températures froides allant de -50°C à -23°C et une température chaude de 30°C).

Une autre méthode consiste à considérer le système de production de froid le plus performant (CMV) avec COP_{comp} de 2, et on évalue un COP_{PCM} tenant compte de l'utilisation du PCM par les relations suivantes :

$$W_{comp} = \frac{L_f + C_p \Delta T}{COP_{comp}} \quad \text{I(4)}$$

$$\eta_{stock} = \frac{L_f}{L_f + C_p (T_{amb} - T_{froid})} \quad \text{I(5)}$$

$$COP_{PCM} = \eta_{stock} COP_{comp} = \frac{L_f}{W_{comp}} \quad \text{I(6)}$$

où W_{comp} est le travail consommé par le compresseur pour refroidir et solidifier PCM, L_f la chaleur latente de changement de phase et C_p la capacité calorifique du PCM, η_{stock} le rendement du stockage du PCM.

Dans ce cas, les COP_{PCM} obtenus sont plus faibles. Pour des PCM fondant à $-50^{\circ}C$ et à $-33^{\circ}C$, les performances calculées sont respectivement de 1,13 et 1,15.

Concernant l'utilisation de ces PCM dans le secteur du transport, l'intégration d'un PCM au niveau de l'évaporateur du système de réfrigération permet une certaine autonomie de fonctionnement et une amélioration du COP global du système [37]. L'énergie requise par le système de réfrigération peut être réduite de 86% [47] [48]. Les "ice slurries" sont également utilisés dans des applications mobiles, telles que la distribution de plateaux repas où le froid est maintenu jusqu'à 12h [49].

Les principaux inconvénients du stockage par PCM résident dans la difficulté à contrôler précisément la température de froid visée (température de fusion fixe et non modulable) et la puissance frigorifique. De plus, les PCM solides présentent souvent des problèmes de surfusion, difficiles à maîtriser, limitant l'énergie frigorifique déstockée. D'autre part, le PCM "chargé" se décharge inévitablement au cours du temps, soumis à des pertes thermiques.

I.2.1.2- Changement de phase liquide-gaz (vaporisation d'un liquide)

L'utilisation de PCM exploitant la chaleur de vaporisation est une autre application possible en réfrigération. Pour les applications en dessous de $0^{\circ}C$, il s'agit principalement d'utiliser des gaz liquéfiés, tels le CO_2 ou le N_2 ne présentant pas de toxicité et d'impact pour l'atmosphère afin d'être vaporisés directement sur les produits ou dans l'enceinte à refroidir.

La projection de sprays d'azote liquide sur une surface est une solution très efficace pour la refroidir, [50], [51], et ne présente pas de toxicité ni d'impact pour l'atmosphère. En effet, des coefficients de transferts thermiques très élevés de plus de $20 \text{ kW/m}^2.K$ sont obtenus [52], induisant un refroidissement très rapide de la surface. Cependant cette méthode s'avère peu efficace énergétiquement : en effet un COP de 0,12 peut être évalué pour une température froide de $-196^{\circ}C$. Le coût de cette technique n'en justifie pas son usage pour la surgélation des aliments [53]. Cette technologie est plutôt adaptée à la cryoconservation [54].

I.2.1.3- Changement de phase solide-gaz (sublimation d'un solide)

Le phénomène de sublimation implique de grandes quantités d'énergie latente. Le mécanisme de la sublimation et ses possibles domaines d'application (séchage, agro-alimentaire, médical...) sont actuellement étudiés avec intérêt [55]. L'un des matériaux les plus utilisés est le CO_2 solide, appelé aussi "glace" ou "neige" carbonique, qui est produit par détente de Joule-Thomson de CO_2 liquide pressurisé.

La sublimation du CO₂ solide (-56,6°C/5,2bar) peut être obtenue à une température bien inférieure à son point triple, dans un intervalle allant de -60°C à -90°C [56]. A pression atmosphérique, la sublimation du CO₂ solide est réalisée à une température de -78,5°C. Son très faible coefficient de transfert thermique (de l'ordre de 3,80 W/m²/K) contrebalance sa très basse température de sublimation. Ainsi, la sublimation peut s'effectuer suffisamment lentement, par exemple pour assurer le maintien d'une température de 0°C durant une vingtaine d'heures dans un caisson fermé et isolé [57].

Cependant, il n'est pas possible de stocker le CO₂ solide à long terme de par sa constante sublimation : des valeurs de 15% à 20% de pertes de masse par jour sont annoncées, même avant l'ouverture de son emballage isolant [58]. Le CO₂ peut aussi être stocké sous forme liquide entre 16 et 20 bars dans un réservoir Dewar devant être maintenu en dessous de son point critique de 31,1°C. Ensuite, selon la demande, le CO₂ liquide peut être détendu à 1 bar produisant un mélange solide+gaz. Cependant cette méthode de stockage peut poser des problèmes d'homogénéité et de blocages au niveau du détendeur ou des conduites liés à la formation interne de CO₂ solide [59].

Le COP de la production de CO₂ solide repose sur l'énergie fournie à un cycle à compression de vapeur bi-étagé. Un COP moyen d'environ 0,85 est avancé pour une température de production inférieure à -56,6°C [60]. Il est donc possible d'obtenir une autonomie significative, en utilisant un fluide non polluant et abondant naturellement.

En général, certains PCM peuvent présenter des atouts en termes de coûts (solide/liquide surtout). Ils doivent être produits de manière centralisée (azote liquide, carboglace), et subissent des pertes continues importantes (plaques eutectiques, carboglace).

I.2.2- Cycle à air et stockage par air comprimé

L'utilisation du cycle à air à des fins de réfrigération date du XIX^{ème} siècle. Il s'agit d'un cycle ouvert de Brayton de compression-refroidissement-détente ou à détente de Joule-Thomson en fonction des niveaux de température froide souhaités. Cette technologie offre la possibilité de stocker du froid en stockant de l'air comprimé à très haute pression dans des réservoirs (CA). Les bénéfices d'utiliser un tel réfrigérant semblent évidents : fluide réfrigérant totalement bénin du point de vue environnemental, abondant, il peut être injecté directement dans le volume à réfrigérer, diminuant ainsi les irréversibilités dues aux transferts thermiques au niveau d'échangeurs. Cette technologie ne s'est pas encore démocratisée, mais le potentiel y est considérable. La compression d'air est la partie consommatrice de travail et permet la recharge du système.

I.2.2.1- Cycle de Brayton inverse et procédé à détente de Joule-Thomson

L'obtention de basses températures est possible en une seule détente isenthalpique de Joule-Thomson. La phase de détente isentropique d'un cycle de Brayton, permet, aussi, d'atteindre des températures basses depuis la température ambiante. En effet, pour une compression ou détente isentropique, d'après la relation de Laplace, on peut exprimer la température en fin de détente en fonction du taux de détente :

$$T_2 = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \cdot T_1 \quad \text{I(7)}$$

Par exemple, en partant depuis la pression maximale autorisée en France de 248bars (P_1), jusqu'à 1atm (P_2), depuis une température ambiante de 30°C (T_1), et avec un coefficient polytropique $\gamma = 1,2$ [61] (car la transformation n'est pas parfaitement isentropique, $\gamma=1,4$ pour une transformation isentropique de l'air), la température en sortie de détente serait alors d'environ -150°C (T_2).

Dans un cycle de Brayton inverse, l'air se détendant dans une turbine produit du travail tout en se refroidissant. Ce travail de détente peut être valorisé pour entrainer un système de réfrigération parallèle (à CMV ou à air) et produire un deuxième effet réfrigérant ou pour alléger la charge du compresseur d'air d'un cycle fonctionnant en continu [62] (cf. *Figure I.6*). Quelques exemples existent, comme les véhicules à air comprimé qui utilisent la détente d'air comprimé contenu dans un réservoir, pour mouvoir l'axe des roues à travers des pistons [63].

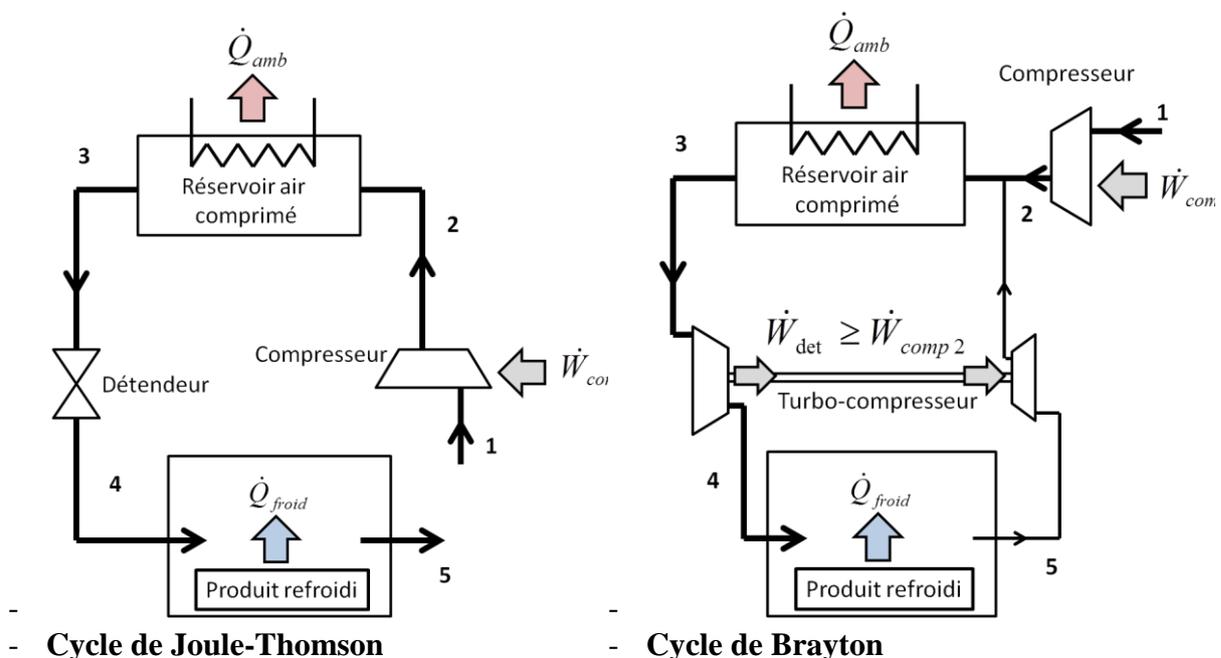


Figure I.6 : représentation schématique de cycles à air de Joule-Thomson et de Brayton, permettant un fonctionnement en autonomie, en stockant de l'air comprimé.

L'introduction d'un régénérateur/récupérateur permet d'augmenter significativement le COP pour des ratios de compression élevés et des débits d'air importants [64]. En reprenant les points thermodynamiques de la *Figure I.6*, il s'agit d'insérer un échangeur à contrecourant permettant de transférer la "chaleur" de l'air « chaud » (2) sortant du compresseur à l'air encore « froid » (5) sortant du dispositif de transfert de froid.

En ce qui concerne les applications dans le transport routier, les systèmes de réfrigération à air sont actuellement étudiés avec un fort intérêt. Optimisés à pleine charge, ils permettent d'obtenir une consommation énergétique à peine plus élevée (7%) que les systèmes de réfrigération CMV [65]. A titre d'exemple, un système de réfrigération à air d'un camion réfrigéré alimenté par moteur diesel dédié de 21,3kW, peut développer une capacité de réfrigération de 7,8kW à -20°C, puissance supérieure de 8% par rapport à un système à compression de vapeur de taille équivalente [62]. Ceci montre bien le potentiel que peut avoir l'utilisation de réservoirs d'air comprimé dans un cycle à air pour la congélation autonome dans le transport routier.

Le ratio de compression, le rendement isentropique du compresseur et de la turbine de détente, ainsi que leur température d'entrée impactent de manière importante le COP. Le ratio optimal de compression évalué expérimentalement se situe entre 1,5 et 2 [66], [67]. Le COP optimum des cycles à air pour la réfrigération à des températures inférieures à -20°C se situent entre 0,4 et 0,86 [68], [67], [62]. Les compresseurs à vitesse variable permettent de maintenir un COP élevé même si la charge réfrigérante varie.

I.2.2.2- Effet Vortex : Tube de Ranque-Hilsch

Un autre dispositif de production d'air froid est le tube à vortex de Ranque-Hilsch qui permet d'obtenir simultanément un jet d'air froid et un autre d'air chaud, à partir d'air comprimé s'écoulant à travers un injecteur et arrivant perpendiculairement et tangentiellement au tube pour générer un vortex, (cf. *Figure I.7*). Cet écoulement tourbillonnaire, de vitesse angulaire très élevée, est freiné à l'autre bout du tube et crée un écoulement interne au tourbillon en sens inverse qui se refroidit progressivement [69], [70]. Les phénomènes physiques mis en jeu ne sont toujours pas parfaitement compris.

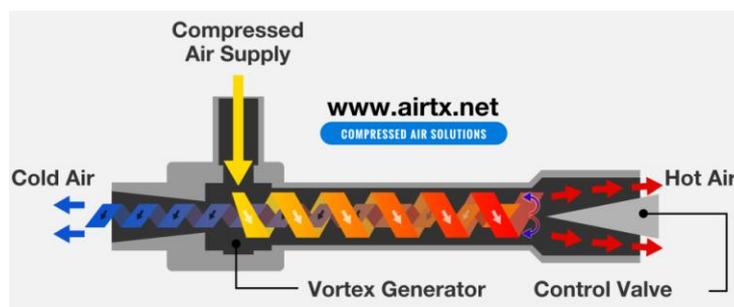


Figure I.7 : Schéma du fonctionnement du tube vortex [71]. Alimenté par un flux d'air comprimé, l'air sort plus chaud d'un côté du tube, et plus froid de l'autre.

Ce dispositif est utilisé depuis longtemps pour des applications où un besoin local de refroidissement est nécessaire, tel que sur les machines-outils d'usinage et de fabrication mécanique. Il est simple, compact, léger, sans parties mobiles, à maintenance moindre et n'utilise que l'air comme fluide. Les températures froides atteintes peuvent être de l'ordre de -40°C en fonction de la pression d'alimentation en air comprimé (~ 10 bars) [72].

Pour des températures froides (inférieures à -25°C), le COP d'un tel dispositif est faible, inférieur à 0,65 dans le cas idéal et 0,12 expérimentalement, mais des COP plus élevés pourraient être obtenus [73]. Aussi de par leurs faibles performances, ces systèmes sont exclus pour une application de production de froid dans le secteur du transport frigorifique.

I.3- Réfrigération par cycle à sorption et stockage thermochimique

Les technologies à sorption de gaz se divisent en deux grandes familles selon la nature des matériaux absorbants utilisés : la sorption d'un gaz par un solide absorbant (adsorption, réaction chimique S/G) et la sorption d'un gaz par une solution liquide. Du fait de la nature solide du sorbant, le premier type de technologie fonctionne de manière intermittente alternant une phase de régénération et une phase de production de froid. A priori, le second fonctionne en continu. Dans les deux procédés, la source énergétique qui permet de régénérer le système est de la chaleur apportée à un niveau de température adapté.

I.3.1- Procédés à absorption liquide-gaz et application au stockage

La réfrigération par absorption existe depuis le XIX^{ème} [74]. Elle se base sur l'absorption/désorption d'un fluide réfrigérant gazeux (sorbit) par un liquide (sorbant) de façon endothermique ou exothermique. Dans un premier temps, l'apport de chaleur, au niveau du générateur (ou désorbeur), sépare gaz et sorbant. Le gaz rejoint le condenseur pour s'y condenser. Les condensats alimentent l'évaporateur à plus basse pression via un détendeur où il s'évapore en absorbant la chaleur de la chambre froide. Les vapeurs ainsi produites sont réabsorbées dans l'absorbeur par la solution appauvrie provenant du désorbeur.

Ces systèmes sont commercialement développés et peuvent être concurrentiels avec les systèmes à compression mécanique de vapeur pour certaines applications. Ils présentent des performances intéressantes dans la gamme de puissances élevées (30kW à 500kW). Utilisés essentiellement pour des applications de production continue de froid à partir d'énergie solaire thermique ou de rejets thermiques, ils ne sont pas adaptés pour des applications de stockage de froid. Pour ce faire, une nouvelle voie est explorée : celle de la cristallisation.

Performances

Le COP tient compte de la chaleur apportée au désorbeur pour la régénération de la solution et du travail mécanique d'une pompe hydraulique pour le transfert de la solution de l'absorbeur vers le désorbeur :

$$COP = \frac{\dot{q}_{froid}}{\dot{q}_{chaud_generateur} + \dot{W}_{pompe}} \quad (8)$$

L'élaboration de modèles mathématiques permet d'ajuster des paramètres tels la pression, le débit, les niveaux de température et les surfaces d'échanges thermiques (régénérateur et évaporateur) afin d'optimiser le COP du système [75].

Le couple d'absorption le plus répandu pour des applications de réfrigération à température négative est $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$, avec NH_3 comme fluide réfrigérant [76]. L'ammoniac présente une température basse de solidification ($T_{\text{solidification}} = -77^\circ\text{C}$), ne cristallise pas et réduit les problèmes liés aux vides partiels [77]. Cependant, la présence d'eau dans l'évaporateur affecte directement le COP, elle doit être minimisée et nécessite d'intégrer un rectifieur. Les COP de systèmes à absorption pour des applications de congélation et pour des puissances de réfrigération allant de 50W à 100kW se situent entre 0,05 et 0,7 [76], [78].

L'intégration de détentes de Joule-Thomson à des cycles à absorption permet d'obtenir des températures très basses pour des applications liées à la cryogénie (<120K). Ils utilisent des fluides de travail tels le krypton, le méthane, le monoxyde de carbone, l'azote... Ces intégrations présentent de très faibles COP inférieurs à 0,01 [79].

De nouveaux mélanges adaptés à une production de froid négatif sont à l'étude pour s'affranchir du rectifieur et permettent des COP plus élevés. C'est le cas de : $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$; $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$; NH_3/NaSCN ; $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$; R124/N,N'-diméthylacetamide et R134a/diméthyl-éthylène-urea [77], [80]. Pour les cycles à absorption avec les couples $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ et NH_3/NaSCN , le COP se situe autour de 0,45 et est supérieur à celui utilisant le couple $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ opérant avec une température d'évaporation de -20°C et de régénération de 115°C [81]. Le couple $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$ est l'un des meilleurs candidats pour des températures de congélation inférieures à -25°C [82]. Ces deux couples présentent néanmoins un problème de cristallisation que n'a pas le couple $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ mais qui peut être un avantage pour des applications de stockage, si la cristallisation est maîtrisée.

La possibilité de stocker du froid en exploitant des cycles à absorption/cristallisation (à 3 phases solide/liquide/vapeur) est étudiée avec fort intérêt depuis une dizaine d'années [83]. La densité énergétique d'un tel stockage, du sorbant sous forme cristalline, peut atteindre une capacité de production de froid 519 kWh de froid / m^3 pour le LiCl, soit le triple de celle du stockage sur une solution de $\text{LiCl}/\text{H}_2\text{O}$ [84]. De tels systèmes commerciaux triphasiques sont également commercialisés. Ils permettent une production continue de froid (absorption liquide-gaz) et peuvent aussi fonctionner en autonomie grâce au stockage

du sel cristallisé [85]. Dans l'état actuel de développement, leurs gammes de températures opératoires ($>0^{\circ}\text{C}$) rendent ces couples exploitables pour le rafraîchissement dans l'habitat et le stockage de chaleur inter-saisonnier [86], [87], [88], mais ne permettent pas, encore, d'envisager l'utilisation de tels systèmes pour des applications de congélation. Davantage de travaux sont nécessaires pour trouver des couples s'adaptant aux gammes de températures envisagées (-30°C à -40°C sur l'évaporateur) et maîtriser leur cristallisation.

Application Transport

En ce qui concerne l'application des procédés à absorption liquide/gaz au transport, s'agissant d'un cycle utilisant une source thermique, il existe la possibilité de valoriser la chaleur disponible à l'échappement ou du radiateur de refroidissement moteur d'un véhicule à combustion. Cependant, un système de réfrigération par absorption devant délivrer 5kW de froid ne peut être alimenté correctement lors d'une conduite à régime variable (urbain, mixte, montagnoux...) [89]. L'utilisation de systèmes à absorption cible donc plutôt de gros véhicules (camions, bus, autocaravanes...) avec des régimes de conduite stabilisés (autoroutes) [90]. Des applications commerciales intègrent déjà de tels systèmes [91]. Ces exemples concernent des applications pour la climatisation. Des travaux sont nécessaires pour développer aussi la congélation par absorption en valorisant les rejets thermiques du transport.

I.3.2- Procédé à sorption solide/gaz

Les systèmes à sorption solide-gaz sont des transformations réversibles qui incluent l'adsorption et les procédés thermo-chimiques. Plus simples et plus robustes que les systèmes à absorption, les vibrations externes affectent moins le fonctionnement du procédé [92]. Dans leur configuration la plus simple, ils mettent en œuvre un évaporateur/condenseur, où un fluide réfrigérant change d'état en se condensant ou se vaporisant, et un réacteur/adsorbeur où un matériau solide actif absorbe exothermiquement ou désorbe endothermiquement et réversiblement le réfrigérant gazeux. Le principe de ces procédés repose sur le couplage de deux transformations physico-chimiques renversables : un processus de sorption entre un solide S et un gaz G, et un changement d'état L/G. Sur un cycle s'alternent deux phases : une phase de production autonome de froid suivie d'une phase de régénération du système par une source thermique. Puisque ces deux phases ne sont pas simultanées, ces technologies s'adaptent intrinsèquement à une application de stockage de la capacité à produire du froid à la demande.

I.3.2.1- Adsorption

L'adsorption est une sorption physique d'un gaz à la surface d'un solide microporeux qui met en jeu des liaisons faibles de type de Van der Waals. Ces procédés font intervenir des transformations divariantes : dans les conditions d'équilibres thermodynamiques, la pression du système est fonction de la température et de la quantité de gaz adsorbée (cf. *Figure I.8*).

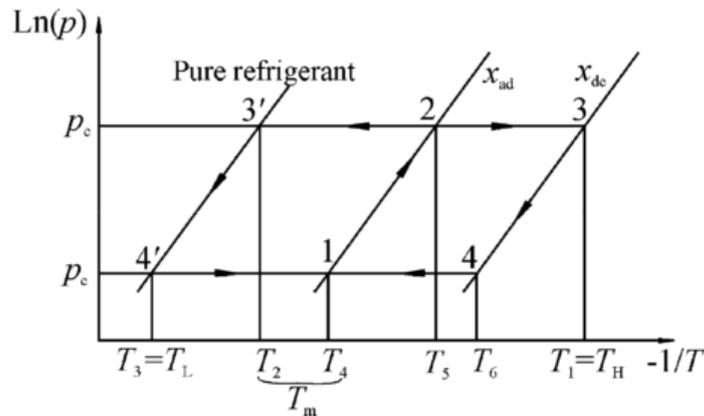


Figure I.8 : Diagramme de Clausius-Clapeyron (pression-température-titre massique) pour un cycle à adsorption solide/gaz [93]. L'adsorption ($4 \rightarrow 1$) est réalisée à basse pression entre les isostères x_{de} et x_{ad} et la désorption du gaz ($2 \rightarrow 3$) est réalisée à haute pression. Les points 3' et 4' sont sur la droite d'équilibre du fluide réfrigérant.

Les procédés à adsorption utilisent communément des adsorbants tels que des zéolithes, des gels de silice et des charbons actifs. Les premiers sont souvent couplés à l'eau comme fluide de travail et sont donc écartés pour des applications de production de froid à température négative. Les charbons actifs qui utilisent des fluides comme le CO_2 , CH_4 , C_2H_6 et NH_3 , sont compatibles avec les températures négatives. Le couple CH_4 /charbon actif est le plus utilisé (température de désorption de 100°C). Le couple NH_3 /charbon actif présente une capacité de réfrigération plus importante. L'adsorption de CO_2 par du charbon actif présente, elle, un COP assez faible [94].

I.3.2.2- Systèmes thermochimiques

Un procédé thermochimique exploite une réaction chimique renversable entre un gaz et un réactif solide couplé à un processus de changement d'état liquide/gaz :



où S est le sel réactif solide, G est le gaz réactif, Δh_r^0 est l'enthalpie de réaction, Δh_v^0 l'enthalpie de vaporisation, ν est le coefficient stœchiométrique et ξ est le nombre de moles de gaz initialement présent dans le sel réactif.

Ces processus sont monovariants et peuvent être représentés par des droites d'équilibre sur le diagramme de Clausius-Clapeyron $\ln P = f(-1/T)$ où chaque droite représente l'état d'équilibre en température et pression pour chaque processus défini par l'équation de Clausius-Clapeyron [95]:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{\Delta h_r^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta s_r^0}{R} \quad \text{I(10)}$$

En *Figure I.9*, le principe de fonctionnement d'un système thermochimique est présenté, ainsi que la représentation schématique des conditions de fonctionnement dans le diagramme de Clausius-Clapeyron.

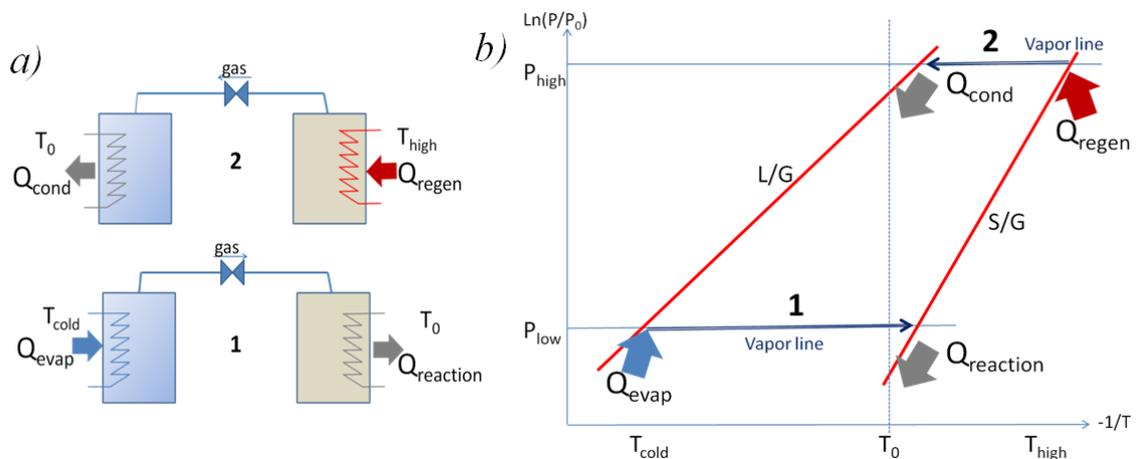


Figure I.9 : Schéma du principe de fonctionnement d'un dipôle thermochimique, en synthèse (1) et en décomposition (2) et la représentation de ses conditions de fonctionnement dans le diagramme de Clausius-Clapeyron

La phase de production de froid (1) correspond à l'évaporation endothermique du réfrigérant dans l'évaporateur à basse pression et à l'absorption chimique des vapeurs produites par la réaction exothermique de synthèse ayant lieu dans le réacteur. La chaleur de réaction produite doit être évacuée de manière à maintenir la réaction hors équilibre et permettre ainsi que la production de froid se poursuive. L'écart à l'équilibre est directement lié à la vitesse de transformation et donc à la puissance thermique mise en jeu. Atteindre les conditions d'équilibre entraîne l'arrêt de la réaction et donc de la sorption du gaz réfrigérant par le sel.

Cette phase se termine lorsqu'il ne reste plus de fluide réfrigérant à évaporer. La phase (2) correspond à la régénération du système à haute pression. En apportant de la chaleur au réacteur, à une température supérieure à sa température d'équilibre, le gaz est désorbé par le réactif et se condense au condenseur, évacuant la chaleur latente de condensation au milieu environnant à T_0 .

Les procédés thermochimiques peuvent utiliser divers couples de travail solide/gaz : des sels réactifs tels des oxydes, hydrates, hydrures, ammoniacates. La synthèse de l'état de l'art sur les familles de couples réactifs existants peut être faite comme suit [93], [96] :

- L'utilisation de l'eau comme réfrigérant limite l'évaporation à des températures positives. Les hydrates ne sont donc pas indiqués pour les applications de froid négatif même si certains possèdent des avantages tels que la faible toxicité et le faible coût [97].

- Les couples à oxydes métalliques utilisent l'oxygène comme fluide réfrigérant et nécessitent des hautes pressions et hautes températures de régénération.

- Les chlorures métalliques et ammoniacates sont les principaux couples de réactifs gaz/sels utilisés pour atteindre de basses températures et obtenir une grande puissance de froid. Leur puissance frigorifique spécifique (SCP), information tout aussi importante que le COP du système, est très élevée. La SCP se définit comme la puissance frigorifique produite par le système rapportée à la masse de solide réactif anhydre ($m_{sel,0}$) à mettre en œuvre [98] :

$$SCP = \frac{\Delta h_{vap}}{m_{sel,0} \Delta t} \quad \text{I(11)}$$

L'utilisation de ces sels réactifs permet d'atteindre des valeurs de SCP de l'ordre de 700W/kg et des COP de l'ordre de 0,4. Cependant, l'usage de l'ammoniac, bien qu'un fluide rapidement dégradable, entraîne des problèmes de corrosion et de toxicité.

- Les hydrures (NaH, CaH₂), les hydrures non métalliques et les hydrures covalents hautement polymérisés présentent des densités énergétiques volumétriques importantes, mais leur SCP est inférieur à celui des couples NH₃/ammoniacates [99].

Le choix du couple réactif, sa mise en œuvre dans le réacteur, les conditions opératoires imposées et le dimensionnement du système complet impactent directement les performances du système [100]. Diverses méthodes de dimensionnement prenant en compte ces paramètres ont été développées concernant les réacteurs thermochimiques [101].

Selon l'application de réfrigération visée avec ce type de procédé, on cherchera à favoriser une mise en œuvre du matériau réactif qui permette d'obtenir soit une densité énergétique élevée (application de stockage avec production de froid avec faible puissance), soit une puissance frigorifique spécifique élevée (application de stockage avec forte puissance instantanée). Dans la plupart des cas une optimisation de la mise en œuvre doit être menée. En effet, une densité énergétique élevée promet une application de stockage au détriment d'une application en puissance.

La puissance frigorifique délivrée par un tel système est directement liée à la qualité des transferts de masse et de chaleur au sein du réactif [102]. Ainsi, pour accroître la conductivité thermique et limiter son agglomération, le sel réactif est mélangé à du

graphite naturel expansé (GNE) pour obtenir un matériau composite consolidé poreux, élastique et très conducteur de chaleur [103]. Cependant, le GNE peut diminuer la perméabilité du lit réactif et limiter les transferts de masse [104]. Le gonflement des grains de sels au cours de la réaction diminue aussi, progressivement, la perméabilité. La diffusion du gaz s'effectue par le biais de diffuseurs disposés dans le composite réactif (sel+GNE). D'autre part, ces composites consolidés restent peu sensibles aux vibrations mécaniques et sont donc adaptés pour une utilisation dans le transport routier.

Les procédés à sorption solide-gaz permettent le stockage d'énergie thermique à des fins de réfrigération basse température. Cependant, des améliorations doivent être effectuées afin d'en augmenter leur puissance spécifique de froid (SCP). Plusieurs industriels commercialisent des applications à sorption solide-gaz pour des pompes à chaleur, de stockage de chaleur, ou de stockage de la capacité de production de froid. En France, c'est la société COLDWAY qui mène l'initiative en commercialisant des solutions auto-réfrigérées pour le transport à température dirigée [105], par le procédé de sorption ammoniac/ammoniacates. Ils répondent ainsi à deux des principaux critères : réfrigération et stockage de l'énergie.

I.4- Comparaison des performances des différentes technologies

Les différentes technologies étudiées se classent en trois catégories selon leur source énergétique au moment de la production de froid : mécanique/électrique (CMV, TER, MR, TAR), thermique (éjection) ou intrinsèquement autonome (PCM, CA, Sorption). Les systèmes dont la source est soit mécanique, soit électrique, ne sont donc pas autonomes et nécessitent un moyen de stockage électrique comme des batteries. Les systèmes dits à source thermique sont adaptés à la valorisation de chaleur fatale (rejets thermiques d'un moteur à combustion...), mais sont plus difficiles à alimenter en source de chaleur autonome. Seront donc pris en compte les systèmes intrinsèquement autonomes et ceux pouvant être connectés à des batteries.

I.4.1- Méthodologie pour la comparaison des performances

Le COP est le ratio entre l'énergie extraite de l'espace réfrigéré et l'énergie (ou travail) consommée par le système de réfrigération (mécanique, électrique et/ou thermique). Il s'avère que le COP ne peut être comparé équitablement selon la source d'énergie employée. Dans un contexte de limitation énergétique, il paraît convenable d'employer la notion de consommation d'énergie primaire. A cet effet, le coefficient de conversion entre énergie finale et énergie primaire de 2.58 (valeur standard en France) est considéré [106]. En d'autres termes, le COP tenant compte d'une part de travail (W) ou électricité doit intégrer le coefficient précédent et sera dénoté COP_{prim} pour COPprimaire.

Nous définissons aussi un ratio d'énergie primaire (PER ou "Primary Energy Rate") qui qualifie l'énergie primaire nécessaire (*PE*) pour produire l'énergie frigorifique requise

Q_{freeze} , en tenant compte du coefficient standard de conversion et du COP du système de réfrigération [107]:

$$PER = \frac{PE}{Q_{freeze}} = \frac{2,58}{COP_{comp}} \quad I(12)$$

Ainsi, plus le PER est bas et plus la capacité du système à produire du froid à partir d'une source primaire d'énergie est élevé.

Par la suite, tous les paramètres de performances utilisés se réfèrent à la phase de production de froid. En ce qui concerne le mode autonome, les critères $COP_{autonom}$ et $PER_{autonom}$ sont les COP et PER du système fonctionnant en mode autonome. Ils sont estimés en prenant un rendement énergétique de 0,8 pour les systèmes couplés à des batteries. Pour les systèmes intrinsèquement autonomes, nous avons : $COP=COP_{autonom}$ et $PER=PER_{autonom}$. Les meilleurs COP atteignables sont donnés pour chaque système de réfrigération en mode autonome. Concernant l'utilisation d'un PCM, la technologie de réfrigération la plus performante, c'est-à-dire la CMV, est prise en compte.

En complément de cette comparaison des performances, les volumes et les densités énergétiques (DE) des composants du stockage sont comparés. Pour cela, le caisson réfrigéré d'un véhicule utilitaire d'un volume de $7,3m^3$ est considéré. En prenant comme référence les standards ATP pour la classe C, pour ce volume réfrigéré, l'air est considéré à $30^{\circ}C$ à l'extérieur et à $-20^{\circ}C$ à l'intérieur, avec un coefficient de pertes thermiques globales de $0,4 W/m^2/K$ [3]. Ainsi, le maintien de cette température pendant 12h permet d'estimer les besoins en froid (Q_{freeze}) à $5,5kWh$. Cet exemple permet d'étendre la comparaison aux autres procédés envisageables de stockage : de cette valeur est déduit le volume de stockage énergétique ($V_{5,5kWh}$) pour le fonctionnement en autonomie du système. Une densité énergétique de $400 kWh/m^3$ est donnée à l'échelle d'une cellule de batterie Li-ion pour les systèmes nécessitant d'être couplés à une source électrique. Une densité énergétique de $90 kWh/m^3$ est retenue comme référence pour les systèmes thermochimiques. D'autre part, le stockage d'air comprimé à une pression de 248 bars conduit à une densité de $20 kWh/m^3$.

Les températures opératoires froides (T_{cold}) sont sélectionnées en accord à la finalité de l'application considérée. Le volume du PCM est calculé à partir de son enthalpie de changement d'état et de sa masse volumique (sans prendre compte du matériau de dopage des transferts thermiques).

I.4.2- Discussions sur les performances

Les différents COP et PER des divers systèmes présentés ont été évalués et sont synthétisés au *Tableau I.1*. Les systèmes les plus performants en termes d'autonomie énergétique, $PER_{autonom}$ et $COP_{prim-autonom}$, sont les CMV, suivi des PCM, des systèmes thermochimiques et les systèmes à air comprimé CA. Pour chaque système fonctionnant de manière autonome, est également indiqué un ordre de grandeur des volumes de stockage nécessaire ($V_{5,5kWh}$) pour une application envisagée devant délivrer $5.5 kWh$ de froid.

Pour les systèmes couplés à des batteries, des COP élevés du système entraînent de faibles volumes de batterie nécessaires. Cependant une comparaison plus réaliste devrait prendre en considération la taille totale du système, et non pas seulement celle de l'unité de stockage.

Les batteries qui présentent de hautes densités énergétiques DE, ne sont par ailleurs pas encore adaptées à une utilisation à long terme de par leur cyclabilité limitée. Leurs performances se détériorent rapidement après un nombre limité de cycles, de l'ordre de 1500 cycles, et posent donc problème quant à leur durée de vie. Cependant, l'alimentation des systèmes non autonomes par des batteries pourrait devenir à terme très intéressante, la société Tesla annonçant des prix très compétitifs pour des batteries au Lithium d'ici 2020 [108], qui bénéficient d'une constante progression technologique [109], [110]. Cela pourrait être intéressant pour des systèmes au COP élevé, tels ceux à CMV.

Le stockage capacitif hybride (batterie + super-condensateur) permet d'obtenir des capacités très élevées avec de bonnes performances en puissance. La batterie Li-air permettrait d'atteindre des densités énergétiques de l'ordre de 3500 Wh/kg, soit 15 fois plus que la batterie Li-ion. Cependant cette technologie très prometteuse pose des problèmes de cyclabilité, de stabilité chimique et de corrosion du lithium par l'oxygène qui ne sont pas encore résolus.

Un système de réfrigération fonctionnant par air comprimé permet un contrôle précis de la température de froid produit, mais reste significativement plus volumineux que les autres systèmes et comporte par ailleurs des parties mobiles diminuant leur fiabilité et augmentant le besoin de maintenance. Au regard de l'état actuel de leurs performances, de longévité, de fiabilité et de maintenance, un système au COP plus intéressant et sans pièces mobiles serait préférable.

Les PCM, même s'ils sont bien isolés thermiquement, sont soumis à des pertes thermiques, limitant ainsi la durée possible de stockage avant utilisation. Les PCM à sublimation et à fusion sont caractérisés par des coefficients de transfert thermique relativement faibles. Ils ne sont donc pas adaptés à une production de froid de forte puissance et ne permettent pas de répondre à une fluctuation importante de température dans la chambre froide.

Les systèmes thermochimiques peuvent quant à eux stocker une capacité importante à produire du froid à la demande, sans perte importante lorsqu'ils ne sont pas sollicités. Ils permettent également un contrôle précis de la température de froid produit. Cependant, ces systèmes de production autonome de froid présentent des limitations pour maintenir un niveau de puissance frigorifique.

Les systèmes basés sur des PCM, le stockage d'air comprimé et les réactions chimiques renversables, permettent une cyclabilité et une durée de vie importante.

Système de réfrigération	T_{cold}	COP	COP_{prim}	PER	$\text{COP}_{\text{autonom}}$	$\text{COP}_{\text{prim-}}^{\text{autonom}}$	DE_{eq} ($\text{kWh}_{\text{froid}}/\text{m}^3$)	$V_{5.5\text{kWh}}$ (dm^3)	$\text{PER}_{\text{autonom}}$	Gammes puissances	Source d'énergie	Réf.
CMV	-40°C	2,41	0,93	1,07	1,93	0,75	775	7,1	1,34	W-MW	B	[12]
TER	-33°C	0,27	0,1	10	0,22	0,08	88	62,5	12,5	W-kW	B	[111]
MR (*)	-26°C	0,23	0,09	11,11	0,18	0,07	72	76	14,28	<1kW	B	[27],[28]
TAR	≈ -35°C	≈ 0,8	≈ 0,31	≈ 3,23	≈ 0,64	≈ 0,25	256	21,5	≈ 4	W-kW	B	[30]
PCM (fusion)	-33°C	1,13	0,46	2,27	1,13	0,46	82	67	2,17	W-kW	L	[37]
PCM (evapor.)	-196°C	≈ 0,12	≈ 0,05	≈ 20	≈ 0,12	≈ 0,05	45	123	≈ 20	W-kW	L	
PCM (sublim.)	-58°C	0,85	0,33	3,03	0,72 (**)	0,28 (**)	289	19	3,57 (**)	W-kW	L	[60]
Cycle à air (***)	-20°C	0,86	0,33	3,03	0,86	0,33	17	320	3,03	kW-MW	CA	[67],[62]
Adsorption-Thermochimie	-30°C	0,34	0,34	2,94	0,34	0,34	90	61	2,94	W-kW	S	[112]

Tableau I.1 : Comparaison des performances en fonctionnement autonome de différents systèmes de production de froid négatif, avec leurs sources énergétiques. (B: batterie, L: chaleur latente, CA: air comprimé, S: sorption), DE densité énergétique, $V_{5.5\text{kWh}}$ Volume nécessaire pour 5.5kWh de froid

(*) Des données expérimentales de la littérature annoncent un COP de 0,69 avec un écart de température de 16,8K et avec un puits de chaleur à 297,7K [28].

(**) Concernant la sublimation du CO_2 , 15% de pertes massiques par jour sont estimées [58].

(***) Les performances du stockage par air comprimé sont considérées identiques au cycle à air (Brayton). Cependant, pour un stockage à haute densité énergétique, la pression de l'air comprimé doit être plus élevée, réduisant significativement le COP du cycle.

I.5- Conclusions

L'étude présentée dans ce chapitre a permis de faire le point sur les différentes technologies de production de froid à température négative pour une application mobile et autonome. Les technologies passées en revue présentent des avantages et des inconvénients et connaissent un potentiel différencié suivant l'application spécifiée. Elles doivent permettre un stockage de la capacité à produire du froid, à une température négative, dirigée et précise, pour des applications de transport. Le choix d'une technologie est guidé par le biais de critères liés à leur densité énergétique de stockage, leur simplicité technologique et leur puissance volumique, bien que difficile à évaluer.

Il en ressort que les systèmes CMV couplés à des batteries présentent les meilleurs COP_{autonom} et PER_{autonom} et ne nécessitent qu'un volume de stockage énergétique réduit. Un système de Brayton inversé avec stockage d'air comprimé conduit à des volumes du système importants. Les PCM présentent une densité énergétique intéressante, mais le contrôle de la température de froid est imprécis et peu flexible. Pour un usage à long terme, la production de froid négatif par des procédés thermochimiques augure de bonnes performances. Leur fonctionnement intrinsèquement autonome rend ces systèmes adaptés à l'application envisagée : ils ne sont pas limités en termes de durabilité et de cyclabilité, ils sont compacts, ils permettent un contrôle aisé de la température, ils peuvent fonctionner sur une large gamme de puissances. L'utilisation d'ammoniacates comme réactifs conduit à des densités énergétiques massiques et volumiques et des SCP très intéressantes.

Pour optimiser et accroître leurs performances, des hybridations et des couplages entre différentes technologies peuvent également être envisagés en valorisant par exemple des rejets de chaleur ou en récupérant du travail de détente pour une production supplémentaire de froid. Par exemple, la récupération du travail de détente d'air comprimé via une turbine permettrait d'entraîner un groupe à compression mécanique de vapeur. Des travaux ont été menés dans cette direction [113] dans le cas de la récupération d'énergie de la détente de cycles à compression de vapeur. Les systèmes thermochimiques qui produisent de la chaleur simultanément à la production de froid pourraient voir cette chaleur valorisée par hybridation à un autre système thermique de réfrigération (thermo-acoustique, éjecteurs, absorption...). Des travaux [114] vont également en ce sens pour réaliser une cogénération d'électricité et de froid à basse température en couplant en cascade thermique un ORC (Cycle de Rankine Organique) à un cycle à adsorption.

Après avoir mené une telle comparaison de ces différents systèmes, il ressort que les systèmes thermochimiques sont des candidats intéressants et une technologie prometteuse pour une application de production de froid autonome et mobile : contrôle aisé de la température de froid produit, autonomie de la production générant simultanément de la chaleur et du froid. De plus, le fluide frigorigène utilisé, tel l'ammoniac, est une substance dégradable, sans effet de serre et non nocive pour la couche d'ozone.

PARTIE A :

Évaluation de nouveaux concepts de procédés thermochimiques pour la production de froid de forte puissance

Introduction

Cette thèse s'articule autour de deux grands axes concernant les performances des procédés thermochimiques pour la production de froid. A présent, cette partie A se focalise sur la conception de procédés thermochimiques complets répondant à une finalité bien précise : la production de froid de forte puissance permettant le refroidissement rapide d'un caisson isotherme, puis son maintien en température. La démarche est encadrée par un cahier des charges défini en ouverture de cette partie.

La descente rapide en température de l'évaporateur induit un fort débit d'ammoniac évaporé donc une forte puissance thermique dégagée au niveau du réacteur, qu'il faut gérer et maîtriser pour ne pas limiter les performances du système. Ainsi, pour parvenir à atteindre les performances ciblées, différents concepts de procédés, existants ou innovants, sont présentés. Ils jouent sur différentes configurations de réacteurs et modes de fonctionnement. Leur objectif est de permettre l'évacuation, passive ou active, de la puissance thermique du ou des réacteurs en synthèse, en valorisant les masses thermiques disponibles et en gérant les énergies de réaction produites sur différents niveaux de températures.

Nous exposons les méthodologies utilisées pour sélectionner les sels réactifs réagissant avec l'ammoniac pour chaque concept de procédé proposé. Les contraintes opératoires fixent les limites maximales et minimales de fonctionnement, en températures et pressions, spécifiques à chaque procédé. Des critères de sélection de sels visent à minimiser les masses de leurs réacteurs. Ce premier stade d'évaluation en stationnaire permettra d'éliminer certains des concepts présentés.

Ensuite, nous évaluons la capacité de ces concepts de procédés thermochimiques à répondre au cahier des charges, en termes d'évolution de températures, de pressions et de durées de fonctionnement. L'objectif sera d'évaluer dynamiquement le comportement de ces diverses configurations de procédés. Nous présentons la démarche de modélisation du procédé thermochimique dans sa version de base : un réacteur thermochimique, supposé à chaque instant à température et pression uniforme, est couplé à un évaporateur via une vanne. L'évaporateur est lui-même en interaction avec le caisson à refroidir. Par des implémentations complémentaires, cette modélisation est par la suite étendue aux autres concepts de procédés plus complexes, multi-réacteurs.

Par une étude de sensibilité des paramètres d'échange thermique ou de répartition des masses, nous chercherons à établir un compromis entre performances et faisabilité. Cette

étude doit permettre in fine de sélectionner le procédé le plus performant à mettre en œuvre pour répondre au cahier des charges. Un pré-dimensionnement possible de prototype est proposé et ses performances évaluées. Pour conclure, une ouverture sur la possibilité de valoriser les différents concepts présentés est discutée.

AI.1- Conditions opératoires et évaluation des besoins frigorifiques

Le cahier des charges est fixé par l'industriel à l'issue de discussions et des besoins identifiés. L'objectif visé est de réaliser au moyen d'un procédé thermo-chimique, le refroidissement rapide et le maintien en température d'un caisson isotherme dont les caractéristiques sont connues (dimensions, masse et composition des parois). **La première phase de refroidissement de la température ambiante ($T_0=30^\circ\text{C}$) à une température finale (T_f) comprise entre -20°C et -30°C , doit être réalisée en 30 minutes, et doit être suivie par la phase de maintien en température durant environ 12 heures.**

Les besoins en froid durant la phase de refroidissement sont directement liés à la masse thermique globale du caisson. Nous considérerons en première approximation, que du fait d'un gradient thermique linéaire dans la paroi du caisson, constituée en mousse polyuréthane, seulement la moitié de la masse du caisson doit être refroidie de T_0 à T_f :

$$m_{cais} = \frac{m_{cais_tot}}{2} \quad \text{AI(1)}$$

Le bilan thermique sur le caisson, tenant compte du flux de chaleur entrant par les parois, de l'énergie stockée et de la puissance frigorifique absorbée par l'évaporateur dans le caisson, permet d'écrire :

$$\left(mC_p\right)_{cais} \cdot \frac{dT}{dt} = k_{cais} \cdot \hat{S}_{cais} \cdot (T - T_0) + \dot{q}_{froid} \quad \text{AI(2)}$$

avec : $\hat{S}_{cais} = \sqrt{S_{cais_int} \cdot S_{cais_ext}}$, la surface moyenne géométrique considérée pour les pertes thermiques par conduction/convection au travers des parois et k_{cais} le coefficient global de déperdition thermique du caisson.

En résolvant analytiquement AI(2) par les transformées de Laplace, nous obtenons l'évolution de la température au cours du temps pour une puissance frigorifique fixée :

$$T(t) = T_0 + \frac{\dot{q}_{froid}}{k_{cais} \cdot \hat{S}_{cais}} \left(\exp \left[- \frac{k_{cais} \cdot \hat{S}_{cais} \cdot \Delta t_{desc}}{\left(mC_p\right)_{cais}} \right] - 1 \right) \quad \text{AI(3)}$$

Ensuite, si nous fixons la température finale ciblée T_f , et la durée du temps de descente, Δt_{desc} , nous pouvons en déduire la puissance frigorifique moyenne à développer :

$$\dot{q}_{froid} = \frac{k_{cais} \cdot \hat{S}_{cais} \cdot (T_0 - T_f)}{1 - \exp\left[-\frac{k_{cais} \cdot \hat{S}_{cais} \cdot \Delta t_{desc}}{(mC_p)_{cais}}\right]} \quad \text{AI(4)}$$

Ainsi, d'après les caractéristiques d'un caisson isotherme typique utilisé par Coldway, une puissance frigorifique estimée à environ 2kW est nécessaire pour atteindre l'objectif fixé de descente en température en 30 min. Ceci correspond donc à une énergie frigorifique utile de 1kWh de froid.

Cependant, dans cette estimation, il n'est tenu compte que de la paroi du caisson, sans considérer les masses thermiques des composants qui y sont intégrés tels que l'évaporateur et l'ammoniac nécessaire. Il est donc nécessaire d'estimer également l'énergie frigorifique requise pour le refroidissement des ces éléments. Pour ce faire, nous avons considéré dans un premier temps un évaporateur, ayant la fonction d'échangeur et de réservoir d'ammoniac en acier inoxydable de forme cylindrique, et permettant de développer une puissance frigorifique spécifique (PS) de 5kW/m². Ceci correspond à un écart de température pour l'échange thermique de $\Delta T_{wev-cais}=10\text{K}$ avec un coefficient d'échange de l'ordre de 500W/m²/K. A partir de ces données, il nous est possible de déterminer la surface d'échange requise et par suite les caractéristiques géométriques (rayon r_{ev} , longueur L_{ev}) de cet évaporateur de forme cylindrique.

$$S_{ev} = \frac{\dot{q}}{PS} = 2\pi \cdot r_{ev}^2 + 2\pi \cdot r_{ev} \cdot L_{ev} \quad \text{AI(5)}$$

Le couple (rayon r_{ev} , longueur L_{ev}) considéré est celui qui minimise la masse thermique globale de l'ensemble, prenant en compte les parois du caisson, la masse de l'évaporateur et la masse requise d'ammoniac :

$$(mC_p)_{cais} (T_0 - T_f) + (mC_p)_{NH_3} (T_0 - T_{ev}) + (mC_p)_{inox} (T_0 - T_{ev}) = n_{NH_3} \cdot \Delta h_{vap} \quad \text{AI(6)}$$

Ainsi, par itérations, le rayon retenu $r_{ev}=0,035\text{m}$, permet de minimiser la masse d'ammoniac à $m_{NH_3}=3,8\text{kg}$ (**223,4 moles NH₃**). Celle-ci correspond à la quantité totale d'ammoniac requise pour réaliser la descente en température du caisson, de l'évaporateur et de l'ammoniac liquide qui se vaporise au fur et mesure. La puissance moyenne frigorifique à produire par le dispositif thermochimique durant la première phase de descente en température est alors de **2,9 kW pendant 30min**, équivalent à **1,45 kWh de froid** à produire.

Durant la phase de maintien en température du caisson qui consiste à maintenir pendant 12 heures la température préalablement établie, la puissance frigorifique produite permet de compenser les déperditions thermiques du caisson et le refroidissement de l'ammoniac nécessaire au maintien. Ainsi, la puissance frigorifique moyenne requise pour ce maintien est de **90W pendant 12 heures**, ce qui correspond à une énergie de **1,1kWh de froid**. La masse additionnelle d'ammoniac à mettre en œuvre durant cette phase est de 3,5kg, et correspond à **207,3 moles NH₃**.

$$k_{cais} \cdot \hat{S}_{cais} \cdot (T_0 - T_{cais}) = \dot{q}_{froid} = n_{NH_3} \cdot (\Delta h_{vap} - c_{pNH_3} (T_0 - T_{ev})) \quad \text{AI(7)}$$

Les puissances, énergies et masses d'ammoniac mises en jeu dans chaque phase sont résumées dans le *Tableau A1.2* ci-dessous.

	Phase descente	Phase de maintien
Puissance frigorifique	2,9 kW	90 W
Energie frigorifique	1,45 kWh	1,1 kWh
Masse de NH ₃ requise	3,8 kg	3,5 kg

Tableau A1.2 : Récapitulatif des puissances, énergies et masses d'ammoniac mises en jeu pour les phases de descente et de maintien en température (de 30°C à -20°C en 30min) d'un caisson isotherme donné de 1m³.

La définition du cahier des charges montre que les puissances mises en jeu diffèrent selon la phase de fonctionnement du procédé. La phase de descente lance le défi majeur de ces travaux qui est celui de développer un procédé capable d'assurer une forte puissance, tout en respectant des critères de compacité, d'autonomie et de mobilité.

AI.2- Problématique des fortes puissances dans les systèmes thermochimiques : choix des mises en œuvre des matériaux réactifs

D'après les conclusions de l'état de l'art mené précédemment sur les dispositifs d'obtention de fortes puissances frigorifiques adaptés aux systèmes embarqués, les solutions basées sur des phénomènes de sorption renversable d'un gaz par un solide actif sont très pertinentes de par leur fonctionnalité liée au stockage. Parmi les procédés à sorption, les procédés thermochimiques sont en effet capables de développer de fortes puissances frigorifiques et permettent d'atteindre de basses températures de manière rapide. Cette capacité peut être caractérisée par le critère de puissance frigorifique spécifique (SCP) défini dans le chapitre I. Les couples ammoniac-chlorures métalliques ou d'alcalino-terreux permettent d'atteindre de basses températures, avec un SCP qui peut atteindre des valeurs de l'ordre de 600W/kg.

La puissance frigorifique obtenue dépend de la vitesse de vaporisation du réfrigérant liquide dans l'évaporateur qui est directement liée à la vitesse globale de réaction au niveau du réacteur thermochimique. Cette vitesse globale dépend essentiellement de la qualité des transferts de chaleur et de masse au sein du matériau réactif, c'est-à-dire de la perméabilité (porosité), de la conductivité thermique du matériau et du contact thermique entre le matériau et la paroi du réacteur. La qualité de ces transferts est fortement conditionnée par la mise en œuvre du matériau composite réactif, caractérisé par son taux massique de sel réactif w_s et la densité apparente $\tilde{\rho}_{GNE}$ de graphite naturel expansé (GNE) qui améliore la

conductivité du matériau. Ainsi, le fait de viser une forte puissance frigorifique sur une courte durée ou une faible puissance sur une longue durée impliquera des mises en œuvre différentes selon la puissance développée par le réacteur :

- pour un réacteur dit de « descente » (*Rd*) de forte puissance, il s'agit de privilégier les transferts de chaleur et de masse afin d'avoir une forte puissance frigorifique. Ces valeurs seront fixées d'après le savoir-faire du laboratoire PROMES à : $\tilde{\rho}_{GNE} = 120 \text{ kg/m}^3$ et $w_s = 0,75$.

- pour un réacteur dit de « maintien » (*Rm*) de faible puissance, il s'agit de maximiser la densité énergétique du réacteur donc la densité apparente de GNE sera prise à $\tilde{\rho}_{GNE} = 90 \text{ kg/m}^3$ et le taux de sel à $w_s = 0,82$.

Ces caractéristiques de mise en œuvre seront considérées comme valeurs de référence dans la suite du document, pour l'évaluation de dimensionnement des réacteurs et de la pertinence des configurations de procédés développés. Ainsi, après avoir défini les principales contraintes du procédé, cette première partie portera sur les moyens à mettre en œuvre pour atteindre l'objectif ciblé par le cahier des charges.

Chapitre A1 : Configurations de procédés thermochimiques permettant l'obtention d'une forte puissance frigorifique

Nous présentons ici différents concepts de procédé visant l'obtention de fortes puissances frigorifiques. Pour chacune des configurations, une sélection de sels réactifs satisfaisant aux conditions opératoires fixées précédemment est réalisée. Une première évaluation de la quantité de matériau réactif nécessaire et des masses de réacteurs à mettre en œuvre est également effectuée afin de comparer ces différentes configurations de systèmes ou concepts présentés ici, en vue d'écarter ceux trop massifs pour une application mobile. Les travaux de cette partie portent essentiellement sur les limitations aux échanges thermiques. La mise en œuvre du composite réactif qui diffère suivant s'il s'agit d'assurer la phase de descente ou celle de maintien, a été préalablement fixée.

A1.1- Procédé de base (C0)

Ce procédé de référence (C0) est constitué de deux réacteurs connectés indépendamment à un évaporateur placé dans le caisson isotherme, l'un pour réaliser la descente en température du caisson (Rd) et le second (Rm) pour son maintien. La *Figure A1.1* illustre le fonctionnement de ce système de base.

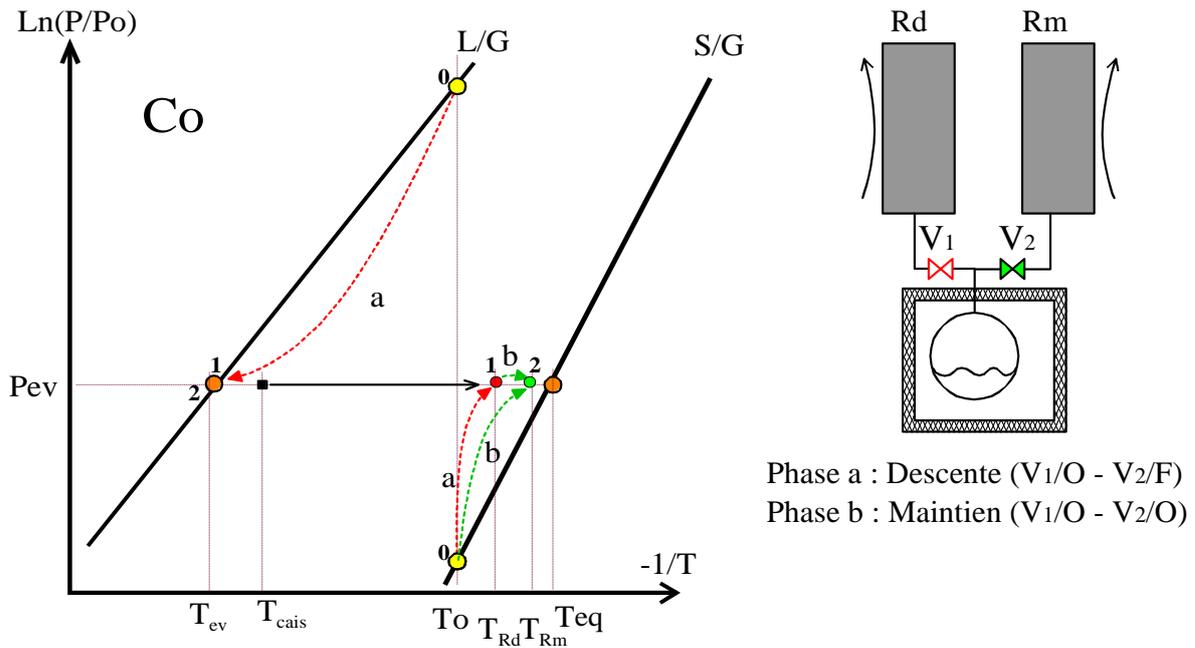


Figure A1.1 : Représentation schématique du procédé de base (C0) et de son fonctionnement dans le diagramme de Clausius-Clapeyron. Les différentes phases (a) et (b) de fonctionnement en synthèse des réacteurs *Rd* et *Rm* sont indiquées avec l'état correspondant des vannes V_1 et V_2 .

La première étape (a), schématisée par des flèches rouges, représente les trajets thermodynamiques durant la descente en température du caisson et de l'évaporateur, ce dernier étant connecté au réacteur par la vanne V_1 . Les états finaux du caisson isotherme et du réacteur sont représentés avec des écarts de température ($\Delta T_{ev} = T_{cais} - T_{ev1}$) et ($\Delta T_r = T_{eq} - T_{r1}$), respectivement par rapport aux équilibres L/G et S/G.

L'étape (b), schématisée par des flèches vertes correspond aux trajets durant la phase de maintien en température du caisson durant laquelle la vanne V_2 est ouverte tout en laissant ouverte la vanne V_1 . Durant cette phase de maintien, la production de froid est réalisée à la fois par le réacteur de descente (*Rd*) et par le réacteur de maintien (*Rm*) mais avec une plus faible puissance.

A1.1.1- Contraintes opératoires et choix des sels réactifs de C0

Pour répondre aux objectifs fixés, la température d'évaporation de l'ammoniac doit être comprise entre -30°C et -40°C . Cette température d'évaporation induit une pression opératoire comprise entre 0,7 et 1,2 bars. La pression haute maximale admissible en phase de régénération est fixée à 30 bars du fait de la réglementation sur les appareils sous pression de gaz considérés dangereux [115]. La température maximale admissible pour régénérer le réacteur durant la phase de décomposition est fixée à 300°C , afin d'éviter la dégradation et la décomposition de l'ammoniac sous l'effet de réaction catalytique avec certains constituants de l'acier (nickel, molybdène). Ainsi, nous sélectionnerions les sels

réactifs dont les températures d'équilibre de la réaction de décomposition sont inférieures à 270°C pour une pression opératoire maximale de 30 bars.

D'autre part, afin d'obtenir des échanges thermiques corrects, la différence de température ΔT_{ev} entre le caisson et l'évaporateur est fixée à 10K. De même, la différence minimale de température ΔT_0 entre la température initiale T_0 du réacteur et la température d'équilibre de la réaction de synthèse T_{eq_Syn} , à la pression minimale souhaitée (définie par la température d'évaporation), est prise à 40K afin de permettre d'évacuer la chaleur de réaction lors de la phase de descente du caisson.

Ainsi, les sels réactifs susceptibles de correspondre à ces contraintes de températures minimales et maximales (T_{min} , T_{max}) et des pressions minimales et maximales (p_{min} et p_{max}), tout en tenant compte de l'écart ΔT_0 , sont représentés par leurs courbes d'équilibre dans le diagramme de Clausius-Clapeyron de la *Figure A1.2*.

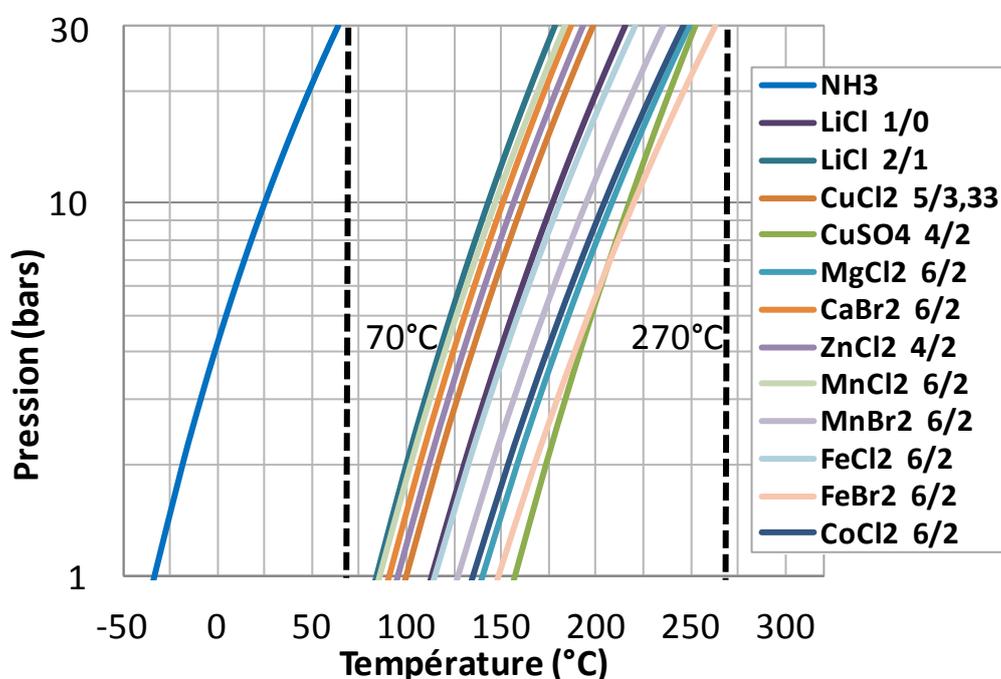


Figure A1.2 : Diagramme de Clausius-Clapeyron représentant les courbes d'équilibre pour les sels satisfaisant aux contraintes opératoires: T_{eq_Syn} ($p_{min}=1$ bar) $> 70^{\circ}C$ et T_{eq_Dec} ($p_{max}=30$ bars) $< 270^{\circ}C$ (pour une meilleure lisibilité sont seulement représentés les sels retenus par la suite).

Les sels apparaissant sur cette figure, correspondent à des ammoniacates et répondent aux contraintes de température et pression explicitées précédemment. Cependant, d'autres critères doivent être appliqués pour affiner cette sélection, en particulier leur toxicité, la réversibilité des réactions, ainsi que la densité énergétique et la puissance frigorifique spécifique afin de minimiser la masse des réacteurs.

A1.1.2.2- Evaluation de la masse des réacteurs mis en jeu dans C0

La masse du réacteur inclut la masse d'acier de l'enveloppe, du réactif et du matériau composite réactif/GNE. La quantité de sel à mettre en œuvre est dimensionnée à partir de la quantité d'ammoniac nécessaire pour chacune des phases, et réagissant dans chacun des réacteurs, sachant que l'avancement de réaction ΔX_{max} est fixé à 0,8. La masse de graphite naturel expansé dépend des caractéristiques de mise en œuvre explicitées précédemment. La masse d'acier constituant l'enveloppe du réacteur dépend du volume de composite réactif à mettre en œuvre. En première approximation et d'après notre expérience sur la conception des réacteurs thermochimiques, nous considérons un ratio γ caractérisant de manière réaliste la masse d'acier en fonction de la masse de sel contenue dans un réacteur thermochimique :

$$\gamma = \frac{m_{inox}}{m_{sel}} = 3$$

Ainsi, en tenant compte des masses molaires M_s des différents sels réactifs, de leur stœchiométrie ν (moles de gaz échangées), des moles de gaz toujours présentes dans le sel ξ , du ratio de masse d'acier γ , de l'avancement maximal ΔX_{max} , et de la quantité totale de moles à absorber $n_{g,tot}$, alors la masse m_r du réacteur, en considérant le réactif "déchargé", c'est-à-dire pauvre en ammoniac, peut s'écrire :

$$m_r = m_s + m_{GNE} + m_{inox} = \left[\left(\frac{1}{w_s} + \gamma \right) \cdot M_s + \xi \cdot M_{NH_3} \right] \frac{n_{g,tot}}{\nu \cdot \Delta X_{max}} \quad A1(1)$$

Par ailleurs, la densité énergétique (DE) frigorifique (kWh froid/m³ de réacteur) rend compte des sels les plus intéressants à mettre en œuvre. Elle est définie comme la quantité de froid produite Q_{froid} par rapport au volume du composite réactif :

$$DE = \frac{Q_{froid}}{\frac{1-w_s}{w_s} \cdot \frac{n_{g,tot}}{\nu \cdot \Delta X_{max}} \cdot M_s \cdot \frac{1}{\tilde{\rho}_{GNE}}} \quad A1(2)$$

La *Figure A1.3* rassemble les sels réactifs les plus intéressants d'un point de vue de densité énergétique : $MnCl_2(6/2)$, $FeCl_2(6/2)$, $CoCl_2(6/2)$, $LiCl(2/1)$ et $1/0$ et le $MgCl_2(6/2)$.

La *Figure A1.4* montre les masses des réacteurs pour les sels sélectionnés pour la phase de descente. Les sels donnant des masses de réacteurs inférieures à 50kg seront retenus. La *Figure A1.5* montre les masses de réacteurs en considérant les contraintes relatives à la phase de maintien.

Les meilleurs candidats d'un point de vue de la masse sont les sels ayant la meilleure DE mentionnés précédemment.

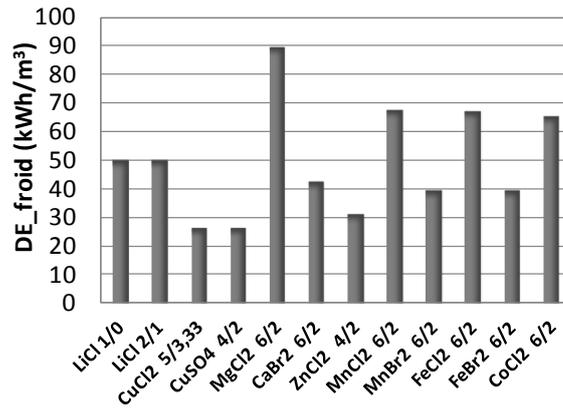


Figure A1.3 : Densité énergétique volumique de froid produits par le réacteur avec les sels sélectionnés pour : $T_{ev_min} = -30^{\circ}\text{C}$ et $T_{eq} < T_{eq_max} = 270^{\circ}\text{C}$.

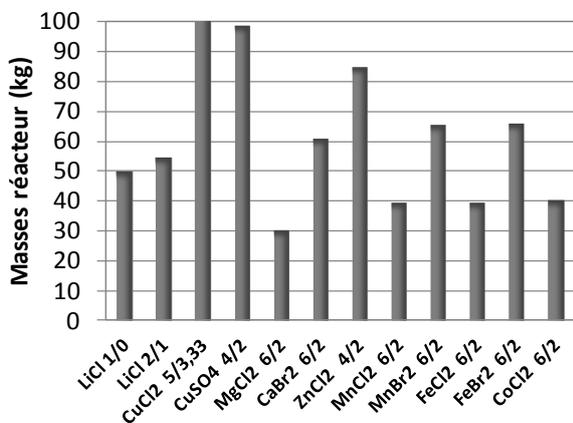


Figure A1.4 : Masses totales du réacteur dédié à la phase de descente en température pour différents sels sélectionnés pour $T_{ev_min} = -30^{\circ}\text{C}$ et avec $T_{eq} < T_{eq_max} = 270^{\circ}\text{C}$

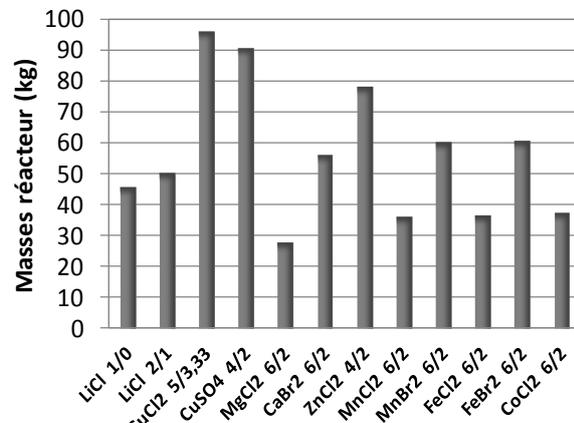


Figure A1.5 : Masses du réacteur dédié à la phase de maintien en température pour différents sels sélectionnés avec $T_{ev_min} = -30^{\circ}\text{C}$ et $T_{eq} < T_{eq_max} = 270^{\circ}\text{C}$

Masses (kg) et sels réacteurs	MnCl ₂ 6/2	FeCl ₂ 6/2
R1 (descente)	39,4	39,7
R2 (maintien)	36,3	36,6
Total	75,7	76,3

Tableau A1.3 : Masses des réacteurs obtenues avec les sels MnCl₂ et FeCl₂, tenant compte des contraintes et des conditions opératoires.

Les deux exemples explicités dans le Tableau A1.3, mettant en œuvre les sels MnCl₂ et FeCl₂ sont particulièrement intéressants pour cette configuration. Cependant, il est important de remarquer que parmi ces sels, seul le MnCl₂ bénéficie d'un recul expérimental suffisamment positif.

A1.1.2.3- Evaluation des énergies et puissances thermiques mises en œuvre dans les réacteurs en phase de descente

Il s'agit d'évaluer les énergies et puissances mises en jeu dans les réacteurs dimensionnés précédemment pour la phase de descente en température du caisson qui est la plus problématique vis-à-vis des puissances développées. L'énergie dégagée par la réaction dans un réacteur est en partie absorbée sous forme sensible E_{sens} , le reste est évacué par échange thermique avec l'extérieur $E_{évacuée}$:

$$n_{g,tot} \cdot \Delta h_r^0 = E_{sensible} + E_{évacuée} \quad A1(3)$$

Ce qui revient à :

$$n_{g,tot} \cdot \Delta h_r^0 = \left((m \cdot C_p)_r + k_{we} S_{r_ext} \Delta t_r \right) \cdot \left[(T_{eq_r} - \Delta T_r) - T_0 \right] \quad A1(4)$$

où k_{we} , S_{r_ext} , Δt_r , T_{eq_r} , ΔT_r , sont le coefficient d'échange global paroi du réacteur, la surface extérieure du réacteur, la durée de temps de réaction, la température d'équilibre du réacteur et son écart à l'équilibre, respectivement. La masse thermique globale du réacteur $(mCp)_r$ intègre les masses thermiques du sel réactif, du graphite et de la paroi du réacteur qui peuvent s'exprimer d'après ce qui précède en fonction de la masse de sel de réactif m_s :

$$(mCp)_r = m_s C_{p_s} + m_{GNE} C_{p_{GNE}} + m_{inox} C_{p_{inox}} \quad A1(5)$$

$$\text{soit} \quad (mCp)_r = m_s \cdot \left[(C_{p_{s,0}} + \xi C_{p_{g,NH_3}}) + \frac{1-w_s}{w_s} C_{p_{GNE}} + \gamma \cdot C_{p_{inox}} \right] \quad A1(6)$$

De même, rappelons qu'au niveau du caisson isotherme, le bilan énergétique prenant en compte les masses thermiques du caisson et de l'évaporateur (déterminées précédemment) peut s'écrire :

$$n_{g,tot} \cdot \Delta h_{ev} = (mC_p)_{cais} \cdot [T_0 - (T_{ev} + \Delta T_{ev})] + \left[(mC_p)_{inox_ev} + (mC_p)_{NH_3} \right] \cdot (T_0 - T_{ev}) \quad A1(7)$$

Afin d'évaluer la possibilité d'une gestion passive de la chaleur de réaction, c'est-à-dire sans utilisation d'une ventilation pour le refroidissement des réacteurs, nous définissons une phase dite 'adiabatique', durant laquelle la chaleur dégagée par la réaction en début de phase de synthèse est entièrement accumulée sous forme sensible dans le réacteur. Il est intéressant d'évaluer la quantité d'ammoniac Δn_g pouvant réagir durant cette phase adiabatique. La chaleur dégagée durant cette première phase permet d'une part de chauffer de T_{ev} à T_r cette quantité d'ammoniac gazeux provenant de l'évaporateur, et d'élever d'autre part la température du réacteur de T_0 à T_r :

$$E_{sens} = \Delta n_g \Delta h_r^0 = (mCp)_r (T_r - T_0) + (\Delta n_g C_{p_{NH_3}}) \cdot (T_r - T_{ev}) \quad A1(8)$$

Notons, que ce sont la température d'équilibre du sel fixé par la pression d'évaporation à T_{ev} , la température finale du caisson T_f et évidemment la masse du réacteur qui vont conditionner cette capacité à accumuler cette chaleur de réaction sous forme sensible. En effet, le nombre maximal de moles de gaz pouvant être absorbé par le réacteur durant cette phase dite adiabatique, peut s'exprimer par:

$$\Delta n_g = \frac{(mCp)_r(T_r - T_0)}{\Delta h_r^0 - C_{p_g, NH_3}(T_r - T_{ev})} \quad A1(9)$$

où les températures atteintes par le réacteur T_r et l'évaporateur T_{ev} peuvent s'exprimer en fonction du sel considéré, pour des écarts à l'équilibre $\Delta T_r=20K$ et $\Delta T_{ev}=10K$, et de la température finale T_f à atteindre par le caisson isotherme. Nous avons en effet :

$$T_r = T_{eq_r} - \Delta T_r \quad \text{et} \quad T_{ev} = T_f - \Delta T_{ev}$$

et la relation de couplage thermodynamique entre les températures d'équilibre T_{ev} et T_{eq_r} :

$$\ln\left(\frac{p_{ev}}{p_0}\right) = -\frac{\Delta h_r^0}{RT_{eq_r}} + \frac{\Delta s_r^0}{R} = \frac{\Delta h_{ev}}{RT_{ev}} - \frac{\Delta s_{ev}}{R} \quad A1(10)$$

La *Figure A1.6* représente le ratio de la chaleur de réaction stockable sous forme sensible durant cette phase adiabatique et la quantité totale de chaleur dégagée par la réaction et définie par:

$$\tau_{ad} = \frac{Q_{phase_adiabatique}}{Q_{totalité_réaction}} = \frac{\Delta n_g}{n_{g,tot}} \quad A1(11)$$

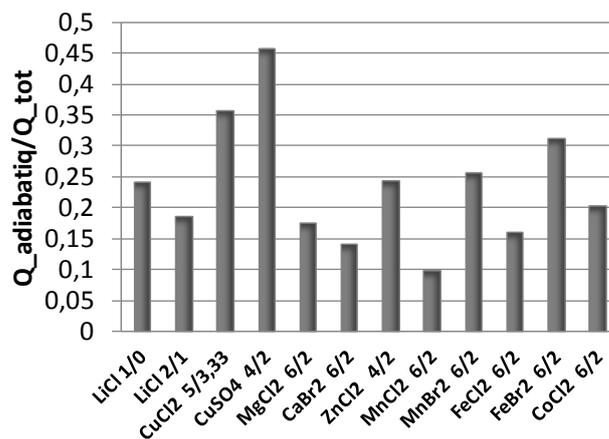


Figure A1.6 : Ratio entre la chaleur de réaction stockable en phase adiabatique par le réacteur et la chaleur totale produite durant toute la réaction

Comme on peut le constater, ce ratio est d'autant plus grand que la température d'équilibre de réaction est élevée, mais par contre est faible lorsque la densité énergétique DE est élevée. Ainsi, un réacteur mettant en œuvre le sel $MnCl_2$ ne pourrait absorber en phase adiabatique qu'environ 10% de la chaleur totale de réaction tandis que le $FeCl_2$ dépasserait

15%. D'autres sels, comme CuSO_4 , permettraient un fonctionnement en phase adiabatique sur plus de 45% de la réaction totale. Cependant, les précédents critères de sélection n'en font pas un bon candidat pour cette application.

Ainsi dans cette configuration (C0) de base mettant en œuvre un seul réacteur pour la descente en température du caisson isotherme, il est nécessaire de réaliser un refroidissement actif du réacteur pour évacuer la chaleur de réaction qui ne peut être stockée totalement sous forme sensible.

Il est alors intéressant de se demander quelles doivent être les caractéristiques de l'échange thermique à mettre en œuvre, en termes de coefficient d'échange par convection k_{we} ou de surface d'échange S_{r_ext} avec l'air ambiant, afin d'évacuer cette chaleur de réaction excédentaire. En considérant une surface d'échange thermique extérieure du réacteur, S_{r_ext} , il est alors possible d'estimer le coefficient d'échange par convection qu'il est nécessaire de mettre en œuvre sur la durée de descente fixée préalablement :

$$k_{we} = \frac{\dot{Q}_{réaction} - \dot{Q}_{sensible}}{S_{r_ext} \cdot (T_r - T_0)} \quad \text{A1(12)}$$

La *Figure A1.7* montre les valeurs de ce coefficient d'échange global k_{we} qui seraient alors nécessaires pour évacuer la puissance de réaction excédentaire pour S_{r_ext} correspondant au volume de chaque réacteur.

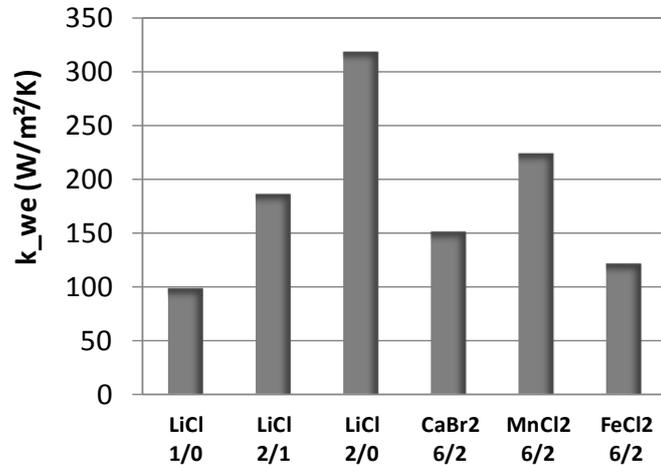


Figure A1.7 : coefficients d'échange global k_{we} nécessaires pour extraire la chaleur de réaction entre le milieu réactif et l'extérieur

On observe que les puissances thermiques dégagées par la réaction en phase de descente, sont très supérieures à ce qui peut être évacué par convection forcée par air (typiquement inférieure à 50 W/m²/K). La chaleur de réaction ne peut donc être évacuée dans le temps imparti de 30min. Une première solution consisterait à intensifier cet échange thermique par une augmentation de la surface d'échange, en disposant des ailettes de refroidissement sur le réacteur. Cependant, si le sel réactif utilisé est le MnCl_2 , bon candidat au regard des critères de masse, la surface équivalente tenant compte du rendement des ailettes, devrait

être multipliée par 5 en considérant un coefficient acceptable d'échange par convection de $40\text{W/m}^2/\text{K}$.

Une autre solution serait d'intégrer un caloduc permettant de délocaliser les surfaces d'échange par un transport de la chaleur de réaction vers un échangeur extérieur avec une surface d'échange élevée. Cette solution accroîtrait néanmoins la complexité du système, réduirait sa compacité et sa mobilité.

En conclusion, avec les sels envisagés, le procédé thermochimique dans cette configuration de base ne conviendrait pas pour une application de forte puissance frigorifique, correspondant à la phase de descente en température du caisson, compte tenu de la forte puissance de chaleur de réaction à évacuer du réacteur. Pour pallier cette problématique de refroidissement de réacteur au cours de la phase de descente, différents concepts de procédés thermochimiques sont proposés ci-après et évalués. L'objectif de ces configurations est de répondre au cahier des charges en terme de puissance frigorifique, en gérant la chaleur de réaction dégagée par le réacteur et en exploitant judicieusement les masses thermiques et les différents niveaux opératoires de pression et de température permis par l'utilisation couplée de différents sels, afin d'aboutir à un refroidissement passif du réacteur.

A1.2- Description de différents concepts de procédés thermochimiques

Dans cette section, nous proposons de nouveaux concepts de procédés thermochimiques afin de répondre à la problématique posée par la gestion de la forte puissance de réaction.

Les concepts proposés ici et qui seront évalués par la suite, visent à s'affranchir d'un refroidissement actif par ventilation. Dans ce qui suit, nous décrivons le comportement du procédé uniquement pendant la phase critique de descente en température. La phase de maintien reste moins problématique du fait des faibles puissances thermiques volumiques générées par le réacteur et qui peuvent alors être plus facilement évacuées par une convection forcée acceptable ou par convection naturelle à l'extérieur. De manière générale, ces configurations mettent en œuvre deux typologies de réacteur : un réacteur (*Rd*) adapté à la forte puissance nécessaire à la descente rapide du caisson et une autre typologie de réacteur (*Rm*) adaptée au maintien du caisson en température.

A1.2.1- Système de base intégrant un PCM (C1)

Une première solution permettant la gestion passive de la chaleur réactionnelle est d'intégrer un matériau à changement de phase solide/liquide (PCM) dans le réacteur de descente (*Rd*). Ce PCM dont la température de fusion T_{PCM} est supérieure à la température ambiante, est alors à l'état solide. Dès lors que la température du réacteur devient supérieure à la température de fusion du PCM, $T_{PCM} < T_r$, ce dernier change d'état et se liquéfie en absorbant la chaleur de réaction. En fonction de la température de fusion du

PCM, un fort écart à l'équilibre, $T_c < T_{eq,r}$, peut ainsi être maintenu, permettant une forte cinétique de réaction et donc d'évaporation.

Ce concept schématisé sur le diagramme de Clausius-Clapeyron de la *Figure A1.8*, comporte 2 phases comme le procédé de base C0. Initialement le réacteur (*Rd*) et l'évaporateur (*Ev*) sont à la température ambiante T_0 et à leurs pressions d'équilibre respectives P_{ev0} et P_{eq0} .

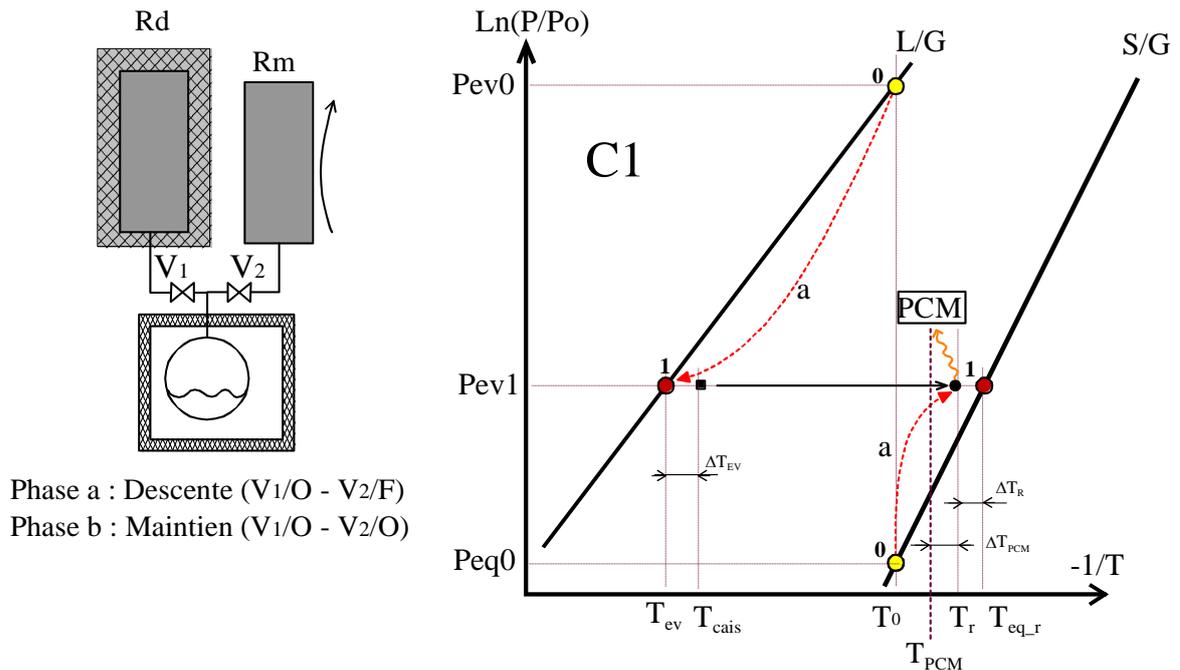


Figure A1.8 : Représentation dans le diagramme de Clausius-Clapeyron de la configuration C1 intégrant un PCM et de son fonctionnement.

Phase a : A l'ouverture de la vanne V_1 , le réacteur (*Rd*) et l'évaporateur sont mis en communication et une pression opératoire P_{ev1} s'établit progressivement. Le réacteur voit sa température T_r rapidement s'accroître, ce qui est dû à une forte absorption de l'ammoniac entraînant une forte libération d'énergie par réaction exothermique. Lorsque cette température devient supérieure à la température de fusion du PCM, un transfert de chaleur du réacteur vers le PCM a alors lieu. Les conditions $T_{PCM} < T_r < T_{eq,r}$ permettent de maintenir la température du réacteur éloignée de la température d'équilibre correspondant à la pression établie. Par conséquent, la production de froid dans l'évaporateur est maintenue élevée, tant que le PCM n'est pas entièrement fondu.

Phase b : La vanne V_2 est ouverte et le réacteur de maintien *Rm* entre en fonctionnement. Si le réacteur *Rd* n'a pas encore réagi entièrement, il peut continuer à réagir avec une cinétique réactionnelle moins importante.

La mise en oeuvre d'une telle solution peut être réalisée par des coques amovibles contenant le PCM. Ainsi, en phase de régénération, ces coques pourront être retirées pour ne pas affecter l'efficacité de la régénération du réacteur et ne pas dégrader le PCM.

A1.2.2- Procédé intégrant deux réacteurs couplés thermiquement (C2)

L'idée directrice de cette configuration est de mettre en œuvre deux réacteurs (*Rd1* et *Rd2*) dédiés tous les deux à la phase de descente rapide mais fonctionnant dans des étapes différenciées, et que chacun de ces réacteurs bénéficie de la masse thermique de l'autre pour se maintenir éloigné de son équilibre thermodynamique. Par ailleurs, ces deux réacteurs sont imbriqués l'un dans l'autre afin de maintenir un bon contact thermique.

Cette configuration de procédé, dont le principe de fonctionnement est décrit schématiquement sur le diagramme de Clapeyron de la *Figure A1.9*, a fait l'objet d'un dépôt de brevet en 2004 [116]. Ce fonctionnement comporte 3 phases. Initialement les réacteurs *Rd1* et *Rd2*, mettant en œuvre des sels réactifs différents, sont positionnés sur leurs équilibres thermodynamiques respectifs (à T_0).

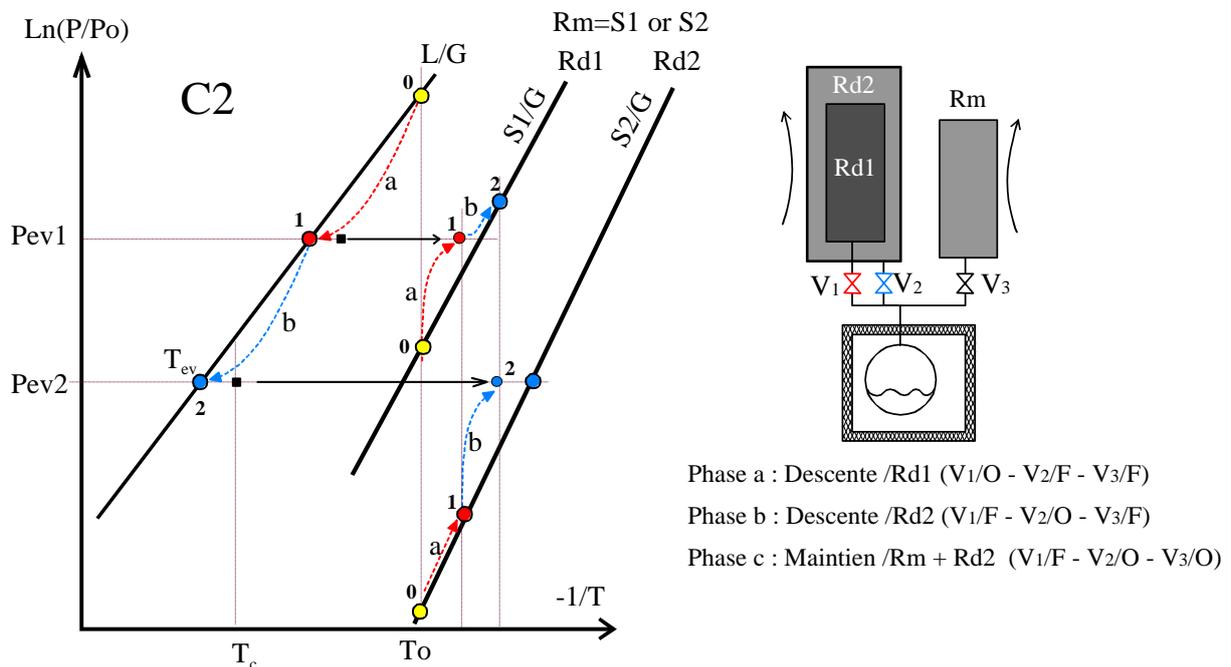


Figure A1.9 : Représentation dans le diagramme de Clausius Clapeyron du fonctionnement de la configuration C2 consistant en deux réacteurs imbriqués couplés thermiquement.

Phase a : La vanne V_1 est ouverte. Le réacteur $Rd1$ réagit et fait monter sa température et celle du réacteur $Rd2$ le contenant. La température de $Rd2$ suit les conditions d'équilibre du sel qu'il contient. Une pression P_{ev1} entre l'évaporateur et $Rd1$ s'établit. Dès que $Rd1$ finit de réagir, V_1 est fermée.

Phase b : La vanne V_2 est ouverte. Le réacteur $Rd2$ réagit et fait monter sa température et celle du réacteur qu'il contient $Rd1$. Ce dernier étant fermé, il se place dans ses conditions d'équilibre thermodynamique imposées par la température de $Rd2$. La pression dans l'évaporateur s'établit à une pression P_{ev2} faible. La température d'évaporation correspondante T_{ev} permet de refroidir davantage le caisson.

Phase c : Par la suite la phase de maintien en température du caisson est assurée par un troisième réacteur de maintien Rm et éventuellement $Rd2$.

A1.2.3- Procédé comportant trois réacteurs fonctionnant séquentiellement (C3)

Dans cette configuration, trois réacteurs sont mis en action mais séquentiellement, l'un après l'autre, afin d'exploiter au mieux les étapes à fort écart à l'équilibre donc à forte vitesse de réaction de chacun des réacteurs. Deux variantes sont proposées, l'une (C3a) où les réacteurs mettent en œuvre un même sel réactif, la seconde (C3b) dans laquelle les sels réactifs sont différents. Le refroidissement des réacteurs est réalisé par ventilation forcée. Dans les deux variantes, dès qu'un réacteur a terminé son étape de fonctionnement, il est isolé de l'évaporateur et continue d'être ventilé pour être refroidi. Il peut ainsi être réutilisé ultérieurement pour une production supplémentaire de froid de manière plus efficace. Ensuite, ces mêmes réacteurs assureront la production de froid à plus faible puissance afin de maintenir en température le caisson isotherme.

A1.2.3.1- Réacteurs mettant en œuvre le même sel (C3a)

Cette première variante, simple à mettre en oeuvre, repose sur un séquençage optimisé de ces 3 réacteurs ayant le même sel. La *Figure A1.10* décrit schématiquement le fonctionnement séquentiel de ces trois réacteurs pendant la phase de descente.

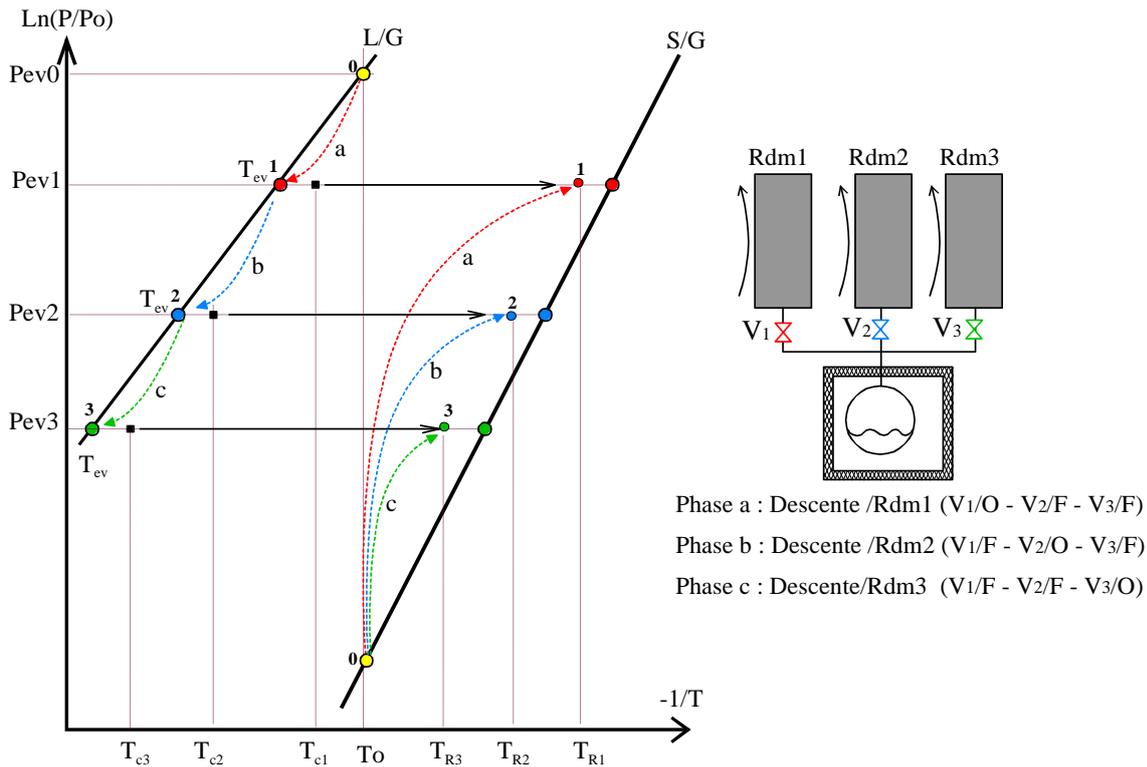


Figure A1.10 : Représentation schématique du fonctionnement de la configuration C3a mettant en œuvre des réacteurs séquentiels contenant un même sel réactif. Seule la première séquence de fonctionnement des réacteurs est représentée.

Phase a : Lorsque le réacteur *Rdm1* et l'évaporateur sont connectés, une première pression *Pev1* s'établit rapidement. Cette phase dure tant que l'écart à l'équilibre thermodynamique de ce réacteur est important (donc que la température de paroi du réacteur reste suffisamment éloignée de la température d'équilibre correspondant à la pression établie). Ensuite, la vanne *V₁* est fermée. Le réacteur *Rdm1* est alors isolé de l'évaporateur et continue d'être refroidi par ventilation, sa pression diminue et suit les conditions d'équilibre thermodynamique.

Phase b : La vanne *V₂* est ouverte pour permettre la mise en communication du réacteur *Rdm2* avec l'évaporateur. Une nouvelle pression *Pev2*, plus basse, s'établit rapidement. La température de l'évaporateur rediminue alors plus rapidement. Dès que la température du réacteur *Rdm2* est proche de sa température d'équilibre ou que la différence de température entre l'évaporateur et l'enceinte réfrigérée devient trop faible, la *phase c* est enclenchée et la vanne *V₂* est fermée. Le réacteur *Rdm2* fermé et refroidi, voit sa pression diminuer et suivre les conditions d'équilibre thermodynamique.

Phase c : La vanne *V₃* du réacteur *Rdm3* est ouverte et les réacteurs *Rdm1* et *Rdm2* sont maintenus fermés et ventilés. La pression à l'évaporateur chute de nouveau et une nouvelle température *Tev3* plus basse est obtenue à l'évaporateur.

Phases suivantes : Ce processus séquentiel est renouvelé, c'est-à-dire que la vanne *V₃* est fermée et la vanne *V₁* est ouverte. Tous les réacteurs sont ventilés et refroidis. La mise en

fonctionnement du réacteur ayant la pression plus faible que celle régnant dans l'évaporateur est privilégiée.

Cette configuration permet ainsi l'utilisation de tous les réacteurs tant pour la descente que pour le maintien de la température du caisson réfrigéré. En alternant les mises en communication des réacteurs avec l'évaporateur, la température dans le caisson diminue ainsi continuellement jusqu'à atteindre la température ciblée. Cette configuration vise à utiliser préférentiellement le réacteur pouvant assurer la plus grande vitesse de réaction, c'est-à-dire celui placé loin de son équilibre, afin de permettre une descente en température du caisson plus rapide que la configuration de base (C0).

A1.2.3.2- Réacteurs mettant en oeuvre trois sels différents (C3b)

Cette variante qui envisage l'utilisation d'un sel différent dans au moins l'un des réacteurs, permet d'exploiter à la fois un fonctionnement séquentiel et différents équilibres thermodynamiques. Dans l'exemple qui suit, le réacteur *Rd1* utilise un sel ne pouvant pas réaliser la descente de l'évaporateur jusqu'à -30°C . Selon le sel choisi, le réacteur *Rdm2* peut ou non réagir en phase de maintien tandis que le réacteur *Rdm3* doit mettre en œuvre un sel qui doit assurer la phase de maintien. Le choix de ce dernier portera sur un sel dont la droite d'équilibre est plus à droite dans le diagramme de Clausius-Clapeyron, ce qui le rend très intéressant pour obtenir une basse température à l'évaporateur.

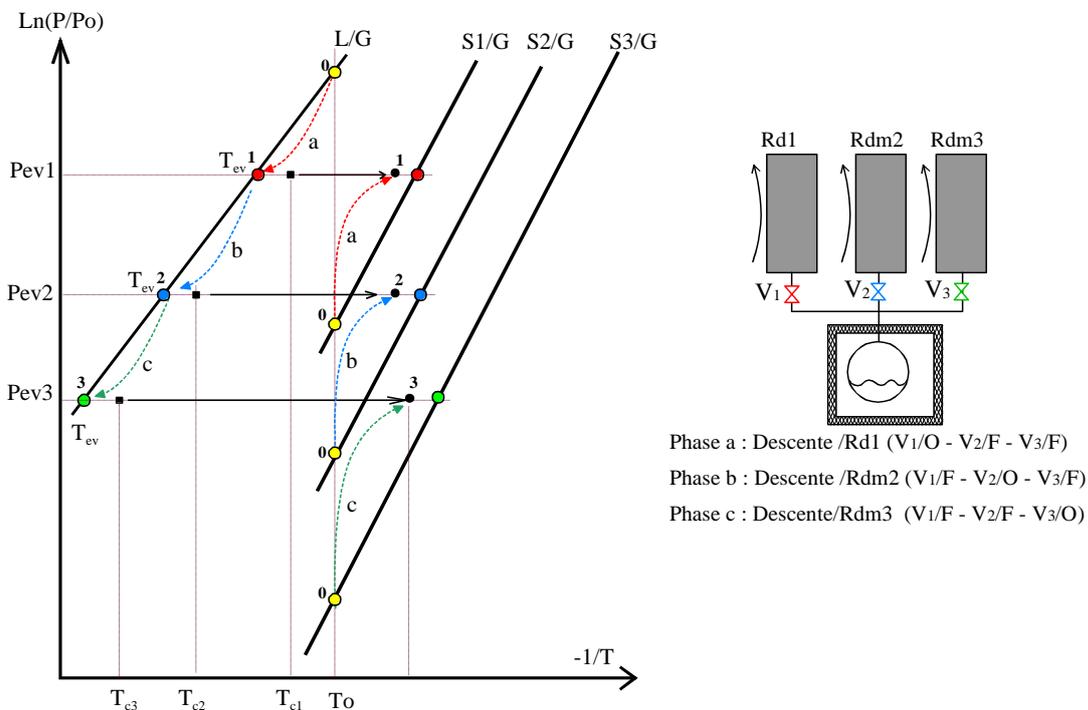


Figure A1.11 : Représentation schématique dans le diagramme de Clausius-Clapeyron du fonctionnement de la configuration C3b mettant en œuvre 3 réacteurs séquentiels contenant des sels réactifs différents.

La particularité d'une telle configuration est de pouvoir ajuster et minimiser la masse du réacteur contenant ce sel, car il nécessite de l'énergie thermique à une température de régénération plus élevée.

Dans la *Figure A1.11*, il s'agit du sel S3. Ce réacteur *Rdm3* permet d'accroître la puissance frigorifique pendant la descente en température de l'évaporateur, mais cela au détriment d'une régénération à une température plus élevée, donc, plus coûteuse. Le fonctionnement des différentes phases d'ouvertures/fermetures des vannes est analogue à celui présenté pour la configuration C3a sur les phases (a), (b) et (c).

A1.2.4- Procédé mettant en œuvre une cascade thermique (C4)

Ce concept, déjà étudié en 2005 au laboratoire [117], permet de refroidir dans une première étape le réacteur, afin qu'il permette par la suite de réaliser une production de froid de forte puissance, du fait d'un écart à l'équilibre initial plus important. Pour ce faire, cette configuration utilise deux ensembles (réacteur-évaporateur) couplés thermiquement : l'évaporateur *Ev1* du premier ensemble est intégré dans le réacteur du second ensemble *Rd2* afin de le refroidir. Ainsi, une température plus basse sera produite au niveau de l'évaporateur *Ev2* situé dans le caisson et donc permettra a priori son refroidissement plus rapide. Le réacteur *Rd1* qui absorbe la vapeur produite dans l'évaporateur *Ev1* est refroidi par convection avec l'air ambiant. La *Figure A1.12* montre les deux phases en descente et les transferts de chaleur depuis le réacteur *Rd2* vers l'évaporateur *Ev1*.

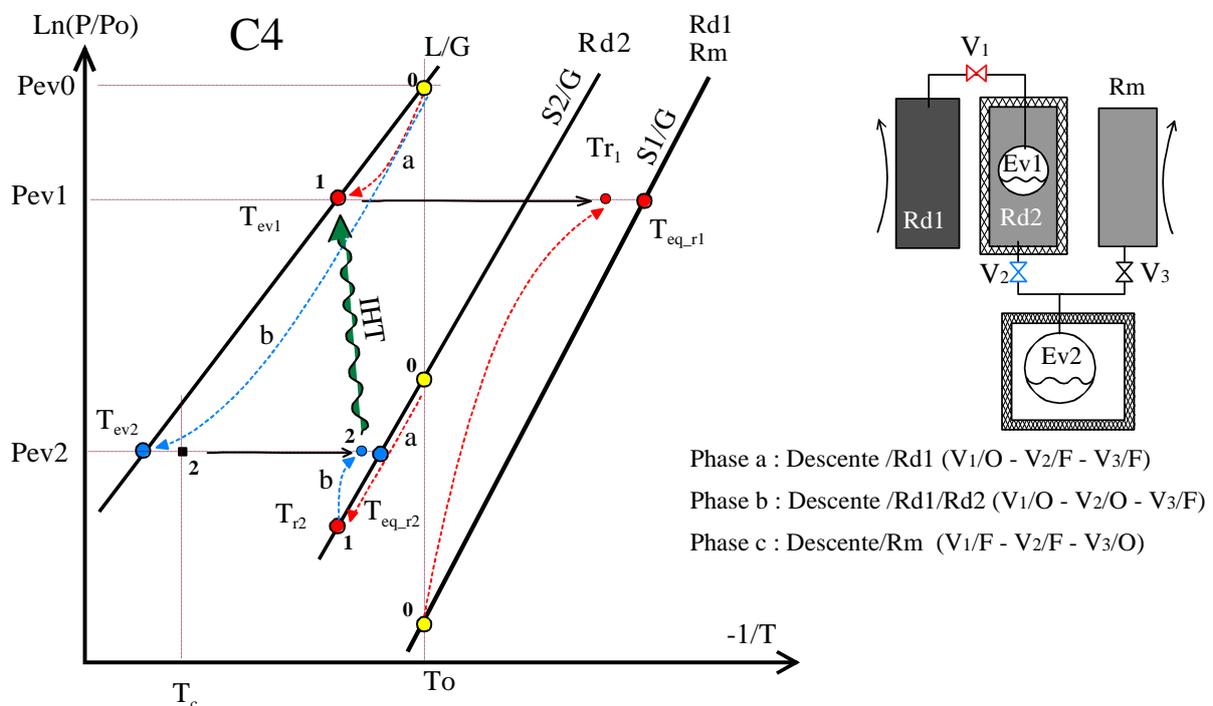


Figure A1.12 : Représentation schématique dans le diagramme de Clausius-Clapeyron du fonctionnement de la configuration C4 mettant en œuvre 2 ensembles réacteur/évaporateur couplés thermiquement.

Phase a : La vanne V_1 est ouverte. L'évaporateur $Ev1$ refroidit alors le réacteur $Rd2$. Durant cette phase, le réacteur $Rd1$ ventilé voit sa température augmenter de T_0 à Tr_1 tandis que le réacteur $Rd2$, fermé, voit sa température diminuer de T_0 à T_{eq_r2} tendant vers T_{ev1} en suivant son équilibre thermodynamique.

Phase b : La vanne V_2 est ouverte. La vanne V_1 reste ouverte et $Ev1$ continue de refroidir le réacteur $Rd2$. La pression dans l'évaporateur $Ev2$ chute alors rapidement et s'établit à une température T_{ev2} très basse. Une production de froid de forte puissance est initiée dans le caisson.

Phase c : La phase de maintien en température du caisson est assurée par un troisième réacteur dédié, tout comme dans les autres configurations.

A1.2.5- Procédé comportant des réacteurs intégrés avec régénération (C5)

Cette configuration C5 schématisée en *Figure A1.13* met en oeuvre un ensemble de deux réacteurs intégrés l'un dans l'autre, comme pour le concept C2 présenté en B1.2.2. De plus, un condenseur séparé d'une vanne ou clapet est relié au réacteur interne $Rd1$ qui contient un sel différent de celui du réacteur extérieur $Rd2$.

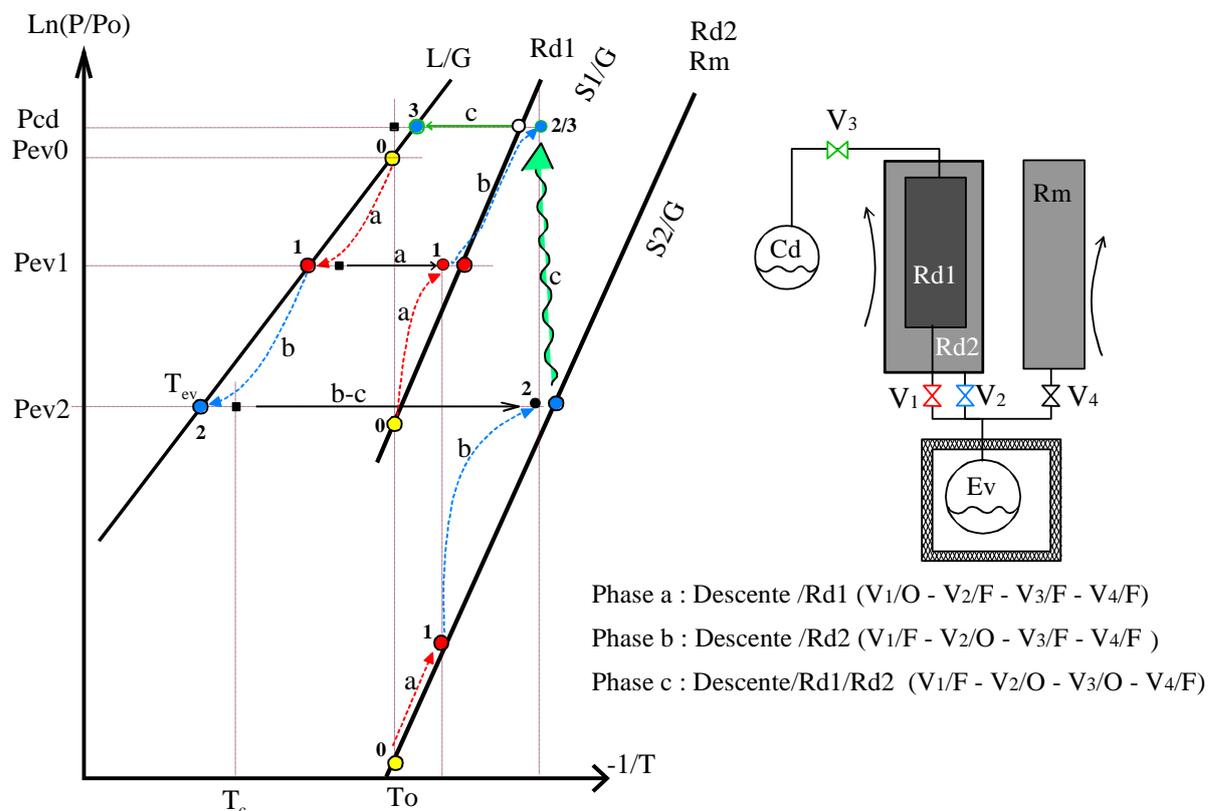


Figure A1.13 : Représentation schématique dans le diagramme de Clausius-Clapeyron du fonctionnement de la configuration C5 mettant en oeuvre 2 réacteurs imbriqués contenant des sels choisis de telle manière à permettre la régénération de l'un par le second.

Cet ensemble de deux réacteurs intégrés est dimensionné de manière à ce que le réacteur interne *Rd1* puisse réagir complètement grâce au transfert de sa chaleur de réaction vers le réacteur le contenant *Rd2*. Ce dernier l'accumule sous forme de chaleur sensible. Lorsque *Rd2* entre dans sa phase de fonctionnement, sa chaleur de réaction sera alors en grande partie transmise vers *Rd1* qui voit alors sa température s'accroître. Dès que la température T_{r1} est suffisamment élevée (c'est-à-dire supérieure à sa température d'équilibre imposée par la pression du condenseur), *Rd1* pourra alors être régénéré grâce au réacteur *Rd2*. Cette configuration devient intéressante dès lors que les sels sont choisis judicieusement de manière à permettre la décomposition du réacteur *Rd1* par la chaleur de synthèse produite par *Rd2*. Ainsi, le réacteur *Rd1* est doublement utilisé : il assure une première phase de descente en température et pression de l'évaporateur, puis, il absorbe une grande partie de la chaleur dégagée par le réacteur *Rd2* réduisant ainsi fortement son élévation de température. Ceci permet de maintenir un écart à l'équilibre plus important, ce qui permet une forte puissance de froid au niveau de l'évaporateur.

La phase de maintien en température du caisson est assurée soit par un réacteur dédié, soit par le réacteur ou les réacteurs ayant permis la descente en température du caisson.

Phase a : La vanne V_1 est ouverte. Le réacteur *Rd1* réagit de manière exothermique et fait monter sa température et celle du réacteur le contenant, *Rd2*. Une première pression dans l'évaporateur s'établit à la valeur P_{ev1} . Dès que le réacteur *Rd1* n'arrive plus à assurer une forte cinétique d'évaporation au niveau de l'évaporateur, V_1 est fermé.

Phase b : La vanne V_2 est ouverte. Le réacteur *Rd2* réagit et sa température augmente, entraînant celle du réacteur qu'il contient *Rd1*, en suivant son équilibre thermodynamique. La pression entre l'évaporateur et le réacteur *Rd2* s'établit à la pression P_{ev2} .

Phase c : La chaleur de réaction de *Rd2* continue d'être absorbée par le réacteur *Rd1*. L'augmentation de la température dans *Rd1* entraîne une augmentation de la pression. La vanne (ou clapet) V_3 est ouverte, dès que la pression est suffisante pour pouvoir condenser dans le condenseur *Cd*, l'ammoniac gazeux produit par la décomposition du sel dans *Rd1*. La chaleur produite par la réaction de synthèse *Rd2* est donc majoritairement absorbée par la réaction de décomposition de *S1* dans *Rd1*. Ainsi, la température de *Rd2* se stabilise à une température proche de la température de régénération de *Rd1*. Par un choix judicieux des sels *S1* et *S2*, un bon écart à l'équilibre dans *Rd2* peut être maintenu, favorisant ainsi une cinétique de réaction élevée et donc l'obtention d'une puissance frigorifique à l'évaporateur importante.

Phase de maintien : Lorsque la phase de descente en température du caisson est terminée, V_3 est fermée et V_4 est ouverte pour permettre la production de froid nécessaire au maintien par le réacteur *Rm*, dans le cas où le maintien ne s'effectue pas avec *Rd1* ni *Rd2*.

A1.2.6- Procédé comportant deux ensembles de réacteurs intégrés fonctionnant de manière séquentielle (C6)

Le concept suivant exploite également le concept de réacteurs imbriqués, présenté en A1.2.2, afin d'exploiter la capacité thermique des matériaux des réacteurs à accumuler la chaleur, combiné à un mode de fonctionnement séquentiel, présenté en A1.2.3. Dans les deux configurations présentées ci-après, les ensembles de réacteurs imbriqués sont dimensionnés de manière à permettre également la phase de maintien en température du caisson.

A1.2.6.1- Ensembles identiques de réacteurs intégrés (C6a)

La Figure A1.14 montre le fonctionnement séquentiel de 2 ensembles de réacteurs imbriqués identiques : les 2 réacteurs internes (R1a et R1b) contiennent un même sel S1 et les 2 réacteurs externes (R2a et R2b), également utilisés pour la phase de maintien, un même sel S2. Dans un premier temps, chaque ensemble de réacteur est dimensionné de manière à ce que le réacteur interne R1 puisse réagir complètement grâce au transfert de sa chaleur de réaction vers le réacteur le contenant R2. S'agissant du même sel S1, un séquençage est possible entre R1a et R1b, avant de commuter vers les réacteurs R2a ou R2b. Lorsque ces derniers entreront dans leur phase de fonctionnement, leur chaleur de réaction sera en partie évacuée par ventilation et le restant accumulé dans R1a et R1b.

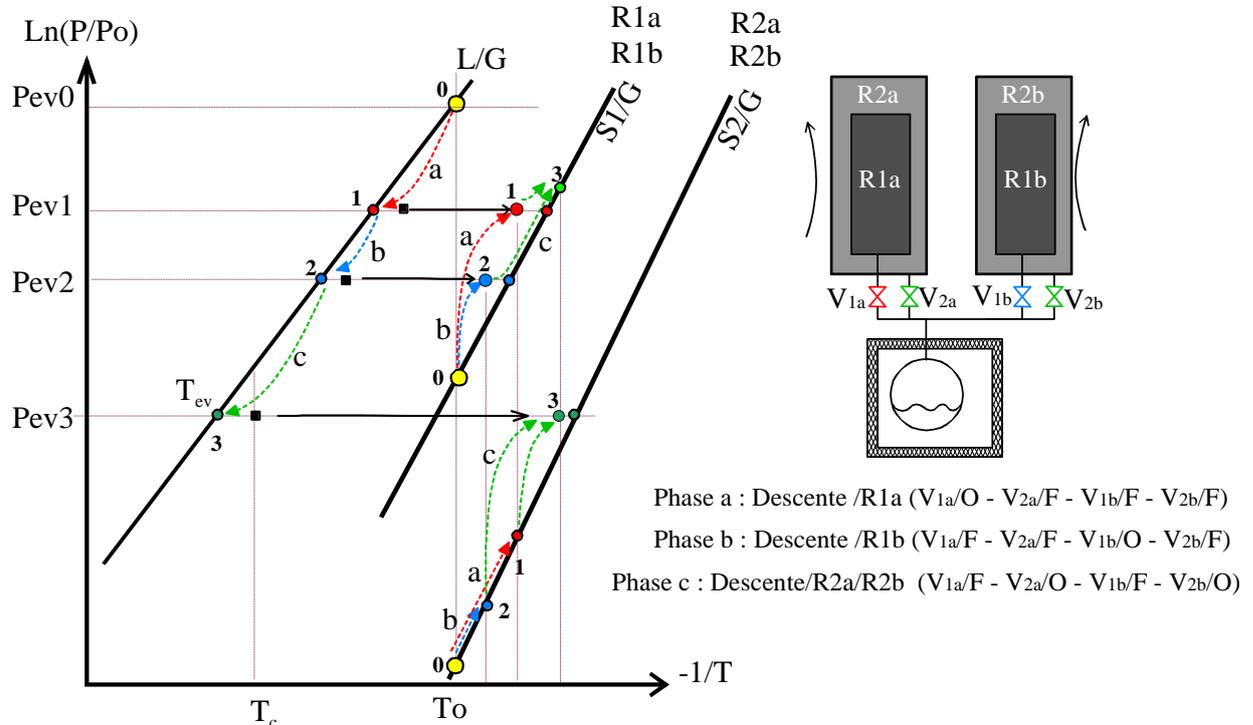


Figure A1.14 : Représentation schématique dans le diagramme de Clausius-Clapeyron du fonctionnement de la configuration C6 mettant en œuvre deux ensembles identiques de 2 réacteurs imbriqués contenant des sels différents.

Phase a : La vanne V_{1a} est ouverte. Le réacteur $R1a$ réagit et fait monter sa température et celle du réacteur le contenant $R2a$. Une première pression dans l'évaporateur s'établit à la pression P_{ev1} . Dès que le réacteur $R1a$ n'arrive plus à assurer une cinétique de réaction satisfaisante et que les températures des deux réacteurs sont proches de la température d'équilibre de $R1a$, V_{1a} est fermée.

Phase b : La vanne V_{1b} est ouverte. Le réacteur $R1b$ réagit et fait monter sa température et celle du réacteur le contenant $R2b$. La pression à l'évaporateur s'établit à une pression plus basse P_{ev2} . La vanne V_{1b} est fermée dès que la température des deux réacteurs est proche de la température d'équilibre de $R1b$ et que ce dernier n'assure plus une cinétique de réaction suffisante.

Les phases a et b peuvent se succéder tant que le fonctionnement de $R1a$ et $R1b$ assure une bonne cinétique d'évaporation dans le réacteur.

Phase c : Les vannes V_{2a} et V_{2b} sont ouvertes soit simultanément, soit l'une après l'autre si les températures de $R2a$ et de $R2b$ ne sont pas assez proches. Il faut en effet attendre que le réacteur le plus chaud se soit suffisamment refroidit avant de le mettre en communication avec l'évaporateur afin d'éviter une remontée en pression de l'évaporateur. Les conditions dans l'évaporateur tendent alors vers la température T_{ev} la plus froide et la pression P_{ev3} .

Phases suivantes : Le séquençage des réacteurs se poursuit si leurs températures et pressions permettent de produire à nouveau une production de froid de forte puissance. La fréquence de commutation pourra être diminuée en adéquation avec le besoin du maintien.

A1.2.6.2- Ensembles différents de réacteurs intégrés (C6b)

Cette configuration C6b, reprend le même mode de fonctionnement que la configuration précédente C6a. La différence réside dans le fait que les sels des 2 réacteurs internes sont différents (cf.*Figure A1.15*).

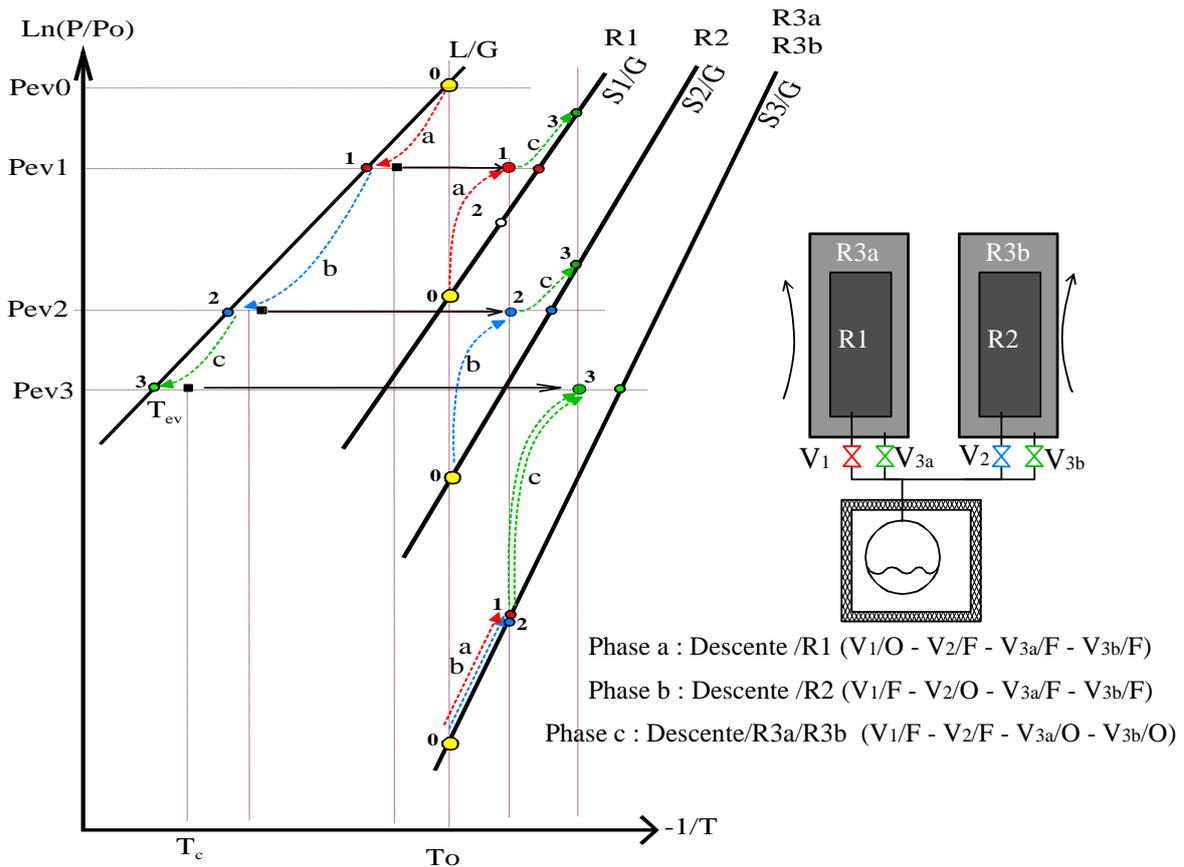


Figure A1.15 : Représentation schématique dans le diagramme de Clausius-Clapeyron du fonctionnement de la configuration C6 mettant en œuvre deux ensembles de 2 réacteurs imbriqués contenant des sels différents.

Phase a : la vanne V_1 est ouverte. L'évaporateur et le réacteur $R1$ sont mis en communication. Ce dernier réagit et fait monter sa température et celle du réacteur $R3a$. La vanne V_1 est fermée dès que la température de cet ensemble de réacteurs ($R1$ et $R3a$) est proche de la température d'équilibre du sel $S1$.

Phase b : la vanne V_2 est ouverte. Le réacteur $R2$ réagit et fait monter sa température et celle du réacteur $R3b$ le contenant. La vanne V_2 est fermée dès que la température des deux réacteurs est proche de la température d'équilibre du sel $S2$.

Phase c : ensuite, les vannes V_{3a} et V_{3b} sont ouvertes simultanément ou l'une après l'autre, selon que les températures des deux réacteurs $R3a$ et $R3b$ sont proches ou pas. Ces deux réacteurs assurent d'une part la descente du caisson jusqu'à la température cible, puis, d'autre part, son maintien.

La description de nouveaux concepts de procédés permet d'imaginer leurs atouts, par rapport à un procédé classique. Leurs mises en œuvre diffèrent entre eux, sur le nombre de réacteurs, les sels réactifs et leurs équilibres thermodynamiques. Ainsi, les réacteurs doivent être dimensionnés et les performances de ces différentes configurations de réacteurs doivent être évaluées et quantifiées.

A1.3- Évaluation et comparaison des performances des différentes configurations

Dans la section précédente, ont été décrits différents concepts de procédés thermo-chimiques visant des objectifs de refroidissement rapide et de maintien en température d'un caisson isolé. Afin d'en établir la pertinence pour des applications mobiles, il est nécessaire d'évaluer la masse globale du système pour chacun d'entre eux.

A1.3.1- Evaluation des masses

L'objectif ici est d'évaluer les masses de réacteurs, ainsi que les différentes températures et pressions intermédiaires, par le biais des équations bilans de chaleur et des équilibres thermodynamiques. Les hypothèses et la méthodologie sont les mêmes que celles présentées dans A1.1, à savoir :

- dans le réacteur sont considérées les masses de sel, d'acier (3 fois celle du sel) et de GNE (25% de la masse du composite sel+GNE) ;
- les conditions opératoires pour les échanges thermiques sont fixées, pour tous les procédés, à $\Delta T_{ev}=10K$ et $\Delta T_r=20K$ ainsi : $T_r = T_{eq_r} - \Delta T_r$;
- les sels contenus dans les réacteurs qui se refroidissent seulement par chaleur latente, sensible ou de réaction de décomposition, sont choisis par rapport à leur température d'équilibre. Leur masse est quantifiée de façon à ce que toute la chaleur de réaction soit évacuée vers l'enveloppe (réacteur le contenant ou coque de PCM) sans nécessité d'ajouter de ventilation, ce qui signifie que le terme de convection dans les équations bilans n'y apparaît pas ;
- la masse des réacteurs externes (pour les configurations concernées) est dimensionnée de façon à absorber l'ammoniac restant dans l'évaporateur ;
- dans les concepts à plusieurs réacteurs de descente, la répartition des masses de sel est déterminée par itérations successives sur les équations de bilan couplant les réacteurs connectés au même évaporateur ;
- pour les réacteurs refroidis par convection d'air, le coefficient de convection n'est pas quantifié à ce stade de l'évaluation statique.

A1.3.1.1- Evaluation des masses dans la configuration C1

Dans cette configuration, le PCM en contact thermique avec le réacteur doit être capable d'absorber toute la chaleur dégagée par le réacteur. Ainsi, le bilan d'énergie thermique peut s'écrire comme :

$$n_{g,tot} \Delta h_r^0 = (mC_p)_r (T_r - T_0) + (n_{g,tot} C_{p_g}) \cdot (T_r - T_{ev}) + (mC_p)_{PCM(s)} (T_{PCM} - T_0) + L_f m_{PCM} + (mC_p)_{PCM(l)} (T_r - T_{PCM}) \quad A1(13)$$

où L_f est la chaleur latente de changement d'état solide-liquide du PCM, les termes $(mC_p)_r$ et $(mC_p)_{PCM}$ les masses thermiques du réacteur et du PCM à l'état solide (s) ou liquide (l).

La masse de PCM nécessaire pour absorber toute la chaleur de réaction est définie par :

$$m_{PCM} = \frac{(mC_p)_r (T_r - T_0) + (n_{g,tot} C_{p_g}) \cdot (T_r - T_{ev})}{C_{p_{PCM(s)}} (T_{PCM} - T_0) + L_f + C_{p_{PCM(l)}} (T_r - T_{PCM})} \quad A1(14)$$

Le *Tableau A1.4* montre l'évaluation de ces masses pour un réacteur utilisant le sel $MnCl_2$. L'évaluation des masses du réacteur de descente, de maintien et du PCM est réalisée en considérant un PCM de type paraffine, dont les valeurs de température de fusion, de chaleur latente et de capacité thermique solide et liquide sont respectivement $T_{PCM}=50^\circ C$, $L_f=218kJ/kg$, $C_{p_{PCM(s)}}=2150J/kg/K$ et $C_{p_{PCM(l)}}=1800J/kg/K$. Les masses de l'enveloppe du PCM et du GNE intégré au PCM pour intensifier les transferts de chaleurs ne sont ici pas considérées dans cette évaluation.

Rd (kg)	Masse de PCM (kg)	Rm (kg)	Total (kg)
39,4	31,1	36,3	106,8

Tableau A1.4 : Configuration C1 : masses des réacteurs mettant en œuvre le sel $MnCl_2$ et du PCM tenant compte des contraintes et des conditions opératoires.

D'après les bilans et les hypothèses posées, la masse totale de la partie réacteur est de 107kg, soit 30 kg de plus que la configuration de base C0. Un tel système présente cependant l'avantage de permettre un contrôle passif de la température du réacteur.

A1.3.1.2- Evaluation des masses dans la configuration C2

Pour cette configuration, les sels considérés pour l'évaluation sont choisis parmi $CaCl_2$ 8/4, $SrCl_2$ 6/2, $BaCl_2$ 8/0, $MnCl_2$ 6/2 et $NiCl_2$ 6/2, sels qui permettent de répondre aux critères de températures et pressions imposées. Bien que certains d'entre eux conduisent à des densités énergétiques plus faibles, le laboratoire et la société Coldway ont un retour d'expérience positif sur la renversabilité de leurs réactions.

Durant la première phase (a) du procédé (C2), toute la chaleur libérée par la réaction du réacteur *Rd1* est absorbée sous forme de chaleur sensible par les deux réacteurs *Rd1* et *Rd2*. On considère, durant cette phase, que l'ensemble *Rd1* et *Rd2* monte en température uniformément, ce qui permet d'écrire :

$$n_{g1} (\Delta h_{r1} - C_{p_g} (T_{eq,r1} - T_{ev1})) = [(mC_p)_{Rd1} + (mC_p)_{Rd2}] \cdot [T_{r1} - T_0] \quad A1(15)$$

De même au niveau de l'évaporateur, on peut écrire le bilan :

$$n_{g1} \Delta h_{ev} (T_{ev1}) = (mC_p)_{cais} \cdot (T_0 - (T_{ev1} + \Delta T_{ev})) + (mC_p)_{ev} (T_0 - T_{ev1}) \quad A1(16)$$

Durant la phase (b), la chaleur générée par le réacteur *Rd2* est en partie accumulée dans l'ensemble *Rd1* et *Rd2* et le restant est évacué par convection vers l'extérieur :

$$n_{g2}(\Delta h_{r2}^0 - C_p g (T_{eq-r2} - T_{ev2})) = [(mC_p)_{Rd1} + (mC_p)_{Rd2}] (T_{r2} - T_{r1}) + E_{\text{évacué}} \quad A1(17)$$

Le bilan thermique au niveau de l'évaporateur s'écrit pour cette seconde phase :

$$n_{g2} \cdot \Delta h_{ev}(T_{ev2}) = [(mC_p)_{cais} + (m \cdot C_p)_{ev}] \cdot (T_{ev1} - T_{ev2}) \quad A1(18)$$

De manière générale et pour la suite, les masses des réacteurs *Rd1*, *Rd2* ou *Rm* sont déterminées à partir de la relation A1(1) définie précédemment :

$$m_{r_i} = m_{s_i} + m_{GNE_i} + m_{inox_i} = \left[\left(\frac{1}{w_s} + \gamma \right) \cdot M_{s_i} + \xi_i \cdot M_{NH3} \right] \frac{n_{g,i}}{v_i \cdot \Delta X_{\max}} \quad A1(19)$$

Comme on peut le constater, les masses thermiques des réacteurs dépendent des nombres de moles $n_{g,i}$ qu'ils doivent absorber. Les nombres de moles n_{g1} et n_{g2} sont par ailleurs liés par la quantité totale d'ammoniac nécessaire à la phase de descente en température du caisson déterminée précédemment (en partie AI.1):

$$n_{g2} = n_{tot} - n_{g1} \quad A1(20)$$

Ces diverses équation-bilans couplées permettent in fine de déterminer de manière itérative le nombre de moles de gaz n_{g1} absorbées durant la première phase, ainsi que le niveau de pression obtenu et la température intermédiaire T_{ev1} atteinte par l'évaporateur. La température d'évaporation est en effet liée à la température d'équilibre du réacteur qui lui est connecté :

$$\frac{\Delta h_{ev}^0}{T_{ev1}} - \Delta s_{ev} = \frac{\Delta h_{r1}^0}{T_{eq-r1}} - \Delta s_{r1}^0 \quad A1(21)$$

Quelques exemples de masses des réacteurs sont donnés, dans le *Tableau A1.5*. Les couples de sel réactifs choisis et les températures intermédiaires d'évaporation y sont mentionnées.

Sels et Masses (kg)	MnCl ₂ 6/2	NiCl ₂ 6/2	BaCl ₂ 8/0	NiCl ₂ 6/2	SrCl ₂ 8/1	NiCl ₂ 6/2	BaCl ₂ 8/0	MnCl ₂ 6/2	SrCl ₂ 8/1	MnCl ₂ 6/2
Masse Rd1	7,9	-	0,9	-	2,4	-	0,9	-	2,4	-
Masse Rd2	-	33,5	-	40,4	-	38	-	39,2	-	37
T _{ev1}	10,7°C		22,3°C		17,2°C		22,4°C		17,2°C	
T _{ev2}	-30°C		-30°C		-30°C		-30°C		-30°C	
Masse Rm	36,3		36,3		36,3		36,3		36,3	
Masse Totale	77,7		77,6		76,7		76,4		75,7	

Tableau A1.5 : Exemples de masses des réacteurs obtenues avec les sels MnCl₂, NiCl₂, BaCl₂ et SrCl₂, pour C2

On constate de manière logique que les masses sont du même ordre de grandeur que pour la configuration de base C0, mais, ici, les masses des réacteurs sont valorisées en tant qu'accumulateurs thermiques. De cette manière, le système peut gagner en compacité.

A1.3.1.3- Evaluation des masses de réacteurs pour les configurations C3

L'évaluation des masses mises en oeuvre dans les configurations C3a et C3b, réacteurs avec sel identique ou aux sels différents, reprend les équations bilans de la configuration de référence C0.

A1.3.1.3.1- Cas de la configuration C3a

On considère ici que la phase descente est réalisée en connectant successivement l'évaporateur aux réacteurs. Pour chacun des réacteurs, l'énergie thermique dégagée par la réaction est alors à la fois absorbée sous forme sensible et transférée par convection à l'air ambiant. Une même énergie évacuée par convection est considérée pour les 3 réacteurs *Rdm1*, *Rdm2*, et *Rdm3*. Cette énergie $E_{\text{évacuée}}$ n'est pas quantifiée à ce stade du dimensionnement statique. Ainsi, en généralisant, nous avons pour chaque réacteur, l'équation bilan :

$$n_{g,i} \cdot [\Delta h_{ri}^0 - C_p g (T_{ri} - T_{evi})] = ((mC_p)_{ri}) \cdot (T_{ri} - T_0) + E_{\text{évacuée}} \quad \text{A1(22)}$$

avec l'indice i égal à 1, 2 ou 3 se référant aux réacteurs *Rdm1*, *Rdm2* ou *Rdm3*.

De même, au niveau de l'évaporateur, on peut écrire pour chacune des mises en connexion avec les réacteurs, les bilans suivants :

$$n_{g,i} \cdot \Delta h_{ev}(T_{evi}) = ((mC_p)_{\text{cais}} + (mC_p)_{ev}) \cdot (T_{ev(i-1)} - T_{evi}) \quad \text{A1(23)}$$

Comme précédemment, les températures atteintes par l'évaporateur sont déterminées par l'équilibre de pression atteint :

$$T_{ri} = \frac{\Delta h_{ri}^0}{\frac{\Delta h_{evi}}{T_{evi}} - \Delta s_{ev} + \Delta s_{ri}^0} - \Delta T_r \quad \text{A1(24)}$$

En tenant compte de la température finale de l'évaporateur $T_{ev3} = -30^\circ\text{C}$, la température d'équilibre de *Rdm3* et, par suite, sa température T_{r3} sont alors déterminées. Par itérations sur la quantité de moles n_{g3} absorbée par le réacteur *Rd3*, il est alors possible de déterminer la température T_{ev2} . Cette procédure de calcul itératif est répétée pour les autres réacteurs pour obtenir la quantité de moles n_{g2} et la température T_{ev1} , et par suite, la quantité de moles n_{g1} .

Le *Tableau A1.6* montre les masses obtenues pour des réacteurs permettant la descente et le maintien du caisson isotherme et mettant en oeuvre un même sel, MnCl_2 ou NiCl_2 .

Sels Masses (kg)	MnCl ₂ 6/2	NiCl ₂ 6/2
Rdm1	22,9	20,4
Rdm2	19,6	20,2
Rdm3	34,1	40,3
T _{ev1}	7,4°C	15,8°C
T _{ev2}	-13,3°C	-5,6°C
T _{ev3}	-30°C	-30°C
Total	76,6	80,9

Tableau A1.6 : Masses totales des réacteurs pour la configuration C3a

Comme on peut le constater, les masses sont du même ordre de grandeur que pour les concepts C0 et C2. L'utilisation de NiCl₂ augmente légèrement la masse, du fait de sa plus faible densité énergétique. L'avantage d'un tel système est qu'il permettrait de redynamiser l'évaporation en commutant sur un réacteur proche de la température ambiante. De plus, par une optimisation du séquençage des réacteurs, il est possible d'optimiser les niveaux de pressions obtenus. L'inconvénient dans cette configuration est que, tout comme le cas de référence C0, les réacteurs nécessitent un refroidissement actif par convection forcée.

A1.3.1.3.2- Cas de la configuration C3b

La méthodologie utilisée pour déterminer les masses de réacteurs dans la variante C3b est la même que pour C3a. Les différents bilans thermiques et équations permettent d'obtenir les valeurs de masses des réacteurs avec différents sels, regroupées dans le *Tableau A1.7* ci-dessous.

Sels Masses (kg)	CaCl ₂ 8/2	MnCl ₂ 6/2	MnCl ₂ 6/2
Rd1	5,5	-	-
Rdm2	-	17,5	-
Rdm3	-	-	51,3
T _{ev1}	23°C		
T _{ev2}	-6,4°C		
T _{ev3}	-30°C		
Total	74,3		

Tableau A1.7 : Masses totales des réacteurs pour la configuration C3b mettant en œuvres 2 sels différents sels CaCl₂ et MnCl₂

Dans cet exemple, l'incorporation de CaCl_2 , dans le premier réacteur, conduit à une masse totale légèrement plus faible que pour la configuration de base. En effet, la densité énergétique est un peu plus importante que celle de MnCl_2 . L'avantage par rapport à la configuration C3a réside dans la diminution des coûts de régénération. Son efficacité pour la descente reste à prouver.

A1.3.1.4- Evaluation des masses de réacteurs de la configuration C4

Dans la configuration C4 mettant en œuvre une production de froid en cascade thermique, nous considérons que le réacteur $Rd2$ est d'abord refroidi par l'évaporateur $Ev1$ à une température inférieure à la température ambiante, ce qui permet par la suite, une production importante de froid dans l'évaporateur $Ev2$, placé dans le caisson. Ainsi, l'évaporateur $Ev1$ absorbe l'énergie de réaction de synthèse dégagée par le réacteur $Rd2$ par évaporation de n_{g1} moles d'ammoniac absorbées par le réacteur $Rd1$. Ce dernier évacue à son tour sa chaleur de réaction par convection vers l'ambient $E_{\text{évacuée}}$. Ainsi, les bilans thermiques au niveau de l'évaporateur $Ev1$ intégré dans $Rd2$ et du réacteur $Rd1$ s'écrivent :

$$n_{g1} \Delta h_{ev}(T_{ev1}) = (mC_p)_{ev1} (T_0 - T_{ev1}) + (mC_p)_{Rd2} [T_0 - (T_{ev1} + \Delta T_{ev})] \dots \quad \text{A1(25)}$$

$$\dots + n_{g2} [\Delta h_{r2}^0 - Cp_g (T_{r2} - T_{ev2})]$$

$$n_{g1} [\Delta h_{r1}^0 - Cp_g (T_{r1} - T_{ev1})] = ((mC_p)_{r1}) (T_{r1} - T_0) + E_{\text{évacuée}} \quad \text{A1(26)}$$

Le bilan thermique sur l'évaporateur $Ev2$ permet d'écrire :

$$n_{g2} \cdot \Delta h_{ev}(T_{ev2}) = (mC_p)_{cais} (T_0 - (T_{ev2} + \Delta T_{ev})) + (mC_p)_{ev2} (T_0 - T_{ev2}) \quad \text{A1(27)}$$

La température T_{ev2} étant connue, les températures T_{r2} , T_{ev1} et T_{r1} peuvent alors être déduites des relations d'équilibre de pression (équation A1(24)) et des écarts de température nécessaires aux transferts. Par suite, les nombres de moles n_{g1} et n_{g2} ayant à réagir dans les réacteurs $Rd1$ et $Rd2$, et donc les masses qui en découlent peuvent être déterminées par itération sur les relations précédentes. Le *Tableau A1.8* présente ainsi la masse nécessaire des réacteurs, pour deux systèmes en cascade thermique qui mettent en œuvre les couples de sels $\text{BaCl}_2/\text{CaCl}_2$ et $\text{BaCl}_2/\text{SrCl}_2$.

Sels Masses (kg)	BaCl ₂ 8/0	CaCl ₂ 8/2	BaCl ₂ 8/0	SrCl ₂ 8/1
Rd1	39,7	-	46,6	-
Rd2	-	31,5	-	31,5
T _{ev1}	-12,9°C		-12,9°C	
T _{ev2}	-30°C		-30°C	
Rm	36,3		36,3	
Total	107,5		104,4	

Tableau A1.8 : Conditions opératoires et masses totales des réacteurs pour la configuration C4 avec les couples réactifs BaCl₂ avec CaCl₂ ou SrCl₂

Les masses estimées sont environ 30kg supérieures aux configurations C0, C2 et C3. Un tel système mettant en œuvre des réacteurs en cascade thermique permet de s'assurer l'obtention de la température basse. Par contre, les masses de réacteurs nécessaires sont très importantes. En effet, l'enthalpie de réaction étant environ deux fois plus importante que l'enthalpie d'évaporation de l'ammoniac, il est naturel que la masse des réacteurs de descente en température du caisson soit deux fois plus importante. Par ailleurs, un autre inconvénient de cette configuration est lié au fait que le réacteur Rd1 produit une plus forte puissance thermique qu'il faut nécessairement évacuer par ventilation. Un tel système en cascade est donc peu approprié pour une application de froid de forte puissance compacte et mobile.

A1.3.1.5- Evaluation des masses dans la configuration C5

Le concept C5 reprend celui de C2 avec un réacteur *Rd1* intégré dans un second réacteur *Rd2*, celui-ci permettant dans une seconde étape de régénérer le premier en transférant sa chaleur de réaction. L'évaluation des masses suit ici une procédure identique à celle de la configuration C2, hormis le fait que l'équation A1(17) doit tenir compte de ce transfert. Le bilan thermique d'un tel couplage s'exprime alors par :

$$n_{g2} [\Delta h_{r2}^0 - C_{p,g} (T_{eq-r2} - T_{ev2})] = [(mC_p)_{Rd1} + (mC_p)_{Rd2}] \cdot (T_{r2} - T_{r1}) \dots \dots + E_{\text{évacuée}} + n_{g1} \Delta h_{r1}^0 \quad \text{A1(28)}$$

La détermination itérative des températures d'évaporation et des réacteurs et des quantités d'ammoniac à cycler qui en découlent, permet d'estimer les masses de réacteurs pour quatre exemples de couples de réactifs, regroupés dans le *Tableau A1.9*.

Masses Sels (kg)	SrCl ₂ 6/2	MgCl ₂ 6/2	BaCl ₂ 8/0	NiCl ₂ 6/2	SrCl ₂ 8/1	NiCl ₂ 6/2	BaCl ₂ 8/0	MnCl ₂ 6/2
Rd1	2,1	-	0,9	-	2,4	-	0,9	-
Rd2	-	28,5	-	40,4	-	38	-	39,2
T _{ev1}	17,8°C		22,3°C		17,2°C		22,4°C	
T _{ev2}	-30°C		-30°C		-30°C		-30°C	
Rm	36,3		36,3		36,3		36,3	
Total	66,9		77,6		76,7		76,4	

Tableau A1.9 : Masses des réacteurs pour la configuration C5 avec les sels MnCl₂, NiCl₂, BaCl₂ et SrCl₂, tenant compte des contraintes et des conditions opératoires.

Les masses sont similaires à celles rencontrées pour C0, C2 et C3. Notons tout de même que si MgCl₂ est utilisé, de par sa densité énergétique importante, la masse des réacteurs peut être allégée de presque 10kg. MgCl₂ est intéressant pour cette configuration C5 par sa plage de températures de fonctionnement, mais sa réversibilité réactionnelle n'est cependant pas encore maîtrisée. Notons que le concept C5 se révèle tout de même intéressant du point de vue énergétique grâce à la régénération "gratuite" du réacteur Rd1 par la réaction de synthèse exothermique ayant lieu dans Rd2.

A1.3.1.6- Evaluation des masses dans la configuration C6

Dans cette configuration, l'idée est d'exploiter le concept de réacteurs imbriqués avec un fonctionnement séquentiel. Deux cas sont étudiés ici : la configuration C6a mettant en œuvre deux réacteurs imbriqués identiques et la configuration C6b où les réacteurs internes mettent en œuvre des sels différents.

A1.3.1.6.1- Cas de la configuration C6a

Dans cette configuration, les bilans énergétiques reposent sur les bilans établis précédemment pour les configurations C2 et C3a. Nous avons ainsi :

- phase (a) :

$$n_{g1a} \cdot \Delta h_{ev}(T_{ev1}) = (mC_p)_{cais} (T_0 - (T_{ev1} + \Delta T_{ev})) + (mC_p)_{ev} (T_0 - T_{ev1}) \quad A1(29)$$

$$n_{g1a} \cdot (\Delta h_{r1}^0 - Cp_g (T_{r1a} - T_{ev1})) = [(mC_p)_{r1a} + (mC_p)_{r2a}] (T_{r1a} - T_0) \quad A1(30)$$

- phase (b) :

$$n_{g1b} \cdot \Delta h_{ev}(T_{ev2}) = \left[(mC_p)_{cais} + (mC_p)_{ev} \right] (T_{ev1} - T_{ev2}) \quad A1(31)$$

$$n_{g1b} \cdot \Delta h_{r1}^0 = \left[(mC_p)_{r1b} + (mC_p)_{r2b} \right] (T_{r1b} - T_0) \quad A1(32)$$

Pour la troisième phase, en considérant en première approximation que les quantités d'ammoniac, n_{g2a} et n_{g2b} réagissant dans les réacteurs externes R2a et R2b sont identiques :

$$n_{g2a} (\Delta h_{r2}^o - Cp_g (T_{eq_r2a} - T_{ev3})) = \left[(mC_p)_{R1a} + (mC_p)_{R2a} \right] (T_{r2a} - T_{r1a}) + E_{\text{évacuée}} \quad A1(33)$$

$$n_{g2b} (\Delta h_{r2}^o - Cp_g (T_{eq_r2b} - T_{ev3})) = \left[(mC_p)_{R1b} + (mC_p)_{R2b} \right] (T_{r2b} - T_{r1b}) + E_{\text{évacuée}} \quad A1(34)$$

$$(n_{g2a} + n_{g2b}) \cdot \Delta h_{ev}(T_{ev2}) = \left[(mC_p)_{cais} + (m \cdot C_p)_{ev} \right] \cdot (T_{ev2} - T_{ev3}) \quad A1(35)$$

$$\text{avec } n_{g2a} = n_{g2b} = \frac{n_{g2}}{2}$$

En itérant sur les nombres de moles de gaz pour que ces équations bilans établies au niveau de l'évaporateur et des réacteurs soient vérifiées, il est possible de déterminer les masses de réacteurs à mettre en œuvre. Quelques exemples de masses et de températures d'évaporateur obtenues sont données en considérant différents couples de sels dans le *Tableau A1.10*.

Masses (kg)	MnCl ₂ 6/2	NiCl ₂ 6/2	BaCl ₂ 8/0	NiCl ₂ 6/2	SrCl ₂ 8/1	NiCl ₂ 6/2
R1a	12,7	-	0,9	-	2,4	-
R1b	9	-	0,6	-	0,3	-
R2a	-	28,6	-	38,7	-	37,6
R2b	-	28,6	-	38,7	-	37,6
T _{ev1}	3,7°C		22,3°C		17°C	
T _{ev2}	-17,1°C		17,4°C		14°C	
T _{ev3}	-30°C		-30°C		-30°C	
Total	79,0		79,0		78,0	

Tableau A1.10 : Masses des réacteurs avec les sels MnCl₂, NiCl₂, BaCl₂ et SrCl₂, tenant compte des contraintes et conditions opératoires.

Avec l'utilisation du sel NiCl₂ mis en œuvre dans le réacteur externe, les masses totales obtenues sont légèrement plus élevées que dans le cas de référence C0. A priori, les avantages d'un tel système combinent ceux énoncés pour les configurations C2 et C3, à savoir la compacité et un refroidissement plus aisé des réacteurs.

A1.3.1.6.2- Cas de la configuration C6b

Les bilans thermiques et la procédure d'évaluation restent identiques comme vu précédemment, dans cette configuration où les sels contenus dans les réacteurs internes de chaque jeu de réacteurs sont différents. Dans les réacteurs externes, le même sel y est utilisé. Le *Tableau A1.11* résume les masses obtenues pour deux exemples :

Masses Sels (kg)	BaCl ₂ 8/0	MnCl ₂ 6/2	NiCl ₂ 6/2	BaCl ₂ 8/1	SrCl ₂ 8/0	NiCl ₂ 6/2
R1	1,4	-	-	0,4	-	-
R2	-	11,5	-	-	2,4	-
R3a	-	-	33,2	-	-	38,0
R3b	-	-	33,2	-	-	38,0
T _{ev1}	19,7°C			17,1°C		
T _{ev2}	-4,8°C			14,1°C		
T _{ev3}	-30°C			-30°C		
Total	79,3			78,8		

Tableau A1.11 : Masses des réacteurs avec les sels MnCl₂, NiCl₂, BaCl₂ et SrCl₂, tenant compte des contraintes et conditions opératoires.

Les valeurs restent très proches de celles observées précédemment dans C6a puisque le sel NiCl₂ est utilisé aussi dans les réacteurs externes.

A1.3.2- Comparaison des différentes configurations

Les bilans énergétiques effectués nous ont permis de quantifier les masses de réactifs et de réacteurs à mettre en œuvre, pour assurer la production de froid nécessaire à la descente en température du caisson isotherme et à son maintien. Les diverses configurations proposées permettent d'effectuer le refroidissement du caisson en plusieurs étapes. La détermination de manière itérative des différents niveaux de températures atteintes à l'évaporateur, ainsi que la quantité d'ammoniac mise en jeu lors des ces phases, ont permis d'évaluer les masses de réactifs et par suite celles des réacteurs.

Le *Tableau A1.12* récapitule les résultats obtenus conduisant au meilleur compromis pour toutes les configurations étudiées.

Configuration	Nombre réacteurs	Nombre vannes	T _{ev}	Masses réacteurs (kg)				
				R ₁	R ₂	R ₃	Total	
C0 (simple)	2	2	-30°C	39,4(MnCl ₂)	36,3(MnCl ₂)	/		75,7
C1(simple+PCM)	2 + PCM	2	-30°C	39,4(MnCl ₂) +31,1(PCM)	36,3(MnCl ₂)	/		106,8
C2(imbriqués)	3	3	10,7°C -30°C	7,9 (MnCl ₂)	33,5(NiCl ₂)	36,3(MnCl ₂)		77,6
C3a (séquentiels même sels)	3	3	7,4°C -13°C -30°C	22,9 (MnCl ₂)	19,6 (MnCl ₂)	34,1 (MnCl ₂)		76,6
C3b (séquentiels sels différents)	3	3	23°C -6,4°C -30°C	5,5 (CaCl ₂)	17,5 (MnCl ₂)	51,3 (MnCl ₂)		74,3
C4 (cascade)	3	3	-13°C -30°C	31,5 (BaCl ₂)	39,7 (CaCl ₂)	36,3 (MnCl ₂)		107,5
C5 (imbriq.+rég.)	3	4	17,2°C -30°C	2,4 (SrCl ₂)	38 (NiCl ₂)	36,3 (MnCl ₂)		76,7
C6a (imbriqués séquentiels mêmes sels)	4	4	3,7°C -17°C -30°C	12,7 (MnCl ₂)	9 (MnCl ₂)	28,6 (NiCl ₂)	28,6 (NiCl ₂)	79,0
C6b (imbriqués séquentiels sels différents)	4	4	19,7°C -4,8°C -30°C	1,4 (BaCl ₂)	11,5 (MnCl ₂)	33,2 (NiCl ₂)	33,2 (NiCl ₂)	79,3

Tableau A1.12 : Récapitulatif des masses et températures intermédiaires d'évaporation obtenues pour les différentes configurations de procédés thermochimiques

Nous avons choisi d'exclure, dans un premier temps, les systèmes présentant les masses sensiblement plus élevées que les autres, c'est-à-dire en particulier la configuration C1 intégrant un PCM, et le procédé en cascade de la configuration C4.

Le critère massique, bien que pertinent pour une application mobile, ne permet pas de qualifier les performances énergétiques de ces systèmes, et encore moins de les quantifier. La complexité du procédé doit également être prise en compte, telle que le nombre de vannes et leurs gestions. Un autre critère à prendre en compte est lié au choix des sels à mettre en œuvre en termes de contraintes opératoires (température de régénération élevée, renversabilité, réactions secondaires,...), bien que les sels sélectionnés ici se caractérisent par un retour d'expérience positif du point de vue du laboratoire et de la société industrielle Coldway.

A1. Conclusions sur l'évaluation en régime stationnaire des différentes configurations

Cette première évaluation des différentes configurations de procédés thermo-chimiques, visant une application de forte puissance, a permis d'identifier les configurations a priori intéressantes.

Les contraintes fixées par le cahier des charges ont d'abord permis d'estimer les besoins frigorifiques pour le refroidissement rapide et le maintien en température d'un caisson isotherme représentatif de l'application envisagée.

A partir d'une première étude d'un procédé de base (C0) couplant simplement un réacteur avec l'évaporateur, nous avons estimé les masses de réacteurs qu'il est nécessaire de mettre en œuvre pour une sélection de sels réactifs. Cette première étude a également montré les limites d'une telle configuration de base. Notamment, elle a pointé les difficultés à évacuer la chaleur de réaction de synthèse par convection avec l'air ambiant, et donc à maintenir le réacteur avec un écart à l'équilibre suffisant pour développer les niveaux de puissances envisagés.

Différents concepts de procédés thermo-chimiques ont été proposés pour lever ces difficultés par une gestion passive de cette chaleur de réaction, qui peut être accumulée sous forme sensible, latente, ou de réaction, et par une gestion séquentielle du ou des réacteurs connectés à l'évaporateur. Ces différentes configurations ont été évaluées sur la base de bilans énergétiques en régime stationnaire. Il ressort de cette évaluation que la masse nécessaire des réacteurs varie globalement de 70 à 80kg pour la phase de descente et celle de maintien en température. Les concepts C1 et C4 mettent en œuvre des masses très supérieures aux autres, et seront donc abandonnées du champ d'étude suivant. Les concepts restants, a priori prometteurs, nécessitent une étude plus approfondie, qui doit intégrer le comportement dynamique des réacteurs et de l'évaporateur. Cette étude dynamique est par ailleurs primordiale pour optimiser le fonctionnement séquentiel de ces configurations permettant le refroidissement rapide du caisson isotherme.

Chapitre A2 : Modélisation dynamique des procédés thermochimiques

L'évaluation des masses de réacteurs des différents concepts de procédés présentés précédemment reste insuffisante pour privilégier un concept par rapport à un autre. Bien que le critère de masse soit important dans le cas de cette application mobile et portable, les valeurs de masse obtenues sont proches. Il apparaît donc nécessaire d'évaluer la dynamique de ces procédés par une modélisation temporelle.

L'approche retenue ici reste proche de travaux préalables [117], [118]. Elle est basée sur une modélisation de type nodale, où chaque composant est caractérisé par des valeurs uniformes de ses variables d'état. Cette approche simple dans sa formulation est suffisante dans cette première étude pour dimensionner et caractériser la dynamique des procédés. Elle permettra ainsi d'affiner le choix de la configuration la plus pertinente. Cette modélisation est développée, dans un premier temps, sur C0 afin d'être comparée et validée par rapport aux résultats expérimentaux fournis par Coldway sur leur procédé industrialisé.

A2.1- Modèle dynamique global du procédé de base (C0)

Le procédé de base modélisé et schématisé par la *Figure A2.1* est décomposé en sous-systèmes interconnectés par les transferts de chaleur et de masse, comme suit :

- le caisson isotherme de masse thermique connue et caractérisé par un coefficient global de déperdition thermique k_{cais} avec l'extérieur ;
- la paroi de l'évaporateur échangeant de la chaleur avec l'air intérieur du caisson et l'ammoniac gazeux et/ou liquide contenu dans l'évaporateur ;
- l'ammoniac contenu dans l'évaporateur ;
- la vanne de liaison entre l'évaporateur et le réacteur caractérisée par un coefficient de débit K_v ;
- le matériau composite poreux contenu dans le réacteur constitué d'un volume gazeux (volumes mort et poreux), du matériau réactif et du graphite naturel expansé ;
- la paroi du réacteur qui échange de la chaleur avec l'air extérieur et le matériau réactif.

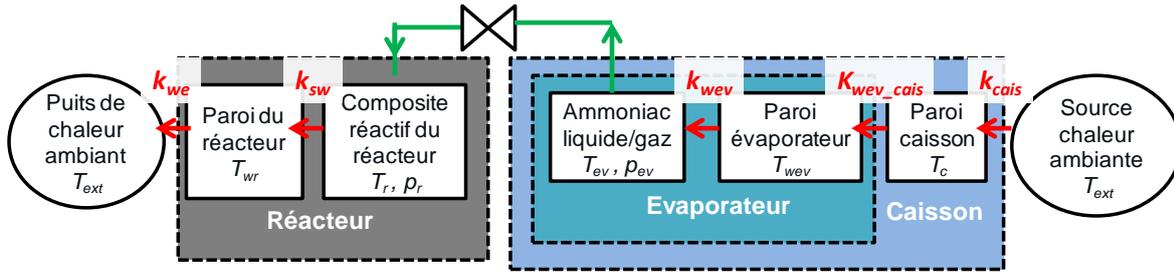


Figure A2.1 : Représentation schématique des différents éléments pris en compte dans le modèle.

On considérera par ailleurs, pour simplifier, que l'évaporateur et le réacteur sont de formes cylindriques de rayons extérieurs respectifs r_{ev_ext} et r_{r_ext} , et de longueur fixée par les volumes nécessaires d'ammoniac dans l'évaporateur et de composite réactif dans le réacteur.

A2.1.1- Bilans énergétiques sur les divers composants du procédé

Les bilans présentés dans le chapitre précédent sont repris en tenant compte à présent des échanges thermiques et de la notion de temps.

A2.1.1.1- Enceinte isotherme

Comme précédemment, compte tenu de l'établissement d'un gradient thermique dans la paroi du caisson isotherme, on considère que la moitié de sa paroi est à la température de l'air intérieur, l'autre moitié est à la température extérieure. La masse thermique $(mCp)_{cais}$ considérée pour le refroidissement correspond alors à la masse thermique de l'air contenu dans le caisson et de la demi-paroi du caisson :

$$(mCp)_{cais} = (mCp)_{air_int} + \frac{1}{2}(mCp)_{wcais} \quad A2(1)$$

Le bilan thermique sur la paroi du caisson s'écrit alors :

$$(mCp)_{cais} \frac{dT_{cais}}{dt} = k_{cais} \hat{S}_{cais} (T_{ext} - T_{cais}) - k_{wev_cais} S_{ev_ext} (T_{cais} - T_{wev}) \quad A2(2)$$

avec k_{wev_cais} le coefficient d'échange entre la paroi de l'évaporateur et l'intérieur du caisson, et k_{cais} le coefficient d'échange global entre l'intérieur et l'extérieur du caisson, exprimé par:

$$k_{cais} = \frac{1}{\frac{e_{wcais}}{\lambda_{wcais}} + \frac{1}{k_{int_cais}} + \frac{1}{k_{wcais_ext}}} \quad A2(3)$$

A2.1.1.2- Évaporateur

On considère, pour l'évaporateur, que les transferts thermiques s'effectuent de manière différenciée à travers la paroi, selon que la paroi est en contact avec la phase liquide ou avec la phase gaz, considérée comme un gaz parfait. Le liquide et le gaz sont considérés en équilibre thermique à la température T_{ev} d'équilibre L/V correspondante à la pression régnant dans l'évaporateur (cf. *Figure A2.2*).

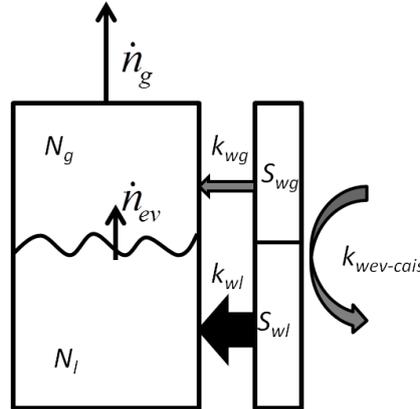


Figure A2.2 : représentation schématique des transferts thermiques et de masse entre la paroi et l'intérieur de l'évaporateur, avec N_l et N_g le nombre de moles liquides et gazeuses, respectivement.

Lorsque l'évaporateur est connecté au réacteur en phase de synthèse, une fraction de vapeur \dot{n}_g contenue dans le volume gazeux de l'évaporateur est aspirée par le réacteur du fait de la différence de pression entre le réacteur et l'évaporateur. Pour contrecarrer cette baisse de pression, une partie du liquide se vaporise \dot{n}_{ev} . Ainsi, au cours du temps, le volume de liquide baisse et les surfaces d'échange paroi/ammoniac S_{wl} et S_{wg} évoluent. Pour un évaporateur cylindrique vertical de volume V_{ev} , cette variation peut être caractérisée par le ratio volumique (y) qui évolue au cours du temps :

$$y(t) = \frac{V_l(t)}{V_{ev}} = \frac{S_{wl}(t)}{S_{ev}} \quad \text{A2(4)}$$

Ce ratio caractérise également la surface de la paroi de l'évaporateur mouillée par le liquide et la surface de la paroi en contact avec la phase vapeur.

$$S_{wl} = yS_{ev} \quad \text{et} \quad S_{wg} = (1-y)S_{ev} \quad \text{A2(5)}$$

Ainsi, sur la **paroi de l'évaporateur**, le bilan thermique s'écrit :

$$(mCp)_{wev} \frac{dT_{wev}}{dt} = k_{wev-cais} S_{ev-ext} (T_{cais} - T_{wev}) - [k_{wl} \cdot y \cdot S_{ev} + k_{wg} (1-y) S_{ev}] (T_{wev} - T_{ev}) \quad \text{A2(6)}$$

Au niveau de l'évaporateur, la variation d'énergie interne sur la phase liquide et gazeuse, consécutive aux transferts de chaleur et de matière, peut s'écrire :

$$\frac{dU_{ev}}{dt} = [k_{wl}yS_{ev} + k_{wg}(1-y)S_{ev}](T_{wv} - T_{ev}) - \dot{n}_g h_g(T_{ev}) \quad A2(7)$$

où l'enthalpie de la phase gazeuse est définie par :

$$h_g(T) = C_{p_g}(T - T_{refLG}) + \Delta h_{vap}^0(T_{refLG}, p_{refLG})$$

avec $\Delta h_{vap}^0(T_{refLG}, p_{refLG}) = 23336 \text{ J/mol}$ aux valeurs de référence de l'ammoniac de $p_{refLG} = 1 \text{ bar}$ et $T_{refLG} = 240 \text{ K}$. Nous noterons $\Delta h_{vap}(T_{ev}) = \Delta h_{vap}^0(T_{refLG}, p_{refLG})$ par la suite.

L'énergie interne de l'ammoniac contenu dans l'évaporateur U_{ev} est la somme des énergies internes de la partie liquide et gazeuse :

$$U_{ev} = U_l + U_g \quad A2(8)$$

avec l'énergie interne de la phase liquide : $U_l = N_l u_l = N_l C_{p_l}(T_{ev} - T_{refLG})$

et l'énergie interne de la phase gazeuse en considérant l'hypothèse de gaz parfait :

$$U_g = N_g u_g = N_g [h_g(T_{ev}) - RT_{ev}]$$

Les quantités molaires d'ammoniac présentes dans les phases gazeuse et liquide peuvent s'exprimer :

$$N_l = V_{ev} y \frac{\rho_l(T_{ev})}{M_{NH_3}} \quad \text{et} \quad N_g = \frac{p_{ev} V_{ev}}{RT_{ev}} (1 - y) \quad A2(9)$$

Ces quantités de gaz et de liquide évoluent au cours du temps du fait de l'évaporation et du débit de gaz sortant (cf. *figure A2.3*). Ces variations de signes opposées s'écrivent respectivement :

$$\frac{dN_l}{dt} = -\dot{n}_{ev} \quad \text{et} \quad \frac{dN_g}{dt} = \dot{n}_{ev} - \dot{n}_g \quad A2(10)$$

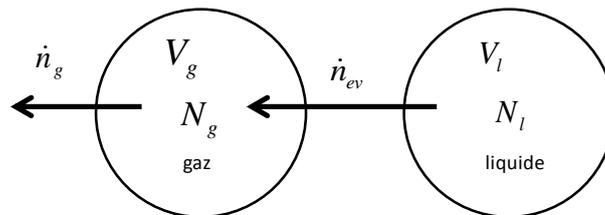


Figure A2.3 : Représentation schématique des transferts de masse entre les phases liquide et vapeur contenues dans l'évaporateur.

Le débit molaire d'évaporation \dot{n}_{ev} est déterminé par le biais d'une cinétique d'évaporation basée sur la différence de potentiel chimique créé par le déséquilibre thermodynamique (T_{ev} , p_{ev}) imposé. Ce déséquilibre est lié à la mise en dépression ($\Delta p_{ev} = p_{eq}(T_{ev}) - p_{ev}$) que subit l'évaporateur due au gaz sortant. Il peut être caractérisé par l'affinité chimique $A(T,p)$. Ainsi, le débit d'évaporation permettant de contrecarrer ce déséquilibre peut s'exprimer par la loi phénoménologique :

$$\dot{n}_{ev} = K_{cin_vap} \frac{A(T_{ev}, p_{ev})}{T_{ev}} (1 - y) \quad A2(11)$$

où K_{cin_vap} est un coefficient phénoménologique qu'il conviendra d'ajuster

et $A(T,p)$ l'affinité chimique du changement d'état (ici <0 pour une évaporation) :

$$A(T_{ev}, p_{ev}) = -RT_{ev} \ln \left(\frac{p_{eq}(T_{ev})}{p_{ev}} \right) \quad A2(12)$$

Il en résulte une expression similaire à la cinétique de transformation de réacteur définie par la suite :

$$\dot{n}_{ev} = -K_{cin_vap} \cdot R \ln \left(\frac{p_{eq}(T_{ev})}{p_{ev}} \right) (1 - y) \quad A2(13)$$

En utilisant la relation de Clausius-Clapeyron, la pression d'équilibre p_{eq} à l'évaporateur s'écrit :

$$p_{eq}(T_{ev}) = p_{ref} \exp \left(- \frac{\Delta h_{vap}^0(T_{refLG})}{R} \left(\frac{1}{T_{ev}} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right) \quad A2(14)$$

La pression p_{ev} régnant dans la phase gazeuse à l'évaporateur est alors déterminée à partir de la loi des gaz parfaits en tenant compte de la quantité de moles de gaz présente dans l'évaporateur :

$$p_{ev} = \frac{N_g RT_{ev}}{V_{ev} (1 - y)} \quad A2(15)$$

Une différence minimale de pression entre la pression d'équilibre p_{eq} et la pression p_{ev} , induit alors la vaporisation de n_{ev} moles au sein de l'évaporateur.

Cet ensemble d'équations permet de calculer le débit **molaire d'évaporation** \dot{n}_{ev} .

A2.1.1.3- Vanne de connexion réacteur-évaporateur

Le débit de gaz \dot{n}_g traversant la vanne résulte de la différence de pression à ses bornes. La vanne est caractérisée par son coefficient de débit K_v . Le débit volumique de gaz à travers cette vanne s'écrit de manière classique en fonction du régime d'écoulement, subsonique ou supersonique, induit par les conditions de pression amont p_{ev} et aval p_r de la vanne.

Ainsi :

$$\text{si } p_r \geq \frac{p_{ev}}{2} \quad \text{alors} \quad \dot{Q}_v = 514K_v \sqrt{\frac{(p_{ev} - p_r)p_r}{\rho_g T_{ev}}}$$

$$\text{si } p_r < \frac{p_{ev}}{2} \quad \text{alors} \quad \dot{Q}_v = 257K_v p_{ev} \frac{1}{\sqrt{\rho_g T_{ev}}}$$

En considérant la masse molaire et la masse volumique ρ_g de l'ammoniac gazeux, estimé à la température de l'évaporateur, il en découle le débit molaire :

$$\dot{n}_g = \dot{Q}_v \cdot \frac{\rho_g}{M_{NH_3}} \quad \text{A2(16)}$$

A2.1.1.4- Réacteur thermochimique

Au sein du réacteur, les transferts de masse et de chaleur, représentés dans la *Figure A2.4*, sont considérés de manière analogue à la modélisation locale décrite en partie B. Cependant, les résistances aux transferts sont davantage globalisées. La résistance aux transferts de masse est implicitement introduite dans le coefficient cinétique K_{cin_glob} , détaillé en A2.2.1. La résistance aux transferts thermiques est, elle, prise en compte dans le coefficient d'échange entre le composite et la paroi k_{sw} . Ce dernier dépend du transfert conductif à travers le composite réactif et de la qualité de contact et du matériau réactif. Typiquement, il varie de 100 à 500 W/m²/K. Nous considérons, pour notre étude, une valeur classiquement obtenue dans le laboratoire Promes, de $k_{sw}=200\text{W/m}^2/\text{K}$.

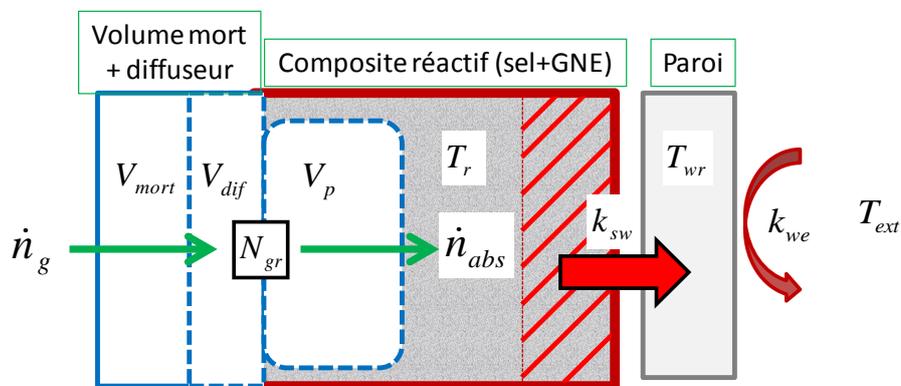


Figure A2.4 : Représentation schématique des transferts de masse (flèches vertes) et de chaleur (flèches rouges) dans le réacteur.

- Paroi du réacteur

Le bilan thermique effectué au niveau de la paroi du réacteur prend en compte les échanges convectifs avec l'air extérieur, la capacité massique de l'acier inox constituant la paroi et les échanges avec le composite réactif. Il s'écrit :

$$(mCp)_{wr} \frac{dT_{wr}}{dt} = k_{sw} S_{sw} (T_r - T_{wr}) - k_{we} S_{we} (T_{wr} - T_{ext}) \quad A2(17)$$

où les indices $_{we}$ et $_{sw}$ font respectivement référence aux transferts thermiques à l'interface paroi-milieu extérieur et paroi-réactif, T_{wr} étant la température de paroi du réacteur et T_r celle du réactif.

- Matériau réactif

La variation d'énergie interne du matériau réactif peut s'écrire en tenant compte des échanges de chaleur avec la paroi et les transferts enthalpiques de gaz réactif :

$$\left(\frac{dU_r}{dt} \right) = k_{sw} S_{sw} (T_{wr} - T_r) + \dot{n}_g h_g (T_{ev}) \quad A2(18)$$

avec l'enthalpie du gaz provenant de l'évaporateur :

$$h_g (T_{ev}) = C_{p_g} (T_r - T_{ev}) + \Delta h_{vap} (T_{ev})$$

L'énergie interne totale tient compte du composite réactif (sel+GNE), ainsi que du gaz réactif présent dans le volume mort et poreux. Ainsi :

$$U_r = u_{GNE} + u_{sel} + u_g \quad A2(19)$$

L'annexe 4 détaille la détermination de ces énergies internes qui s'expriment, en tenant compte d'une température de référence T_{r_ref} pour laquelle ces énergies internes sont nulles, par :

- l'énergie interne du sel à la température T_r et à la composition X :

$$u_{sel}(X, T_r) = N_s \left\{ \left(C_{p_{s0}} + \nu X C_{p_g} \right) (T_r - T_{r_ref}) - \nu X \Delta h_r^0 \right\} \quad A2(20)$$

- l'énergie interne du GNE à la température T_r :

$$u_{GNE} = m_{GNE} C_{p_{GNE}} (T_r - T_{r_ref}) \quad A2(21)$$

- l'énergie interne de l'ammoniac gazeux contenu dans le volume mort et poreux :

$$u_g = N_{gr} \left[C_{p_g} (T_r - T_{r_ref}) - RT_r \right] \quad A2(22)$$

- avec N_{gr} le nombre de moles de gaz contenu dans le réacteur soumis à la pression p_r :

$$N_{gr} = \frac{p_r V_{gr}}{RT_r} \quad \text{A2(23)}$$

Le volume gazeux V_{gr} du réacteur est déterminé à partir du volume poreux V_p , du volume des diffuseurs de gaz dans le composite V_{dif} et du volume mort du réacteur V_{mort} :

$$V_{gr} = V_p + V_{dif} + V_{mort} \quad \text{A2(24)}$$

Nous avons considéré pour simplifier que le volume mort et celui des diffuseurs correspondent à une fraction volumique α du volume du réacteur (de l'ordre de 2%), tandis que le volume poreux est fonction de la mise en œuvre du réactif :

$$V_{mort} + V_{dif} = \alpha V_r \quad \text{et} \quad V_p = \varepsilon V_{comp} = \varepsilon \left(\frac{1 - w_s}{w_s} \right) \frac{N_s M_{s0}}{\tilde{\rho}_{GNE}}$$

où ε , V_{comp} , w_s , M_{s0} , $\tilde{\rho}_{GNE}$ sont la porosité, le volume total du composite réactif, le taux massique de sel dans le composite, la masse molaire du sel anhydre et la masse volumique apparente du GNE dans le composite.

Par ailleurs, la variation de la quantité d'ammoniac gaz contenu dans ce volume gazeux résulte du bilan massique :

$$\left(\frac{dN_{gr}}{dt} \right) = \dot{n}_g - \dot{n}_{abs} \quad \text{A2(25)}$$

où \dot{n}_{abs} est le débit molaire de gaz absorbé par le réactif et \dot{n}_g le débit molaire de gaz échangé via la vanne avec l'évaporateur.

La quantité de moles absorbée ou désorbée \dot{n}_{abs} par unité de temps par le réactif est quant à elle déterminée à partir de la cinétique de réaction :

$$\dot{n}_{abs} = \nu N_s \left(\frac{dX}{dt} \right) = -\dot{n}_{dés} \quad \text{A2(26)}$$

où la cinétique de transformation globale du réacteur est définie par :

$$\text{- en synthèse si } p_r > p_{eq-r}(T_r) : \frac{dX}{dt} = K_{cin} (1 - X) \left[\frac{p_r - p_{eq-r}(T_r)}{p_r} \right] \quad \text{A2(27)}$$

$$\text{- en décomposition si } p_r \leq p_{eq-r}(T_r) : \frac{dX}{dt} = K_{cin} X \left[\frac{p_r - p_{eq-r}(T_r)}{p_r} \right] \quad \text{A2(28)}$$

A2.1.3- Développement de l'outil de simulation

Les différentes équations-bilans établies précédemment sont discrétisées selon un schéma temporel explicite. La résolution du modèle est représentée par un algorithme succinct en *Figure A2.5*. Les algorithmes de résolution des boucles évaporateur et réacteur, sont détaillés dans l'*annexe 2*.

Le modèle de simulation a été développé sous le langage interprété Python, pour sa facilité d'utilisation et sa grande versatilité. L'utilisation de ce langage de programmation orienté objet est de plus en plus répandue dans le milieu scientifique : de nombreuses bibliothèques contenant des fonctions, des classes structurées, des routines de calculs numériques sont disponibles en libre accès.

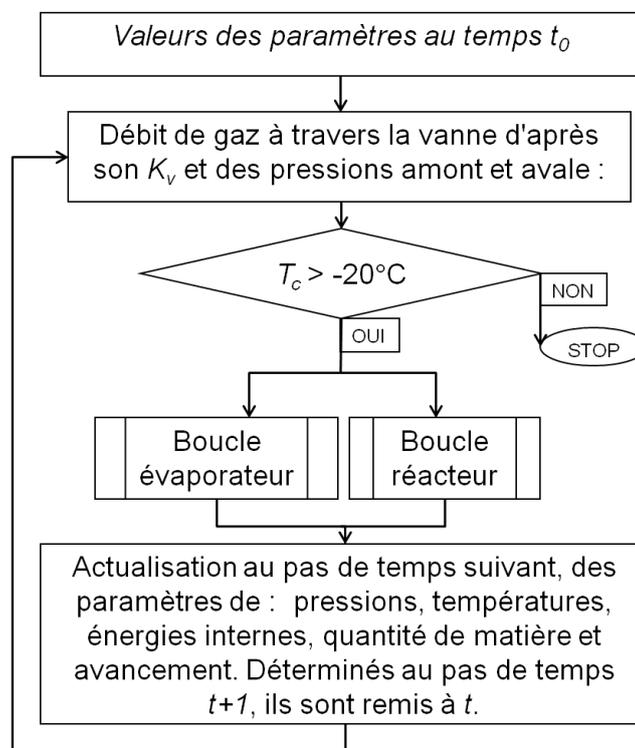


Figure A2.5 : Algorithme succinct de la résolution du modèle.

Le code développé se compose d'un programme principal et plusieurs unités (cf. *Figure A2.6*). Cette structure de code permet d'avoir des unités spécifiques à chaque composant du système, que le programme principal appelle en fonction des configurations du procédé thermochimique :

- 1 programme principal faisant appel à ces unités
- 4 fichiers contenant les fonctions thermodynamiques, les objets évaporateur, réacteur, vanne, et la procédure d'initialisation
- 1 fichier contenant les valeurs des constantes et des valeurs de référence.

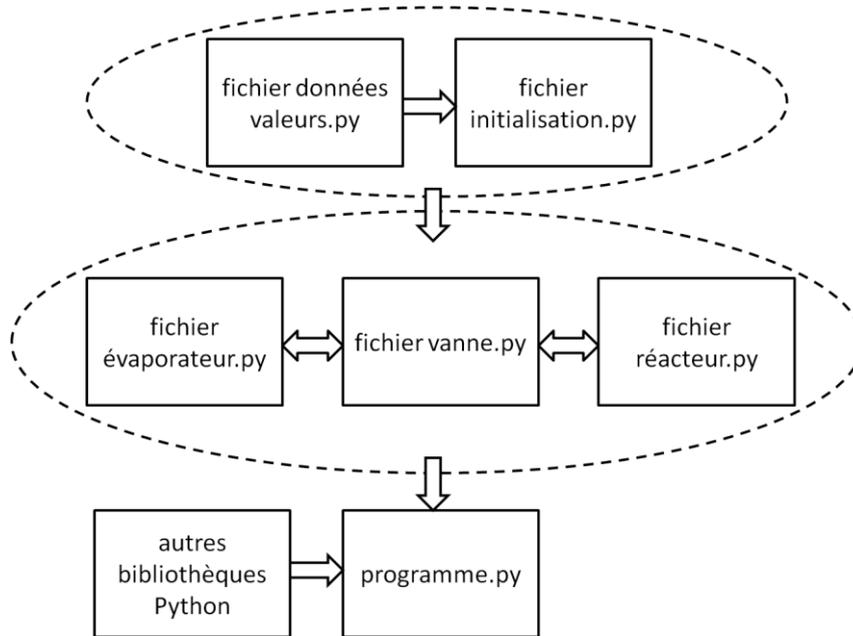


Figure A2.6 : schéma de l'ordre des importations des fichiers du code

Une sensibilité au pas du temps de simulation a été réalisée pour le procédé de base C0 et a permis de conclure qu'un pas de temps inférieur à 0,01s ne permet pas d'affiner la précision des résultats.

A2.2- Validation expérimentale du modèle de base C0

Les résultats de simulations sur le modèle de base (C0) ont été confrontés à des résultats expérimentaux fournis par la société Coldway, obtenus sur un dispositif industriel (produit C160) instrumenté en pression et température qui correspond globalement à cette configuration de base.

Un relevé expérimental du comportement a été réalisé en synthèse libre, c'est-à-dire sans régulation de la température dans le caisson avec la vanne de connexion réacteur-évaporateur continuellement ouverte. Le coefficient d'échange thermique global entre l'intérieur du caisson isotherme de 160 litres et l'extérieur a été déterminé expérimentalement par Coldway selon le protocole de l'organisme de certification Cemafruid. Ce coefficient a été estimé à $k_{cais}=0,77 \text{ W/m}^2/\text{K}$.

L'objectif ici est d'identifier sur ces résultats expérimentaux les paramètres ajustables du modèle, tels que les coefficients d'échanges thermiques et les coefficients cinétiques, afin de caler au mieux les réponses modélisées du réacteur et de l'évaporateur.

A2.2.1- Identification du coefficient cinétique de transformation globale du réacteur

Dans la modélisation nodale développée précédemment, la résistance au transfert de masse au sein du milieu poreux réactif n'est pas modélisée. Pour prendre en compte ce transfert massique, nous avons considéré une vitesse de transformation globale du réacteur caractérisée par un coefficient cinétique équivalent K_{cin_glob} qui englobe la cinétique (équation A2(27)) et le transfert de masse dans le volume du milieu réactif :

$$K_{cin_glob} = \frac{\Delta X_{tot}}{\Delta t_{tot}} \frac{1}{(1-\bar{X})} \left[\frac{\bar{P}_r}{\bar{P}_r - \bar{P}_{eq}(T_r)} \right] \quad A2(29)$$

Ce coefficient est évalué à partir du modèle phénoménologique de réacteur qui est développé en partie B : nous reprenons l'évolution moyennée des pressions et de l'avancement sur toute la durée de la réaction Δt_{tot} , obtenues par simulation de la réponse du réacteur de référence caractérisé. Une valeur globale de $0,0007 \text{ s}^{-1}$ a été identifiée pour ce coefficient cinétique globalisé.

A2.2.2- Identification des coefficients d'échange

Il s'agit ici d'identifier les coefficients d'échange globaux k_{wev_cais} entre la paroi de l'évaporateur et l'intérieur du caisson, ainsi que le coefficient d'échange global k_{we} entre la paroi du réacteur et l'extérieur. Pour mener cette identification, nous avons fixé le coefficient phénoménologique K_{cin_evap} , traduisant la cinétique d'évaporation de l'ammoniac dans l'évaporateur, à une valeur de $0,1 \text{ mol}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur trouvera sa justification plus loin en A2.2.3.

La méthodologie utilisée pour identifier ces coefficients de transfert thermique repose sur la minimisation des écarts-type $\bar{\sigma}_{T^*}$ entre les températures expérimentales et les températures simulées pour le réacteur (T_{r_sim} , T_{r_exp}), l'évaporateur (T_{ev_sim} , T_{ev_exp}) et le caisson isotherme (T_{cais_sim} , T_{cais_exp}). La température du réacteur, T_{r_exp} , est mesurée par un thermocouple placé dans le réactif à mi-rayon du composite. La mesure de la température du caisson a été réalisée par un thermocouple mesurant la température de l'air intérieur du caisson. La température d'évaporation n'a quant à elle pu être réalisée de manière adéquate par Coldway et a donc été estimée à partir de la pression mesurée $T_{ev_exp} = T_{eq}(p_{exp})$. La moyenne $\bar{\sigma}_{T^*}$ de ces écart-types peut s'exprimer par :

$$\bar{\sigma}_{T^*} = \frac{\sqrt{\sum_{N_t} \frac{(T_{r_sim} - T_{r_exp})^2}{N_t}} + \sqrt{\sum_{N_t} \frac{(T_{ev_sim} - T_{ev_exp})^2}{N_t}} + \sqrt{\sum_{N_t} \frac{(T_{cais_sim} - T_{cais_exp})^2}{N_t}}}{3} \quad A2(30)$$

Une série de simulations a été réalisée pour divers couples de valeurs des coefficients d'échange. Les valeurs obtenues sont regroupées dans la *Figure A2.7*.

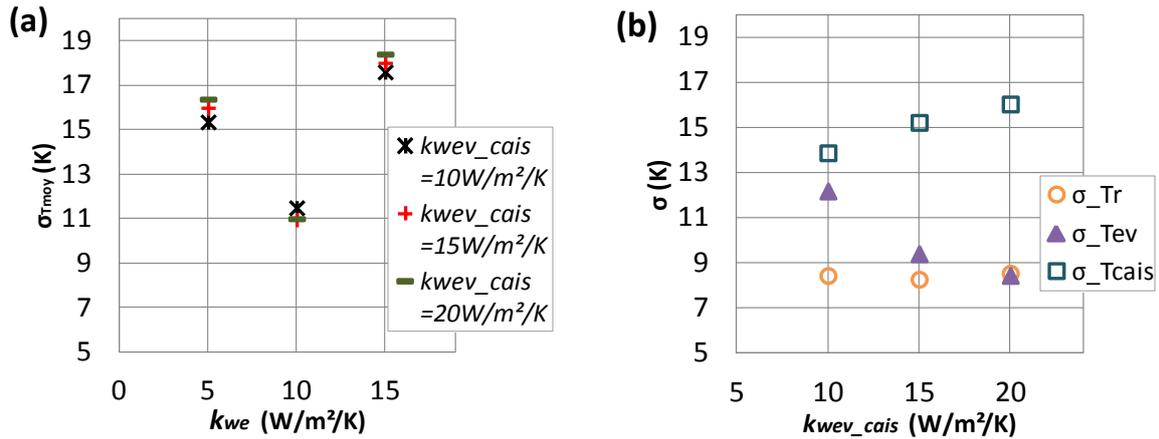


Figure A2.7 : Valeurs d'écart-types observés entre les températures simulées et celles mesurées :

- (a) moyennés pour divers coefficients d'échanges réacteur-extérieur (k_{we}) et pour différents coefficients d'échanges évaporateur-caisson (k_{wev_cais})
 (b) au niveau du réacteur (○), de l'évaporateur (▲) et du caisson (◻) pour $k_{we}=10$ W/m²/K et pour différents coefficients d'échanges évaporateur-caisson (k_{wev_cais}).

On observe (a) que le coefficient d'échange global k_{wev_cais} a peu d'influence sur l'écart type moyenné $\bar{\sigma}_{Ts}$ contrairement au coefficient d'échange global k_{we} . Au vu de l'écart type relatif à la température du caisson (b) (symbole : ◻), il semble adéquat de choisir le couple $k_{wev_cais}=10$ W/m²/K et $k_{we}=10$ W/m²/K. Dans le *Tableau A2.1* sont regroupés les valeurs finalement choisies qui ont permis d'aboutir à la meilleure réponse simulée en température et en pression du dispositif thermochimique représentée en *Figure A2.8* et en *Figure A2.9*.

k_{wev_cais} (W/m²/K)	k_{we} (W/m²/K)	k_{sw} (W/m²/K)	K_{cin_glob} (1/s)	Δt (s)
10	10	200	0,0007	0,01

Tableau A2.1 : Paramètres identifiés pour la validation du modèle C0 sur des résultats expérimentaux de produit Coldway (C160).

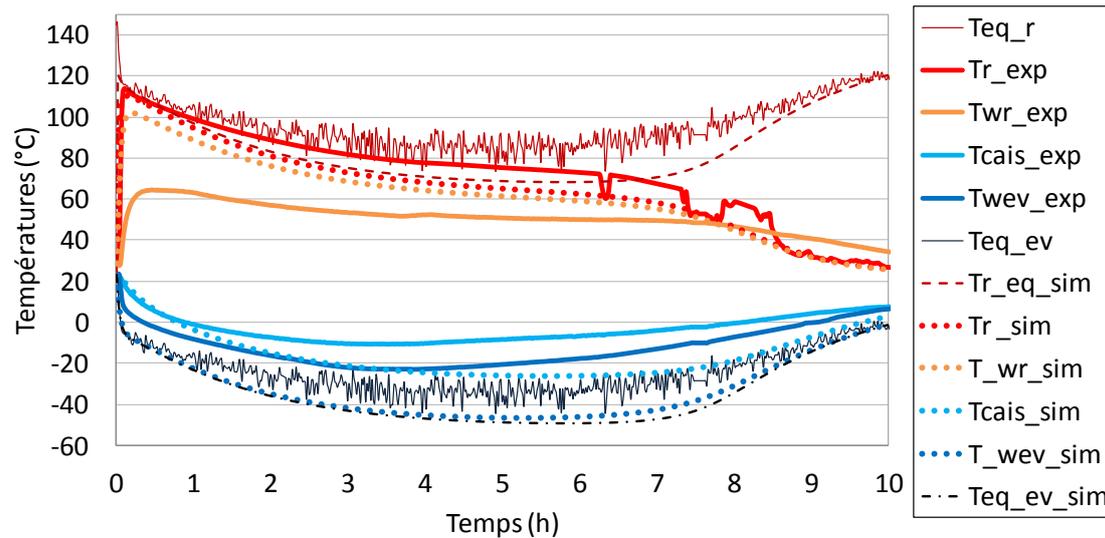


Figure A2.8 : Validation C0 : Évolution des températures expérimentales (-) et simulées (..), en synthèse, d'un C160 (produit Coldway).

La Figure A2.8 présente en pointillés les évolutions des températures simulées et en traits pleins celles des températures expérimentales du caisson C160 (Coldway). Les courbes très oscillantes, en traits pleins, représentent les températures d'équilibre du réacteur $T_{eq,r}(p)$ (rouge) et de l'évaporateur $T_{eq,ev}(p)$ (noir) déterminées à partir de la pression mesurée. Celle-ci permet d'estimer la température du liquide s'évaporant dans l'évaporateur, puisqu'aucun thermocouple n'y a été plongé. Au niveau du réacteur, un thermocouple a été plongé dans le réactif (trait rouge). A partir de la 2^{ème} heure, on observe un "décrochage" notable des températures simulées du caisson et de la paroi de l'évaporateur. Cela peut s'expliquer par un coefficient d'échange global k_{cais} entre l'intérieur du caisson et l'extérieur sans doute plus important que celui fixé d'après l'identification expérimentale fournie par l'industriel.

Le choix du couple de coefficients d'échange globaux demeure pertinent pour la première heure ; ensuite, les évolutions des températures simulées s'écartent des évolutions des profils de températures expérimentales. Ceci tient du fait que l'on compare des valeurs expérimentales réalisées ponctuellement dans l'espace à des valeurs simulées nodales représentant une grandeur volumique du composant.

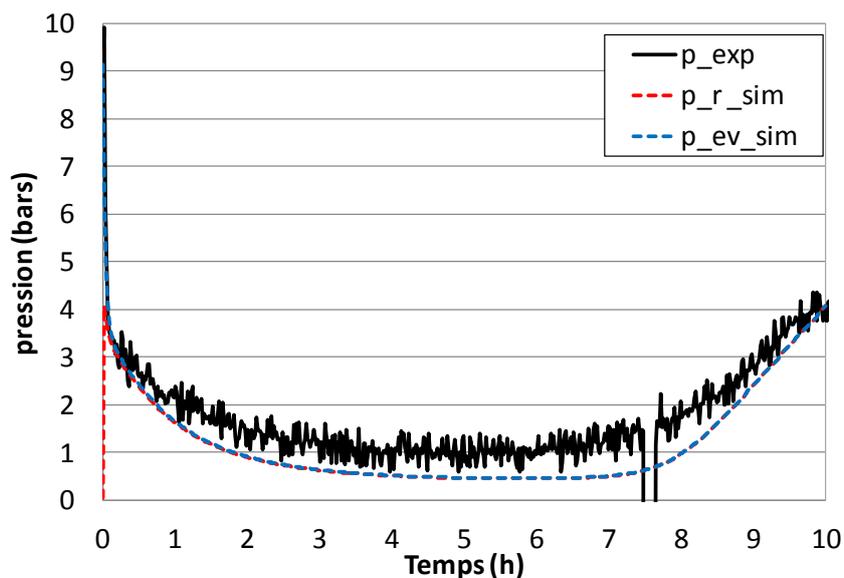


Figure A2.9 : Validation C0 : Évolution des pressions expérimentales (-) et simulées (..), en synthèse, d'un C160 (produit Coldway).

Par contre, comme on peut le constater sur la *Figure A2.9*, on observe une bonne adéquation entre la pression mesurée et la pression calculée sur la première demi-heure de réaction. La modélisation de l'évaporateur avec, notamment, sa cinétique d'évaporation, permet d'obtenir une baisse de pression similaire à celle observée expérimentalement.

A2.2.3- Identification du coefficient cinétique d'évaporation

Le coefficient phénoménologique K_{cin_vap} caractérise la vitesse de vaporisation de l'ammoniac dans l'évaporateur soumis à un déséquilibre thermodynamique (T_{ev}, p_{ev})

Des expérimentations et simulations antérieures du laboratoire ont montré que ce coefficient variait globalement de 0,05 à 0,20 mol².K.J⁻¹.s⁻¹. A partir de cette gamme initiale, nous avons cherché à affiner cette valeur en simulant le comportement du caisson Coldway en appliquant la méthodologie présentée dans le paragraphe précédent (A2.2.2).

Les figures (a) et (b) de la *Figure A2.10* représentent l'impact de cette valeur sur l'écart-type observé entre les températures mesurée et simulée du réacteur et de l'évaporateur. La valeur de $K_{cin_vap}=0,1$ semble représenter un bon compromis. En effet, diverses simulations ont été réalisées et permis d'analyser son impact sur ces écart-types.

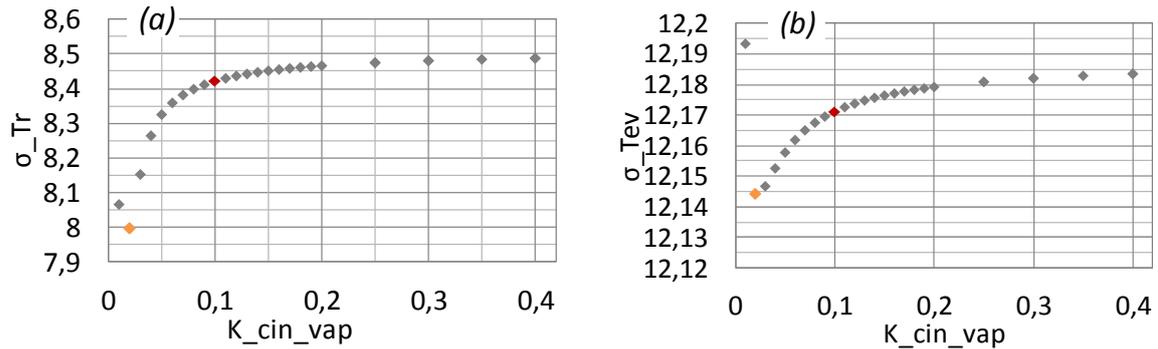


Figure A2.10 : Évolution des écarts-type relatifs à la température du composite réactif (a) et celle de l'évaporateur (b), pour diverses valeurs du coefficient K_{cin_vap} .

Dans la gamme de valeurs envisagées, on constate que les écarts-types varient peu ((a) et (b)). Pour analyser l'impact de ce coefficient au cours de la réaction, les températures mesurées et simulées du réactif et de l'évaporateur sont comparées sur la Figure A2.11 pour 2 valeurs de K_{cin_vap} . Globalement, on observe que les températures simulées avec $K_{cin_vap} = 0,1 \text{ mol}^2.K.J^{-1}.s^{-1}$ restent très proches de celles mesurées, surtout sur la partie la plus transitoire, qui est celle qui nous intéresse particulièrement. Ensuite, sur les heures suivantes, les températures simulées restent très proches pour les 2 valeurs de K_{cin_vap} mais sont sensiblement éloignées des valeurs expérimentales.

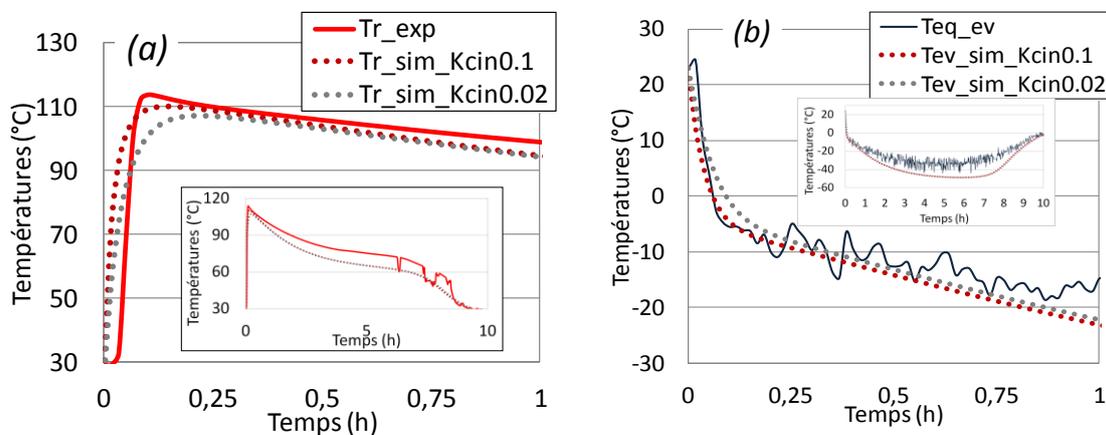


Figure A2.11 : Évolution des températures du composite réactif (a) et d'évaporateur (b) pour $K_{cin_vap} = 0,1$ et $0,02 \text{ mol}^2.K.J^{-1}.s^{-1}$

Pour conclure, sur la validation expérimentale du modèle de base C0, les paramètres d'entrée (températures initiales, masses et surfaces d'échanges) d'un caisson commercial (C160 de Coldway) ont été introduits dans le programme du modèle C0. L'identification des paramètres de coefficients de cinétique et de coefficients d'échanges thermiques a été possible, même si la comparaison des évolutions de température et pression simulées avec les valeurs expérimentales obtenues sur ce caisson industriel laisse apparaître une

différence significative entre celles-ci, dès la première heure de test. Cependant, leur comportement permet globalement de valider la cohérence de la modélisation dynamique du système de base C0 qui s'appuie sur une méthode nodale, surtout dans la partie fortement transitoire du début de la phase de synthèse. Ainsi, il est possible d'envisager d'appliquer cette approche de modélisation, également, sur les concepts de procédés plus complexes présentés précédemment, en A1.

A2.3- Modélisation dynamique des nouveaux concepts de procédés

L'approche nodale développée et validée pour le procédé de base C0 en A2.1 est reprise sur les différents concepts de procédés thermochimiques présentés au chapitre A1. Cependant, il est nécessaire d'établir de nouvelles équations-bilans pour prendre les spécificités des configurations de réacteurs des procédés C2 à C6. Pour faciliter la lecture, ces équations-bilans seront indicées i pour se référer au réacteur considéré.

A2.3.1- Modélisation du procédé C2

Cette configuration met en œuvre un réacteur intégré dans un autre réacteur pour assurer un bon contact thermique et exploiter le réacteur non actif comme accumulateur de chaleur. Le modèle développé pour la configuration C0 (1 réacteur, 1 vanne, 1 réacteur) est ici repris, mais en intégrant des échanges thermiques entre les 2 réacteurs imbriqués. Par la suite, la phase de maintien en température du caisson isotherme est assurée soit par les deux réacteurs, soit par l'un ou l'autre, en fonction des sels choisis.

La *Figure A2.12* représente schématiquement le fonctionnement d'une telle intégration en phase de synthèse. Les flèches rouges rendent compte des transferts thermiques, et les flèches vertes du transfert massique s'effectuant sous forme gazeuse depuis l'évaporateur jusqu'au réacteur, à travers la vanne.

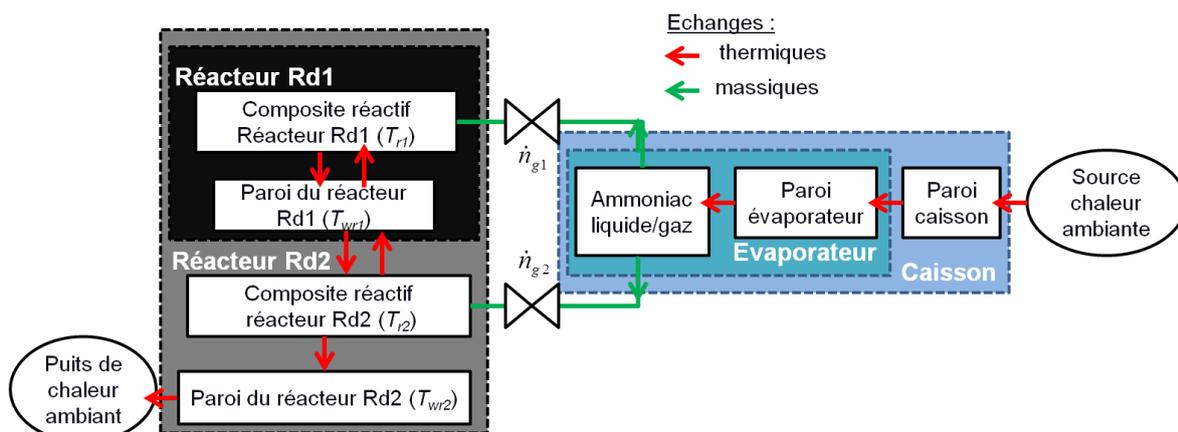


Figure A2.12 : Représentation schématique des différents éléments modélisés dans C2.

Les équations bilans sur le caisson et sur l'évaporateur restent identiques à celles du modèle de base. Les débits \dot{n}_{g1} et \dot{n}_{g2} , à travers les vannes V_1 et V_2 sont relatifs respectivement au fonctionnement des réacteurs $Rd1$ et $Rd2$. Ainsi, on peut écrire selon que l'évaporateur est connecté à l'un ou l'autre des réacteurs :

$$\frac{dU_{ev}}{dt} = [k_{wl}yS_{ev} + k_{wg}(1-y)S_{ev}](T_{wev} - T_{ev}) - \dot{n}_{g_i} h_g(T_{ev}) \quad A2(31)$$

De même, au niveau des parois des réacteurs, on peut écrire les bilans :

$$(mCp)_{wr1} \frac{dT_{wr1}}{dt} = k_{sw1}S_{sw1}(T_{r1} - T_{wr1}) - k_{sw2}S_{we1}(T_{wr1} - T_{r2}) \quad A2(32)$$

$$\text{et} \quad (mCp)_{wr2} \frac{dT_{wr2}}{dt} = k_{sw2}S_{sw2}(T_{r2} - T_{wr2}) - k_{ext}S_{we2}(T_{wr2} - T_{ext})$$

où les coefficients d'échange k_{sw1} et k_{sw2} se réfèrent à l'échange thermique entre la paroi de $Rd1$ et, respectivement, le composite de $Rd1$ et celui de $Rd2$. Leur valeur est prise identique à k_{sw} . S_{sw1} et S_{we1} sont les surfaces interne et externe de la paroi de $Rd1$.

Comme précédemment, les bilans d'énergie interne au niveau des réacteurs $Rd1$ et $Rd2$ s'écrivent :

$$\left(\frac{dU_{r1}}{dt} \right) = k_{sw1}S_{sw1}(T_{wr1} - T_{r1}) + \dot{n}_{g1}h_g(T_{ev}) \quad A2(33)$$

$$\text{et} \quad \left(\frac{dU_{r2}}{dt} \right) = k_{sw2}S_{sw2}(T_{wr2} - T_{r2}) + \dot{n}_{g2}h_g(T_{ev}) + k_{sw2}S_{we1}(T_{wr1} - T_{r2})$$

Il faut noter que les débits molaires \dot{n}_{g1} et \dot{n}_{g2} sont nuls si les réacteurs respectivement $Rd1$ et $Rd2$ ne sont pas connectés à l'évaporateur.

Ces équations permettent de déterminer les températures T_{ev} , T_{wr1} , T_{wr2} , T_{r1} , T_{r2} , ainsi que les débits molaires à partir des cinétiques d'évaporation et de transformation des réacteurs.

A2.3.2- Modélisation du procédé C3

Cette configuration C3 met en œuvre 3 réacteurs dont le comportement peut être décrit par le modèle de la configuration de base C0, en considérant des valeurs initiales différentes (cf. *Figure A2.13*). Les diverses équations-bilans sont reprises de manière indicées pour se référer à $Rdm1$, $Rdm2$ ou $Rdm3$.

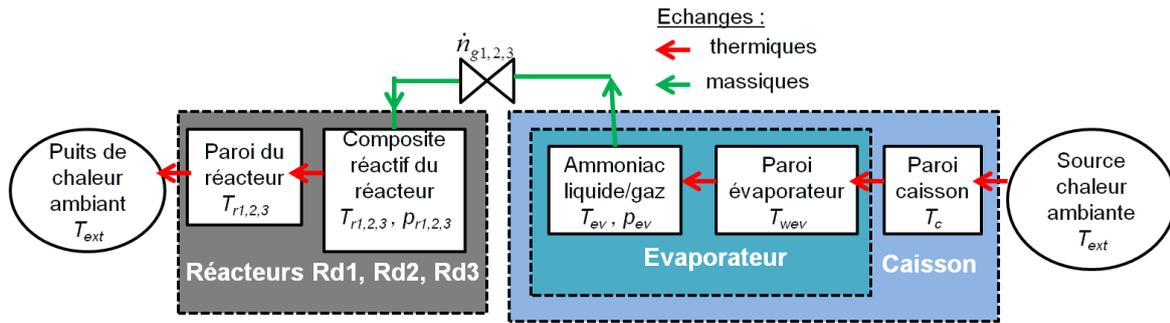


Figure A2.13 : Représentation schématique des différents éléments modélisés dans C3.

Cette configuration vise à étudier l'amélioration potentielle des performances en mettant en œuvre un séquençage des réacteurs comportant un même sel ou des sels différents pour la phase de descente en température du caisson isotherme. Les trois réacteurs sont d'abord utilisés séquentiellement pour la phase de refroidissement rapide, ils sont ensuite connectés ensemble à l'évaporateur pour la phase de maintien en température du caisson.

A2.3.3- Modélisation du procédé C5

La configuration C5 est similaire à la configuration C2, mais en choisissant judicieusement les réactifs, elle permet de récupérer la chaleur dégagée par le réacteur *Rd2* pour permettre une régénération partielle ou totale du second réacteur *Rd1*. La modélisation de cette configuration C5 reprend donc la même formulation que la configuration C2, mais on tient compte, en plus, d'un condenseur et d'une vanne ou clapet.

La Figure A2.14 représente schématiquement les interactions thermiques (flèches rouges) et massiques (flèches vertes) entre les divers composants d'une telle configuration.

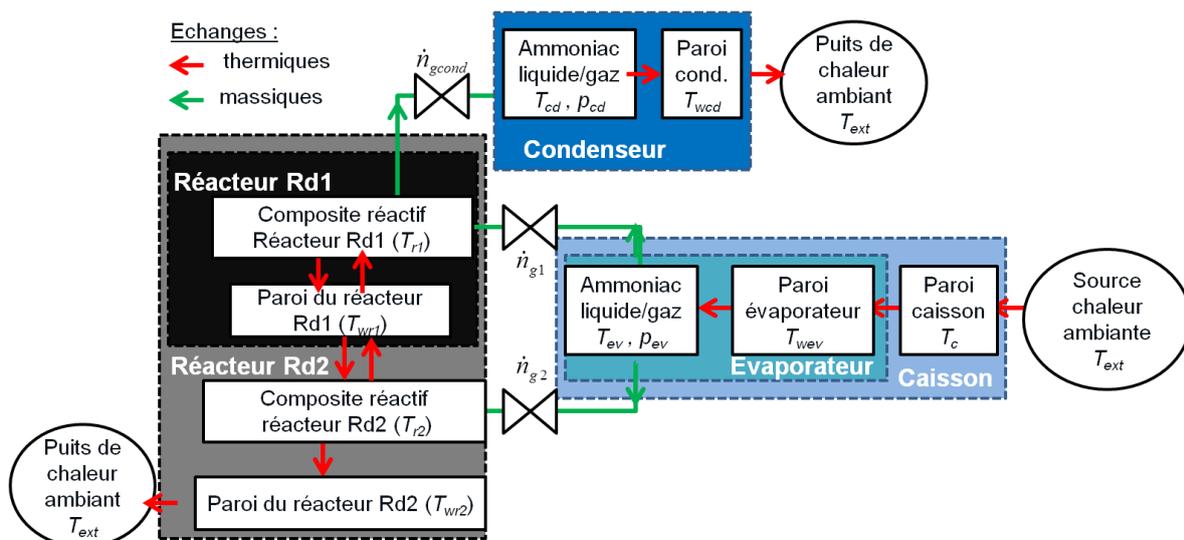


Figure A2.14 : Représentation schématique des différents éléments modélisés dans C5.

Lorsque le réacteur $Rd2$ est en synthèse et que la pression dans le réacteur $Rd1$ est supérieure à la pression p_{cd} du condenseur, celui-ci entre en décomposition et l'ammoniac gazeux produit par $Rd1$ se condense à T_{cd} dans le condenseur.

Dans cette configuration, la variation d'énergie interne du réacteur $Rd1$ comporte le terme de puits thermique supplémentaire $\dot{n}_{gcond}h_g(T_{r1})$ qui est non nul lorsque les conditions de décomposition sont atteintes. En reprenant A2(34), les bilans d'énergie interne au niveau des réacteurs $Rd1$ et $Rd2$ s'écrivent donc :

$$\left(\frac{dU_{r1}}{dt}\right) = k_{sw1}S_{sw1}(T_{wr1} - T_{r1}) + \dot{n}_{g1}h_g(T_{ev}) - \dot{n}_{gcond}h_g(T_{r1}) \quad A2(34)$$

et

$$\left(\frac{dU_{r2}}{dt}\right) = k_{sw2}S_{sw2}(T_{wr2} - T_{r2}) + \dot{n}_{g2}h_g(T_{ev}) + k_{sw2}S_{sw2}(T_{wr1} - T_{r2})$$

Ces équations permettent ainsi de déterminer les températures T_{ev} , T_{wr1} , T_{wr2} , T_{r1} , T_{r2} , et les débits molaires à partir des cinétiques d'évaporation et de transformation des réacteurs.

A2.3.4- Modélisation du procédé C6

Cette configuration reprend le concept des réacteurs imbriqués de C2, et l'idée du fonctionnement séquentiel des réacteurs présentée pour C3. La modélisation est donc développée en combinant les modèles de C2 et C3.

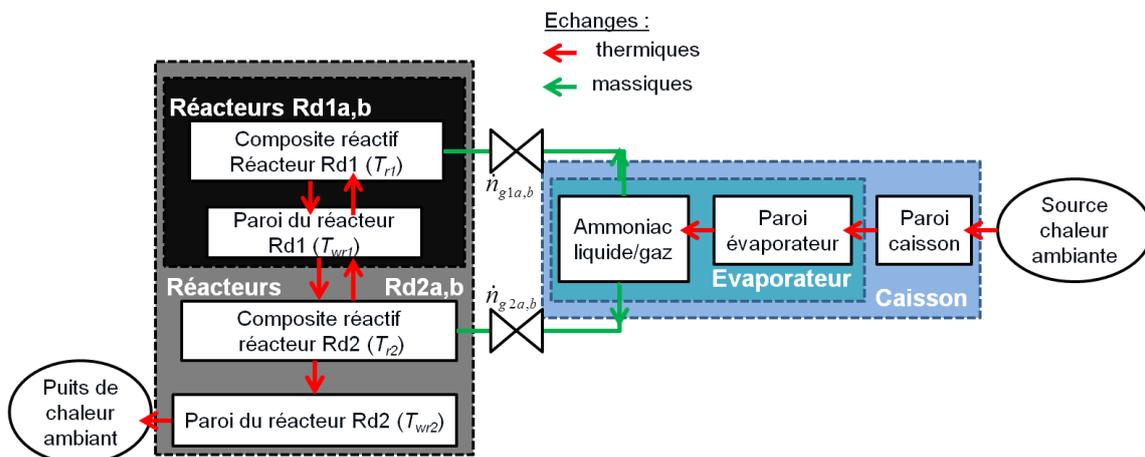


Figure A2.15 : Représentation schématique des différents éléments modélisés dans C6.

La Figure A2.15 représente les éléments modélisés en phase de synthèse dans la configuration C6. Ainsi, deux ensembles (indiqués a et b) de 2 réacteurs imbriqués (indiqués 1 et 2) fonctionneront à tour de rôle de manière séquentielle. La modélisation des réacteurs suit la même formulation que pour la configuration C2.

A2. Conclusion

Au terme de ce chapitre, nous avons développé les modélisations dynamiques des divers concepts de procédés thermochimiques en s'appuyant sur une approche nodale. Certains des paramètres ajustables utilisés dans ces modèles ont été identifiés sur des résultats expérimentaux obtenus sur un dispositif thermochimique industriel. Ces résultats expérimentaux ont globalement pu valider le modèle développé pour la configuration de base C0, en particulier sur la partie la plus dynamique qui correspond à la phase de refroidissement rapide du caisson isotherme.

Ces modélisations et l'outil de simulation développé vont permettre de mener une étude de sensibilité paramétrique aux paramètres d'entrée du modèle, tels que surfaces d'échanges, coefficients d'échange, répartition des masses et gestion des vannes. Le chapitre suivant porte sur l'analyse de tels résultats de simulations, afin de proposer le meilleur compromis entre faisabilité industrielle et performances de procédé thermochimique pour l'application envisagée.

Chapitre A3 : Evaluation et analyse des concepts de procédés thermo-chimiques en fonctionnement dynamique

L'objectif principal de ce chapitre est d'évaluer et analyser les performances des différents concepts de procédés proposés, sur la base des modélisations dynamiques de type nodal développées précédemment. Cette première approche doit ainsi permettre de comparer de manière plus réaliste les performances des différents concepts de procédé proposés, d'analyser leurs comportements dynamiques et d'évaluer leur dimensionnement afin de proposer un système permettant de répondre efficacement à la problématique de production de forte puissance de froid pour des applications mobiles et embarquées.

L'évaluation simplifiée, réalisée au chapitre A1, des masses de réacteurs impliqués dans les différents concepts de procédé n'a pas permis de conclure sur la pertinence d'une configuration du fait d'une approche statique ne prenant pas en compte le caractère fortement dynamique de ces procédés. Cependant, cette première analyse a permis d'écarter les configurations les plus massives. Les modélisations présentées au chapitre A2 ont pour but d'analyser le comportement dynamique et d'évaluer de manière plus fine les performances des différents procédés présentés.

Une étude de sensibilité doit à présent permettre de déterminer les meilleurs paramètres d'entrée, tels que les surfaces d'échange, les sels réactifs mis en œuvre ou le mode opératoire de ces systèmes tel que le fonctionnement séquentiel. L'influence des surfaces d'échanges thermiques est examinée afin d'observer l'impact de l'intensification des échanges à l'évaporateur et au réacteur sur les performances. Pour les configurations C0 et C3, le choix du sel NiCl_2 dont l'équilibre thermodynamique est favorable à l'obtention de forte puissance, sera également discuté. L'étude du fonctionnement séquentiel de la configuration C3 et C6, permettra également d'évaluer l'impact sur les performances du système des critères de contrôle/commande appliqués aux vannes de connexions. Pour les concepts C2, C5 et C6, impliquant des réacteurs imbriqués, une attention particulière sera portée sur la répartition des masses de réactif actif entre le réacteur interne *R1* et l'externe *R2* permettant la phase de refroidissement rapide du caisson isotherme. Le *Tableau A3.1* ci-dessous résume les paramètres sur lesquels l'influence sera étudiée pour chaque procédé envisagé.

	Échanges thermiques	Fonctionnement séquentiel	Répartition des masses	Choix sels (MnCl ₂ ou NiCl ₂)
C0	Oui	Non	Non	Oui
C2	Oui	Non	Oui	Non
C3	Oui	Oui	Non	Oui
C5	Non	Non	Oui	Non
C6	Oui	Oui	Oui	Non

Tableau A3.1 : Critères considérés pour les études de sensibilité en fonction des configurations de procédé.

Enfin, une comparaison des performances de ces systèmes sera effectuée et discutée afin de choisir a priori la meilleure configuration répondant à l'application envisagée en fonction des critères précédents et des contraintes technico-économiques liées à sa fabrication et mise en œuvre industrielle.

A3.1- Études paramétriques des différentes configurations

Dans les simulations réalisées par la suite, nous avons considéré une même géométrie cylindrique d'évaporateur pour toutes les configurations. L'évaporateur est dimensionné pour contenir la quantité d'ammoniac liquide déterminée précédemment de $n_{desc}=224$ moles, nécessaire à la descente en température du caisson. Son volume est tel qu'il puisse contenir cet ammoniac sous forme liquide à 60°C et 26 bars et en considérant que 20% de ce volume est gazeux.

Le réacteur de géométrie cylindrique est également dimensionné pour contenir le composite réactif capable d'absorber la quantité d'ammoniac explicité. Ce composite est caractérisé par des paramètres de mise en œuvre, le taux de sel et la densité apparente de graphite naturel expansé, définis précédemment et permettant de déduire le volume de composite à partir de la masse de sel réactif nécessaire.

Ainsi, pour un diamètre donné de réacteur et d'évaporateur correspond une longueur dépendant du volume nécessaire à l'évaporateur et au volume de composite réactif à mettre en œuvre dans le réacteur pour atteindre l'objectif visé. Les longueurs calculées permettent la détermination des surfaces d'échange externe avec l'air. Pour une épaisseur de paroi fixée à 3mm pour des questions de résistance mécanique, il est alors également possible d'évaluer les masses, et donc, les masses thermiques de ces composants qui impacteront les performances des systèmes.

Pour augmenter les surfaces d'échange externe et intensifier les transferts thermiques à l'évaporateur et au réacteur des coefficients multiplicateurs α et β sont respectivement

appliqués aux surfaces nues sans ailette de l'évaporateur et du réacteur. L'impact des transferts thermiques sera évalué au travers de ces deux coefficients.

Pour prendre en compte et évaluer l'accroissement de la masse résultant de cette surface d'échange, nous considérons qu'elle est constituée d'ailettes en aluminium d'épaisseur 0,4mm. Nous avons ainsi estimé les surfaces d'échanges, les masses et les masses thermiques des parois pour l'évaporateur et le réacteur.

A3.1.1- Procédé de référence C0

Dans le chapitre A1.1, le procédé de base évaporateur/réacteur a été évalué et il a été estimé qu'il atteindrait difficilement les objectifs visés. Cependant, nous étudions ici l'influence de l'intensification des échanges thermiques et le comportement dynamique avec le sel $MnCl_2$ et $NiCl_2$.

A3.1.1.1- Influence des transferts convectifs de chaleur

Une des limitations prépondérantes semble être celle du transfert de chaleur au niveau de l'évaporateur et du réacteur. Les faibles coefficients d'échanges thermiques globaux de $k_{wev_cais}=k_{we}=10W/m^2/K$ identifiés précédemment au A2.2.1 sur le produit industriel Coldway C160 sont dus en grande partie à la présence du collier chauffant autour du réacteur et au carénage de l'évaporateur qui limitent les transferts en phase de synthèse.

Dans le cadre de cette étude de sensibilité, on considère des conditions d'échanges très optimistes, mais atteignables par une forte ventilation forcée. Ces coefficients seront fixés à $k_{wev_cais}=k_{we}=40W/m^2/K$. La sensibilité sur l'échange thermique global ($k_{we}\cdot S_{r_ext}$ ou $k_{wev_cais}\cdot S_{ev_ext}$) sera réalisée par la suite selon les coefficients multiplicateurs α et β , pour augmenter les surfaces d'échange extérieures de l'évaporateur et du réacteur, S_{ev_ext} et S_{r_ext} . Afin de déterminer un compromis optimal associé à l'augmentation de ces surfaces d'échange, nous définissons un ratio $\tau_{surfaces}$ traduisant la somme des surfaces d'échange impliquées dans le système à celle de référence considérée pour $\alpha=\beta=1$:

$$\tau_{surfaces} = \frac{\alpha S_{ev_ext} + \beta S_{r_ext}}{(S_{ev_ext} + S_{r_ext})_{ref}} \quad A3(1)$$

Ce rapport permet de représenter de façon plus synthétique les performances du procédé qui résultent de l'intensification des échanges par accroissement de la surface d'échange, quelle que soit la localisation de cette surface.

La *Figure A3.1* ci-dessous montre l'évolution de la durée de descente du caisson isotherme +30°C à -20°C, en faisant varier ces coefficients multiplicateurs de la surface de 1 à 7. Le sel utilisé est $MnCl_2$ et les diamètres extérieurs de l'évaporateur et du réacteur sont $d_{ev_ext}=d_{r_ext}=0,114$ m. Sur cette figure, le code couleur définit le facteur multiplicatif α de la surface d'évaporateur, l'abscisse indique le taux des surfaces et l'ordonnée la durée

obtenue. Ces nuages de points montrent une asymptote vers 60min. Il apparaît donc inutile d'augmenter le taux de surface $\tau_{surfaces}$ au-delà de 5. Ce qui correspond dans ce cas à considérer $\alpha=\beta=5$, soit à multiplier par 5 la surface de l'évaporateur et celle du réacteur au moyen d'ailettes de refroidissement.

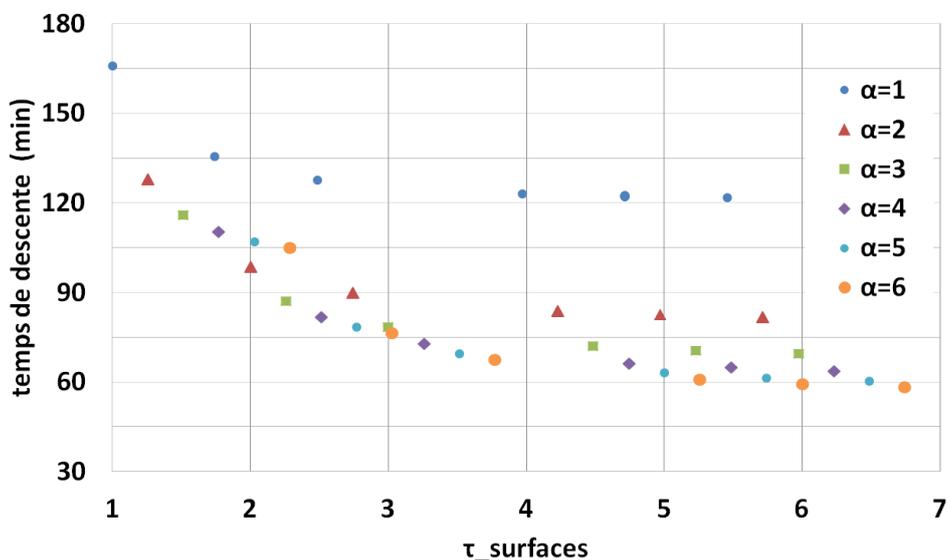


Figure A3.1 : Sensibilité aux échanges thermiques convectifs sur la paroi du réacteur et de l'évaporateur pour la configuration de base C0 ($\beta=[1:7]$).

Cette première étude de sensibilité effectuée sur la configuration de base C0 montre qu'au-delà d'une certaine surface d'échange, les performances ne sont plus améliorées de façon sensible et la limitation devient principalement d'ordre cinétique. Intéressons-nous à présent au choix de sels réactifs permettant un écart à l'équilibre thermodynamique (par rapport aux conditions ambiantes) plus important.

A3.1.1.1- Influence des sels réactifs mis en œuvre

Au chapitre A1, nous avons sélectionné une gamme de sels réactifs permettant d'atteindre la température cible dans l'enceinte isotherme : $MnCl_2$, $FeCl_2$ et éventuellement $NiCl_2$. Il a été décidé d'écarter $FeCl_2$ du fait de sa manipulation problématique, notamment de sa grande propension d'oxydation à l'air lors du remplissage du réacteur. Le $MgCl_2$ est également écarté car il agit comme catalyseur et favorise la décomposition de l'ammoniac. Le $NiCl_2$ devient intéressant du fait de la position de sa courbe d'équilibre permettant des écarts à l'équilibre en synthèse supérieur à 100K. Par contre, il nécessite une température de régénération plus élevée (280 à 300°C) entraînant des coûts énergétiques plus importants et un risque de décomposition de l'ammoniac.

Pour des conditions de surfaces d'échange ($\alpha=\beta=5$) fixées, la Figure A3.2 (a) compare les évolutions des températures de l'ammoniac liquide dans l'évaporateur, du réactif et du caisson obtenues en mettant en œuvre $MnCl_2$ ou $NiCl_2$. Il apparaît que l'utilisation de $NiCl_2$ permet une descente un peu plus rapide du caisson qu'avec $MnCl_2$: un gain de quelques

minutes (8min) est observé. Il paraît donc peu judicieux d'utiliser NiCl_2 , au regard des contraintes posées pour sa régénération.

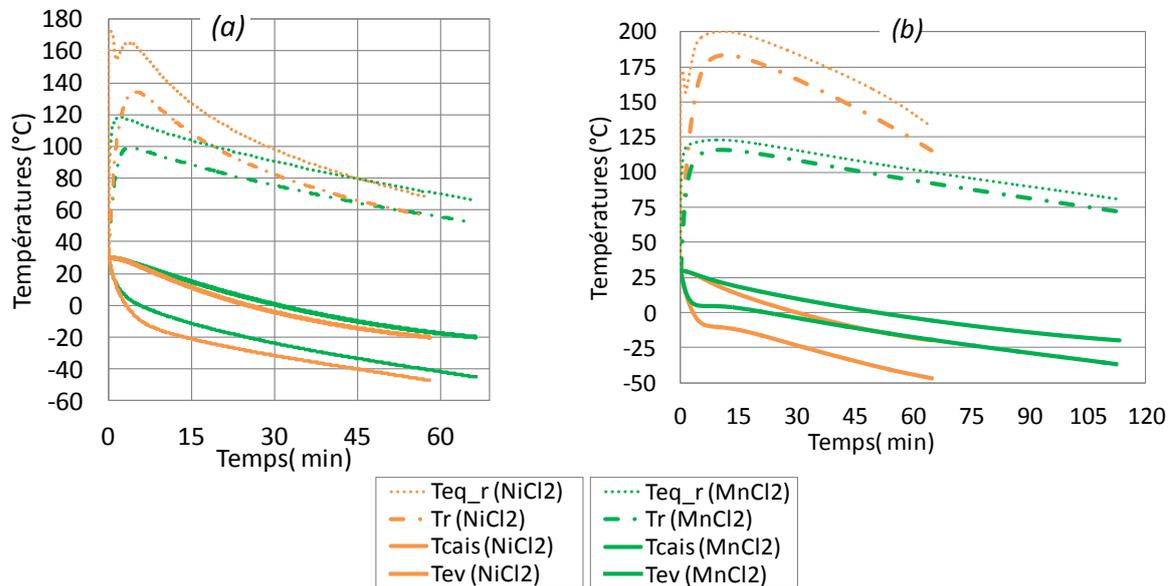


Figure A3.2 : Comparaison des évolutions de température obtenues en mettant en œuvre MnCl_2 ou NiCl_2 dans le réacteur du procédé de base C0 pour :
(a) $\alpha=\beta=5$ et (b) $\alpha=5$ et $\beta=1$.

Pour comparer les performances intrinsèques de ces deux sels, des simulations ont été réalisées en imposant des conditions de faibles échanges thermiques entre le réacteur et l'air extérieur ($\beta=1$), tout en maintenant un échange thermique global élevé au niveau de l'évaporateur ($\alpha=5$). On constate dans ce cas, Figure A3.2 (b), que le temps de descente du caisson de 30°C à -20°C est de 65min et 113min, respectivement pour NiCl_2 et MnCl_2 .

Par ailleurs, on relève que l'intensification des échanges thermiques au niveau du réacteur n'apporte que peu d'amélioration dans le cas du NiCl_2 : un gain d'environ 7mn est observé en les intensifiant par 5 entre la Figure A3.2 (a) et (b).

La Figure A3.3 présente les trajets thermodynamiques simulés de l'évaporateur et du réacteur dans le diagramme de Clausius-Clapeyron obtenu pour NiCl_2 et MnCl_2 . La position de la courbe d'équilibre du MnCl_2 , située la plus à gauche dans ce diagramme, contraint le réacteur à se positionner très rapidement vers ses conditions d'équilibre imposées par l'évaporateur. Ce comportement est différent pour un réacteur contenant du NiCl_2 , qui a tendance à se maintenir plus écarté de sa température d'équilibre, plus à droite sur le diagramme, ce qui s'explique par un écart avec la température ambiante plus important et donc un meilleur échange thermique.

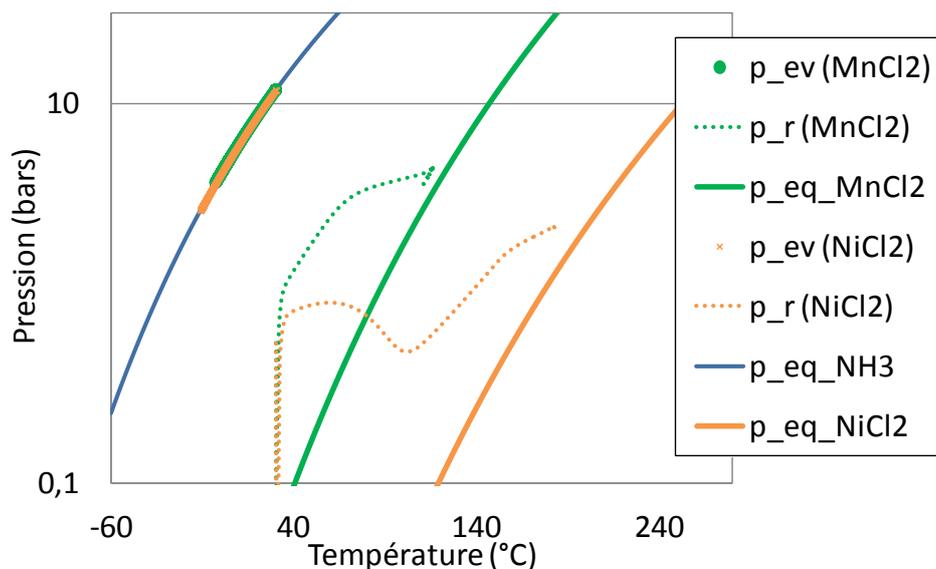


Figure A3.3 : Comparaison des trajets thermodynamiques des réacteurs mettant en œuvre $MnCl_2$ ou $NiCl_2$ dans le procédé de base C0 pour $\alpha=5$ et $\beta=1$.

Pour une application ayant pour objectif de produire du froid de forte puissance, il est donc impératif d'envisager de mettre en œuvre un sel permettant un écart à l'équilibre thermodynamique élevé entre sa température d'équilibre et l'ambiante, si de bonnes conditions d'échanges thermiques ne sont pas possibles au niveau du réacteur (ventilation ou surface d'échange insuffisante).

Pour un procédé de base, l'utilisation du sel $NiCl_2$ s'avère être une nécessité pour atteindre les objectifs fixés, mais au prix d'une régénération à haute température plus contraignante et coûteuse énergétiquement. Compte tenu de ces contraintes, il paraît donc judicieux de s'orienter vers une solution visant à gérer la chaleur de réaction de façon passive, comme celle mise en œuvre dans le procédé aux réacteurs imbriqués de la configuration C2.

A3.1.2- Procédé aux réacteurs imbriqués C2

Le dimensionnement statique réalisé au chapitre A1 permettait d'envisager plusieurs couples de sels pouvant être implémentés dans les réacteurs imbriqués de cette configuration. Cependant, après divers essais de simulation, les sels $BaCl_2$, $SrCl_2$ et $CaCl_2$ prévus pour être mis en œuvre dans les réacteurs internes, se sont révélés inappropriés pour assurer la première phase de refroidissement et ont donc été écartés. En conséquence, seuls les sels $MnCl_2$ et $NiCl_2$ dans les réacteurs $R1$ (interne) et $R2$ (externe) respectivement, ont été retenus pour étudier les performances de ce concept aux réacteurs intégrés. De plus, il s'avère que $MnCl_2$ est aussi le sel envisagé pour le réacteur dédié au maintien en température de l'enceinte isotherme à $-20^\circ C$. Comme l'idée maitresse de cette configuration est d'utiliser le réacteur inactif en tant qu'accumulateur thermique, il est judicieux d'intégrer la masse du réactif prévue pour le maintien dans le réacteur interne $R1$ puisqu'il s'agit du même sel. Cela permet d'augmenter la capacité thermique de ce jeu de réacteurs.

A3.1.2.1- Influence des transferts convectifs de chaleur

Comme pour la configuration C0, l'étude de sensibilité est réalisée ici sur les échanges thermiques (évaporateur - air du caisson) et (réacteur externe R2 - air extérieur). Pour cette configuration, nous avons considéré les diamètres extérieurs pour l'évaporateur et les réacteurs R1 et R2 suivants $d_{ev_ext}=d_{r1_ext}=0,114\text{m}$ et $d_{r2_ext}=0,168\text{m}$ qui sont des diamètres usuels dans l'industrie. Comme précédemment, on considère le ratio $\tau_{surfaces}$ sur les surfaces d'échange extérieures en faisant varier les coefficients multiplicateurs α et β afin de dégager un compromis opératoire. Cependant, le coefficient multiplicateur β ne s'applique ici qu'à la surface extérieure du réacteur R2. La surface d'échange interne entre R1 et R2 est fixée et dépend du volume de composite considéré pour le réacteur interne R1. La Figure A3.4 présente les résultats de simulations relatifs à la durée de descente en température du caisson isotherme à -20°C en fonction de ce ratio.

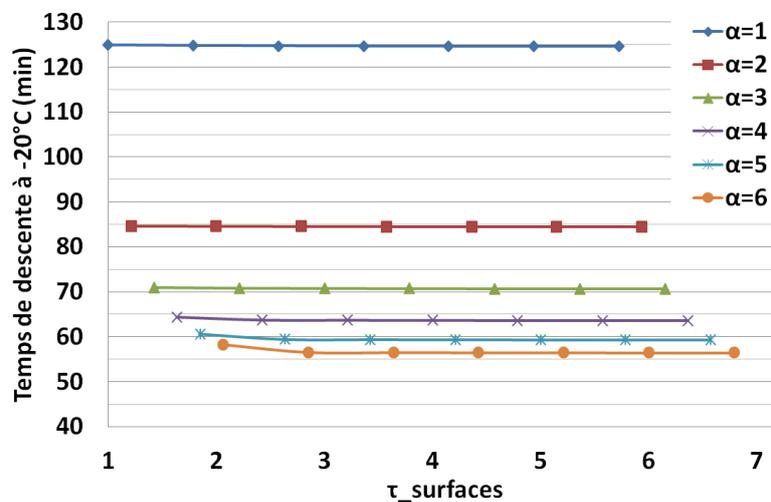


Figure A3.4 : Sensibilité aux échanges thermiques convectifs sur la paroi du réacteur externe et de l'évaporateur correspondant à C2 ($\beta=[1:7]$).

Ces courbes montrent que le coefficient multiplicatif de la surface du réacteur R2 ne présente pas d'impact significatif dès que $\beta > 2$. Augmenter le coefficient multiplicatif sur la surface de l'évaporateur α , permet par contre de ramener progressivement le temps de descente au-dessous des 60min. Ainsi, pour $\alpha=6$, le temps de descente atteint 56min.

A3.1.2.2- Influence des répartitions massiques de sels dans les réacteurs

Dans ce procédé aux réacteurs imbriqués, chaque réacteur assure une partie de la descente. On considère de plus que le réacteur interne R1 est dimensionné pour assurer à la fois une première phase de descente en température du caisson isotherme, puis, son maintien en température. Le réacteur R2 est dimensionné pour compléter et terminer la phase de descente. Il s'agit de voir ici l'influence de la répartition des masses de réactifs dans chaque réacteur.

Pour mener l'étude paramétrique de cette répartition massique, on considère le paramètre α_{mass} représentatif de la contribution de *R1* à la phase de descente : α_{mass} est la fraction du nombre de moles d'ammoniac nécessaires pour la phase de descente absorbée par le réacteur *R1*. Ainsi, les quantités molaires de sels N_{s1} et N_{s2} dans chaque réacteur *R1* et *R2* sont déterminées par :

$$N_{s1} = \frac{\alpha_{mass} n_{NH3_desc} + n_{NH3_maint}}{v_1 \Delta X_{max}} \quad \text{et} \quad N_{s2} = \frac{(1 - \alpha_{mass}) n_{NH3_desc}}{v_2 \Delta X_{max}} \quad A3(2)$$

où n_{NH3_desc} et n_{NH3_maint} sont, respectivement, les quantités molaires d'ammoniac nécessaires à la phase de descente et au maintien en température du caisson.

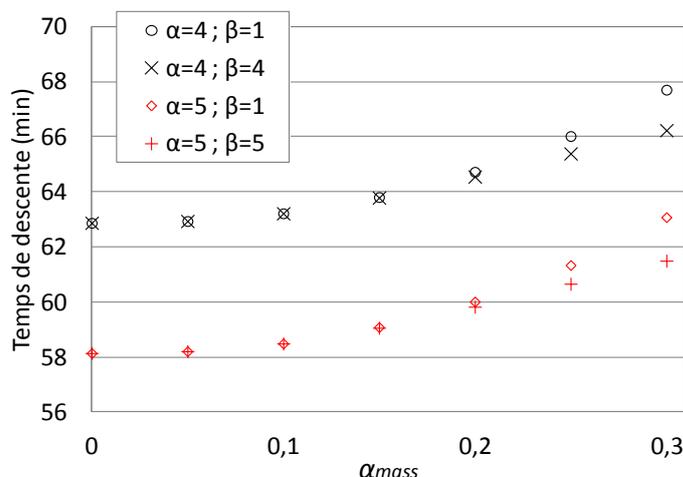


Figure A3.5 : Durées de descente obtenues en fonction de la répartition massique α_{mass} de sel contenu dans le réacteur interne *R1* et pour divers coefficients de surfaces α et β pour *C2*.

La Figure A3.5 présente l'évolution de la durée simulée de la descente en température du caisson à -20°C en fonction de la fraction α_{mass} , et pour divers coefficients multiplicatifs de surfaces α et β . On observe seulement une différence de 5min entre une fraction $\alpha_{mass}=0$ et $\alpha_{mass}=0,3$. En fait, diminuer cette fraction massique de *R1* participant à la descente, voire l'annuler, permet d'exploiter pleinement le réacteur externe *R2* opérant avec un fort écart à l'équilibre, et de développer ainsi une puissance frigorifique plus importante. En effet, mettre l'évaporateur en communication avec un réacteur contenant du sel MnCl_2 est plus limitant qu'avec un réacteur de taille similaire contenant du NiCl_2 . Par ailleurs, on peut constater que dès que la fraction $\alpha_{mass} \leq 0,2$, les durées de descente obtenues ne sont plus dépendantes du coefficient β , ce qui signifie qu'il n'est pas nécessaire d'augmenter la surface de réacteur pour des ratios massiques α_{mass} inférieurs à 0,2. Cette solution est intéressante car elle permet de s'affranchir d'une intensification des échanges au niveau du réacteur ($\beta=1$) réduisant le coût de fabrication du réacteur (pas d'ailettes) ou opératoire du système (ventilation normale).

L'utilisation du NiCl_2 comme sel principal pour la phase descente est intéressante en raison de l'important écart à l'équilibre thermodynamique qui entraîne une forte cinétique de

réaction. Il permet de s'affranchir d'une intensification des transferts de chaleur avec l'ambient, d'autant plus qu'une part de sa chaleur de réaction s'accumule sous forme sensible dans le réacteur interne $R1$. L'étude paramétrique sur la répartition des masses de sel destinées à assurer la phase de descente en température, montre que le réacteur interne $R1$ contenant du $MnCl_2$ a plutôt tendance à retarder la descente lorsque qu'il n'est plus dans des conditions de fort écart à l'équilibre. En fait, un séquençage entre $R1$ et $R2$ mérite ici d'être plus approfondi afin de gérer de manière optimale cet écart à l'équilibre. Ce sera l'objet de la configuration de procédé C6.

A3.1.3- Procédé aux réacteurs séquentiels C3

Le concept des réacteurs séquentiels, au nombre 3 dans notre cas d'étude, est ici évalué afin de conclure sur sa pertinence par rapport au fonctionnement en continu d'un seul et unique réacteur plus volumineux. Les réacteurs $Rdm1$, $Rdm2$ et $Rdm3$ sont dimensionnés, selon la même approche précédente et de manière à ce qu'ils puissent assurer à la fois la phase de descente et la phase de maintien en température du caisson. Les diamètres extérieurs de l'évaporateur et des réacteurs ont été fixés à $d_{ev_ext}=d_{r_ext}=0,114m$. Chaque réacteur est ainsi dimensionné pour absorber une quantité d'ammoniac :

$$n_{NH_3,i} = \frac{n_{NH_3,desc} + n_{NH_3,maint}}{3} \quad A3(3)$$

A3.1.3.1- Influence des transferts convectifs de chaleur

Comme précédemment, nous évaluons les durées de descente du caisson en fonction du paramètre $\tau_{surfaces}$, caractérisant le ratio des échanges thermiques par convection au niveau de l'évaporateur et des réacteurs. La durée de fonctionnement de chaque réacteur, avant commutation sur un autre réacteur à température moins élevée, est fixée ici à 3mn.

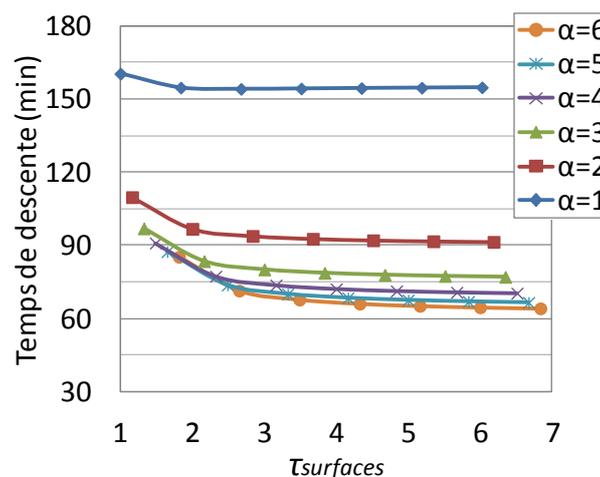


Figure A3.6 : Sensibilité aux échanges thermiques convectifs externes sur la paroi des réacteurs et de l'évaporateur correspondant à la configuration de procédé séquentiel C3 ($\beta=[1:7]$).

Les résultats des simulations regroupés dans la *Figure A3.6* montrent que les durées de descentes sont semblables à celles obtenues pour la configuration de base C0 (cf. *Figure A3.1*).

Malgré l'augmentation du ratio $\tau_{surfaces}$, signifiant une augmentation des surfaces d'échanges, le temps de descente en température du caisson tend vers une asymptote légèrement au-dessus des 60 minutes. Ainsi, on peut constater sur ces évolutions, qu'il n'est pas nécessaire d'augmenter la surface de l'évaporateur au-delà de 5 fois celle de base. De même, l'augmentation de la surface extérieure du réacteur au-delà de 3 fois la surface donnée par le tube lisse ne présente pas d'intérêt.

A3.1.3.2- Influence des paramètres opératoires (commutation séquentielle)

La commutation entre chaque réacteur fonctionnant de façon séquentielle est basée sur un intervalle de temps fixé. L'étude paramétrique exposée ici vise à montrer l'impact de cette durée de fonctionnement et de commutation des réacteurs, maintenue fixe durant toute la descente du caisson et identique pour tous les réacteurs. Dès que le temps imposé de fonctionnement s'est écoulé, le réacteur est alors fermé et le réacteur le moins chaud est connecté à l'évaporateur. La *Figure A3.7* montre l'évolution des temps de descente pour plusieurs durées de fonctionnement de réacteur, c'est-à-dire la durée entre chaque commutation. Dans cet exemple, les coefficients multiplicatifs de surfaces sont pris à $\alpha=5$ et $\beta=5$.

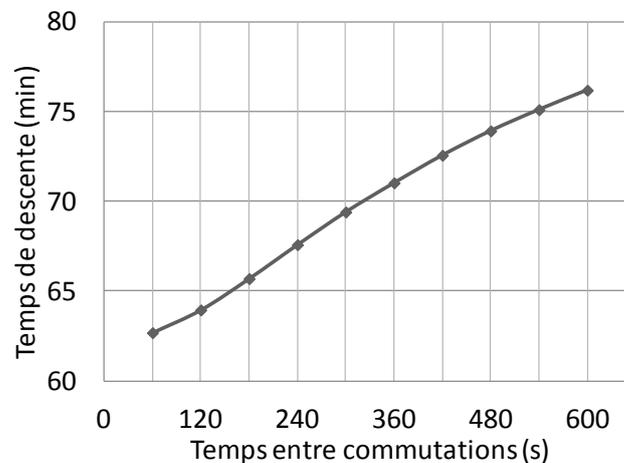


Figure A3.7 : Sensibilité aux temps de fonctionnement de chaque réacteur du procédé séquentiel C3, pour $\alpha=5$ et $\beta=5$.

On constate que la durée de descente en température du caisson est fortement réduite en diminuant le temps entre commutations. Pour une commutation toutes les 60 secondes, le temps de descente obtenu est de 63 minutes, alors que pour un temps de commutation de 10 minutes, le temps de descente est de 76 minutes.

A3.1.4- Procédé aux réacteurs imbriqués avec régénération C5

Le concept de réacteurs imbriqués peut permettre, en fonction des sels mis en œuvre et dans certaines conditions opératoires, de régénérer le réacteur interne *R1* par le réacteur externe *R2*. L'étude porte ici sur une configuration permettant potentiellement la régénération du réacteur *R1* contenant le sel $MnCl_2$ en absorbant la chaleur de réaction de *R2* contenant le sel $NiCl_2$. L'influence aux échanges thermiques convectifs puis sur la répartition des masses de sel réactif entre *R1* et *R2* est examinée.

A3.1.4.1- Influence des transferts convectifs de chaleur

D'après les résultats obtenus pour C2 (§ A3.1.2), nous ne considérons que les cas où les conditions d'échanges thermiques du réacteur permettent d'atteindre une pression d'équilibre dans *R1* d'au moins 10 bars lorsque celui-ci est fermé et chauffé par *R2*, après avoir contribué à la descente en température de l'enceinte isotherme. Ces conditions sont obtenues pour de faibles coefficients multiplicatifs de la surface du réacteur, ce qui conduit à limiter l'évacuation de chaleur du réacteur *R2* vers l'air extérieur et entraîne ainsi une élévation de la température des réacteurs et donc de la pression d'équilibre du réacteur interne *R1*. Ainsi, contrairement aux simulations précédentes où le coefficient d'échange global au réacteur était fixé à $k_{we}=40W/m^2/K$ et la surface d'échange augmentée par ajout d'ailettes, nous envisageons ici de maintenir la surface d'échange constante (celle correspondante à la surface du tube nu du réacteur) et de réduire le coefficient d'échange thermique global au réacteur. Par contre, le coefficient multiplicatif de l'échange thermique à l'évaporateur est maintenu à une valeur élevée ($\alpha \geq 4$ avec $k_{wevc}=40W/m^2/K$) afin d'assurer des conditions d'évaporation satisfaisantes. Le ratio massique α_{mass} caractérisant la répartition massique de sel dans les réacteurs *R1* et *R2* est fixé à une faible valeur de 0,1 conformément aux conclusions précédentes (cf. § A3.1.2.2).

Le *Tableau A3.2* montre les possibilités de régénération obtenues par simulations en fonction de ces paramètres thermiques. Pour atteindre des conditions de régénération partielle satisfaisantes, le coefficient d'échange thermique global au réacteur ne doit pas dépasser $k_{we} \leq 10 W/m^2/K$. Le cas avec $k_{we}=0 W/m^2/K$ n'est pas réaliste, mais permet de montrer l'intérêt du concept C5 pour un cas limite où il serait difficile d'extraire la chaleur de réaction des réacteurs (par exemple, pour des réacteurs non ventilés en environnement confiné).

k_{we} (W/m ² /K)	$\alpha=4$	$\alpha=5$	$\alpha=6$
0	rég.part.	rég.part.	rég.part.
5	rég.part.	rég.part.	rég.part.
10	rég.part.	rég.part.	rég.part.
20	échec.rég.	échec.rég.	échec.rég.
40	échec.rég.	échec.rég.	échec.rég.

Tableau A3.2 : Sélection des conditions opératoires, $k_{we}=[0;5;10;20;40]W/m^2/K$ et $\alpha=[4;5;6]$, permettant une régénération partielle avec $\alpha_{mass}=0,1$.

Les durées de descente de l'enceinte isotherme pour les cas retenus, $k_{we}=[0;5;10]$ W/m²/K pour $\alpha=[4;5;6]$, sont représentées sur la *Figure A3.8*. A titre de comparaison, sont également représentées les durées obtenues pour la configuration C2 (où *RI* n'est pas régénéré). On constate qu'à coefficient d'échange k_{we} donné, les temps de descente obtenus pour C5 sont inférieurs à ceux obtenus pour C2. L'écart s'accroît pour des conditions dégradées d'échange thermique au niveau du réacteur. Le cas $k_{we}=0$ W/m²/K obtenu pour C2 n'apparaît pas car pour cette configuration, il serait impossible d'atteindre la température cible dans le caisson sans ventiler les réacteurs.

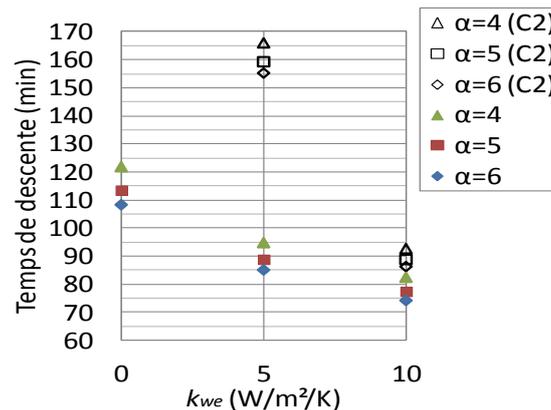


Figure A3.8 : Durée de descente du caisson à -20°C pour diverses conditions d'échange thermique avec l'air à l'évaporateur et au réacteur pour le concept C5. Comparaison aux durées obtenues avec C2.

La *Figure A3.9* montre l'évolution de l'avancement de réaction X_1 du réacteur *RI* au cours de cette phase de récupération de chaleur. La commutation sur cette phase (connexion *R2* avec l'évaporateur) est initiée lorsque le réacteur *RI* démarre avec un avancement initial $X_{1,init}=0,6$ a absorbé 10% de la quantité molaire d'ammoniac n_{desc} nécessaire à la descente du caisson (ce qui correspond à un ΔX_1 de l'ordre de 8%). Ces deux quantités fixées ici a priori pourront être ajustées et optimisées en fonction du comportement observé et des conditions opératoires imposées.

La diminution de l'avancement observée sur cette figure indique clairement que le réacteur *RI* est plus ou moins régénéré, et exploite plus efficacement la chaleur dégagée par le réacteur *R2* si celui-ci est peu ventilé. Par exemple pour une valeur de $k_{we}=0$ W/m²/K, on constate que l'avancement du réacteur *RI* passe de 0,7 à 0,2 ($\Delta X_1 = 0,5$), alors qu'il décroît seulement à 0,62 pour $k_{we}=10$ W/m²/K, induisant un ΔX_1 seulement de 0,06.

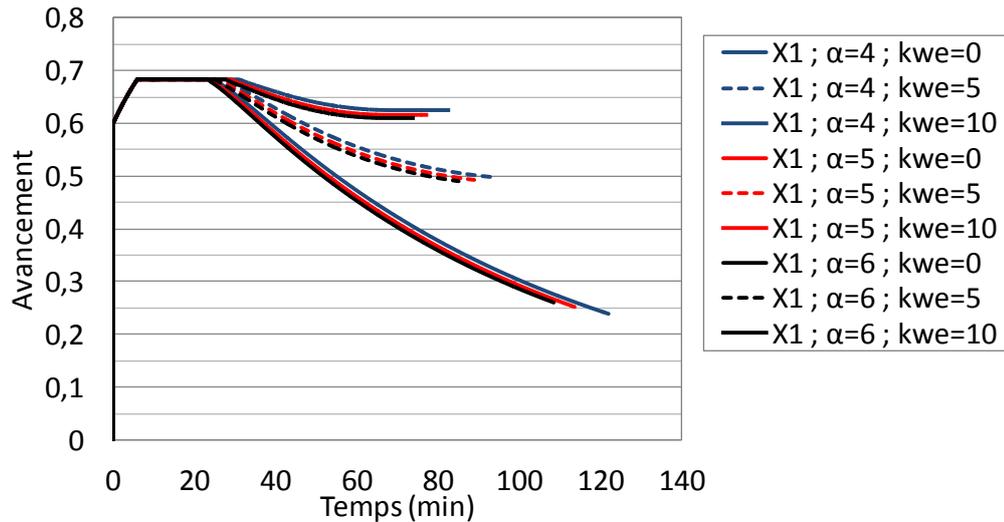


Figure A3.9 : Évolution de l'avancement X_1 dans le réacteur $R1$, pendant la phase de descente du caisson à -20°C avec la configuration $C5$.

$k_{we}=[0;5;10]\text{W/m}^2/\text{K}$ et $\alpha=[4;5;6]$, $\beta=1$ et $\alpha_{mass}=0,1$

On peut donc conclure que cette configuration de procédé $C5$ présente un réel intérêt par rapport à la configuration $C2$ dès lors que l'échange thermique réacteur externe / air ambiant est faible. Ainsi, on peut par cette configuration, rendre les réacteurs plus performants en permettant à la fois une accumulation de chaleur sous forme sensible et en exploitant la chaleur de réaction.

A3.1.4.2- Influence du ratio massique des sels dans les réacteurs

Nous nous intéressons ici à l'influence de la répartition des masses de sel entre les réacteurs $R1$ et $R2$ sur le temps de descente. On peut observer sur la Figure A3.10 qu'avec une répartition massique de $\alpha_{mass} \leq 0,1$ et des coefficients d'échange de $k_{we}=5$ et $k_{we}=10 \text{ W/m}^2/\text{K}$, le temps de descente varie très peu.

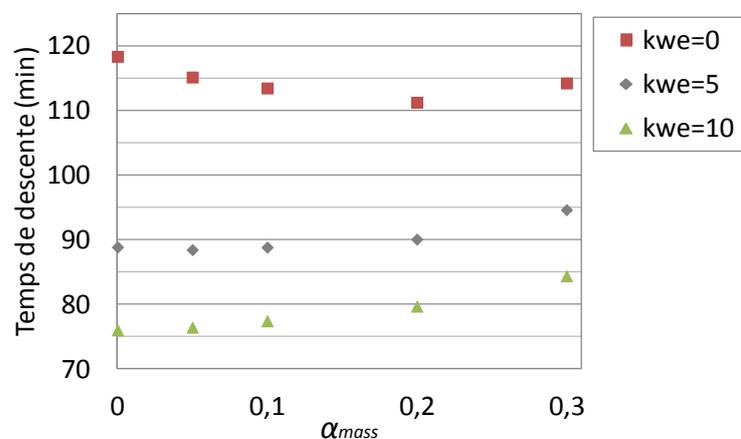


Figure A3.10: Temps de descente pour différents $\alpha_{mass}=[0 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3]$ avec le concept $C5$, pour $k_{we}=[0 ; 5 ; 10] \text{ W/m}^2/\text{K}$, $\alpha=5$ et $\beta=1$.

Par contre, augmenter cette répartition ($\alpha_{mass} > 0,1$) augmente le temps de descente. Comme précédemment pour C2 (cf. § A3.1.2.2), cela s'explique par le fait que α_{mass} est aussi lié à la quantité d'ammoniac gazeux qui réagit dans *R1* lors de la phase descente. Le réacteur *R1* contenant ici le sel $MnCl_2$ réagit moins rapidement que le sel $NiCl_2$ contenu dans *R2* du fait du plus faible écart à l'équilibre imposé : donc, plus α_{mass} sera élevé et plus la descente en température du caisson isotherme sera limitée par $MnCl_2$.

Pour conclure, ce concept C5 reste très intéressant si la ventilation du réacteur fait défaut. Ainsi, le réacteur *R1* initialement chargé en ammoniac est utilisé principalement pour absorber la chaleur de réaction de *R2* plus efficacement. Par la suite, *R1* déchargé se rend disponible pour absorber l'ammoniac de la phase de maintien en température.

A3.1.5- Procédé aux réacteurs imbriqués et séquentiels C6

Cette configuration reprend le concept des réacteurs imbriqués de la configuration C2, mais en mettant en œuvre une stratégie de fonctionnement en séquence : deux ensembles identiques de réacteurs imbriqués, *a* et *b*, contenant la moitié de la masse des sels destinée à la descente et au maintien sont exploités. Les réacteurs internes *R1a* et *R1b* contiennent du $MnCl_2$ et les externes *R2a* et *R2b* du $NiCl_2$. Nous nous intéressons ici à l'influence des échanges thermiques entre les réacteurs et l'air extérieur sur le temps de descente du caisson, de la durée de commutation entre chaque réacteur et finalement, de la répartition des masses de sels entre les réacteurs internes et externes de chaque ensemble.

A3.1.5.1- Influence des transferts de chaleur

Les résultats de cette étude d'impact de la qualité des transferts sur le temps de descente du caisson sont regroupés dans la *Figure A3.11*.

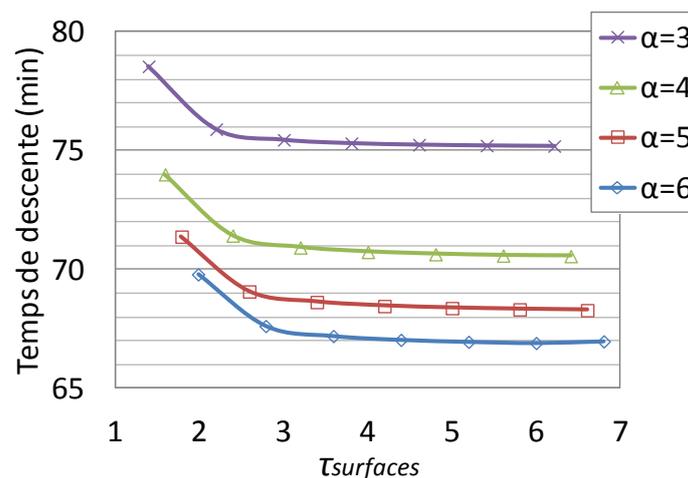


Figure A3.11 : Influence des échanges thermiques à l'évaporateur (paramètre α) et au réacteur ($\beta=[1:7]$) pour C6, avec $k_{wev_cais}=k_{we}=40 \text{ W/m}^2/\text{K}$, $\alpha_{mass}=0,1$ et $t_{switch} = 240s$.

Comme pour C2, il n'est pas nécessaire d'augmenter le facteur multiplicatif de la surface du réacteur au-delà de $\beta \geq 2$. Par contre, une augmentation de la surface de l'évaporateur permet de réduire la durée de descente en température du caisson. Cependant, à partir de $\alpha \geq 5$,

augmenter davantage cette surface d'évaporateur ne présente plus beaucoup d'intérêt puisque le gain est de moins de 2 minutes. Nous retiendrons finalement pour la suite le couple de coefficients multiplicatifs de surfaces $\alpha=5$ et $\beta=2$ afin d'évaluer l'impact de la durée de commutation entre réacteurs.

A3.1.5.2- Influence des paramètres opératoires (commutation séquentielle)

La durée de fonctionnement dédiée à chaque réacteur est fixée préalablement à une valeur identique pour tous les réacteurs. Les réacteurs internes *R1a* et *R1b* réagissent en premier lieu l'un après l'autre afin d'absorber une quantité d'ammoniac ($\alpha_{mass} \cdot n_{NH3_desc}$) préalablement définie.

A la fin de cette première phase, les réacteurs externes *R2a* ou *R2b* sont alors mis en fonctionnement et la stratégie de commutation séquentielle est activée. La température atteinte par les réacteurs est également prise en compte comme condition de commutation afin d'éviter que la pression dans l'évaporateur ne remonte : la température du réacteur qui doit être mis en fonctionnement doit alors être plus basse que le réacteur actif.

La *Figure A3.12* montre l'évolution des temps de descente en température du caisson en fonction des durées minimales imposées entre commutations, pour un ratio de massique de $\alpha_{mass}=0,1$ et des coefficients $\alpha=5$ et $\beta=2$. Nous observons dans ce cas de figure une faible différence de durée (de l'ordre de 3min) entre un séquençage de 60s et un séquençage de 10min. Dès que le temps entre commutations est supérieur à 4min (240s), la durée de descente en température du caisson isotherme évolue de manière asymptotique. Par ailleurs, la durée de fonctionnement préalable des deux réacteurs internes *R1a* et *R1b* pour ces conditions est de 5 min.

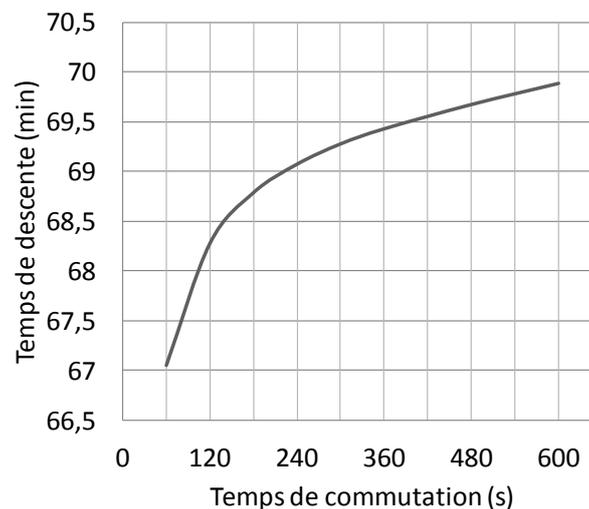


Figure A3.12 : Sensibilité aux temps de fonctionnement de chaque réacteur avant commutation sur le réacteur suivant, sur le modèle de réacteurs séquentiels imbriqués C6, pour $\alpha_{mass}=0,1$, $\alpha=5$ et $\beta=2$

Une optimisation du séquençage entre ces deux réacteurs pourrait éventuellement réduire le temps de descente, tout de même, le gain serait peu significatif. De manière indirecte,

nous avons également par la suite évalué l'impact du temps de fonctionnement des réacteurs internes en fonction du ratio massique de sel entre les réacteurs internes et externes.

A3.1.5.3- Influence du ratio massique α_{mass} des sels mis en œuvre dans les réacteurs

La *Figure A3.13* montre l'influence de la répartition massique des sels α_{mass} dans les réacteurs sur la durée de descente en température du caisson isotherme, pour 3 facteurs d'intensification d'échange thermique côté réacteur (β).

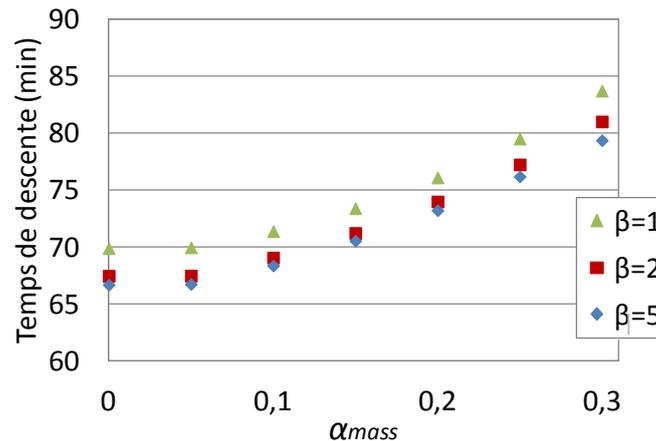


Figure A3.13 : Sensibilité au ratio massique, α_{mass} du réacteur R1 (interne) participant à la descente en température du caisson pour C6, avec $\alpha=5$ et $\beta=1$ ou $\beta=2$ ou $\beta=5$.

Ainsi, à facteur de surface d'échange évaporateur-caisson égal ($\alpha=5$), le temps de descente augmente significativement avec la quantité de sel destinée à la descente dans les réacteurs internes. Entre $\alpha_{mass}=0$ et $\alpha_{mass}=0,3$, le temps de descente augmente de 12 à 14 minutes. Cela s'explique, principalement, par le fait qu'une augmentation de la part dédiée à la descente des réacteurs internes accroît leur temps de fonctionnement. D'autre part, à même ratio α_{mass} , l'influence du facteur β est très faible mais commence à s'accroître pour $\alpha_{mass} \geq 0,25$. Il semblerait donc intéressant d'étudier plus en détail le séquençage entre les réacteurs internes pour les faibles ratios massiques α_{mass} , mais nous ne l'incluons pas dans ce travail.

A3.1.6- Conclusion sur l'étude paramétrique des différents concepts

Nous avons étudié un à un les comportements des différents concepts en faisant varier les paramètres de dimensionnement et/ou opératoires, tels que les surfaces d'échanges évaporateur-caisson et réacteur-ambient, les répartitions massiques de sels entre réacteurs intégrés et le séquençage du fonctionnement entre les différents réacteurs. Les durées de descente en température du caisson pour certains de ces paramètres ont été analysées. Il résulte, d'après les simulations des différents procédés étudiés, dans les conditions actuelles d'échanges avec l'air ambient, qu'il est très difficile d'atteindre une durée de descente inférieure à 60 minutes.

Cependant, une comparaison des différents concepts de procédés, C0, C2, C3, C5 et C6 mérite d'être réalisée afin d'analyser plus en détail leur fonctionnement dynamique et établir un pré-dimensionnement de prototype.

A3.2- Analyse et comparaison des performances des différents concepts

Nous avons établi précédemment les limites de la gamme de variation pour les échanges thermiques (évaporateur / air caisson) et (réacteur / air ambiant), le séquençage et la répartition massique des sels entre réacteurs internes et externes. Ces études auraient pu porter de manière plus étendue sur d'autres paramètres, mais au vu des résultats de simulations, nous avons pu conclure que la descente en température du caisson demeure difficilement envisageable en dessous des 60 min et ce, pour les différents concepts envisagés et en utilisant les sels $MnCl_2$ et $NiCl_2$. Il serait, tout de même, intéressant d'affiner cette étude pour orienter le choix vers l'un de ces concepts étudiés.

Dans un premier temps, une comparaison des performances sera établie entre ces différents concepts pour des conditions de fonctionnement identiques, en mettant en œuvre un même sel, le $NiCl_2$. La comparaison portera sur la masse des réacteurs et l'échange thermique global (UA) nécessaires en fonction des temps de descente des différents concepts.

A3.2.1- Comparaison des performances des différents concepts

Les réacteurs actifs sont dimensionnés de manière à absorber uniquement les moles d'ammoniac destinées à assurer la descente en température du caisson $n_{NH_3_desc}$. Ainsi, les réacteurs des différentes configurations contiendront la même quantité de sel $NiCl_2$. Pour le cas des configurations de procédés impliquant des réacteurs imbriqués, les réacteurs internes ne participeront pas activement à la descente, donc $\alpha_{mass}=0$. D'autre part, les réacteurs de la configuration au fonctionnement séquentiel, C3, ne contiendront que la masse nécessaire pour assurer la descente. Le temps entre commutations est fixé à 60 secondes pour les concepts basés sur un séquençage, afin de se placer dans le cas le plus favorable. Nous reprenons donc les mêmes définitions et conclusions de la partie précédente §A3.1. L'objectif de cette section est d'arriver à juger la pertinence de ces différents concepts en comparant les durées de descente en température du caisson, sur une même base (même quantité de sel) et en faisant varier les facteurs multiplicatifs d'échange thermique côté évaporateur α et côté réacteur β .

La *Figure A3.14* présente ces temps de descente, pour deux coefficients multiplicatifs de surface externe à l'évaporateur, $\alpha=2$ (a) et $\alpha=5$ (b). Nous constatons que pour les configurations C0 et C2, les temps de descente sont pratiquement identiques. L'explication se trouve sans doute dans l'important écart à l'équilibre imposé au réacteur qui est induit par l'utilisation du sel $NiCl_2$. Dans ce cas, c'est la cinétique au niveau de l'évaporateur qui gouverne la dynamique du système. La configuration C0 présente une légère sensibilité à l'échange thermique au niveau du réacteur ($\beta=1$) tandis que la configuration C2 n'en présente aucune. Ce dernier bénéficie de l'accumulation de chaleur sous forme sensible par le réacteur intérieur R1 non actif.

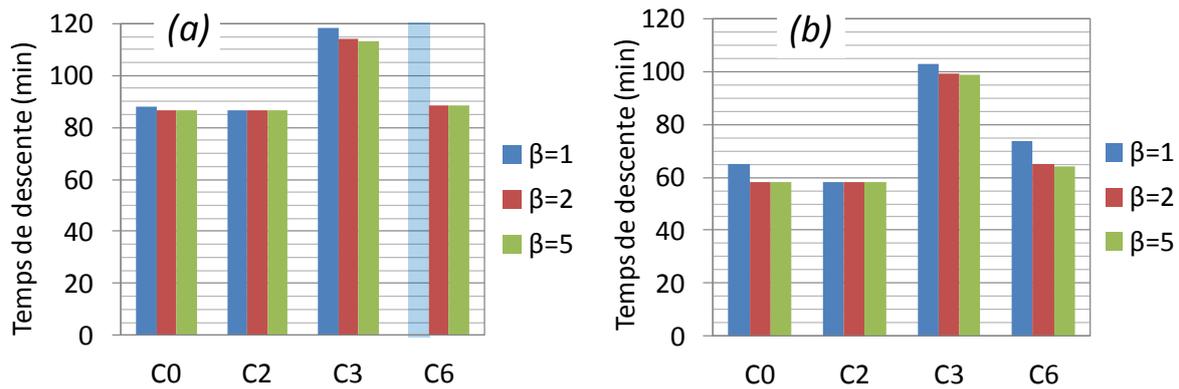


Figure A3.14 : Comparaison des durées de descente en température du caisson obtenues pour les différents concepts de procédé C0, C2, C3 et C6 contenant, dans les réacteurs actifs, le même sel NiCl_2 en même quantité, $\alpha_{\text{mass}}=0$, séquençage à 60 s, pour 3 facteurs de surface réacteur-ambiant β et pour :

(a) $\alpha=2$ et (b) $\alpha=5$

(Les colonnes transparentes indiquent une durée trop élevée)

Le concept C3 montre une certaine sensibilité aux échanges thermiques au niveau des réacteurs et un temps de descente sensiblement supérieur aux autres concepts. Dans cette configuration à fonctionnement séquentiel, la taille de chaque réacteur est réduite, par conséquent, le débit de gaz absorbé est relativement faible et limite donc l'évaporation. Ainsi, il semblerait que mettre en communication l'évaporateur avec un réacteur de capacité réduite freine la descente. En *annexe 6*, nous présentons le comportement simulé de la configuration C3 avec un autre modèle d'évaporateur plus précis dans sa formulation mais nécessitant une résolution itérative, approche qui a finalement été écartée.

Le concept C6 montre l'influence du séquençage avec un temps de descente plus élevé que la configuration C2, similaire et sans séquençage. D'autre part, comparé à l'autre configuration séquentielle C3, le temps de descente de C6 est plus court. En effet, les réacteurs C6 sont plus volumineux que ceux de la configuration C3, puisque la masse de sel nécessaire est répartie entre deux réacteurs (contre 3 pour C3).

La *Figure A3.15* compare les durées obtenues pour la descente du caisson à -20°C par les différents concepts C0, C2, C3, C6 et C5 dans le cas d'échanges convectifs au niveau du réacteur particulièrement faibles ($5\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$). Les colonnes grises représentent les temps de descente et en colonnes rouges les systèmes pour lesquels la durée est supérieure à 3 heures. L'échange thermique sur l'évaporateur est maintenu intense, $\alpha=5$, afin de s'assurer un comportement non limitant de l'évaporateur. En effet, ici seules les configurations intégrant un réacteur destiné à la phase de maintien, permettent une descente en moins de 3 heures. Une partie significative de la chaleur de réaction peut être accumulée dans ces réacteurs. Sous ces conditions, pour le concept C5 qui permet d'absorber de manière plus active la chaleur de réaction dégagée par R2 pour permettre la décomposition de R1, la descente se fait en 1h30.

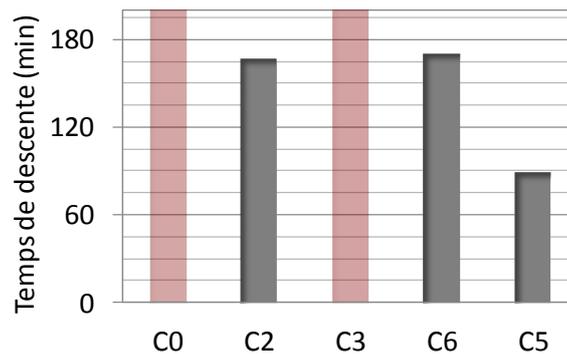


Figure A3.15 : Comparaison des temps de descente du caisson à -20°C obtenus pour les concepts C0, C2, C3, C6 et C5 contenant, dans les réacteurs actifs, le même sel NiCl_2 en même quantité nécessaire, avec $\alpha=5$ et $\beta=1$, $\alpha_{\text{mass}}=0$, séquençage à 60 secondes, coefficient d'échange convectif côté réacteur $k_{we}=5\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$. (Les colonnes transparentes indiquent une durée trop élevée.)

En comparant ces différents concepts sur une même base de quantité de sel NiCl_2 , on ne peut conclure sur les avantages que présente l'intégration ou non d'un réacteur destiné à la phase maintien par rapport à la mise en œuvre d'un seul réacteur de base. Ceci est dû à l'utilisation du NiCl_2 qui, par sa courbe d'équilibre thermodynamique, rend ce sel moins sensible à la qualité d'échange thermique. L'intégration d'un réacteur dans un autre trouve sa justification lorsque l'échange au niveau du réacteur est très réduit et la chaleur de réaction du réacteur externe permet la décomposition du réacteur interne.

Par ailleurs, la pertinence d'exploiter un fonctionnement séquentiel de réacteurs n'apparaît pas clairement. Une diminution significative des durées de descente en température du caisson est observée si l'évaporateur est connecté à un seul réacteur de grande capacité, par rapport au fonctionnement séquentiel de plusieurs réacteurs de capacité plus réduite. Cependant, une validation expérimentale reste nécessaire afin de conclure à ce sujet.

A3.2.2- Analyse des différents concepts

Les aptitudes de chaque concept de procédé à réaliser la descente rapide en température d'un caisson isotherme sont analysées selon deux critères : la masse de réacteur devant être mise en œuvre et la qualité des échanges thermiques convectifs côté réacteur.

La *Figure A3.16* schématise pour chaque concept les couples (durée de la phase de descente / masse totale des réacteurs nécessaire pour les phases de descente et de maintien). Les transferts thermiques sont considérés à $\alpha=5$ au niveau de l'évaporateur, tandis que les coefficients multiplicatifs β de surface côté réacteur sont adaptés de façon à obtenir des durées de descente similaires pour les différents concepts. Pour C5, le coefficient d'échange convectif réacteur-ambient est fixé à $k_{we}=10\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$. Le code couleur et géométrique des marqueurs permet de différencier en rouge les concepts utilisant des réacteurs intégrés, en bleu des réacteurs simples, et les triangulaires pour ceux au fonctionnement séquentiel. Ce qui en ressort est que les systèmes à réacteurs imbriqués sont les plus lourds (5 à 8kg de plus que les configurations à réacteurs simples).

De manière similaire, la *Figure A3.17* schématise pour chaque concept les couples : durée de la phase de descente / coefficient d'échange globaux des réacteurs $(UA)_{\text{react}}$. On constate que les systèmes à réacteur imbriqués seraient mieux placés car ils requièrent un plus faible $(UA)_{\text{react}}$. Le concept C5 serait le mieux placé mais pour un temps de descente plus important (10-15 minutes de plus que les autres concepts).

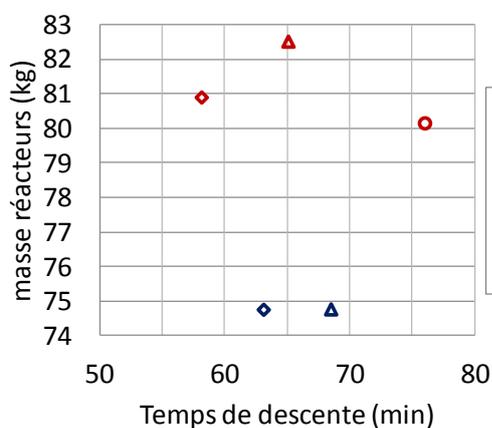


Figure A3.16 : Masses des réacteurs et durées de descente du caisson pour les différents concepts (en bleu réacteur simple, en rouge réacteurs imbriqués, fonctionnement séquentiel pour les symboles triangle)

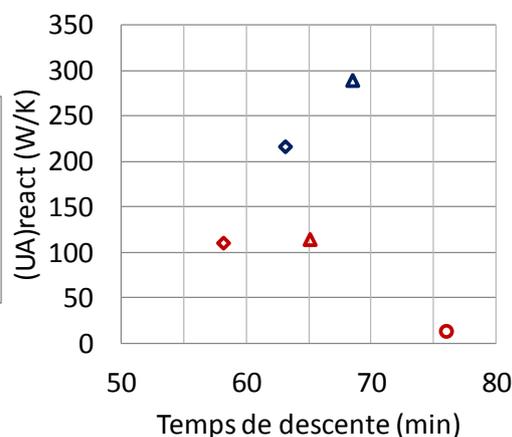


Figure A3.17 : Échange thermique au niveau des réacteurs $(UA)_{\text{react}}$ et durée de descente du caisson pour les différents concepts (en bleu réacteur simple, en rouge réacteurs imbriqués, fonctionnement séquentiel pour les symboles triangle)

Ensuite, de façon arbitraire, un "indice de faisabilité industrielle" est défini pour prendre en compte la complexité de ces différents concepts, notamment l'intensification des échanges et le design des réacteurs, ainsi que le mode opératoire du procédé. Une référence fixée à 10 est considérée pour un réacteur simple à tube lisse sans ailettes, et un barème soustractif est appliqué : -2 si le réacteur présente des ailettes ($\beta > 1$), -1 pour un fonctionnement séquentiel (contrôle/commande des vannes), -5 pour la mise en œuvre des réacteurs imbriqués et -1 pour l'ajout d'un condenseur et un clapet. La *Figure A3.18* présente les résultats de cette démarche.

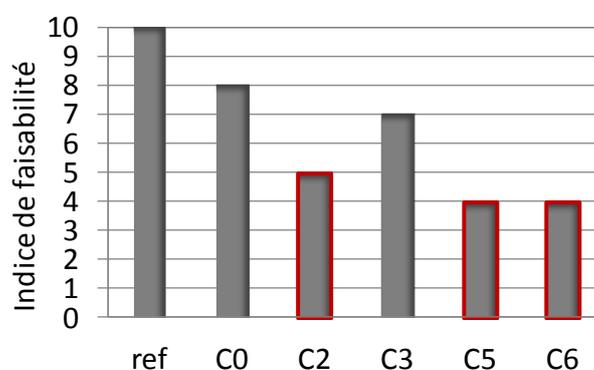


Figure A3.18 : Comparaison de la faisabilité des différents concepts étudiés basée sur une échelle arbitraire.

D'après ce barème, les concepts à réacteurs intégrés seraient plus difficiles à mettre en œuvre. Ainsi, la configuration de base C0 mettant en œuvre le sel $MnCl_2$, reste la plus facilement réalisable. Il apparaît également indispensable d'obtenir un échange thermique suffisant au niveau des réacteurs. D'après les résultats de simulations, il a aussi été constaté l'impact positif de mettre en œuvre un réacteur de grande capacité en communication avec l'évaporateur. En effet, la capacité du réacteur paraît être inversement proportionnelle au temps de descente du caisson. Une grande capacité de réacteur, associée à des échanges thermiques importants tant au niveau du réacteur que de l'évaporateur, semble un bon compromis pour assurer une grande puissance frigorifique et obtenir une descente rapide en température du caisson.

Considérons à présent le cas du concept C0, qui met en œuvre un groupe de réacteurs contenant toute la masse totale de sel $MnCl_2$ nécessaire à la descente et au maintien. La *Figure A3.19* compare les durées de descente obtenues pour différentes surfaces d'échange à l'évaporateur et suivant différents ratios de surfaces totales d'échanges $\tau_{surfaces}$ (cf. A3(1)) entre C0 comportant une quantité de sel $NiCl_2$ uniquement nécessaire à la descente et le concept C0 comportant une quantité de sel $MnCl_2$ nécessaire à la descente et au maintien. Nous observons une superposition des temps de descente en température à partir d'un ratio de surfaces $\tau_{surfaces} \geq 2$. Il semble donc que l'effet de l'intensification des échanges thermiques au niveau de la paroi du réacteur est plafonné. En effet, dès que le réacteur n'est plus limitant en termes de cinétique de réaction, c'est l'évaporateur qui devient limitant : en intensifiant les échanges thermiques au niveau de l'évaporateur, la durée de descente diminue.

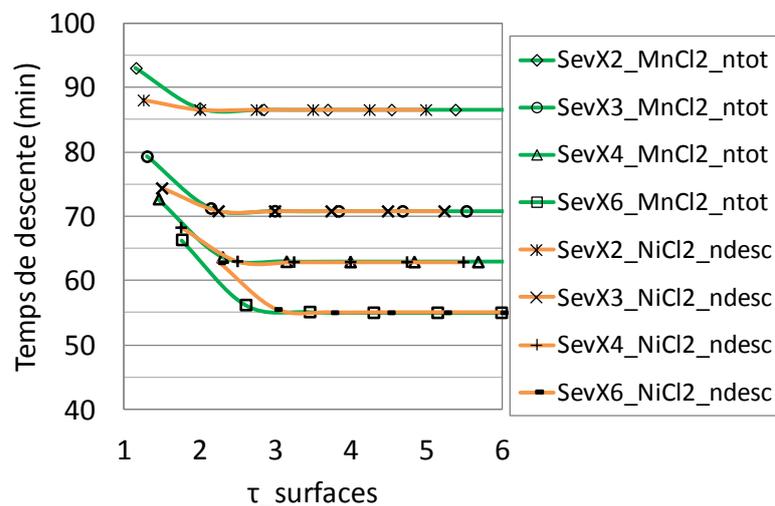


Figure A3.19 : Sensibilité aux échanges thermiques à la paroi du réacteur et à la paroi de l'évaporateur sur le concept de base C0 dans le cas où le réacteur contient tout le sel $MnCl_2$ (-) nécessaire à la phase de descente et de maintien par rapport au cas où le réacteur contient tout le sel $NiCl_2$ (-) uniquement nécessaire à la phase de descente.

Ce comportement est vraisemblablement dû à la modélisation de l'évaporateur présentée en A2.1.1.2, où la cinétique impose le débit d'évaporation. Cette cinétique résulte de la différence entre la pression d'équilibre de l'ammoniac liquide et la pression de l'ammoniac gazeux. Nous avons développé un modèle (*annexes 5*) où ce débit d'évaporation était déterminé par résolution itérative de Newton-Raphson à partir des équilibres thermodynamiques et de la loi des gaz parfaits. Ainsi, dans ce cas, il s'agissait bien du réacteur qui imposait la dynamique du système et l'intensification des échanges à sa paroi permettait d'accroître nettement les performances. Cependant, cette modélisation donnait un comportement dynamique de l'évaporateur irréaliste, et nous a orientés vers une modélisation permettant d'imposer une cinétique d'évaporation, dépendant d'un paramètre ajustable K_{cin_vap} qui doit être identifié expérimentalement.

Les sections précédentes A3.2.1 et A3.2.2 ont permis d'analyser les performances de chaque concept. A priori un réacteur contenant du $NiCl_2$ sera plus performant pour la descente que s'il contient du $MnCl_2$. De plus, si la ventilation fait défaut, le concept de réacteurs imbriqués permet d'assurer une bonne performance en accumulant la chaleur de réaction. Dans la section A3.2.2, nous avons constaté que la capacité des réacteurs joue une grande importance sur la puissance du système. D'un point de vue de faisabilité industrielle, il paraît judicieux de se focaliser sur un système proche de ce qui est réalisé jusqu'à présent, c'est-à-dire le concept de base C0 utilisant le sel $MnCl_2$.

A3.2.3- Pré-dimensionnement d'un système C0 visant la forte puissance

Étudions à présent la faisabilité d'un prototype préindustriel avec des éléments utilisés dans l'industrie. A partir des résultats présentés pour le concept C0, le choix est porté pour des surfaces importantes d'évaporateur et de réacteur ($\alpha_{Sev_ext}=5$ et $\beta_{S_{rext}}=4$). Par contre, au niveau du réacteur, la ventilation ne permet pas d'obtenir une valeur de coefficient d'échange de $k_{we}=40W/m^2/K$. Volontairement, nous fixons ce coefficient à une valeur réaliste de $k_{we}=20W/m^2/K$ et nous considérons également un rendement de la surface ailetée η_{ail} de 80%. Ainsi, avec $\alpha \geq 1$ et $\beta \geq 1$, la surface d'échange de la paroi du réacteur avec l'extérieur devient :

$$S_{rext} = 2\pi(r_{rext}L_r + r_{rext}^2) \left(1 + \frac{(\beta_{S_{rext}} - 1)}{\eta_{ail}} \right) \quad A3(4)$$

La masse de la paroi du réacteur qui en résulte s'écrit :

$$m_{wr} = V_{wr}\rho_{inox} + \frac{S_{rext}}{\eta_{ail}}(\beta_{S_{rext}} - 1)e_{ail}\rho_{alu} \quad A3(5)$$

Ainsi pour obtenir $\beta_{S_{rext}}=4$, il faut une surface de 5 fois la surface donnée par un tube lisse de diamètre extérieur $d_{rext}=0,114m$, contenant le composite réactif. Cette surface est prise comme limite pour sa mise en œuvre industrielle, puisque 9 réacteurs de 0,6m de long et $d_{rext}=0,114m$ contenant le sel $MnCl_2$ sont considérés.

En ce qui concerne la partie évaporateur, tout l'ammoniac nécessaire à la descente et au maintien en température du caisson (7,3kg de NH_3), est contenu dans un réservoir-évaporateur en acier inoxydable de diamètre $d_{ev_ext}=0,114\text{m}$ et de longueur totale $L_{ev_ext}=1,8\text{m}$. Pour atteindre $\alpha_{Sev} = 5$, nous prenons 4 échangeurs Climetal (V1 microchannels), chacun, de masse 0,528kg et de surface 0,446m² à laquelle nous y appliquons également un rendement d'ailette $\eta_{ail}=80\%$. On considère ici qu'il est réalisable d'obtenir un coefficient d'échange k_{wev_cais} évaporateur-caisson de 40W/m²/K, en installant des ventilateurs puissants dont l'autonomie devrait tout de même être étudiée. Avec cette configuration, nous obtenons $5 < \alpha_{Sev_ext} < 6$. Le caisson à refroidir et à maintenir à -20°C est un caisson préalablement caractérisé : Dometic R1000 de 920 litres aux parois de polyuréthane enrobées de polyéthylène.

La *figure A3.20* présente le comportement du système C0 mettant en œuvre de tels composants lors de la descente et du maintien de la température du caisson autour de $T_c=-20^\circ\text{C}$ (*b*). Ces résultats sont d'autant plus encourageants que la descente est plus rapide (*a*) si plus d'ammoniac est utilisé dans la partie évaporateur. Ceci est dû au fait que la surface mouillée, au niveau de l'évaporateur, demeure plus importante pendant toute la phase de descente.

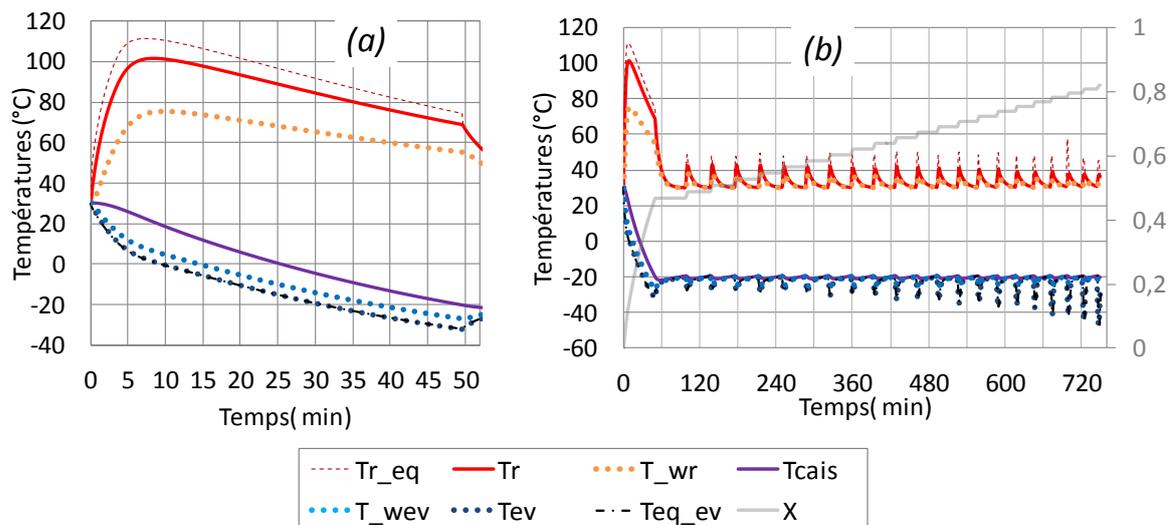


Figure A3.20 : Évolutions simulées des températures et de l'avancement de la réaction lors de la descente et du maintien d'un caisson de 0.9 m³ avec 9 réacteurs de 60cm de long et 114mm de diamètre extérieur avec ailettes, contenant le sel MnCl_2 , et un réservoir-évaporateur de 1,8m et diamètre 0,114mm avec 4 échangeurs Climetal.

L'acquisition des composants constituant un tel système et leur mise en œuvre expérimentale est aisément réalisable pour l'industriel spécialisé dans les systèmes autonomes de production de froid par procédés thermochimiques. Les coûts en sont maîtrisés et la réalisation d'un prototype permettrait de valider ces conclusions.

A3. Conclusion

La modélisation des différentes configurations de procédés C0, C2, C3, C5 et C6 qui a été développée, a permis d'élaborer un outil de simulation sous langage Python pour évaluer et analyser le comportement de ces systèmes. La pertinence de chacun d'entre eux pour une production de froid de forte puissance, suivant les conditions de fonctionnement et leurs mises en œuvre a ainsi pu être établie.

Nous avons observé l'effet de l'intensification des transferts thermiques aux parois de l'évaporateur et du réacteur. Il s'avère que cette intensification améliore effectivement les performances du système, mais de façon non linéaire et présente un comportement asymptotique. En effet, il apparaît inutile d'intensifier davantage les échanges au niveau du réacteur au-delà d'un certain coefficient d'échange global $(UA)_{\text{react}}$. L'utilisation du sel NiCl_2 qui présente un écart à l'équilibre plus important qu'avec le sel MnCl_2 , permet d'obtenir des durées de descente en température dans le caisson plus courtes, tout en nécessitant moins de surface d'échange ou de ventilation au niveau du réacteur. Aussi, l'intégration d'un réacteur *R1* dimensionné à assurer le maintien à l'intérieur d'un réacteur *R2* destiné à la descente permet par contact thermique direct d'utiliser *R1* comme accumulateur thermique. Ceci peut s'avérer intéressant s'il n'est pas possible d'assurer une bonne ventilation au niveau du réacteur de descente. Par ailleurs, il est également possible de réaliser la décomposition de *R1* en absorbant la chaleur de synthèse dégagée par *R2*, si une ventilation efficace ne peut être assurée. Cette configuration à réacteurs imbriqués nécessite cependant de pouvoir réaliser la régénération de NiCl_2 à haute température. D'autre part, le fonctionnement séquentiel de plusieurs réacteurs afin de les mettre successivement en communication avec l'évaporateur, en privilégiant toujours le réacteur le plus froid, n'est pas concluant. Il semblerait qu'une telle configuration limiterait plutôt la dynamique du système. Bien que cette évaluation de procédés nous ait permis une analyse de leurs performances, une étude plus exhaustive sur les répartitions des masses et les modes opératoires entre réacteurs de C3 et C6 est souhaitable.

D'un point de vue de la mise en œuvre, il est préférable d'utiliser un réacteur à grande capacité avec de bons échanges thermiques au niveau du réacteur et de l'évaporateur, afin de produire une forte puissance de froid dans le caisson. D'après nos simulations, le caisson pourrait atteindre la valeur cible $T_c = -20^\circ\text{C}$ en moins d'1h, depuis la température ambiante de $T_{\text{amb}} = 30^\circ\text{C}$. Le maintien ne présente ensuite aucun nouvel enjeu pour l'industriel qui maîtrise déjà la régulation de la température par ouvertures et fermetures successives des vannes.

Conclusion première partie

L'objectif de cette partie A était de définir et d'évaluer un procédé thermochimique permettant une production de froid de forte puissance initiale et de manière autonome, dans un caisson aux caractéristiques de masses, matières et dimensions prédéfinies. Le défi technologique était de refroidir le plus rapidement possible cette enceinte depuis la température ambiante 30°C à une température négative de -20°C, puis de maintenir de manière totalement autonome la température de cette enceinte. Cette seconde phase de maintien présente moins d'enjeux puisque la puissance frigorifique mise en jeu, relativement faible, est de l'ordre de ce qui est déjà obtenu aujourd'hui industriellement.

Dans un premier temps, nous avons discuté des limitations du procédé actuel pour la production de froid autonome de forte puissance. Nous avons présenté une première description de différents concepts et configurations de procédés thermochimiques. La conception et le dimensionnement des réacteurs thermochimiques sont réalisés de manière à développer de fortes puissances initiales en gérant passivement le fort dégagement de chaleur de synthèse côté réacteur, par l'accumulation de chaleur sous forme sensible, latente ou de réaction de décomposition. Ces différentes configurations ont été évaluées, dans un premier temps, au travers des masses et énergies mises en jeu. Cette méthodologie a permis d'écarter les systèmes trop massifs, bien qu'ils permettaient d'atteindre les valeurs cibles fixées. D'une part, la configuration C1, mettant en oeuvre un PCM, permettrait de garder un fort écart à l'équilibre dans le réacteur et donc, une grande cinétique de réaction et d'évaporation. Ce concept peut être intéressant pour des applications où la masse du système n'est pas primordiale, à condition d'assurer de bons transferts thermiques avec et dans le PCM. D'autre part, le système en cascade de la configuration C4, dans lequel un réacteur est refroidi par un autre système thermochimique, permettrait de cibler des températures très basses dans le caisson. En adaptant les sels de chaque niveau de pression, en fonction des températures ambiante et de contrainte, il serait possible de s'orienter vers des sels dont la régénération nécessite des niveaux de températures moins élevés. L'étude s'est alors focalisée sur les systèmes les moins massifs, et une analyse plus précise du comportement dynamique et des performances de ces procédés a été nécessaire.

Pour comparer les performances des différents concepts, nous avons alors développé une modélisation dynamique basée sur une méthode nodale. Les variables caractérisant chaque élément du système telles que la pression et la température, sont considérées uniformes. Au vu du comportement fortement transitoire des procédés, les modélisations des différents concepts de procédé ont été revues et réajustées (intégration de la masse de sel de maintien dans le réacteur interne pour les réacteurs imbriqués, abandon des sels intermédiaires qui augmentent fortement les temps de descente...). Des études paramétriques ont ainsi pu être réalisées en simulant le comportement des différents systèmes. Une forte influence de la modélisation de la cinétique d'évaporation a été observée : cet aspect nécessite d'être approfondi, en particulier expérimentalement. Une discussion relative aux comportements

des différents systèmes nous a permis de conclure qu'avec la configuration de base C0, une grande capacité de réacteur bien refroidi permettrait d'effectuer une descente rapide de la température du caisson. D'autre part, si l'échange thermique au niveau du réacteur est limitant, il est préférable de s'orienter vers une solution aux réacteurs imbriqués, comme les concepts C2 ou C5, en utilisant le sel NiCl_2 pour le réacteur permettant la descente en température du caisson. Par contre, il semble d'après les simulations que les concepts au fonctionnement séquentiel, tels C3 et C6, donnent des durées de descente plus longues que les configurations de base, C0 et C2. Cela est dû à la mise en communication successive de réacteurs à capacité plus réduite avec l'évaporateur

D'après ces conclusions, nous proposons une solution basée sur une configuration de base C0 mettant en œuvre des composants actuellement disponibles chez l'industriel, un unique réacteur de grande capacité permettant à la fois la descente en température du caisson et son maintien en température, en prenant soin d'obtenir un très bon échange thermique tant au niveau de l'évaporateur que du réacteur. Les simulations basées sur cette proposition permettent d'envisager une descente en moins d'une heure du caisson isotherme envisagé de la température ambiante à la température de -20°C , et de permettre son maintien pendant 12h.

PARTIE B :

Analyse et caractérisation de dysfonctionnements d'un réacteur thermochimique

Introduction

La seconde partie de cette thèse se situe dans un contexte d'industrialisation d'un procédé thermochimique de réfrigération. Nous visons le développement d'une méthodologie de contrôle de la qualité des performances de réacteurs destinés à intégrer ces systèmes.

L'objectif est de pouvoir diagnostiquer d'éventuels dysfonctionnements dans ces réacteurs issus de la chaîne de fabrication, avant leur intégration dans le procédé thermochimique.

Cet objectif nécessite une démarche en plusieurs étapes :

-Nous cherchons, en premier lieu, à caractériser le comportement d'un réacteur de référence en régime dynamique pour en établir une "signature" caractéristique. Cette étude vise à établir une référence de comportement à laquelle seront comparés les comportements des réacteurs issus de la chaîne de fabrication.

- Ensuite, une liste des causes de dysfonctionnement possible de réacteurs est dressée. Leur analyse conduit à déterminer les variables ou phénomènes impliqués dans ces dysfonctionnements et à proposer des protocoles de tests adaptés. Ces protocoles portent sur la réponse globale et locale de ces réacteurs, en fonctionnement dynamique, hors réaction et en réaction.

- Pour mettre en œuvre cette méthodologie, un banc expérimental adapté est conçu et réalisé. Il permettra de caractériser expérimentalement le réacteur de référence puis les réacteurs issus de la chaîne de fabrication pour détecter les éventuels défauts.

Outre la détection de défauts, un objectif plus ambitieux consiste à déterminer l'importance de ces défauts, en quantifiant l'écart par rapport à la réponse de référence. Si cet écart est au-delà d'un seuil de tolérance acceptable par rapport aux performances globales attendues du procédé thermochimique, le réacteur testé devra être éliminé.

Cet objectif nécessite donc de disposer d'une bibliothèque de réponses de réacteurs défectueux comportant des défauts d'importance croissante, depuis la réponse de référence jusqu'à celle correspondant au seuil de tolérance. Cette bibliothèque est établie par simulations des réponses de réacteurs de défauts variables, basées sur un modèle local, résolu sous Comsol Multiphysics®. Ce modèle est validé grâce à la réponse du réacteur de référence testé sur le banc expérimental. Un second modèle s'est avéré nécessaire pour simplifier l'analyse des dysfonctionnements liés aux transferts de masse.

L'objectif final de cette première étude est donc de développer une bibliothèque de défauts simulés qui facilitera l'analyse de réacteurs pris en échantillonnage sur la chaîne de

fabrication, de la détection à l'identification, voire la quantification de leurs éventuels défauts.

Nous exposons donc ici une méthodologie pour aboutir à un outil de diagnostic de dysfonctionnements de réacteurs. Nous distinguerons deux chapitres. Dans un premier chapitre, nous présentons la méthodologie et les modèles sur lesquels s'appuieront les tests de caractérisation à effectuer. Dans un second chapitre, nous proposons divers éléments d'étude issus d'expérimentations et de simulations, amorçant l'établissement d'une base de données de défauts. C'est une phase indispensable qui devra permettre, à la suite de ces travaux de thèse, de développer un outil intelligent de diagnostic de défauts de réacteurs.

Chapitre B1 : Méthodologie d'analyse de la réponse dynamique d'un réacteur thermochimique

La méthodologie de diagnostic de réacteurs passe par une première étape de recensement des causes les plus récurrentes de ces dysfonctionnements, puis une réflexion est élaborée autour des tests à réaliser afin d'étudier l'influence de différents paramètres, et des modèles à développer.

B1.1- Méthodologie de diagnostic de dysfonctionnements possibles de réacteurs

Avant de développer les modèles qui permettront d'aboutir à un outil d'appui au diagnostic, il est nécessaire de lister les dysfonctionnements possibles des réacteurs thermochimiques, et de retenir ceux qui sont les plus susceptibles d'être rencontrés afin de borner l'étendue de la typologie de défauts à étudier.

B1.1.1- Causes de dysfonctionnements possibles

Les causes possibles de dysfonctionnements, ont été répertoriées en se basant sur le retour d'expérience industrielle de la société Coldway.

- *Échange thermique à la paroi insuffisant*

Les limitations aux transferts thermiques, et donc à l'évacuation de chaleur vers l'extérieur lors de la phase de synthèse exothermique du réacteur, élèvent la température du réactif. Par conséquent, les températures locales se rapprochent des conditions d'équilibre thermodynamique de la réaction, ce qui entraîne le ralentissement de la cinétique de transformation du réacteur et donc de la production de froid recherchée. Au-delà des transferts par conduction au sein du lit réactif, les échanges entre le composite réactif et la paroi du réacteur sont primordiaux. Des mauvais échanges à ce niveau peuvent avoir plusieurs causes : résistances thermiques dues à des dépôts ou un mauvais contact thermique entre le composite réactif et la paroi, ou un décollement du composite réactif de la paroi.

- *Alimentation insuffisante du réacteur en gaz réactif*

La vapeur produite à l'évaporateur accède au réacteur via un tube de connexion muni généralement d'une vanne d'isolement, puis au composite réactif via un diffuseur. L'obstruction de ces éléments conduit à une diminution du débit d'ammoniac, et limite donc l'avancement de la réaction et la température du réacteur. La cause d'une telle

obstruction peut être par exemple due à une migration et un gonflement de sel dans le diffuseur, les tubes ou la vanne, ou une mauvaise qualité de soudure.

- ***Présence d'incondensables***

La présence de vapeur d'eau peut limiter l'avancement de la réaction parce que l'eau réagit avec le sel pour former un hydrate ou une solution limitant l'accès et l'absorption de l'ammoniac par le lit réactif. D'autre part, la présence de gaz incondensable tel l'air modifie défavorablement les équilibres pression-température réduisant les écarts à l'équilibre thermodynamique au niveau du réacteur et du condenseur. Ceci réduit la cinétique de réaction en phase de synthèse et perturbe la condensation des vapeurs lors de la phase de régénération.

- ***Mauvaise qualité du Graphite Naturel Expandé (GNE) dans le composite***

Le GNE agit en tant que liant inerte et dopant de la conductivité thermique effective du matériau composite réactif. Il est mélangé au sel sous forme pulvérulente pour former ce composite ; des problèmes d'hétérogénéité du mélange peuvent se présenter sur la chaîne de remplissage de réacteurs. Un excès de GNE, au détriment de la quantité de sel entrainera une quantité d'ammoniac absorbée plus faible et donc une production frigorifique plus faible qu'espérée. A l'inverse, un manque de GNE dégradera la qualité du transfert thermique dans le matériau et limitera également la puissance frigorifique produite.

- ***Décomposition de l'ammoniac***

Lorsque la température s'élève au-delà de 350°C, l'ammoniac gazeux commence à se décomposer sous l'action des catalyseurs contenus dans l'acier inoxydable. Cette décomposition génère des incondensables préjudiciables à l'avancement de la réaction. C'est pour cela que, lors de la décomposition, la température du réacteur doit être maintenue bien en dessous de cette limite, surtout au voisinage de la paroi et des éléments chauffants.

- ***Composite réactif dégradé par un chauffage excessif ou par absorption d'ammoniac liquide***

Pour un tel réactif dégradé, les propriétés de transferts de masse et de chaleur sont fortement modifiées. L'ammoniac liquide provoque une agglomération et une migration du sel perturbant les transferts de masse. D'autre part, lors d'un chauffage excessif, la texture du composite est modifiée en particulier par l'apparition d'une couche peu perméable.

A1.1.2- Grandeurs mesurables représentatives de ces défauts

L'ensemble des défauts présentés impliquent des limitations des transferts soit de chaleur soit de masse au sein du réacteur. Il en ressort la nécessité de caractériser l'avancement de réaction et sa vitesse, l'évolution des températures à diverses positions radiales et longitudinales, la pression et le flux thermique échangé à la paroi du réacteur.

Avancement de réaction : c'est la grandeur principale qui permet la détection d'un défaut (mais pas son identification). Il est déterminé par le suivi de la quantité d'ammoniac dans le réservoir, soit par pesée du réservoir de NH_3 , soit par mesure du niveau ou du débit massique.

Températures : la caractérisation du champ de températures est réalisée par des mesures en plusieurs points dans le matériau réactif et à la paroi du réacteur. Elle permettra d'établir la cohérence des températures dans le composite par rapport à ses limites internes et externes.

Flux thermique : le flux thermique traversant la paroi du réacteur donne une information de la chaleur produite ou absorbée par le réactif, et de la qualité de son transfert entre la paroi et le composite.

Pression : l'évolution de la pression à l'évaporateur et aux bornes du réacteur donne des informations sur le volume mort du réacteur et le volume poreux du réactif, et par suite sur la perméabilité du matériau.

B1.1.3- Principe de la détection et l'identification

Pour cette étude sur le diagnostic de dysfonctionnements de réacteurs thermochimiques, une collaboration a été nécessaire avec l'équipe ELIAUS du laboratoire PROMES, spécialiste de l'automatique et du contrôle. Il était initialement prévu de développer un outil intelligent permettant de détecter un défaut de fonctionnement et de le caractériser, c'est-à-dire :

- identifier le ou les types de défauts présents sur le réacteur testé ;
- définir l'intensité du défaut de fonctionnement.

Dans un premier temps, nous définissons le réacteur dit de référence. Il s'agit du réacteur dont la masse et les conditions opératoires permettent son fonctionnement jugé standard selon les critères de l'industriel ; c'est-à-dire qu'il absorbe la quantité d'ammoniac gazeux souhaitée afin de produire la quantité de froid stipulée et pendant la durée spécifiée. Ce réacteur de référence doit être testé expérimentalement et les grandeurs citées en B1.1.2 mesurées, afin d'obtenir des réponses de référence caractéristiques des contraintes imposées. Ces contraintes peuvent être de type pression, température, flux de chaleur.

Ces réponses de référence servent alors de base de comparaison pour les mesures qui seront réalisées sur les réacteurs quelconques à tester. Si un dysfonctionnement apparaît, un premier indice sur la typologie du défaut sera donné par les grandeurs présentant un écart à la référence. Certains types de défauts pourront être identifiés plus aisément que d'autres. Par exemple, une obstruction totale, ne permettant pas l'accès du gaz au réactif entraînera l'absence de réaction.

Cependant, il est également possible que des défauts de typologies différentes engendrent des réponses similaires. Par exemple, une réaction partielle ou une cinétique plus lente peut avoir plusieurs causes comme nous l'avons détaillé précédemment (évacuation de la chaleur insuffisante due soit à un mauvais contact réactif-paroi, soit à un bouchage partiel du diffuseur...). Une réflexion sur cette problématique sera portée au chapitre suivant afin de pouvoir différencier néanmoins la typologie du défaut.

La quantification du défaut est une seconde étape importante. Pour cela, il est nécessaire de disposer d'une bibliothèque de réponses de réacteurs pour différents défauts connus, de typologie et d'intensité bien définies.

Cette bibliothèque est établie par simulations. Un modèle local de transformation du réacteur est développé pour simuler le comportement en dynamique d'un réacteur. Ce modèle sera validé et les valeurs des paramètres physiques du modèle (coefficients de transfert, cinétique...) seront identifiées à partir de tests expérimentaux spécifiques (en ou hors réaction) sur le réacteur de référence. Ces valeurs identifiées seront donc les paramètres de référence. Ensuite, des réacteurs présentant des défauts de différentes intensités seront simulés, en modifiant la valeur des paramètres matérialisant le défaut en question, par exemple en appliquant une très faible perméabilité du diffuseur pour représenter un bouchage de celui-ci. Ainsi, une bibliothèque de défauts caractérisés pourra être étoffée.

L'accès permanent à un logiciel permettant d'exploiter le modèle local et d'identifier les causes éventuelles de dysfonctionnement demeure un point rédhibitoire pour les industriels qui n'ont pas les capacités à réaliser ces simulations. De plus, une identification par simulations des défauts serait incompatible avec des tests réalisés par échantillonnage dans une ligne de fabrication de réacteurs thermochimiques. La réalisation de cette bibliothèque est donc indispensable si l'on veut appliquer la méthodologie proposée pour le diagnostic de défauts.

Pour identifier la typologie du défaut et, au mieux, la quantifier, cette bibliothèque nécessite le concours d'un outil intelligent basé, par exemple, sur la logique floue et intégrant un algorithme permettant la détection, l'identification et la quantification de défauts. Des travaux dans ce sens ont déjà été menés au laboratoire [119]. Cette démarche ouvre une voie intéressante mais nécessite des compétences spécifiques. Elle n'a pas pu être exploitée dans ces travaux de thèse par manque de temps, mais il serait intéressant de les poursuivre dans de futurs projets.

B1.2- Modélisation phénoménologique d'un réacteur thermochimique

Les précédents paragraphes ont détaillé les motivations à développer des modèles caractérisant les comportements en dynamique de réacteurs thermochimiques soumis à des défauts de fonctionnement. Ce paragraphe présente deux modèles : un modèle local prenant en compte les couplages entre transfert de chaleur, transfert de masse et cinétique de réaction, et un modèle global hors réaction caractérisant uniquement les transferts massiques dans le matériau.

B1.2.1- Modèle local de transformation de réacteur en géométrie 2D

Le modèle local couple les transferts de masse et de chaleur à la cinétique chimique [102]. Il a vocation à être exploité par le logiciel de simulation Comsol Multiphysics®. Il est basé sur un outil développé et incrémenté au-fur-et-à-mesure par plusieurs doctorants du laboratoire (Rambaud [120], Michel [121], Boulnois [122]). Les paramètres physiques sont issus de différentes corrélations développées par des travaux préalables du laboratoire sur les composites sel+GNE.

Les travaux de thèse développés ici, reprennent également ce modèle en adaptant la géométrie du réacteur, les configurations de transfert, les conditions aux limites. Dans la description de ce modèle, les indices 0 , 1 et X se réfèrent au sel déchargé, chargé et à l'avancement X de la réaction défini par :

$$X = \frac{N_{sx}}{N_s} \quad \text{B1(1)}$$

où N_{sx} , est le nombre de moles de sel ayant réagi et N_s le nombre total de moles de sel contenu dans le composite réactif.

B1.2.1.1- Bilan massique

Les transferts massiques de l'ammoniac au sein du lit poreux sont représentés par la loi Darcy :

$$\vec{u} = -\frac{k}{\mu} \vec{\nabla} p \quad \text{B1(2)}$$

avec u , vitesse du fluide ; k perméabilité du milieu ; μ viscosité dynamique du fluide.

Cette expression combinée à l'équation de conservation de la masse,

$$\frac{\partial(\rho_g \varepsilon)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (\rho_g \vec{u}) - \dot{m}_{NH_3} \frac{dX}{dt} \quad \text{B1(3)}$$

donne :

$$\frac{\partial(\rho_{NH_3,g} \varepsilon_X)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_{NH_3,g} (-\frac{k}{\mu}) \vec{\nabla} p) = -\dot{m}_{NH_3} \frac{dX}{dt} \quad B1(4)$$

où ρ est la masse volumique du gaz et ε_X la porosité du composite réactif.

Le terme de droite correspond au puits massique dû à la réaction de synthèse (ou terme source lors de la réaction de décomposition). Ce bilan massique est établi dans le domaine du composite et du diffuseur. Pour ce dernier le terme source de l'équation est nul.

La porosité du composite à l'avancement X s'explique :

$$\varepsilon_{SX} = 1 - \frac{w_s}{1-w_s} \frac{\tilde{\rho}_{GNE}}{\rho_{SX}} - \frac{\tilde{\rho}_{GNE}}{\rho_{GNE}} \quad B1(5)$$

où w_s , le taux massique de sel dans le composite ; ρ_{GNE} et ρ_{SX} , les masses volumiques du GNE et du sel selon X . Le symbole " \sim " est utilisé pour les masses volumiques apparentes c'est-à-dire définies par rapport au volume apparent du composite :

$$\tilde{\rho}_i = \frac{m_i}{V_{total_composite}} \quad B1(6)$$

où l'indice i est soit le sel soit le GNE.

Le taux massique de sel w_s s'écrit :

$$w_s = \frac{m_s}{m_s + m_{GNE}} \quad B1(7)$$

Les grandeurs variant en fonction de l'avancement de la réaction X sont exprimées linéairement entre les valeurs de la grandeur à sel déchargé et celle à sel chargé. Par exemple pour la masse volumique du sel, ρ_{SX} :

$$\rho_{SX} = (1-X)\rho_{S0} + X\rho_{S1} \quad B1(8)$$

Concernant la perméabilité k du composite, Mauran [123] a montré qu'elle est corrélée à la masse volumique apparente effective du GNE qui prend en compte seulement le volume disponible au GNE dans le milieu poreux inter-granulaire et non pas le volume total du composite. Elle s'exprime par :

$$\tilde{\rho}_{leX} = \left(\frac{1}{\tilde{\rho}_{GNE}} - \frac{w_s}{1-w_s} \frac{V_{m_{SX}}}{M_{m_{S0}} (1-\varepsilon_{SX})} \right)^{-1} \quad B1(9)$$

où $V_{m_{SX}}$ est le volume molaire du sel qui s'exprime par :

$$V_{m_{SX}} = \frac{M_{SX}}{\rho_{SX}} \quad \text{B1(10)}$$

Ainsi, pour des composites GNE+MnCl₂, Rigaud [124] proposait la corrélation :

$$\log k = -4 - 4,3 \log(\tilde{\rho}_{leX}) \quad \text{B1(11)}$$

B1.2.1.2- Bilan énergétique

Pour le bilan en énergie des lits réactifs étudiés, seuls les transferts thermiques par conduction sont pris en compte :

$$\tilde{\rho}_{comp} C_{p_{composite}} \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (-\lambda \nabla \vec{T}) = v N_s \Delta h_r^0 \frac{dX}{dt} \quad \text{B1(12)}$$

Le terme de droite est la chaleur générée par la réaction de synthèse ou consommée par la réaction de décomposition. La capacité calorifique du composite s'exprime par :

$$\tilde{\rho}_{comp} C_{p_{composite}} = \tilde{\rho}_{SX} C_{p_{SX}} + \tilde{\rho}_{GNE} C_{p_{GNE}} \quad \text{B1(13)}$$

Concernant la conductivité thermique effective du matériau composite, Olivès [40] a établi les corrélations suivantes pour les conductivités axiales et radiales de matrices de GNE ($\lambda_{GNE_{eff}}$). Il a ensuite établi qu'on pouvait en déduire les conductivités axiale et radiale effectives du composite ($\lambda_{comp_{eff}}$), en prenant en compte la fraction volumique de matériau réactif dans le composite f_{SX} .

$$\lambda_{GNE_{eff}^a} = \lambda_{GNE_{eff}^a(50)} \left(\frac{\tilde{\rho}_{GNE}}{\tilde{\rho}_{GNE(50)}} \right)^{\frac{2}{3}} \left[2 - \left(\frac{\tilde{\rho}_{GNE}}{\tilde{\rho}_{GNE(50)}} \right)^{0,17} \right] \quad \text{B1(14)}$$

$$\lambda_{GNE_{eff}^r} = \lambda_{GNE_{eff}^r(50)} \left(\frac{\tilde{\rho}_{GNE}}{\tilde{\rho}_{GNE(50)}} \right)^{\left(\frac{4}{3} + 0,17 \right)} \quad \text{B1(15)}$$

avec : $\lambda_{GNE_{eff}^a(50)} = 3,7 \text{ W/m/K}$ et $\tilde{\rho}_{GNE(50)} = 50 \text{ kg/m}^3$

$$\lambda_{comp_{eff}^a} = \frac{\lambda_{GNE_{eff}^a}}{(1 + 4,7 f_{SX})^2} \quad \text{B1(16)}$$

$$\lambda_{comp_{eff}^r} = \frac{\lambda_{GNE_{eff}^r}}{(1 + 1,2 f_{SX})^2} \quad \text{B1(17)}$$

$$f_{SX} = \frac{\tilde{P}_{GNE}}{\frac{M_{SX}}{V_{m_{SX}}}(1 - \varepsilon g_{SX})} \frac{w_s}{1 - w_s} \quad \text{B1(18)}$$

où la porosité interne du grain εg_{SX} est définie en fonction de l'avancement X par :

$$\varepsilon g_{SX} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{\varepsilon g_{S0}} - 1 \right) \frac{V_{m_{SX}}}{V_{m_{S0}}}} \quad \text{B1(19)}$$

B1.2.1.3- Les conditions aux limites et initiales

La *Figure B1.1* permet de visualiser les différents domaines avec leurs conditions aux limites précisées dans le tableau associé.

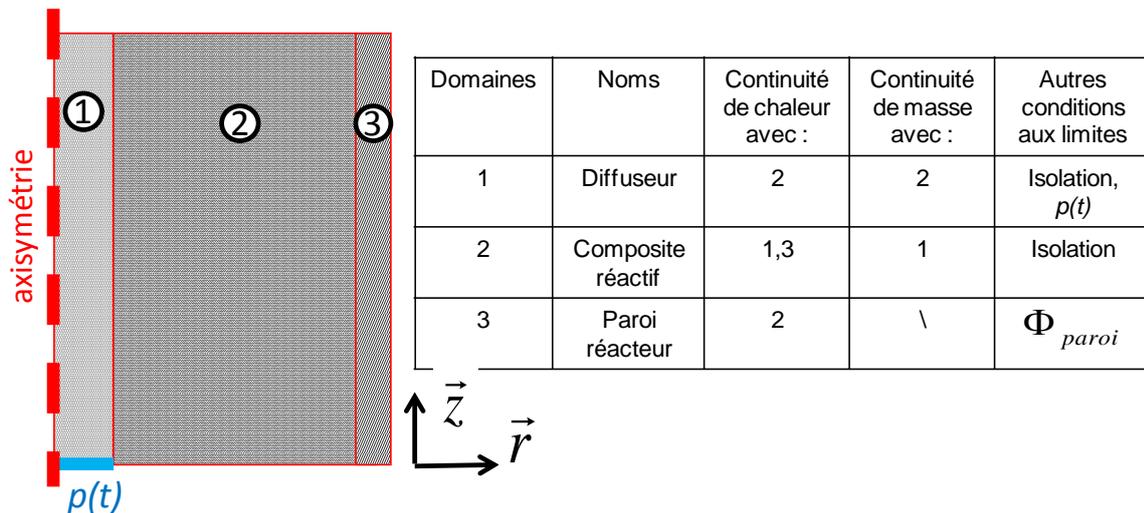


Figure B1.1 : Domaines du modèle et tableau précisant les types de conditions aux limites (C.L.) appliquées à chaque domaine. Des C.L. de continuité s'appliquent avec les domaines spécifiés dans chaque ligne. Pour les frontières non spécifiées, la dernière colonne mentionne s'il s'agit d'une C.L. de flux thermique par convection, d'adiabaticité ou de pression $p(t)$, pour l'entrée du diffuseur.

- La cinétique chimique n'est prise en compte que dans le domaine du composite réactif (2). Nous appliquons, à ses limites, des conditions de Neumann nulles.
- Une contrainte en pression $p(t)$ est imposée à l'entrée inférieure du diffuseur (1).
- Entre le diffuseur (1) et le composite réactif (2), une condition de continuité de flux massique s'applique. Aux autres limites de ces domaines, le flux massique est nul.

- A la surface externe de la paroi du réacteur (3), le flux thermique convectif Φ_{paroi} , s'écrit :

$$\Phi_{paroi} = h_{conv} S (T - T_{ext}) \quad B1(20)$$

où h_{conv} , S sont le coefficient d'échange convectif et la surface externe de la paroi du réacteur.

- La continuité du flux thermique est appliquée entre les autres domaines.

- Une contrainte en température $T_{g,in}$, est imposée sur la limite inférieure du diffuseur (1).

- A l'état initial : la température est T_0 dans tous les domaines, l'avancement est $X=0$ dans le composite réactif (2), la pression dans le diffuseur (1) et le composite (2) est celle correspondante à la pression d'équilibre thermodynamique du réactif à la température T_0 .

La pression d'équilibre thermodynamique $p_{\acute{e}q}$ est déterminée à partir de la relation de Clausius-Clapeyron :

$$\ln\left(\frac{p_{\acute{e}q}}{p_{ref}}\right) = -\frac{\Delta h_r^0}{RT_{\acute{e}q}} + \frac{\Delta s_r^0}{R} \quad B1(21)$$

où $T_{\acute{e}q}$ est la température d'équilibre ; Δh_r^0 , Δs_r^0 , sont l'enthalpie et l'entropie de réaction.

B1.2.1.3- Cinétique de réaction

L'expression de la cinétique de réaction a fait l'objet de différentes études au laboratoire [125], [126], qui ont conduit à établir les expressions suivantes pour les milieux solide/gaz en réaction de synthèse B1(22) et de décomposition B1(23) :

$$\frac{dX}{dt} = K_{cin} (1 - X) \left(1 - \frac{p_{\acute{e}q}(T)}{p}\right) \quad B1(22)$$

$$\frac{dX}{dt} = K_{cin} (X) \left(1 - \frac{p_{\acute{e}q}(T)}{p}\right) \quad B1(23)$$

où K_{cin} est un coefficient cinétique (identifié expérimentalement à $3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour MnCl_2).

Dans le modèle de transformation de réacteur présenté ici, transferts de chaleur et de masse sont couplés via une cinétique de réaction. Ce modèle phénoménologique doit être discrétisé et résolu localement, selon les directions spatiales z et r en considérant une symétrie axiale.

Les limitations de transfert de masse demeurent source de dysfonctionnements récurrents des réacteurs thermochimiques. L'analyse de ces transferts n'est pas envisageable expérimentalement et localement, puisqu'il est quasiment impossible de mesurer un gradient de pression dans un milieu poreux avec une précision satisfaisante sans perturber le milieu. Par conséquent, nous avons établi une procédure spécifique, décrite ci-après, permettant leur analyse de façon relativement simple, non intrusive et qui pourrait se réaliser à tous les produits de la chaîne de production.

B1.2.2- Caractérisation de la qualité du transfert de masse dans les réacteurs

Nous avons présenté précédemment une modélisation générale permettant de simuler le comportement dynamique d'un réacteur thermochimique en réaction. A présent, nous cherchons à développer une méthodologie hors réaction qui permette une détection rapide de défauts limitant les transferts de masse au sein du réacteur.

Pour cela, nous avons cherché une formulation plus globale de ces transferts afin de nous affranchir d'une discrétisation spatiale. Cette formulation repose sur un modèle permettant d'identifier analytiquement une perméabilité globale équivalente, traduisant la qualité des transferts de masse au sein du composite réactif, et rendant compte de la résistance aux transferts de masse entre l'entrée du réacteur et les pores du lit composite réactif. Ainsi, par la mesure directe de pression et par le biais du modèle ainsi développé, il est possible d'évaluer et d'identifier de manière analytique cette perméabilité caractéristique. Une telle méthodologie est inspirée des travaux de Brace, dont l'approche a été reprise et améliorée par de très nombreux auteurs.

B1.2.2.1- Les méthodologies de caractérisation de la perméabilité de milieux poreux

Nous cherchons à développer une méthode de détermination de la perméabilité permettant de s'affranchir de la connaissance de la texture du milieu. Pour cela, nous passons en revue différentes méthodes existantes dans la littérature, concernant la mesure de la perméabilité dans des milieux poreux consolidés et granulaires.

Plusieurs types de méthodes existent pour mesurer la perméabilité d'un échantillon à faible perméabilité (10^{-13} à 10^{-18} m²). Généralement, un même protocole expérimental est utilisé avec un volume amont à une pression haute, un volume aval à une pression inférieure, et, entre les deux, l'échantillon à caractériser bien confiné. La mesure de l'évolution des pressions dans les volumes amont et aval permet de déduire une perméabilité de l'échantillon. Ces expérimentations peuvent être réalisées en régime permanent, transitoire, ou sinusoïdal. Le régime permanent et le régime transitoire par impulsion de pression nécessitent d'être très précis dans les volumes et les pressions. Le régime permanent

permet d'obtenir plus simplement des mesures de perméabilité par application directe de la loi de Darcy. Cependant, il s'agit aussi du plus délicat à mettre en œuvre car d'éventuelles fuites, courts-circuits ou variations de température impactent significativement les mesures. La méthode harmonique se base sur un signal sinusoïdal de pression exploité par la suite par transformées de Fourier. Si sa mise en œuvre est maîtrisée, elle reste moins sensible aux fuites, aux bruits du signal et aux fluctuations de température. Pour de faibles perméabilités, elle demeure la plus avantageuse de ces trois méthodes, et permet d'obtenir des résultats comparables à ceux obtenus en régime permanent [127].

La méthode transitoire, proposée initialement par Brace [128] et basée sur un échelon de pression, ne nécessite que la connaissance de l'évolution des pressions dans les volumes amont et aval de l'échantillon, contrairement à une méthode en régime établi où la mesure du débit est nécessaire. La méthode de Brace considère que tout le volume poreux de l'échantillon est virtuellement concentré à une position médiane de telle sorte qu'en appliquant la conservation de la masse et la loi Darcy dans chacun des 2 demi-échantillons, on obtient un système de deux équations différentielles du premier ordre (cf. *Figure B1.2*). Sa résolution permet de déterminer l'évolution des pressions dans les volumes tampons V_1 et V_2 (cf. A1(24)).

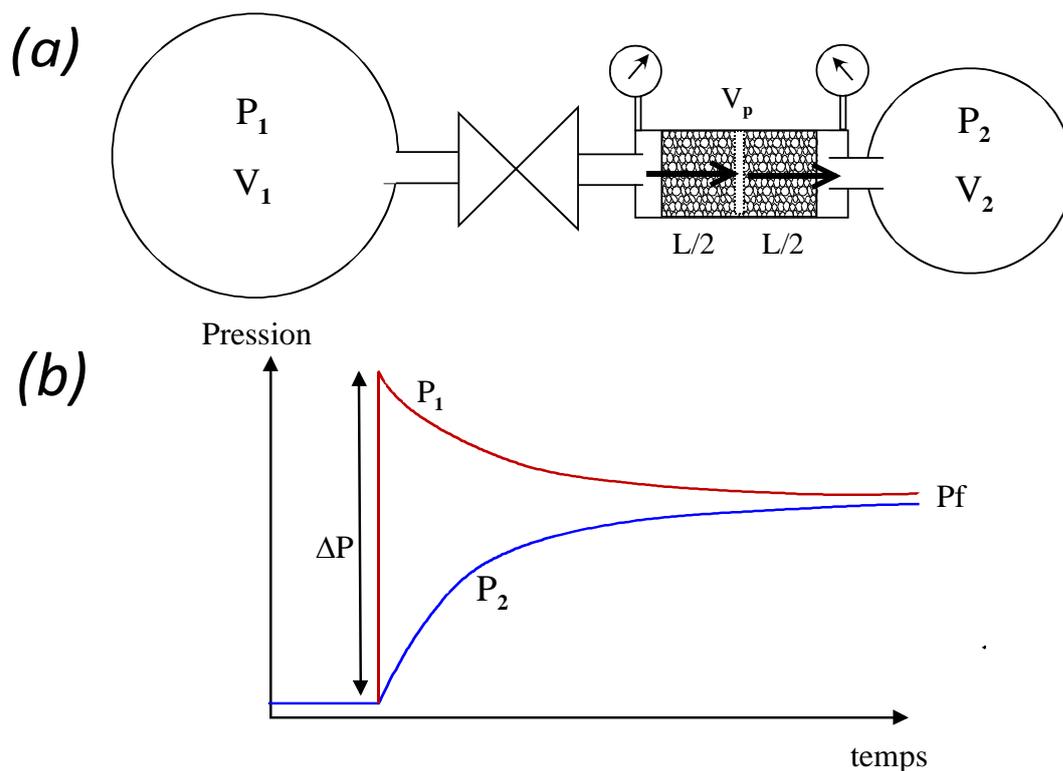


Figure B1.2 : Modèle de Brace : (a) schéma de l'échantillon à caractériser soumis à un échelon de pression. (b) Représentation des évolutions des pressions dans les volumes tampons amont V_1 et aval V_2 .

$$P_1 - P_f = \Delta p \frac{V_2}{V_1 + V_2} e^{-\alpha t} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{kA}{\mu\beta L} \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) \quad \text{A1(24)}$$

où : les indices 1 et 2 se réfèrent aux réservoirs amont et aval, respectivement ; Δp est la différence initiale de pressions entre les réservoirs, k la perméabilité de l'échantillon, A la section de passage du gaz à travers le milieu poreux, β la compressibilité du fluide et L la longueur de l'échantillon. Ce modèle n'est valable que pour de petites variations de pression entre les réservoirs 1 et 2.

Ainsi, l'évolution expérimentale des pressions amont ou aval de l'échantillon soumis à un échelon de pression permet par identification avec celles prédites par le modèle de Brace de caractériser la perméabilité k du milieu.

Divers auteurs se sont, par la suite, inspirés de ce modèle en le faisant évoluer pour d'autres cas de figures. Ainsi, Lin propose également une solution analytique en considérant un seul volume amont et les compressibilités du gaz et du milieu perméable [129]. Sutherland et Cave ont adapté le modèle de Brace pour déterminer la perméabilité de roches hétérogènes en considérant des matériaux de perméabilités différentes en série [130]. Lasseux et Jannot proposent une méthode basée sur la mesure de l'évolution de la pression amont, la partie aval étant placée à l'atmosphère pour caractériser le coefficient de Klinkenberg et la perméabilité de roches [131], ou d'échantillons de graphite expansés recomprimés [132]. Hsieh et al. [133], Haskett et al. [134], reprennent la méthode de Brace pour déterminer une solution analytique complète permettant d'identifier la porosité et la perméabilité d'un échantillon. Cui et al. [135] introduisent dans ce modèle un facteur de sorption ou de désorption de gaz par l'échantillon. Yang et al. améliorent la méthode pour obtenir des perméabilités avec une erreur réduite en utilisant seulement le réservoir amont [136]. Feng et al. proposent une impulsion de pression simultanée depuis le réservoir amont et le réservoir aval de l'échantillon [137]. Cette impulsion de pression est égale en valeur absolue et de signe contraire entre les deux réservoirs. Ainsi, ils arrivent à réduire les perturbations thermiques, le phénomène de sorption et de déformation dans l'échantillon.

Au sein du laboratoire PROMES, de nombreux travaux ont également été réalisés pour caractériser la perméabilité de milieux composites GNE/sels réactif consolidés, notamment avec du MnCl_2 . Ainsi, Rigaud [124] et Mauran proposent la corrélation définie en section B1.2.1, avec les équations B1(9) et B1(11). Un banc a été développé [122] [121] pour mesurer la perméabilité axiale de tels milieux poreux réactifs. Un flux d'air est appliqué, sous une pression différentielle contrôlée aux bornes de la galette de composite. La mesure de débit d'air, à l'aide d'un débitmètre à bulles, permet de manière simple de caractériser la perméabilité en régime établi du matériau composite.

D'autre part, Rambaud [120] a développé un protocole expérimental basé sur la méthode transitoire impliquant un réservoir tampon connecté au réacteur. L'identification de la perméabilité est réalisée à partir de l'évolution expérimentale des pressions et de simulations sous Comsol Multiphysics® ; ce qui pourrait être également fait dans notre cas

puisque nous disposons du modèle correspondant (B1.2.1). Mais cette approche n'est pas cohérente avec notre objectif d'identification de manière plus directe de la perméabilité.

En résumé, parmi les méthodes pour identifier la perméabilité d'un milieu poreux complexe, la méthode transitoire impliquant un échelon de pression s'avère plus adaptée et simple à mettre en œuvre. Le dispositif expérimental ne nécessite qu'un volume tampon amont à une haute pression et un volume tampon aval à pression basse. Un tel dispositif demande cependant d'avoir un échantillon confiné de manière parfaite pour éviter tout phénomène de "renardage" ou de court-circuit de l'écoulement traversant l'échantillon.

Nous reprenons ci-après la méthode de Brace en la faisant également évoluer pour l'adapter à l'étude de la perméabilité hors réaction de réacteurs thermochimiques. L'originalité du modèle que nous proposons réside dans le fait que nous utilisons qu'un seul volume tampon amont à la pression haute connecté au réacteur contenant le matériau composite réactif. Par l'étude de l'évolution des pressions dans le volume tampon et du volume mort du réacteur, nous pourrions ainsi estimer une perméabilité globale équivalente du composite, ainsi que sa porosité.

B1.2.2.2- Développement d'un nouveau modèle de perméabilité équivalente

La méthode que nous proposons permet de déterminer une perméabilité globale équivalente, k_{glob} , du réactif in situ, c'est-à-dire pour un composite réactif déjà inséré dans un réacteur et sorti de la production par échantillonnage pour être testé sur un banc. Les différentes voies de caractérisation de la perméabilité de milieux poreux développées dans la littérature et présentées précédemment, sont difficilement adaptables à notre configuration. C'est ce qui nous a amené à proposer une méthode s'inspirant des travaux de Brace [128].

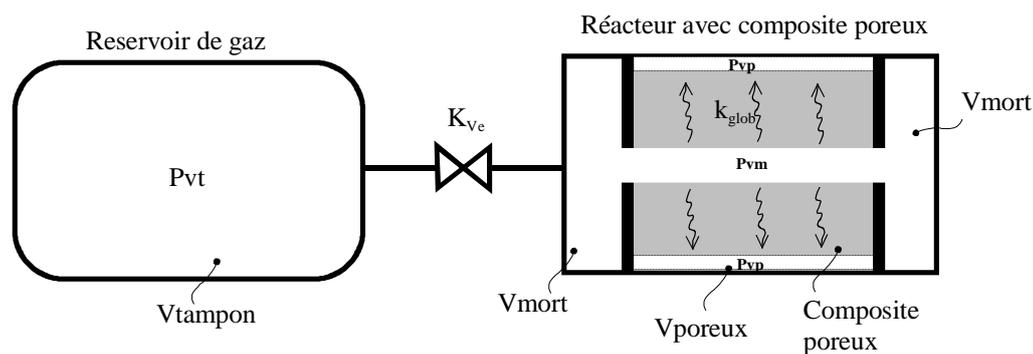


Figure B1.3 : Représentation schématique des différents éléments pris en compte dans le modèle pour caractériser la perméabilité équivalente globale k_{glob} : le réservoir tampon au volume V_T à la pression p_{vt} , le réacteur contenant le composite poreux où le gaz est transféré du volume mort V_{mort} , à la pression p_{vm} , vers le volume poreux V_{poreux} à la pression p_{vp} . K_{Ve} est la résistance globale de passage du gaz entre le réservoir tampon et le réacteur.

Pour développer notre modèle, nous considérons trois volumes : le volume du réservoir tampon (V_T), le volume mort du réacteur (V_M) et le volume poreux (V_p) du matériau composite réactif (*Figure B1.3*). Les deux premiers doivent être connus. Le volume du réservoir tampon de gaz inclut le réservoir et la connectique entre réservoir et vanne. Le volume mort du côté du réacteur est le volume intérieur du réacteur directement accessible au gaz, et correspond au volume du réacteur auquel on soustrait le volume apparent du composite et celui des cales confinant le composite réactif dans le réacteur.

L'évolution des pressions entre le réservoir tampon contenant le gaz à p_{VT} et le volume mort du réacteur à p_{VM} prend en compte une résistance d'écoulement du gaz caractérisée par un coefficient équivalent de débit K_{Ve} .

Nous considérons ensuite, comme l'a fait Brace pour son modèle, l'hypothèse que tout le volume poreux du composite, V_{poreux} est confiné en périphérie du composite ce qui revient à le situer virtuellement à la paroi interne du réacteur (cf. *Figure B1.4*). Ainsi, le gaz, sous l'action d'une différence de pression entre le volume mort et le volume poreux, s'écoule depuis le diffuseur vers le volume poreux. La résistance hydraulique à cet écoulement, qui obéit à la loi de Darcy, est fonction de la perméabilité globale k_{glob} , du matériau composite réactif. On considère, de plus, que la diffusion du gaz à travers le milieu poreux est uniquement radiale, les extrémités axiales du composite étant supposées parfaitement étanches.

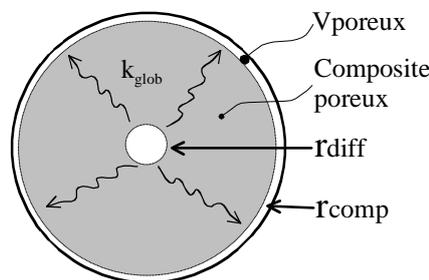


Figure B1.4 : coupe schématique du composite. r_{diff} est le rayon du diffuseur, r_{comp} est le rayon virtuel du volume poreux, k_{glob} est la perméabilité.

- **Protocole pour la caractérisation de la perméabilité équivalente**

La méthodologie comporte plusieurs étapes récapitulées au *Tableau B1.3* et à la *Figure B1.5* :

- A l'instant initial t_0 , le volume tampon est à une pression haute p_{VT}^0 et le volume mort du réacteur ainsi que le volume poreux sont à une pression basse p_{VM}^0 .
- En ouvrant la vanne les séparant, une première phase de mise en équi-pression du volume tampon et du volume mort est réalisée. A cet instant t_i , on considère que $p_{VT}^i \approx p_{VM}^i$ notée p_{VTM}^i . Le gaz n'a pas encore commencé à diffuser dans le volume

poreux, et la pression dans le volume poreux V_{poreux} reste pratiquement celle de t_0 :

$$P_{comp}^0 = P_{comp}^i$$

- Ensuite, les pressions du volume tampon et du volume mort, quasiment identiques, diminuent ensemble, puisque le gaz diffuse alors depuis le volume mort vers le volume poreux du composite.
- A l'instant final t_f , il y a équi-pression dans l'ensemble du système et donc les pressions ne varient plus : $p_{VT}^f \approx p_{VM}^f \approx p_{VTM}^f \approx P_{comp}^f \approx p^f$

	Volume tampon V_T	Volume mort V_M	Volume poreux V_{poreux}
$t=t_0$	$p_{VT}^0 = p_{VT_mesure}(t_0)$	$p_{VM}^0 = p_{r_mesure}(t_0)$	$P_{comp}^0 = p_{r_mesure}(t_0)$
$t=t_i$	$p_{VT}^i = p_{VT_mesure}(t_i) \approx p_{VM}^i$	$p_{VM}^i = p_{r_mesure}(t_i) \approx p_{VT}^i$	$P_{comp}^i = P_{comp}^0$
$t=t_f$	$p_{VT}^f = p_{VT_mesure}(t_f) = p^f$	$p_{VM}^f = p_{r_mesure}(t_f) = p^f$	$P_{comp}^f = p_{r_mesure}(t_f) = p^f$

Tableau B1.3 : Récapitulatif des pressions aux instants t^0 , t^i et t^f dans les volumes V_T , V_M et V_{poreux} .

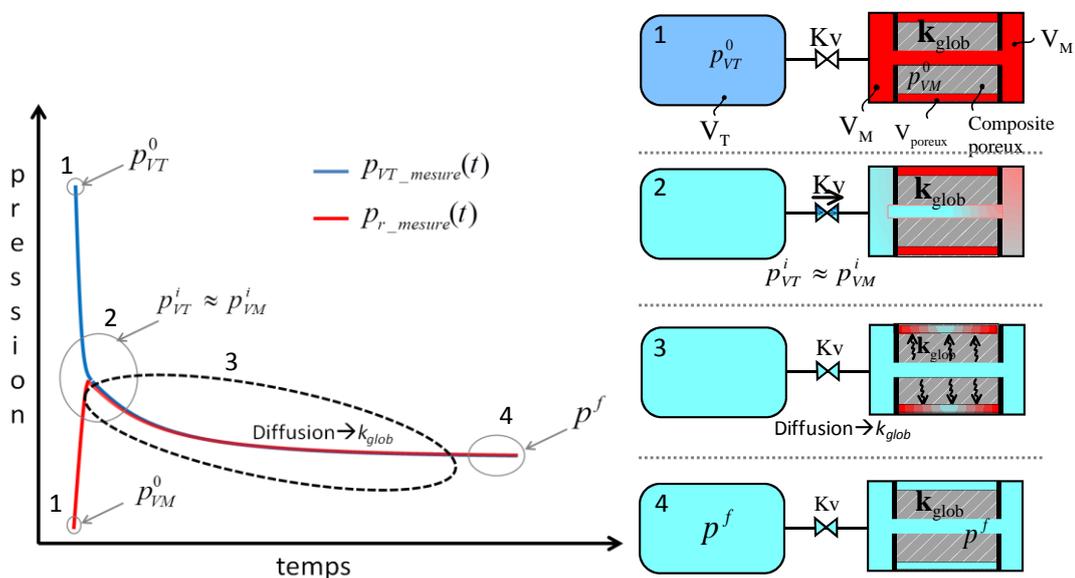


Figure B1.5 : Représentation schématique de l'évolution des pressions avec la méthode transitoire présentée. p_{vt} pression du volume tampon (courbe bleue), p_{VM} (ou p_r) pression du réacteur (courbe rouge). Les 4 étapes sont signalées et reportées sur les schémas du dispositif, avec : 1 État initial, 2 Égalisation des pressions p_{vt} et p_{VM} , 3 Diffusion vers V_{poreux} , 4 État final.

En supposant le gaz comme parfait, la conservation de matière, entre l'instant initial t_0 et final t_f permet d'écrire :

$$p^f (V_T + V_M + V_{poreux}) = p_{VT}^0 V_T + p_{comp}^0 V_M + p_{comp}^0 V_{poreux} \quad B1(25)$$

Cette relation permet de déduire le volume poreux connaissant la pression finale p_f . On peut alors écrire :

$$V_{poreux} = V_T \frac{(p_{VM}^0 - p^f)}{(p^f - p_{comp}^0)} - V_M \quad B1(26)$$

- **Détermination de la perméabilité équivalente**

Hypothèses considérées :

La viscosité du gaz est supposée constante. La compressibilité du composite réactif est négligeable (volume mort et poreux constants). Nous considérons qu'aucune sorption n'a lieu. Aucun effet thermique n'est pris en considération et on considère à tout moment que $T=cste$.

Le modèle :

Pour simplifier les notations, nous posons par la suite :

$$p_{VT}^0 = p_i \quad ; \quad p_{VM}^0 = p_0 \quad ; \quad p_{VP}^0 = p_0 \quad ; \quad p^f = p_f$$

La loi Darcy permet d'exprimer le débit volumique à travers un milieu poreux :

$$\dot{V} = v\Omega = -\frac{k}{\mu} \Omega \frac{dp}{dr} \quad B1(27)$$

qui permet par intégration sur le rayon du réacteur d'obtenir le débit volumique de gaz diffusant à travers le matériau et s'accumulant dans le volume poreux considéré localisé à sa périphérie :

$$\dot{V} = \frac{k_{glob}}{\mu} \frac{\tilde{A}}{(r_{comp} - r_{diff})} (p_{VM} - p_{VP}) \quad B1(28)$$

où k_{glob} est la perméabilité globalisée du composite que nous cherchons à identifier, μ est la viscosité dynamique, r_{comp} est le rayon extérieur du composite et r_{diff} le rayon du diffuseur.

\tilde{A} est la surface moyenne logarithmique de transfert de masse est définie par :

$$\tilde{A} = 2\pi L_{comp} \frac{(r_{comp} - r_{diff})}{\ln\left(\frac{r_{comp}}{r_{diff}}\right)} \quad \text{B1(29)}$$

Par ailleurs, le bilan massique sur le volume poreux V_p , traduisant que l'élévation de pression dans ce volume est dû au gaz qui a diffusé à travers le matériau poreux peut être ainsi écrit :

$$\frac{dN_{VP}}{dt} = \frac{V_P}{RT} \frac{dp_{VP}}{dt} = \dot{V} \cdot \frac{\rho}{M} \quad \text{B1(30)}$$

Sachant que de la loi des gaz parfaits, on peut remplacer RT par M^*p/ρ , cette expression devient :

$$\frac{dp_{VP}}{dt} = \beta(p_{VM} - p_{VP}) \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{k_{glob}}{\mu \cdot \chi_T} \frac{\tilde{A}}{(r_{comp} - r_{diff})} \cdot \frac{1}{V_P} \quad \text{B1(31)}$$

χ_T est le coefficient de compressibilité isotherme du gaz, considéré comme parfait et supposé constant. Il est estimé à la valeur moyenne de la pression dans le volume poreux entre l'instant initial et l'instant final d'égalisation des pressions :

$$\chi_T = \frac{1}{\left(\frac{p_0 + p_f}{2}\right)} \quad \text{B1(32)}$$

Par ailleurs, pour simplifier la résolution du problème, on considère que le débit s'écoulant à travers la vanne peut s'exprimer comme une fonction linéaire de la différence de pression amont et aval à la vanne. Le débit de gaz s'échappant du volume tampon peut alors s'exprimer par :

$$\dot{Q}_{vanne} = -\frac{M}{\rho} \frac{dN_{VT}}{dt} = -\frac{M}{\rho} \left(\frac{V_T}{RT} \frac{dp_{VT}}{dt} \right) = k_{ve} (p_{VT} - p_{VM}) \quad \text{B1(33)}$$

où le coefficient k_{ve} est le coefficient de débit de la vanne. Ainsi, nous pourrions écrire l'équation précédente, de manière plus explicite avec un nouveau coefficient K_{Ve} :

$$\frac{dp_{VT}}{dt} = -K_{Ve} (p_{VT} - p_{VM}) \quad \text{B1(34)}$$

Enfin, le bilan de quantité de matière au niveau du volume mort du réacteur s'écrit :

$$\frac{dN_{VM}}{dt} = -\frac{dN_{VT}}{dt} - \frac{dN_{VP}}{dt} \quad \text{B1(35)}$$

D'où, en considérant le gaz comme parfait et les transferts isothermes :

$$V_M \frac{dp_{VM}}{dt} = -V_T \frac{dp_{VT}}{dt} - V_P \frac{dp_P}{dt} \quad \text{B1(36)}$$

Cette expression devient finalement :

$$\frac{dp_{VM}}{dt} = \varphi \frac{dp_{VT}}{dt} - \alpha(p_{VM} - p_{VP}) \quad \text{B1(37)}$$

avec :

$$\alpha = \frac{k_{glob}}{\mu\chi_T} \frac{\tilde{A}}{(r_{comp} - r_{diff})V_M} \quad \text{et} \quad \varphi = -\frac{V_T}{V_M} \quad \text{B1(38)}$$

Pour finir, nous obtenons un système linéaire d'équations différentielles du premier ordre, où les inconnues sont les pressions dans le volume tampon p_{VT} , le volume mort, p_{VM} , et le volume poreux p_{VP} , et les paramètres α et β sont fonction de la perméabilité k_{glob} :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dp_{VT}}{dt} = -K_{Ve}(p_{VT} - p_{VM}) \\ \frac{dp_{VM}}{dt} = \varphi \frac{dp_{VT}}{dt} - \alpha(p_{VM} - p_{VP}) \\ \frac{dp_{VP}}{dt} = \beta(p_{VM} - p_{VP}) \end{array} \right. \quad \text{B1(39)}$$

La résolution de ce système d'équations différentielles est réalisée analytiquement par l'intermédiaire des transformées de Laplace. Ainsi, en tenant compte des conditions initiales, ce système devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} s\bar{P}_{VM} - p_0 - s\varphi\bar{P}_{VT} + \varphi p_i + \alpha\bar{P}_{VM} - \alpha\bar{P}_{VP} = 0 \\ s\bar{P}_{VT} - p_i + K_v\bar{P}_{VT} - K_v\bar{P}_{VM} = 0 \\ s\bar{P}_{VP} - p_0 - \beta\bar{P}_{VM} + \beta\bar{P}_{VP} = 0 \end{array} \right. \quad \text{B1(40)}$$

Nous obtenons l'expression des transformées \bar{P}_{VT} , \bar{P}_{VM} et \bar{P}_{VP} qui peuvent s'écrire sous la forme générique :

$$\bar{P} = \frac{X}{s} + \frac{Y}{(s - s_1)} + \frac{Z}{(s - s_2)} \quad \text{B1(41)}$$

où X, Y, Z sont des constantes.

Par la suite, nous ne nous intéresserons pas à l'évolution de la pression dans le volume poreux p_{vp} puisque celle-ci ne peut pas être mesurée. Seules les expressions des pressions mesurables sont ici exploitables. Les transformations inverses de Laplace permettent d'exprimer l'évolution des pressions du volume mort et du volume tampon.

$$\begin{cases} p_{VT}(t) = X_{VT} + Y_{VT}e^{s_1 t} + Z_{VT}e^{s_2 t} \\ p_{VM}(t) = X_{VM} + Y_{VM}e^{s_1 t} + Z_{VM}e^{s_2 t} \end{cases} \quad \text{B1(42)}$$

où les coefficients s_1 et s_2 dans les exponentielles sont exprimés comme suit :

$$\begin{aligned} s_1 &= \frac{K_{ve}(\varphi - 1) - \beta - \alpha}{2} + \frac{\sqrt{[K_{ve}(1 - \varphi) - (\beta + \alpha)]^2 - 4K_{ve}\varphi\alpha}}{2} \\ s_2 &= \frac{K_{ve}(\varphi - 1) - \beta - \alpha}{2} - \frac{\sqrt{[K_{ve}(1 - \varphi) - (\beta + \alpha)]^2 - 4K_{ve}\varphi\alpha}}{2} \end{aligned} \quad \text{B1(43)}$$

La détermination des coefficients $s_1, s_2, X_{VT}, Y_{VT}, Z_{VT}, X_{VM}, Y_{VM},$ et Z_{VM} est détaillée en *annexe 8*. Notons que pour des temps suffisamment longs, la pression dans tout le système devient la pression finale et donc : $X_{VT}=X_{VM}=p^f$.

D'autre part, comme $s_1 < 0$ et $s_2 < 0$, avec $s_1 \ll s_2$, nous avons :

- Pour des temps assez faibles, le terme $Ze^{s_2 t}$ influence l'évolution des pressions. Le coefficient s_2 est donc caractéristique du transfert de masse entre le volume tampon et le volume mort du réacteur et lors de la mise en équi-pression du volume mort.
- Pour des temps plus élevés, le terme $Ye^{s_1 t}$ impose, seul, la variation des pressions, puisque $Ye^{s_1 t} \gg Ze^{s_2 t}$. Le coefficient s_1 est donc caractéristique de la diffusion du gaz dans le volume poreux et donc de sa mise en équi-pression avec le volume mort.

Des équations B1(42), nous pouvons modéliser l'évolution des pressions du volume tampon p_{VT} et du volume mort du réacteur p_{VM} . A titre d'illustration, en considérant des valeurs arbitraires pour toutes les constantes d'entrée, nous retrouvons un comportement similaire à celui attendu, comme le montre par exemple la *Figure B1.6*.

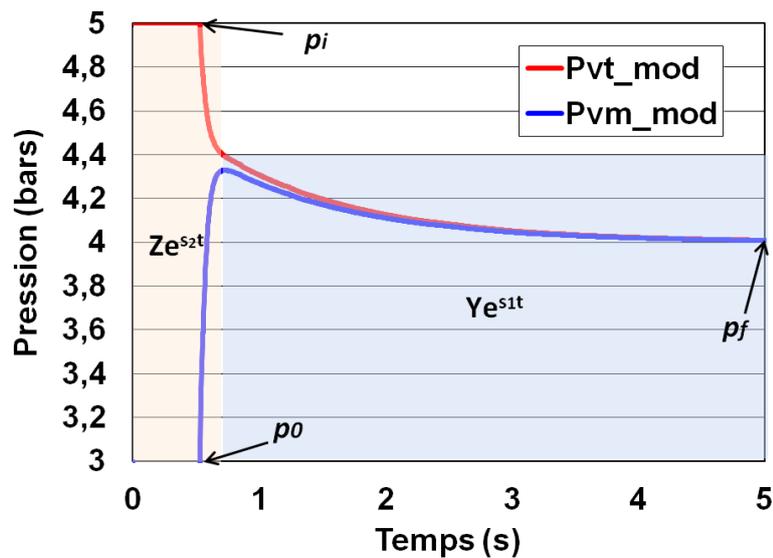


Figure B1.6 : Simulation du comportement des pressions avec la méthode transitoire présentée. p_{vt_mod} pression du volume tampon (-), p_{vm_mod} pression du volume mort (-). Dans cet exemple : $p_i=5\text{bars}$, $p_0=3\text{bars}$, $V_T=5.10^{-3}\text{m}^3$, $V_M=2.10^{-3}\text{m}^3$, $V_{poreux}=3.10^{-3}\text{m}^3$, $K_{Ve}=7\text{s}^{-1}$, $k_{glob}=5.10^{-14}\text{m}^2$. La zone rosée met en valeur l'intervalle sur lequel l'évolution des pressions est influencée par le terme exponentiel de s_2 et la zone bleutée montre l'intervalle sur lequel le terme en exponentielle de s_1 caractérise la variation des pressions.

En résumé, le modèle développé ici est bien adapté à une mise en oeuvre industrielle avec un composite réactif poreux intégré dans le réacteur. Il est possible, connaissant les volumes du réservoir V_T et du volume mort du réacteur V_M , d'identifier les valeurs de coefficient de débit équivalent de la vanne K_{Ve} , de la perméabilité équivalente k_{glob} du matériau et de son volume poreux V_p à partir des évolutions expérimentales des pressions.

B1. Conclusion

Sur la base de défauts récurrents dans des réacteurs issus de la chaîne de fabrication industrielle, nous avons présenté les grandeurs mesurables qui permettent la détection et une éventuelle identification de défauts au sein du réacteur. Dans ce chapitre, des modèles présentés permettront, à l'appui de résultats expérimentaux issus d'un banc de caractérisation l'identification de paramètres et de grandeurs caractérisant la qualité des transferts de masse ou de chaleur dans de tels réacteurs. Les tests à réaliser et la conception de ce banc sont définis à partir des grandeurs mesurables et des paramètres que ces modèles cherchent à identifier. Ils sont présentés au chapitre suivant, ainsi que leurs exploitations expérimentales.

Chapitre B2 : Analyse expérimentale de la réponse dynamique d'un réacteur thermochimique

L'objectif principal de cette partie est d'entreprendre l'étude de la détection et du diagnostic des dysfonctionnements de réacteurs issus d'une chaîne de production industrielle. A partir des protocoles de tests décrits dans le chapitre B1, un réacteur dont le fonctionnement est jugé standard au regard des performances satisfaisantes développées est caractérisé. Les modèles qui ont été présentés seront validés après identification des paramètres de transferts thermique, massique et cinétique. Le comportement de ce réacteur sera pris comme référence. Pour effectuer les tests expérimentaux, un banc d'essai est conçu de manière à pouvoir suivre les évolutions des variables d'état caractéristiques de la transformation du réacteur : température, pression et avancement. Ensuite, des défauts de typologies diverses sont simulés avec différentes intensités. Les réponses simulées obtenues sous contraintes opératoires fixées permettront d'étoffer une bibliothèque de défauts, et à terme, de développer un outil pour l'identification de défauts de réacteurs défaillants, par comparaison de leur comportement aux comportements simulés extraits de cette bibliothèque.

B2.1- Conception et dimensionnement du banc de caractérisation

Le banc de caractérisation est conçu pour caractériser l'évolution des paramètres, tels les températures, les pressions et l'avancement d'un réacteur. L'objectif est double :

- D'une part, l'exploitation des résultats expérimentaux d'un réacteur de référence donnera la réponse type d'un réacteur au fonctionnement jugé satisfaisant.
- D'autre part, cette réponse expérimentale de référence sera utilisée afin de valider les différentes modélisations présentées en B1. Ces modélisations seront ensuite exploitées pour développer la banque de réponses simulées de réacteurs selon la typologie et l'intensité de leurs défauts.

Ce banc pourrait aussi être adapté afin d'effectuer des tests expérimentaux sur des dysfonctionnements contrôlés et bien connus, de par sa nature et de par son intensité. Ainsi, leur comportement expérimental permettrait également d'alimenter cette bibliothèque de défauts. Cependant, ce type d'expérimentation est écarté car la maîtrise précise des intensités des défauts s'avère complexe. A terme, le but est d'acquérir un savoir-faire pour élaborer des diagnostics par des mesures non intrusives avec ces protocoles de tests et permettre de contrôler des réacteurs pris au hasard sur la chaîne de fabrication. Des écarts éventuels au comportement de référence pourront être détectés par les évolutions des pressions, de l'avancement, de la vitesse de réaction, des températures et/ou des flux de chaleurs. La comparaison avec la banque de réponses dysfonctionnelles donnera des informations pour l'identification et la quantification de l'intensité du défaut détecté.

B2.1.1- Nature des tests expérimentaux envisagés

Le banc de caractérisation doit avoir les fonctionnalités suffisantes pour permettre de mesurer les grandeurs visées par chaque type de test. L'objectif et la mise en œuvre expérimentale de chaque test sont ici détaillés.

B2.1.1.1- Caractérisation de la réaction

Ce test permet de vérifier le comportement du réacteur en cours de réaction, en termes de temps et de taux de réaction. Il est basé sur le suivi de la quantité d'ammoniac absorbée ou désorbée par la réaction. Des thermocouples seront placés à différents rayons et hauteurs du réacteur (intérieur et extérieur) pour suivre les profils de température à travers le réacteur et apprécier la progression d'un front de réaction. Il définira pour le réacteur de référence, les valeurs nominales de ces variables (temps et taux de réaction). Ce test est essentiel pour caractériser le réacteur à travers l'évolution de l'avancement de réaction.

B2.1.1.2- Caractérisation des transferts de masse

Ce test vise à qualifier les transferts de masse dans le composite en évaluant sa perméabilité équivalente et son volume poreux, afin de détecter des défauts de mise en œuvre. La méthodologie, décrite en B1.2.2, consiste à connecter un réservoir tampon pressurisé au réacteur qui contient le composite réactif à plus basse pression. La réponse transitoire en pression est suivie par des capteurs de pression de haute précision (classe 0.10) par une acquisition très rapide à l'échelle de la milliseconde.

Le volume tampon est rempli d'ammoniac gazeux à haute pression produit par évaporation à partir du réservoir d'ammoniac liquide. Ensuite, dès que l'ammoniac gazeux revient à la température ambiante, la vanne de connexion entre le volume tampon et le réacteur est ouverte. L'évolution des pressions du volume tampon et du réacteur est mesurée jusqu'à équilibre et stabilisation des pressions.

B2.1.1.3- Caractérisation thermique

L'industriel Coldway utilise classiquement des colliers chauffants à la paroi de leur réacteur. La caractérisation de la qualité du transfert thermique à la paroi, nécessite la mesure du flux thermique et donc l'insertion d'un fluxmètre entre le collier chauffant et la paroi sur toute la longueur du réacteur. Seulement, la mise en œuvre d'un tel fluxmètre a été jugée très complexe et trop coûteuse, ce qui a conduit à écarter ce test.

Ce test, consistant à imposer des flux thermiques variables à la paroi du réacteur fermé, aurait permis de caractériser rapidement l'équilibre thermodynamique du réactif et ainsi vérifier l'absence d'incondensables ou de les détecter. Cependant, cette caractérisation peut être menée qualitativement en comparant les pressions et températures d'équilibre à celles mesurées en cours de réaction.

B2.1.2- Description du banc expérimental de caractérisation

Le banc de caractérisation permet la mesure des températures en plusieurs points du réacteur, dans le matériau réactif et à la paroi, ainsi que sur d'autres éléments du banc. L'utilisation de l'ammoniac, très corrosif, restreint les matériaux utilisés à l'acier inoxydable 316 et aux joints en PTFE. Le système d'acquisition est composé de cartes de National Instruments™ reliées à un ordinateur. Le schéma du banc expérimental est représenté en *Figure B2.1*.

Le réacteur est dimensionné à partir des dimensions standards des galettes de réactif fabriquées par Coldway et constituées d'un mélange consolidé de sel $MnCl_2$ +GNE de diamètre 108mm et d'épaisseur 46,5mm, ainsi que du collier chauffant standard utilisé (de puissance thermique de 266W et de 300mm de long). Ainsi, le réacteur peut contenir 6 galettes en contact avec la paroi directement chauffée par le collier. Ces galettes sont confinées par deux cales en acier inoxydable, afin de minimiser le volume mort gazeux dans le réacteur. Le diffuseur, de diamètre 18mm, constitué d'un tube percé recouvert d'une toile en inox, traverse le réacteur dans sa longueur.

Ce réacteur est conçu démontable pour pouvoir réaliser des tests sur plusieurs réactifs. Le réacteur (cf. *annexe 9*) est donc constitué d'un tube en inox (de diamètre externe 114mm, d'épaisseur 3mm et de longueur 360mm) et de brides (PN40 en inox 316L de diamètre 235mm). L'étanchéité est assurée par des joints annulaires plats en PTFE de 2mm d'épaisseur.

La mesure des températures dans le matériau est réalisée par 8 thermocouples (cf. *Figure B2.2*), insérés longitudinalement en plusieurs points : à mi-rayon, contre le diffuseur, contre la paroi intérieure et près des cales.

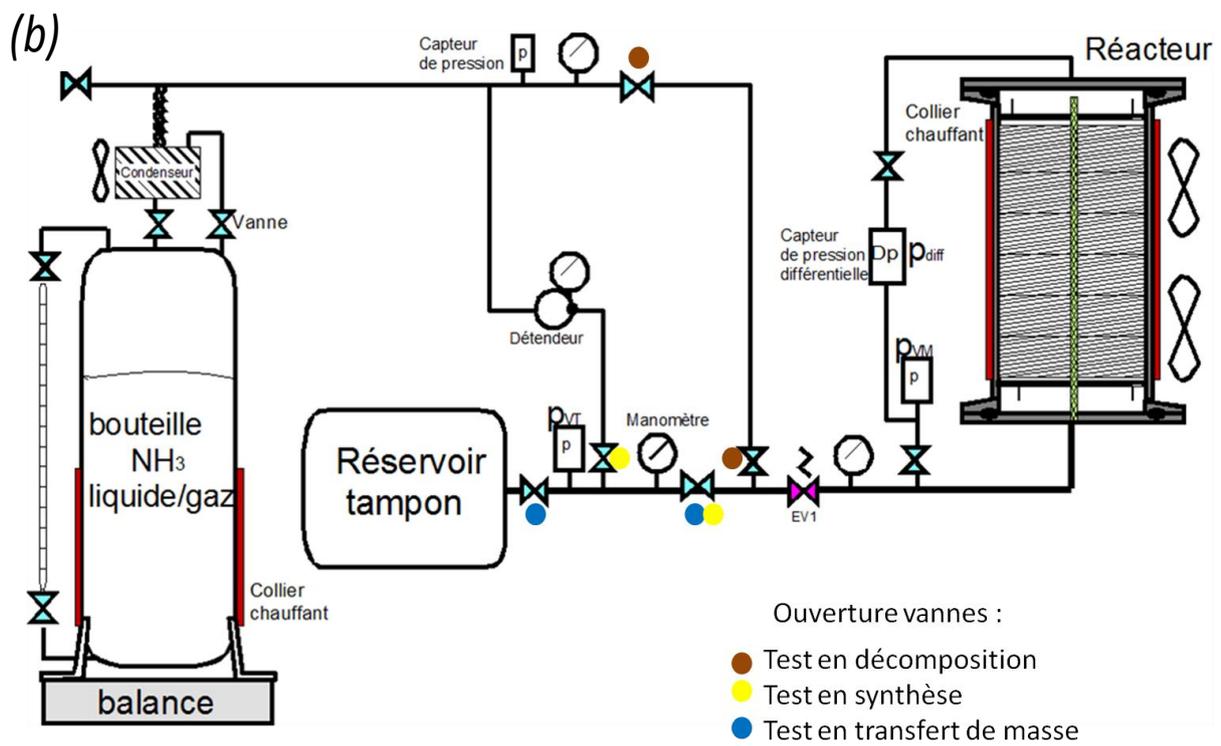


Figure B2.1 : (a) Banc de caractérisation et (b) son schéma de principe. La légende couleur indique les vannes à actionner pour effectuer chaque test. (Voir annexe 11 pour la nomenclature des composants)

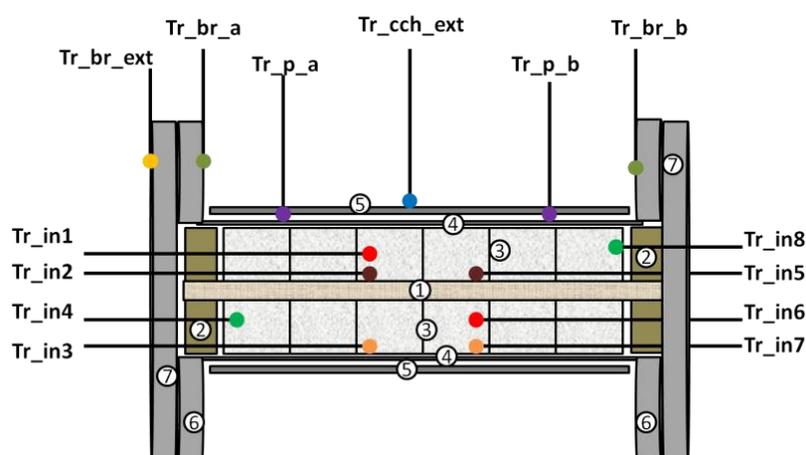


Figure B2.2 : Schéma du réacteur à brides utilisé avec la disposition des thermocouples.
Éléments du réacteur : 1-Diffuseur, 2-Cales, 3-Galettes de réactif, 4- Paroi du réacteur,
5- Collier chauffant, 6- Brides soudées, 7- Brides pleines.

En l'absence de fluxmètre, il a été prévu d'estimer le flux thermique transmis par le flux d'air circulant sur les parois du réacteur, à partir d'une mesure de température entrée/sortie d'air et d'une estimation du débit des ventilateurs d'après les caractéristiques données par le fabricant du ventilateur. Par rapport à la configuration classique des réacteurs mis en œuvre par Coldway, cette estimation implique de diriger le flux d'air permettant le refroidissement du réacteur en synthèse, par un carénage isolé thermiquement.

Les autres composants du banc sont alors adaptés à ce réacteur ainsi dimensionné. La bouteille d'ammoniac liquide est dimensionnée de manière à contenir la quantité d'ammoniac nécessaire à la réaction totale (6 moles de gaz) pour 3 tests, donc pour 3 séries de 6 galettes. Cette bouteille qui contient l'ammoniac à l'équilibre liquide-gaz fournit, par évaporation, l'ammoniac gazeux à une pression souhaitée, entre 1 et 8 bars. Un collier chauffant assure l'apport de chaleur nécessaire pour maintenir une pression suffisante dans la bouteille, en cas de fort débit d'ammoniac nécessaire. Ce réservoir d'ammoniac liquide est muni d'un tube transparent en téflon qui permet de contrôler et mesurer visuellement le niveau d'ammoniac liquide. Ce réservoir est posé sur une balance de précision, qui permet de suivre l'évolution de sa masse d'ammoniac, et donc permet le suivi de l'avancement de la réaction dans le réacteur. Deux thermocouples sont à l'intérieur de la bouteille de NH_3 , l'un dans le liquide et l'autre dans le volume gazeux. Ceux-ci permettent de déceler d'éventuels écarts à l'équilibre, caractéristiques de la présence d'incondensables. Un thermocouple est placé en sortie de l'air soufflé à travers le condenseur et un autre sur la paroi externe de la bouteille.

Le volume tampon est, quant à lui, dimensionné pour un volume équivalent au volume mort gazeux du réacteur et du volume poreux du composite réactif.

Des manomètres sont ajoutés à proximité des capteurs de pression (sortie de bouteille, sortie du détendeur, entrée du réacteur) pour un contrôle visuel. De plus, un capteur de pression différentielle permet de distinguer les phases de remplissage du volume mort de celle du volume poreux de par la différence des pressions aux deux extrémités du réacteur.

Un jeu de vannes à boisseau sphérique permet d'isoler les différentes parties du banc. Leurs sections de passage sont similaires au diamètre interne du tube (1/4") sur lequel elles sont montées. Leurs fermetures ou ouvertures dépendent du test à réaliser (cf. *Figure B2.1*). Une électrovanne de diamètre de passage 12mm sera commandée pour lancer sa fermeture et son ouverture, en même temps que l'acquisition.

Les tests en réaction de synthèse et de décomposition utilisent tout le banc, hormis le réservoir tampon. La pression avale est contrôlée par un détendeur, entre 0,1 et 7 bars, à la sortie de la bouteille d'ammoniac. La balance de 0,1g de précision sur laquelle repose cette bouteille est reliée à un ordinateur par un port RS232 afin de mesurer l'évolution de la masse d'ammoniac et donc l'avancement de la réaction.

Pour les tests en pression, seul le réservoir tampon connecté au réacteur via l'électrovanne est utilisé. Le volume tampon contenant l'ammoniac gazeux est rempli jusqu'à une pression de 10 bars via la bouteille. La température dans le volume tampon est mesurée afin de vérifier l'hypothèse de détente quasi-isotherme. Les capteurs de pression en amont et en aval de cette électrovanne, ainsi que le capteur de pression différentielle, mesurent respectivement la pression au sein du volume tampon et du réacteur et le différentiel de pression de part et d'autre du composite dans le réacteur. L'acquisition et l'enregistrement des mesures débutent 2 secondes avant l'ouverture de l'électrovanne.

Quant au test thermique réalisé sur le réacteur isolé, il met en jeu uniquement le réacteur et son collier chauffant, l'électrovanne EV1 étant fermée. Grâce aux différents thermocouples placés à la paroi du réacteur et dans le composite, l'impact du flux thermique généré par le collier chauffant et la qualité du transfert thermique peut être évalué. Cependant, ces tests sans fluxmètre ne permettent pas l'identification des paramètres relatifs aux transferts de chaleur (conductivité, coefficient d'échange à la paroi). Par contre, par le suivi de la pression et des températures au cours de ces échelons de flux, des informations sur l'équilibre thermodynamique dans le réacteur devraient être données (présence de gaz incondensables...).

B2.1.2.2- Caractéristiques de l'instrumentation mise en œuvre

Les différents capteurs ont été choisis sur des critères d'étendue de mesure et de précision, détaillés ci-dessous. Plus de détails sur ces capteurs sont donnés en *annexe 11*.

- Balance :

C'est une balance avec une étendue de mesure de jusqu'à 20kg avec une précision de $\pm 0,1g$. L'acquisition s'effectue en direct, via une liaison RS232 à un port série (COM) de l'ordinateur.

- Détendeur :

Le détendeur permet le contrôle et la régulation de la pression aval entre 0,1 à 7 bars.

- Capteurs de pression :

Le capteur de pression absolue placé sur la bouteille d'ammoniac liquide/gaz permet de suivre la pression de 0 à 25 bars absolus avec précision 0,06 bar (classe 0.25). Son étendue de mesure se justifie par le fait qu'en régénération la pression sera plus élevée.

Deux capteurs de pression absolue de 0 à 10 bars et précision 0,01 bar (classe 0.1), placés sur le réacteur permettront de suivre plus précisément l'évolution de la pression pour les tests de caractérisation du transfert de masse. Le capteur différentiel de pression est choisi avec une étendue de mesure de 0 à 3 bars, de classe de précision 0.1 et acceptant une surpression de 5 bars entre les deux faces de la membrane.

- Thermocouples :

Les thermocouples choisis sont des thermocouples de type K de précision $\pm 1,5 K$. Ceux placés dans le réactif, dans le volume tampon et dans la bouteille, sont des thermocouples gainés (1,5mm) afin de pouvoir assurer la résistance chimique vis-à-vis de l'ammoniac et l'étanchéité via un passage étanche.

- Acquisition et commande :

Des cartes de National Instruments™ sont pilotées depuis l'ordinateur par un programme LabVIEW© développé spécifiquement pour le banc. Elles permettent l'acquisition des mesures des thermocouples et la commande de l'électrovanne, des colliers chauffants et des ventilateurs. L'acquisition des pressions se fait via une carte rapide (1Méga-échantillon/s) afin de suivre l'établissement très rapide ($< 1s$) des pressions lors du test en transfert de masse.

L'alimentation, la commande et le contrôle du banc s'effectuent depuis les composants du boîtier électrique, fixé sur l'un des côtés du banc (schéma électrique en *annexe 11*).

B2.1.2.3- Étalonnage et qualification du banc (tests à vide)

Tous les thermocouples ont été étalonnés par l'intermédiaire de deux mesures : l'une prise dans un bain de glace fondante à 0°C, la seconde dans une ambiance contrôlée à température ambiante. Ce test de calibration a été effectué deux fois, et la dispersion obtenue des températures était semblable ($\pm 2\text{K}$). Aucune correction n'a été alors appliquée.

La précision de mesure de la balance a été vérifiée par un poids étalon, posé plusieurs heures. Aucune dérive sur l'affichage n'avait été observée. Cependant, comme on le verra par la suite, nous n'avons pas vérifié la dérive lors du suivi d'une masse fluctuante, ce qui nous a coûté en temps et en exploitabilité des mesures de masses.

Des tests de chauffage, sans réaction et à pression ambiante du réacteur sans et avec réactif, ont permis de vérifier le bon fonctionnement de l'acquisition et des régulations de température. De plus, il a été vérifié que malgré la masse thermique des brides, un collier chauffant de 266W était suffisant pour élever les températures du réacteur aux niveaux envisageables pour la décomposition. Ensuite, des tests en pression d'azote ont été effectués pour vérifier l'étanchéité du banc.

Une fois les tests de qualification du banc effectués, le banc est tiré au vide et le réactif est déshydraté (tiré au vide + chauffé pour désorber les traces d'eau restantes dans le réactif).

B2.2- Expérimentations et validation des modèles

Les campagnes de tests expérimentaux ont été effectués en juillet-août 2016, en novembre 2016 et en début janvier 2017 sur deux séries de 6 galettes issues d'un même lot de 15 galettes de fabrication industrielle standard. La série 1 se rapporte aux tests de juillet-août 2016. La série 2 correspond aux tests de novembre 2016.

Ces expérimentations ont été perturbées par de nombreux problèmes techniques. Pour la série 1, le comportement des températures et pressions est resté cohérent, mais des incohérences des résultats sur les masses d'ammoniac cyclées sont apparues. Elles sont dues à des entrées d'incondensables (eau), malgré les tests d'étanchéité réalisés. Cette hypothèse a été vérifiée lors de la vidange de la bouteille d'ammoniac.

L'exploitation des résultats des tests de la série 2 n'a pas été plus fructueuse que la série 1 quant au suivi de l'avancement. Les comportements des températures et des pressions ont été tout de même cohérents.

Ces deux premières séries de tests ont toutefois été perturbées par des problèmes de suivi de la masse d'ammoniac dans la bouteille, dus d'une part à un endommagement des composants électroniques de la balance suite à une entrée d'eau ayant condensée et ruisselé sur la paroi de la bouteille, et, d'autre part, à la dérive dans le temps du suivi de la masse par la balance. En janvier 2017, l'utilisation d'une nouvelle balance d'une précision de $\pm 10\text{g}$

a toutefois permis la mesure, certes moins précise mais sans dérive, de l'évolution de la masse dans la bouteille. Cependant, des problèmes d'étanchéité sont apparus au niveau de plusieurs raccords et vannes, nécessitant un nouveau réajustement (recherches de fuites, nouvelles galettes...). Par manque de temps, de nouveaux tests n'ont pas pu être réalisés.

Les résultats de la série 1 sont pris comme référence pour identifier les paramètres du modèle local décrit dans le chapitre B1. Ensuite, trois défauts de plusieurs intensités sont simulés pour établir les premiers éléments d'une bibliothèque de réacteurs défaillants.

Les tests en transferts de masse sont traités à part puisqu'ils utilisent un modèle différent.

B2.2.1- Expérimentation en réaction, validation et identification des paramètres du modèle local

Nous présentons les résultats des tests en synthèse de la campagne de juillet-août et ceux de novembre. Malgré la présence d'eau, une bonne partie des résultats expérimentaux de ces tests se sont révélés exploitables et cohérents.

B2.2.1.1- Analyse des résultats expérimentaux en réaction

La *Figure B2.4* présente les 6 tests réalisés en réaction de synthèse de la première série de 6 galettes (série 1), sous différentes pressions de contrainte représentées sur les figures par les températures d'équilibre correspondantes $T_{eq}(p_r)$. La pression de contrainte appliquée est contrôlée et maintenue constante par le détendeur. La *Figure B2.5* présente les 3 tests réalisés en synthèse avec la deuxième série de 6 galettes du même lot (série 2). L'emplacement des thermocouples est rappelé dans la *Figure B2.3* ci-dessous, par le biais d'un code couleur respecté ensuite sur les courbes expérimentales.

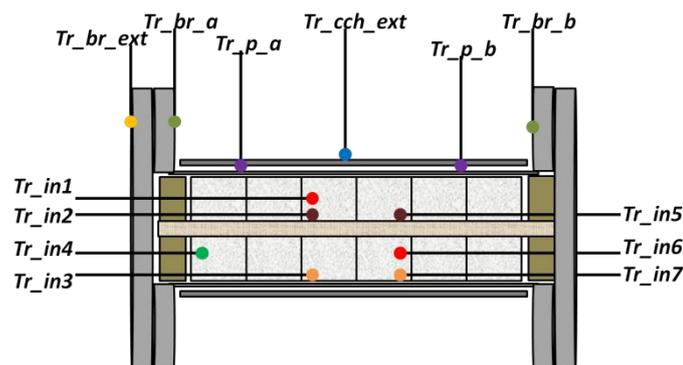


Figure B2.3 : Placement des thermocouples dans le réacteur du banc expérimental

Dans les figures (a) à (f) de la *Figure B2.4*, nous observons une tendance des températures du composite réactif à s'élever très rapidement vers la température d'équilibre en raison de la forte exothermicité de la réaction de synthèse. Ensuite, au cours de la réaction elles s'en écartent pour établir un écart à l'équilibre qui est le moteur de la réaction, puis pour décroître assez rapidement vers la température ambiante en fin de la réaction.

On observe, aussi, un autre comportement similaire entre ces figures : les températures proches des parois (Tr_{in3} , Tr_{in7} à l'intérieur ; Tr_{p_a} , Tr_{p_b} , Tr_{cch_ext} à l'extérieur) ont un comportement en forme de "dos de dromadaire". Cela peut avoir plusieurs explications. L'une pourrait être la propagation radiale du front de réaction. Cependant, ce comportement devrait aussi être observé sur les thermocouples situés à mi-rayon (Tr_{in1} et Tr_{in6}) par rapport à ceux au diffuseur (Tr_{in2} et Tr_{in5}), ce qui n'est pas le cas. Une autre explication possible est le fait que, en début de ces réactions de synthèse, le réactif est déchargé en ammoniac et occupe donc moins de volume : les thermocouples positionnés sur la face interne de la paroi peuvent, par conséquent, ne pas être en contact direct avec le composite déchargé. Au cours de la réaction de synthèse, le volume du composite augmente et finit par être en contact avec les thermocouples, influencés alors par la température plus élevée du composite. On observe le même comportement, côté extérieur, sur les températures données par les thermocouples placés sur la face extérieure de la même paroi (Tr_{p_a} , Tr_{p_b}). Tant que le composite n'aura pas suffisamment gonflé pour se mettre en contact direct avec la paroi, cette partie de la paroi restera moins influencée par la température du composite.

Nous observons également au niveau du thermocouple Tr_{in4} une température qui diminue plus rapidement. En effet, ce thermocouple est positionné à l'extrémité du composite où le sel réactif réagit plus vite : on a en ce point un contact imparfait avec la cale en inox permettant, d'une part, une meilleure évacuation de la chaleur, et d'autre part, un accès au gaz et donc, des transferts (2D) de masse plus importants.

Enfin, dans la zone de composite du sel proche du diffuseur, la réaction est vite limitée par une évacuation de la chaleur insuffisante, malgré l'accès immédiat du gaz, comme le montrent les températures Tr_{in2} et Tr_{in5} .

Les températures des brides restent proches de la température ambiante, de par leur masse thermique, leur faible surface de contact avec le tube réacteur et leur importante surface d'échange avec l'air ambiant. Les thermocouples placés sur les surfaces extérieures subissent ainsi de manière plus significative l'influence de la température de l'air environnant.

Dans la *Figure B2.5*, le thermocouple Tr_{in3} a été endommagé ne rendant pas possible cette mesure. La figure (a) présente la première réaction de synthèse, depuis le sel anhydre jusqu'à la réaction totale (de 0 à 6 moles) en passant par les différents équilibres successifs de formation des ammoniacates du chlorure de manganèse :



Nous observons ainsi une première élévation de température correspondant à l'effet thermique de la première réaction de formation du premier ammoniacate (passage 0 à 1 mole de NH_3), puis, du second ammoniacate chargé à 2 moles de NH_3 . Ensuite, le réactif doit se refroidir en dessous de la température d'équilibre de la réaction 2-6 moles de NH_3 ($T_{eq}(p_r) \sim 100^\circ\text{C}$ pour $p_c \sim 2\text{b}$, avant de pouvoir débiter la synthèse du troisième ammoniacate chargé à 6 moles de NH_3 .

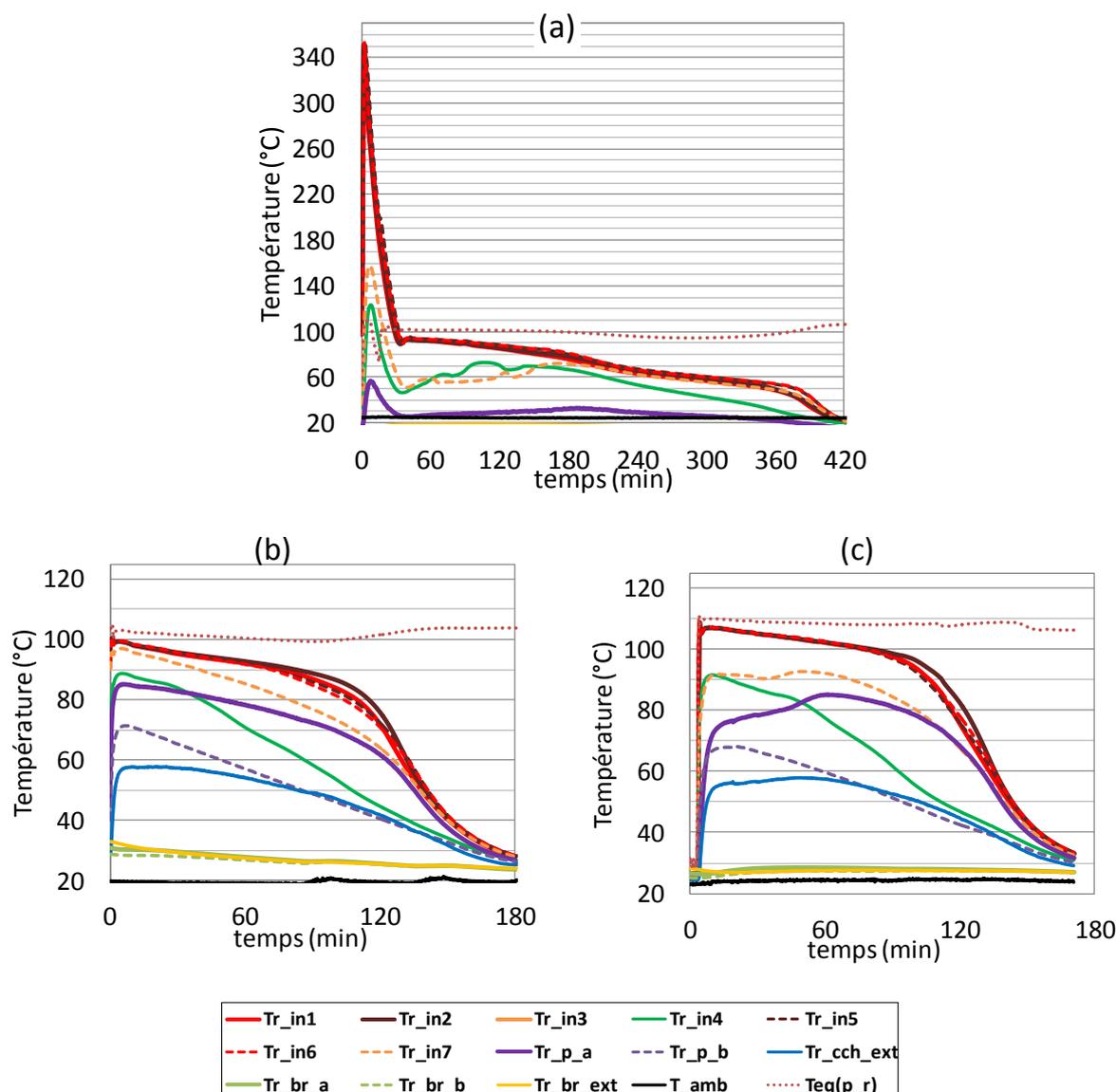


Figure B2.5 : Températures mesurées dans le réacteur en synthèses 0 à 6 moles (a) et 2-6 moles (b) et (c) pour la série 2 de galettes. Pressions de contrainte :
 (a) $p_c \sim 2b$; (b) $p_c \sim 2b$; (c) $p_c \sim 2,5b$

Sur les figures (b) et (c), les comportements des températures sont similaires aux synthèses de la série 1. Si quelques légères différences apparaissent, ceci est dû aux emplacements des thermocouples qui ne sont pas exactement les mêmes d'un remplissage à l'autre. Notamment, en fin de réaction, la température Tr_{in2} , mesurée par le thermocouple situé à proximité du diffuseur, présente une évolution décroissante de température légèrement plus lente, comparée aux autres températures internes du réacteur. Ici, l'explication peut être la difficulté à évacuer, radialement, la chaleur. Certainement, son thermocouple homologue Tr_{in5} est influencé par un contact direct avec le diffuseur qui se refroidit plus vite. Le comportement en "dos de dromadaire" réapparaît légèrement sur la figure (c), alors qu'il s'agit de la troisième synthèse réalisée sur cette série 2 de galettes.

Comme attendu, pour ces synthèses réalisées à même température de contrainte (T_{ambiante}), les temps de réaction sont très dépendants des pressions de contrainte. Une pression de contrainte plus élevée entraîne une température d'équilibre et donc un écart à l'équilibre plus élevés, entraînant un temps de réaction de synthèse plus court. La *figure B2.4(e)* montre, pour une synthèse réalisée à $p_C \sim 0,5$ bar, des températures de réaction beaucoup plus faibles et un temps de réaction plus long.

Comme le montrent les travaux de Lu et al. [102], pour une perméabilité proche de 10^{-14}m^2 (correspondant à la mise en œuvre des galettes utilisées ici), la limitation due aux transferts de masse devient significative à partir d'une pression de contrainte inférieure à 2 bars, et la vitesse de réaction diminue en conséquence. Dans notre cas, pour une pression de contrainte de 1,1 bar (cf. *figure B2.4(d)*), le temps de réaction complète est d'environ 260min. La vitesse de réaction est sensiblement plus faible pour une pression de contrainte de 0,5 bar où le temps de la réaction complète est de 360 minutes, et se situe entre 140min et 180min pour des pressions de contrainte de 4 bars et 2 bars, respectivement.

Cette remarque est intéressante, puisque pour une application de production de froid à basse température, la température d'évaporation est très basse, entraînant une faible pression de contrainte imposée au réacteur. Si une forte puissance à basse température est visée et si la mise en œuvre du composite ne permet pas des perméabilités plus élevée (au moins d'un ordre de grandeur à 10^{-13}m^2), le transfert de masse risque de limiter fortement la vitesse de réaction.

L'analyse des tests en décomposition n'apportant aucune nouvelle information, ils n'ont pas été exploités et sont néanmoins reportés en *annexe I3*. Certains de ces tests ont été réalisés en régulation on/off sur l'alimentation électrique du collier chauffant, afin d'appliquer une température de contrainte autour d'une température cible ($\sim 200^\circ\text{C}$). D'autres tests ont été effectués en visant un régime permanent de puissance pour maintenir la température cible, via le régulateur de puissance de chauffage. L'objectif était d'identifier une puissance de réaction de décomposition, pour évaluer une vitesse de réaction puisque la mesure de l'avancement par la balance a été difficilement exploitable.

Les résultats expérimentaux obtenus en synthèse ont néanmoins pu servir de base à la validation du modèle local présenté en B1.2.1 et à l'identification des paramètres manquants.

Simulation du réacteur et identification des paramètres

La géométrie prise en compte dans la modélisation (cf. B1.2.1) est conforme au réacteur expérimental : 2D axisymétrique, soit suivant les axes z et r . Elle est présentée en *Figure B2.6*. Les différents domaines sont détaillés dans le tableau joint. Le modèle est basé sur les bilans de masse B1(4) et de chaleur B1(12). Les termes source/puits de chaleur ou de masse sont nuls en dehors du domaine du composite réactif (2). Les conditions aux limites, en transferts de chaleur ou de masse, entre domaines adjacents et aux frontières de l'ensemble sont rassemblées dans le tableau en *Figure B2.6*. Rappelons que ce modèle est

couplé avec une résolution spatio-temporelle sur un maillage triangulaire auto-adaptatif aux frontières par le logiciel Comsol Multiphysics®.

Les domaines (3) et (5) ont été introduits pour représenter le contact entre, respectivement, le composite et la paroi et celui entre la paroi et le collier chauffant. Ainsi les inévitables résistances thermiques à l'interface des deux milieux sont prises en compte. Cette résistance fonction de la qualité du contact entre ces deux milieux est difficile à évaluer. Les travaux préalables du laboratoire ont identifié un coefficient d'échange global entre le milieu réactif et la paroi d'entre $h_{sw}=100$ et $h_{sw}=500$ W/m²/K, selon la mise en œuvre. Le contact entre la paroi et le collier chauffant est aussi imparfait puisque d'une part, le serrage du collier ne peut pas être uniforme, et d'autre part, le collier doit être préalablement déformé pour être mis en place.

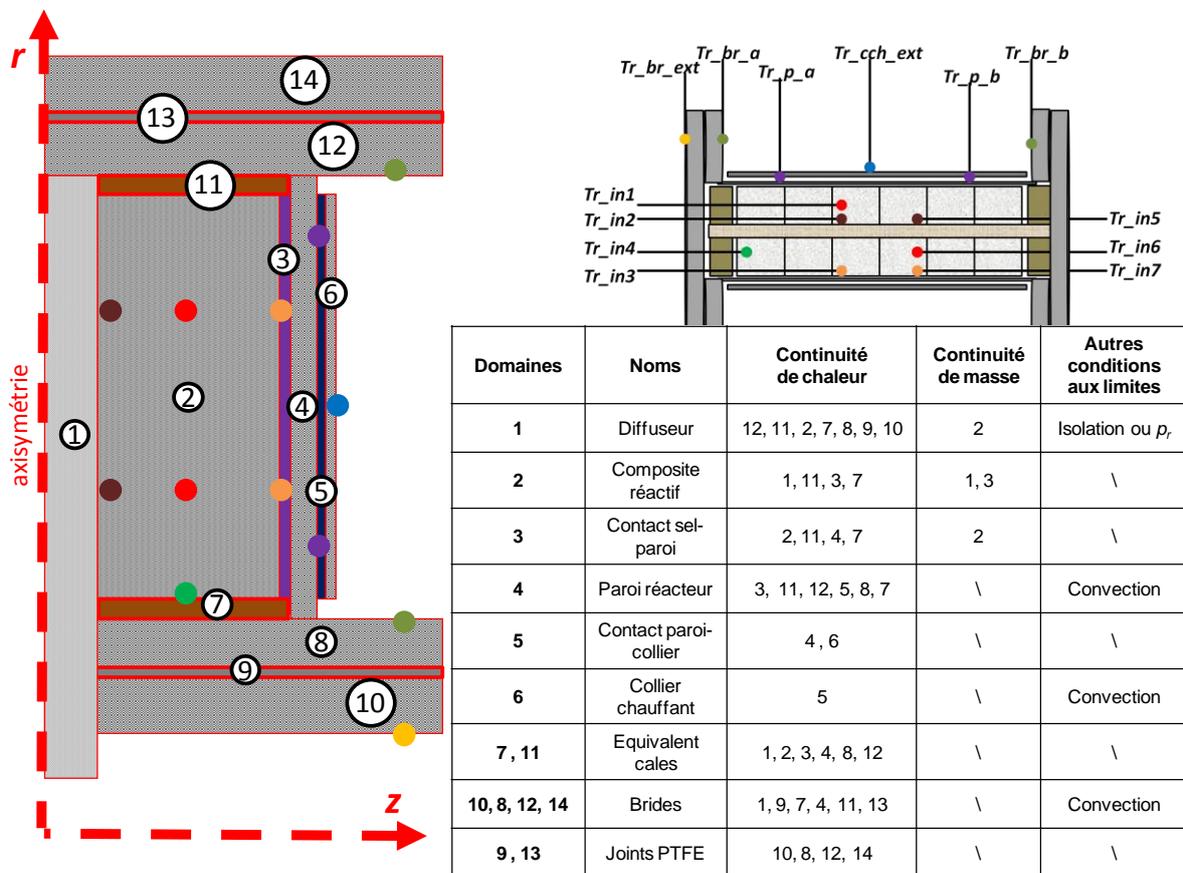


Figure B2.6 : Domaines du modèle, localisation des thermocouples dans le réacteur expérimental et celui modélisé. Le tableau précise les types de conditions aux limites (C.L.) pour chaque domaine. Lorsque la C.L. de continuité en question ne s'y applique pas, la case apparait vide. Pour les frontières non adjacentes à un autre domaine ni à l'axe de symétrie, la dernière colonne mentionne s'il s'agit d'une C.L. de convection, de flux nul ou de pression (p_r , pour l'entrée du diffuseur).

La géométrie des cales (7 et 11) (couronne et disque, cf. *annexe 9*) a été simplifiée pour ne pas alourdir la résolution. Une conductivité équivalente a été calculée à partir de la résistance équivalente R_{th_cale} , évaluée à partir de sa géométrie réelle par :

$$R_{th_cale} = \frac{1}{h_{sw}S_{disq}} + \frac{e_{disq}}{\lambda_{inox}S_{disq}} + \frac{l_{couronne}}{\lambda_{inox}S_{couronne}} + \frac{1}{h_{sc}S_{couronne}} \quad B2(1)$$

où S_{disq} , e_{disq} , $S_{couronne}$ et h_{sc} sont, respectivement, la surface de la cale en contact avec le sel, son épaisseur, la surface de la couronne et le coefficient équivalent d'échange du contact entre la cale et la bride.

Les paramètres à identifier sont le coefficient cinétique de réaction K_{cin} , le coefficient d'échange global h_{sw} entre le composite et la paroi du réacteur, le coefficient d'échange global h_{cp} entre la paroi du réacteur et le collier chauffant, et le coefficient d'échange équivalent h_{ext} avec l'air ventilé sur le collier chauffant.

La procédure d'identification est basée sur une étude de sensibilité paramétrique par simulations numériques. Un écart moyen en température σ_T est calculé entre valeur simulée T_{sim} et expérimentale T_{exp} pour chacune des températures, suivant :

$$\sigma_T = \sqrt{\sum_{N_t} \frac{(T_{sim} - T_{exp})^2}{N_t}} \quad B2(2)$$

Ensuite, une moyenne de tous les écarts types observés sur les différents thermocouples est réalisée pour chacune des simulations. Les meilleures valeurs obtenues oscillent entre 7K et 9K. L'idéal aurait été de disposer des données expérimentales de la vitesse d'avancement. En particulier, il aurait été plus facile de déterminer K_{cin} . Ceci n'a pas été possible car l'évolution de la masse de la bouteille n'a pas pu être suivie avec précision, à cause d'une balance défectueuse.

Constante	Valeur	Description
K_{cin}	0,002 s ⁻¹	coefficient cinétique de réaction
h_{sw}	200 W/m ² /K	coefficient d'échange paroi-composite
h_{cp}	30 W/m ² /K	coefficient d'échange paroi-collier chauffant
h_{ext}	25 W/m ² /K	coefficient d'échange convectif extérieur

Tableau B2.4 : Valeurs des paramètres identifiés

Les valeurs des paramètres ajustables qui ont été finalement retenues sont données dans le *Tableau B2.4* et restent dans l'ordre de grandeur des valeurs typiques, mis à part le contact entre la paroi et le collier chauffant qui présente une valeur trop faible. L'explication vient probablement du fait que le collier a subi une forte déformation lors de sa mise en place.

Les températures simulées avec ces valeurs sont représentées en *Figure B2.7*.

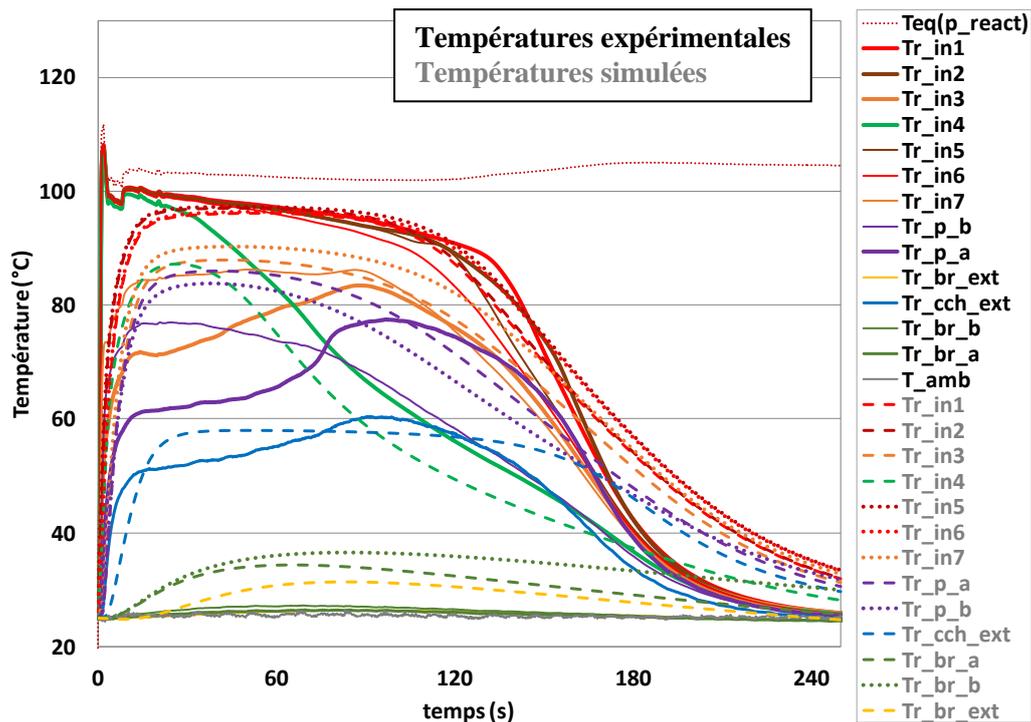


Figure B2.7 : Évolutions expérimentales des températures du réacteur (traits pleins) et simulées (traits en pointillés) au cours d'une synthèse à 2 bars pour le réacteur à brides étudié. Le placement des thermocouples dans le réacteur du modèle et dans le banc expérimental est donné par le code couleur et par le schéma de la Figure B2.6.

La simulation des profils de températures n'est pas totalement satisfaisante, comparée aux évolutions expérimentales. Cependant, les résultats expérimentaux n'étant pas assez satisfaisants, nous ne pouvons pas améliorer cette représentation. Outre le fait qu'une présence d'eau a été retrouvée dans la bouteille d'ammoniac, les quantités d'ammoniac cyclé ont été environ 30% inférieures que celles attendues et correspondantes à la quantité de sel introduite (~600g prévus ; ~400g mesurés). Les simulations ont donc été effectuées avec un avancement initial de $X_{t=0}=0,3$ pour tenir compte de cette différence. D'autre part, vu le comportement des températures simulées (en particulier la température du sel à la paroi, Tr_{in3}), il aurait été pertinent, mais trop complexe à mettre numériquement en œuvre, de prendre en compte un coefficient d'échange h_{sw} variable en fonction de l'avancement. Ainsi, l'évolution de la qualité du contact thermique aurait pu être simulée, depuis un contact limité à la paroi jusqu'à une valeur courante dans ces applications. Cela aurait permis de caractériser le phénomène du gonflement du composite en fonction de l'avancement, comme décrit en début de section. Du côté des brides, il semblerait que les résistances thermiques introduites dans le modèle ne soient pas suffisantes pour s'approcher des valeurs expérimentales.

Dans ces conditions, les paramètres ajustables obtenus ont été jugés valables. Dans la suite de cette thèse, en particulier pour les simulations de réacteurs défectueux, cette modélisation avec ses paramètres identifiés est prise comme référence. A partir de celle-ci, nous allons introduire des défauts dans certains domaines, et réaliser des simulations pour différentes intensités. Le comportement simulé de chacun d'entre eux permettra d'établir les premiers éléments d'une bibliothèque de défauts. Avec celle-ci, à terme, il est envisagé d'arriver à identifier des défauts de réacteurs issus de la chaîne de fabrication. Cette étude est détaillée au paragraphe B2.3.

Par ailleurs, le test hors réaction, dédié aux transferts de masse, vient compléter les outils d'analyse des dysfonctionnements de réacteurs. Le paragraphe suivant décrit la validation du modèle correspondant.

B2.2.2- Validation et exploitation du modèle de perméabilité globale équivalente

Le modèle de perméabilité globale du composite développé (cf. §B1.2.2) conjointement aux résultats expérimentaux obtenus vise à identifier une perméabilité équivalente, caractérisant la résistance aux transferts de masse dans le composite. La première étape est l'obtention de valeurs expérimentales de référence, pour ensuite les comparer à celles obtenues sur des réacteurs issus de la chaîne de fabrication susceptibles d'être défectueux.

Il a été choisi de travailler avec un écart significatif de pressions initiales entre le réacteur (~1 bar) et le réservoir tampon (~8 bars). Ce n'est pas ce qui est préconisé par de nombreux auteurs, car dans les premiers instants ont lieu des effets d'inertie (Forcheimer) et des effets thermiques liés à la détente et compression. Cependant, plus la différence de pressions initiales sera importante, et plus précise sera l'évaluation de la perméabilité globale équivalente et de la porosité du matériau.

Identification de la perméabilité équivalente

Les tests en transferts de masse ont été réalisés à la fin de chaque test en synthèse en s'assurant que le composite réactif a complètement réagi et ne peut plus absorber d'ammoniac. Alors, on peut considérer qu'aucune réaction n'aura lieu lors du test. Le sel étant à sa stœchiométrie maximale, le gonflement des grains de sel, implique, d'une part, que le volume poreux du composite est à sa valeur minimale et, d'autre part, que le composite a gonflé jusqu'à venir se contraindre mécaniquement contre la paroi du réacteur. Ainsi, les effets de "renardage" sont éliminés, et, pendant le test, le gaz diffusera radialement depuis le diffuseur jusqu'à la paroi comme développé dans le modèle.

Sur ce dernier point, nous pouvons confirmer a posteriori cette hypothèse, puisque lors du remplacement des galettes du composite réactif, nous avons dû les retirer du tube du réacteur par une presse hydraulique, tant elles étaient contraintes contre la paroi.

Nous rappelons que le protocole de ce test en pression est schématisé en *Figure B1.5* et *Tableau B1.3* et que le modèle de caractérisation du transfert de masse est décrit en §B1.2.2.

Détermination du temps intermédiaire t_i d'égalisation de pressions

A cet instant, on estime que la pression est établie entre le volume tampon et le volume mort du réacteur. Cet instant particulier est déterminé lorsque la pression différentielle entre les bornes du réacteur est inférieure à 0,1 bar et que la différence de pression entre le volume tampon et le réacteur $p_{vt}^i - p_{vm}^i$ est inférieure à 0,05 bars.

A ce moment-là, on considère que l'on a égalisation des pressions. La pression considérée dans le volume mort du réacteur est :

$$p_{VTM}^t = \frac{p_{VT}^t + p_{VM}^t}{2} \quad B2(3)$$

Détermination de t_f

Dès que les pressions se stabilisent et qu'aucune décroissance de la pression n'est observée, nous relevons la pression finale p^f pour estimer le volume poreux V_{poreux} , connaissant les volumes du réservoir tampon et du volume mort du réacteur :

$$V_{poreux} = V_T \frac{(p_{VM}^0 - p^f)}{(p^f - p_{comp}^0)} - V_M \quad B1(26)$$

De nombreux tests, une quinzaine au total, ont été effectués avec des écarts initiaux de pressions semblables. La plupart des tests a donné des volumes poreux trop importants, laissant envisager qu'une absorption du gaz par réaction avait lieu malgré les précautions prises, ou la présence de micro-fuites ou des effets thermiques de détente-compression, non pris en compte par le modèle. Le volume poreux ainsi déterminé apparaît donc trop important par rapport à une valeur réaliste de V_{poreux} de l'ordre de $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ pour le composite utilisé, qui a été estimé à partir des caractéristiques de sa mise en œuvre (taux de sel, et densité apparente de GNE). Pour des tests similaires, Rambaud [120] a été confronté à des problèmes expérimentaux similaires et explique aussi la différence entre ses résultats expérimentaux et de simulations. Il avance que, même si le sel est supposé être complètement chargé, des grains de sel n'ayant pas réagi subsistent et réagissent lors du test, entraînant une chute de pression plus importante que celle attendue.

Au final, seulement 3 tests, permettant de calculer un volume poreux proche de celui attendu, ont été exploités (cf. *Tableau B2.5*). L'exploitation de ces 3 tests, a permis d'obtenir des valeurs jugées exploitables. Les valeurs des perméabilités sont un ordre de grandeur supérieures à la perméabilité obtenue pour cette même mise en œuvre de composite par la corrélation de Rigaud, présentée en B1(11), qui conduit à $k=2,7 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette différence. Tout d'abord, nous déterminons une perméabilité globale équivalente k_{glob} . Nous avons considéré que le gaz diffusait

radialement uniquement, du diffuseur vers le volume poreux V_{poreux} situé au rayon de la paroi du réacteur r_{comp} . Ainsi, le gaz voit une résistance au transfert entre r_{diff} et r_{comp} . De plus, le modèle ne prend pas en compte les transferts de masse en direction axiale par les extrémités du composite. Or, expérimentalement, le gaz peut aussi diffuser dans cette direction puisque les cales n'assurent pas d'étanchéité.

	$K_{ve} (s^{-1})$	$k_p (*10^{-14} m^2)$	$k_p (*10^{-14} m^2)$ pour $K_{ve}=4 (s^{-1})$	$V_{poreux} (*10^{-3} m^3)$
test n°6	$4,1 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$
test n°7	$3,6 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,2$
test n°8	$4 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,2$

Tableau B2.5 : Valeurs de perméabilités et de coefficient de débit équivalents identifiés sur les tests exploités.

La Figure B2.8 montre le comportement des évolutions de pressions simulées et expérimentales pour l'un des tests réalisés, jugé exploitable. Nous y observons une assez bonne adéquation modèle-résultats expérimentaux.

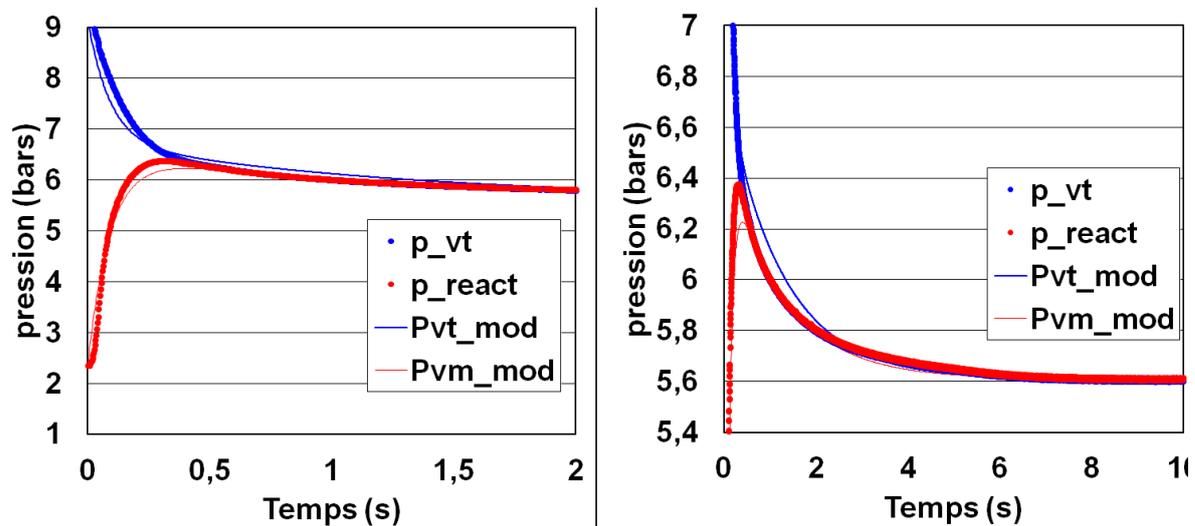


Figure B2.8 : Évolution des pressions mesurées et simulées pour un test en transfert de masse (test n°8, série 1 de galettes). $K_{ve}=4$, perméabilité $k_{glob}=1,4*10^{-14} m^2$.

Pour conclure, rappelons que, bien que ce test ne vise à obtenir qu'une valeur de perméabilité équivalente et non réelle du composite, son aspect intéressant est de pouvoir réaliser une lecture de la qualité des transferts de masse au sein du composite. Ce test pourrait être amélioré, tant au niveau du modèle (effet thermique, correction de la sorption) qu'au niveau du choix des pressions de contrainte (ΔP plus faible). Cependant, il a le mérite de déterminer rapidement, en quelques secondes, et de façon non intrusive, une valeur de volume poreux et une valeur de perméabilité globale équivalente des composites contenus dans les réacteurs issus de la chaîne de fabrication. Tout écart par rapport aux valeurs de références indiquera la présence d'un défaut sur la mise en œuvre du composite.

Ce type de test viendra renforcer le diagnostic, à partir d'une bibliothèque de défauts, de réacteurs défailants.

En perspective sur cette partie et pour mieux valider le modèle, il serait intéressant d'effectuer un test en transfert de masse à blanc. Il s'agirait de remplir le réacteur de billes de granulométrie connue et donc de porosité connue. Des tests peuvent également être effectués avec des composites avec et sans diffuseur. Cela permettra de valider le protocole de test et d'avoir des références sur le comportement des pressions lors d'un test avec des paramètres bien maîtrisés.

B2.3- Bibliothèque de simulations de défauts

La détection et l'identification de dysfonctionnements d'un réacteur repose, essentiellement, sur la comparaison de son comportement à celui d'un réacteur de référence. Ainsi, le test consiste à appliquer une contrainte opératoire, et d'en analyser la réponse. La qualification d'un défaut permet de déceler de mauvaises mises en œuvre dans l'une des étapes de fabrication.

Au-delà de la détection d'un défaut, sa quantification est un point important. En effet, le fabricant impose des limites d'acceptabilité, permettant de décider, selon les différences de comportements détectées, si le réacteur testé peut être considéré comme conforme ou non conforme. Cette quantification de l'intensité d'un défaut détecté est moins évidente et nécessite des travaux conséquents. En particulier, il est nécessaire d'établir une large bibliothèque de réponses de réacteurs comportant des défauts forcés, contrôlés et connus, afin de connaître le comportement selon chaque défaut possible, en fonction de sa typologie et de son intensité. A cela peut s'ajouter, une problématique non triviale pour prendre en compte une combinaison de défauts, à des intensités différentes et conduisant à des réponses semblables.

Il est clair qu'il serait pratiquement impossible d'effectuer une telle bibliothèque en se basant seulement sur des réponses expérimentales. De telles réponses peuvent être obtenues en simulant des défauts selon différentes intensités, localisations et typologies, à partir du modèle local validé précédemment. Une étape ultérieure consisterait à valider expérimentalement ces réponses dysfonctionnelles. Cette validation pourrait porter uniquement sur des intensités extrêmes envisageables pour le défaut en question. Par exemple, s'il s'agit d'un défaut de colmatage du diffuseur, le test expérimental d'un réacteur comportant un tissu à perméabilité connue sur le diffuseur permettra d'ajuster le modèle pour ce type de défaut.

Dans cette thèse, ces travaux portant sur l'établissement d'une bibliothèque de défauts sont présentés ici seulement dans une phase préliminaire. Ils sont amorcés par la simulation de 3 types de défauts. Les étapes de validation et d'établissement d'une plus large base de données n'ont pas pu être finalisées. Il s'ensuit une discussion sur les perspectives de cette méthodologie appliquée à la détection et à l'identification de tels défauts.

B2.3.1- Simulations de réacteurs défaillants

Comme nous l'avons présenté précédemment (cf. §B2.2.1), la modélisation du réacteur a été validée sur les résultats expérimentaux du réacteur de référence sur le banc de caractérisation. L'objectif ici est de qualifier une tendance de comportements de réacteurs défaillants, en choisissant une gamme réaliste de valeurs de paramètres.

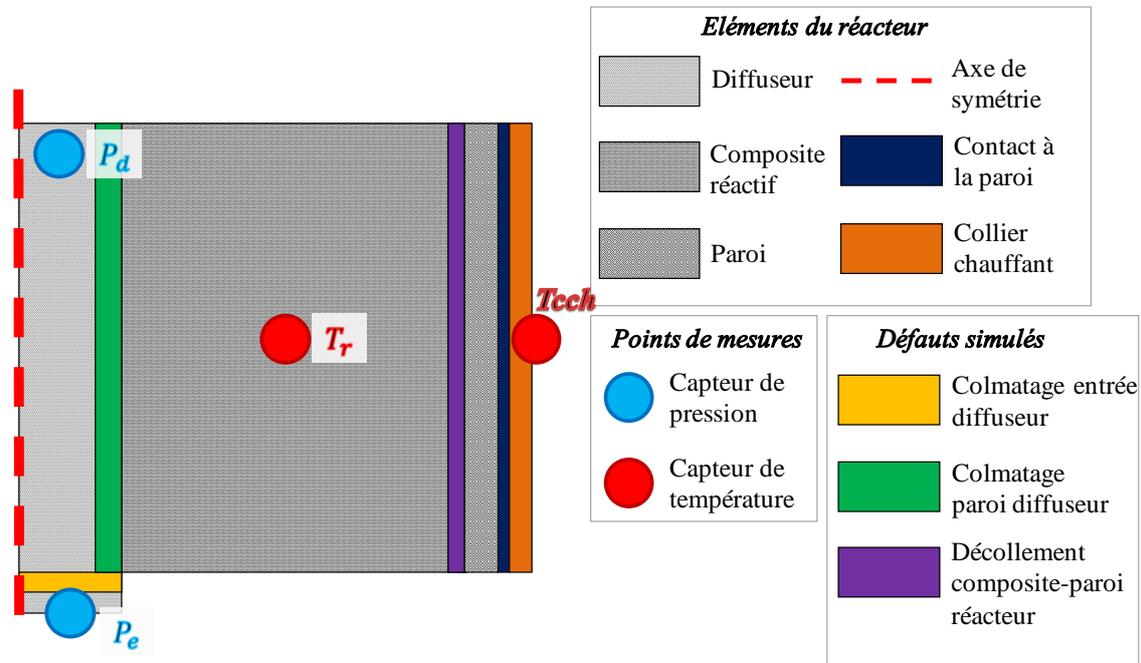


Figure B2.9 : Représentation 2D axisymétrique du réacteur. Zones représentant les défauts analysés. Points de mesure envisagés [119].

Pour cette étude, nous avons défini avec l'industriel Coldway, trois types défauts à étudier en priorité : limitation des transferts de masse due à un diffuseur colmaté, en entrée ou sur sa paroi et échanges thermiques défaillants par le défaut de contact ou le décollement du composite de la paroi du réacteur. Pour la géométrie simulée, nous avons défini 3 zones localisant ces défauts et pour lesquelles nous appliquerons des valeurs plus faibles des paramètres de transferts de masse ou de chaleur (cf. Figure B2.9). Les valeurs des paramètres d'entrée restent les mêmes que pour le réacteur de référence. Dans chaque zone, l'intensité des défauts est simulée en faisant varier le paramètre de transfert correspondant (la perméabilité ou le coefficient d'échange thermique).

Le banc de caractérisation est très instrumenté pour valider le modèle. Cependant, nous envisageons ici une méthodologie moins complexe et non intrusive pour la détection et l'identification plus rapide de défauts. Ainsi, nous considérons que, lors des tests de détection de défauts, pourront être mesurés, au moins :

- la température sur la paroi du réacteur sur la face externe du collier chauffant ;
- l'avancement de la réaction par la pesée du réacteur en synthèse ;
- idéalement, la différence de pression, aux deux bornes du diffuseur, qui permettra d'exclure d'éventuels colmatages en entrée du diffuseur.

L'analyse des simulations des trois défauts envisagés est présentée dans la suite.

B2.3.1.1- Colmatages en entrée du réacteur

La zone jaune (cf. *Figure B2.9*) est le domaine ajouté pour représenter un colmatage en entrée du diffuseur. Il simule un bouchon créé par une migration de sel, et empêchant un bon transfert du gaz vers le composite. L'intensité de ce défaut est définie par l'épaisseur et la perméabilité de ce domaine. Ainsi, des simulations avec des épaisseurs de 1mm, 3mm et 5mm sont réalisées avec une perméabilité de 10^{-13}m^2 . Des perméabilités de 10^{-10} , 10^{-13} , 10^{-14} et 10^{-15}m^2 sont aussi simulées pour une épaisseur de 1mm.

La *Figure B2.10* présente l'évolution des températures simulées externes du réacteur. Nous y observons que pour des colmatages de 1mm d'épaisseur et de perméabilité 10^{-10} à 10^{-13}m^2 , l'évolution des températures reste soit identique soit très proche de celle du cas de référence (*Tcch_Ce10_1mm* et *Tcch_Ce13_1mm*). Pour un colmatage de 5mm et de perméabilité 10^{-13}m^2 , le comportement de la température diffère sensiblement de la référence (*Tcch_Ce13_5mm*). Lorsque la perméabilité atteint 10^{-14}m^2 , le comportement diffère de façon notable (*Tcch_Ce14_1mm*). Le cas 10^{-15}m^2 n'a pas pu être simulé jusqu'au bout (*Tcch_Ce15_1mm*), nous y observons une très faible évolution de la température, ce qui signifie qu'à partir de ces valeurs-ci, le bouchage est presque total.

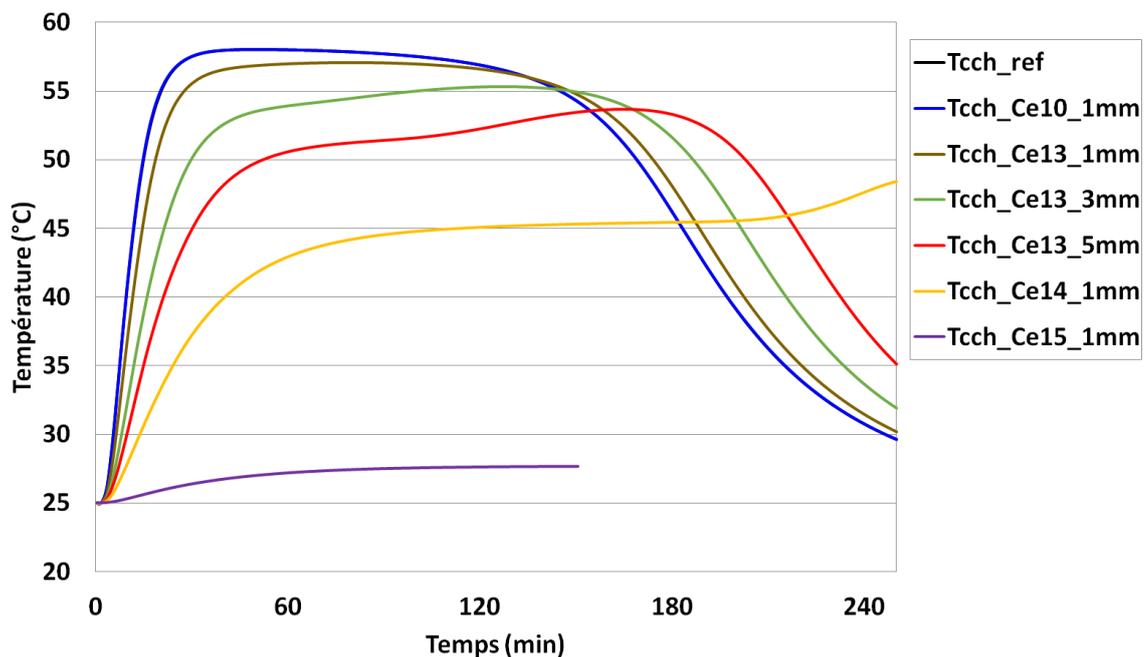


Figure B2.10 : Comparaison des températures simulées, en synthèse, sur la paroi externe du réacteur pour différentes intensités du défaut de colmatage en entrée du diffuseur (perméabilités du colmatage $k=[10^{-10};10^{-13};10^{-14};10^{-15}] \text{m}^2$ et leurs épaisseurs en 10^{-3}m).

Si l'amplitude et l'intensité du défaut sont significatifs, leurs impacts peuvent être visibles directement par la mesure de la température externe.

Intéressons-nous à présent à l'impact de ces défauts sur la vitesse de réaction (valeur moyenne calculée par la différence d'avancement sur le temps de réaction). En effet, une vitesse de réaction réduite en raison d'un défaut induira une réduction de la puissance de production de froid. Or, c'est sur cette production de froid que l'industriel s'engage et qu'il garantit. C'est donc le critère prioritaire pour déclarer un réacteur conforme ou non conforme. L'industriel Coldway nous a fixé cette limite de conformité : l'écart doit être inférieur à 4% de la puissance de référence.

En *Figure B2.11*, nous présentons les vitesses moyennes de réaction rapportées à la valeur de référence, $\tau_{\Delta X}$, définies comme :

$$\tau_{\Delta X} = \frac{\left(\frac{\Delta X}{\Delta t}\right)_{\text{defaut}}}{\left(\frac{\Delta X}{\Delta t}\right)_{\text{ref}}} \quad \text{B2(4)}$$

Nous avons ajouté la limite acceptable de 4% inférieure à la puissance de référence (---). Finalement, même si les profils de température laissaient envisager une intensité significative de défauts pour certains cas, seuls ceux présentant une perméabilité égale ou inférieure à 10^{14} m^2 seront considérés comme défectueux et seront donc à exclure.

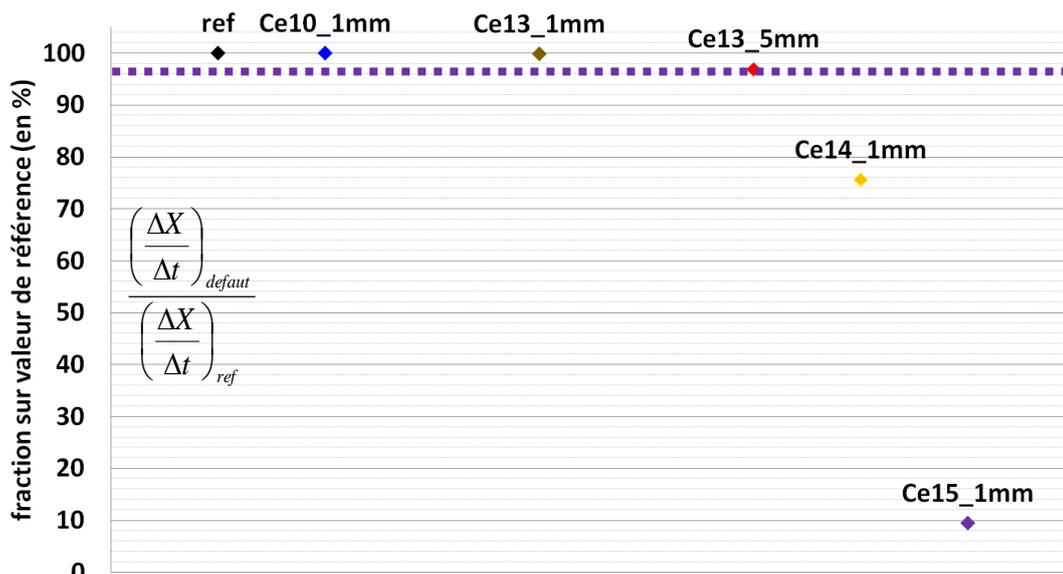


Figure B2.11 : Vitesses d'avancements relatives (en %) pour différentes intensités du défaut de colmatage en entrée de diffuseur (perméabilités du colmatage $k=[10^{-10};10^{-13};10^{-14};10^{-15}] \text{ m}^2$ et leurs épaisseurs en 10^{-3} m).

Cette étude a porté dans un premier temps sur des cas simplifiés qui devront être complexifiés si besoin. Nous avons simplifié la géométrie du défaut de colmatage en entrée de diffuseur qui peut en réalité être localisé à toute hauteur du diffuseur et de manière plus ou moins continue. Le défaut de colmatage sur toute la surface de la paroi du diffuseur est présenté dans la section suivante.

B2.3.1.2- Colmatage sur paroi du diffuseur

Le domaine représenté en vert (cf. *Figure B2.9*) simule un colmatage de la paroi du diffuseur, qui pourrait être équivalent à un 'croustage' de sel ayant migré sur la paroi du diffuseur. Différentes épaisseurs (1mm, 3mm et 5mm) de ce domaine et des perméabilités de 10^{-15} et 10^{-16} m² sont considérées. La *Figure B2.12* présente plusieurs profils de température externe du réacteur T_{cch} pour ces défauts. Pour un colmatage d'une perméabilité de 10^{-15} m², le profil de température pour 1mm d'épaisseur reste proche de la référence ($T_{cch_Cd15_1mm}$). Si l'épaisseur de ce colmatage est de 3mm, le comportement de cette température s'écarte significativement de la référence ($T_{cch_Cd15_3mm}$). Les cas où l'épaisseur est de 5mm et celui à la perméabilité 10^{-16} m² présentent des températures qui dépassent à peine la moitié de la valeur maximale de la référence ($T_{cch_Cd15_5mm}$ et $T_{cch_Cd16_1mm}$). Notons qu'une perméabilité de 10^{-15} m² équivaut à l'ordre de grandeur de la perméabilité du composite réactif chargé.

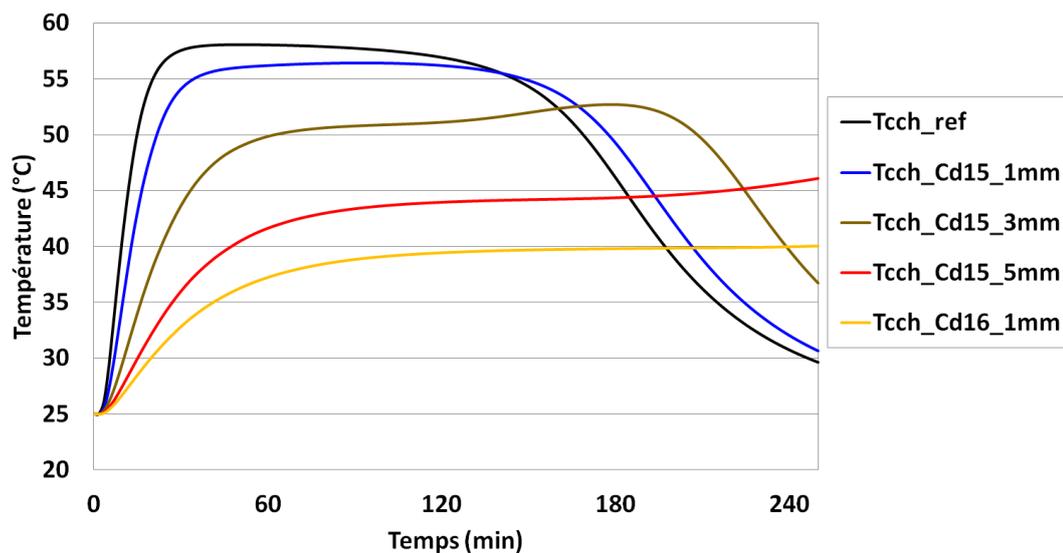


Figure B2.12 : Comparaison des températures sur la paroi externe du réacteur, en synthèse, simulées pour différentes intensités du défaut de colmatage sur la paroi du diffuseur (perméabilités du colmatage $k=[10^{-15}; 10^{-16}]$ m² et leurs épaisseurs en 10^{-3} m).

Quant aux vitesses de réaction relatives, représentées sur la *Figure B2.13*, il apparaît que le cas, où la perméabilité du défaut est 10^{-15} m² avec 3mm d'épaisseur est quasiment sur la limite de l'acceptable. Si ce même défaut passe à une épaisseur de 5mm, la vitesse de réaction relative s'éloigne de ce qui est acceptable. Si ce défaut a une perméabilité inférieure, même pour une épaisseur de 1mm, le dysfonctionnement du réacteur est clairement non conforme.

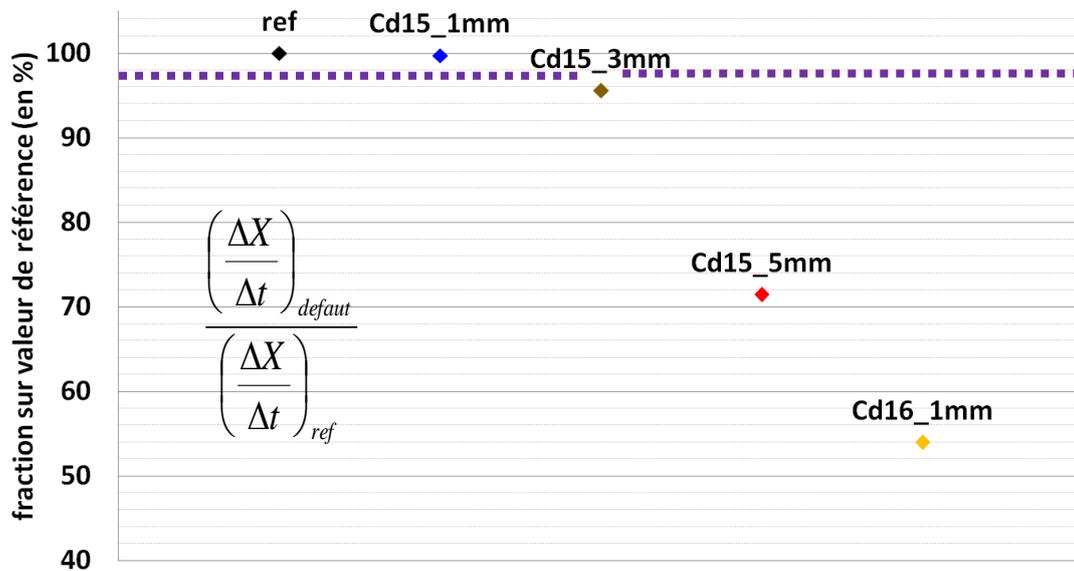


Figure B2.13 : Vitesses d'avancements relatives (en %) pour différentes intensités du défaut de colmatage sur la paroi de diffuseur (perméabilités du colmatage $k=[10^{-15};10^{-16}] \text{ m}^2$ et leurs épaisseurs en 10^{-3} m).

Nous avons considéré les défauts liés aux transferts de masse au niveau du diffuseur. Nous étudions dans la section suivante les défauts liés aux transferts de chaleur au niveau du contact avec la paroi du réacteur.

B2.3.1.3- Défaut de contact sel réactif - paroi du réacteur

Des défauts de transferts de chaleur peuvent aussi se manifester au sein d'un réacteur. Les comportements suivant différentes intensités de ces défauts à l'interface composite-paroi interne du réacteur sont étudiés. Il s'agit d'un type de défaut qui peut être fréquemment rencontré.

Pour le simuler, un domaine géométrique de faible épaisseur est créé, entre le composite et la paroi (cf. *Figure B2.9*). Ce domaine sera uniquement le siège de transferts thermiques. Nous lui affecterons une conductivité variable selon l'intensité du défaut. Compte tenu de l'épaisseur de ce domaine, le paramètre de transfert qui sera altéré sera l'équivalent du coefficient global d'échange composite-paroi h_{sw} . Cette procédure est nécessaire pour permettre la résolution du modèle sous l'environnement Comsol Multiphysics®, qui n'accepte pas de conditions aux limites de continuité de flux tout en y incorporant une résistance thermique.

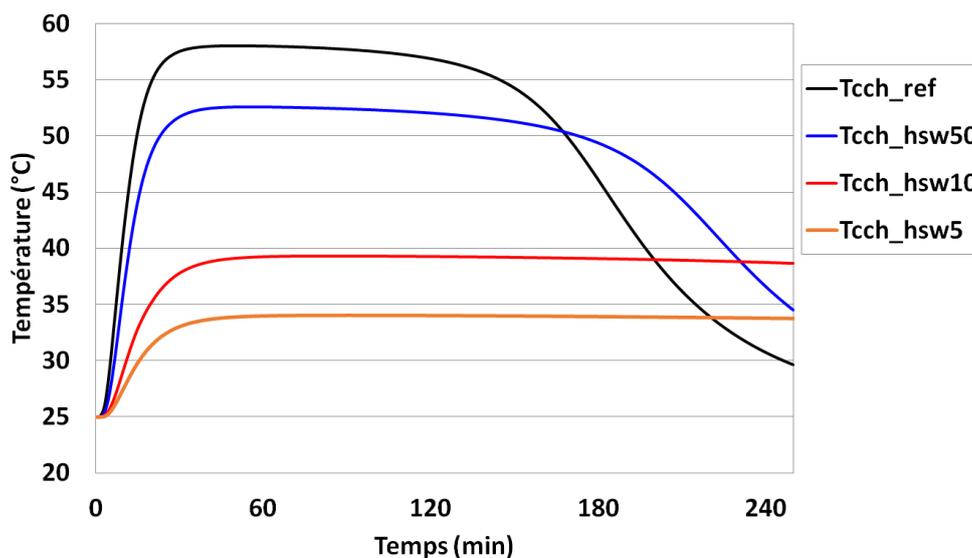


Figure B2.14 : Comparaison des températures sur la paroi externe du réacteur, en synthèse, simulées pour différentes intensités du défaut de contact thermique à la paroi ($h_{sw}=[50;10;5]W/m^2/K$).

La référence est à $h_{sw}=200W/m^2/K$, et des simulations avec $h_{sw}=50W/m^2/K$, $h_{sw}=10W/m^2/K$ et $h_{sw}=5W/m^2/K$ donnent les profils de températures sur la paroi externe reportées sur la Figure B2.14. Pour le premier, le comportement diffère de la référence. Un transfert de chaleur a eu lieu puisque cette température évolue de façon analogue à la référence mais sur un temps plus long et des valeurs moins élevées ($Tcch_hsw50$). La réaction a été complète sur le temps considéré. Par contre, si on réduit davantage le coefficient h_{sw} , le composite réagit moins. Le flux de chaleur évacué vers l'extérieur du réacteur est moindre, et donc la température externe est plus faible que la référence. De plus, la température ne diminue pas vers la température de contrainte sur le temps considéré, ce qui indique que la réaction n'est pas terminée ($Tcch_hsw10$ et $Tcch_hsw5$).

En conséquence, la vitesse de réaction relative, représentée Figure B2.15, montre clairement que le cas où $h_{sw}=50W/m^2/K$ reste acceptable, alors que l'intensité de ce défaut donnée par les deux autres cas sera à écarter.

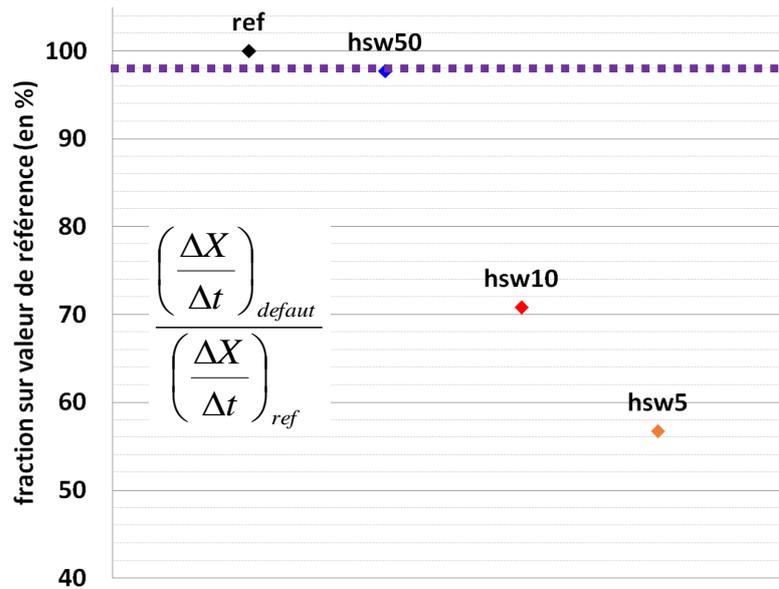


Figure B2.15 : Vitesses d'avancements relatives pour différentes intensités du défaut de contact thermique à la paroi.

Notons qu'un défaut de contact thermique à la paroi où le transfert de chaleur correspond à une valeur de coefficient aussi faible que $h_{sw}=5\text{W/m}^2/\text{K}$ est peu réaliste. Cependant, des défauts localisés avec ces caractéristiques pourraient apparaître si le composite présente de fortes irrégularités ou si une croûte isolante s'est formée entre le composite et le réacteur suite à un chauffage à une température excessive. Des cas aux valeurs intermédiaires pourraient moyenniser cet effet sur un réacteur où localement apparaissent des zones avec des h_{sw} très faibles.

B2.3.2- Perspectives sur la détection et l'identification des défauts

Nous avons décrit une méthodologie pour développer une bibliothèque de réponses de réacteurs en présentant les simulations de 3 défauts. On agit sur l'intensité du défaut en modifiant le paramètre relatif aux transferts de masse ou de chaleur (perméabilité ou coefficient d'échange thermique) sur différents domaines de la géométrie du réacteur modélisée. D'après la réponse donnée (profil de température externe du réacteur ou vitesse d'avancement relative), il est envisagé par la suite d'évaluer la typologie et l'intensité du défaut.

B2.3.2.1- Synthèse sur les modélisations de défauts

L'analyse des résultats de simulations de défauts des paragraphes précédents est rassemblée dans les figures suivantes. Il ressort que la grandeur analysée peut se comporter de façon similaire pour des défauts d'intensités et de typologies différentes. Par exemple, en *Figure B2.16* plusieurs profils de température externe du réacteur sont similaires, surtout pour des

défauts de transferts de masse, même si la localisation du défaut et son intensité sont différentes. Quant aux vitesses d'avancement relatives, *Figure A2.17*, la même problématique apparaît avec des valeurs similaires pour différents types et intensités de défauts.

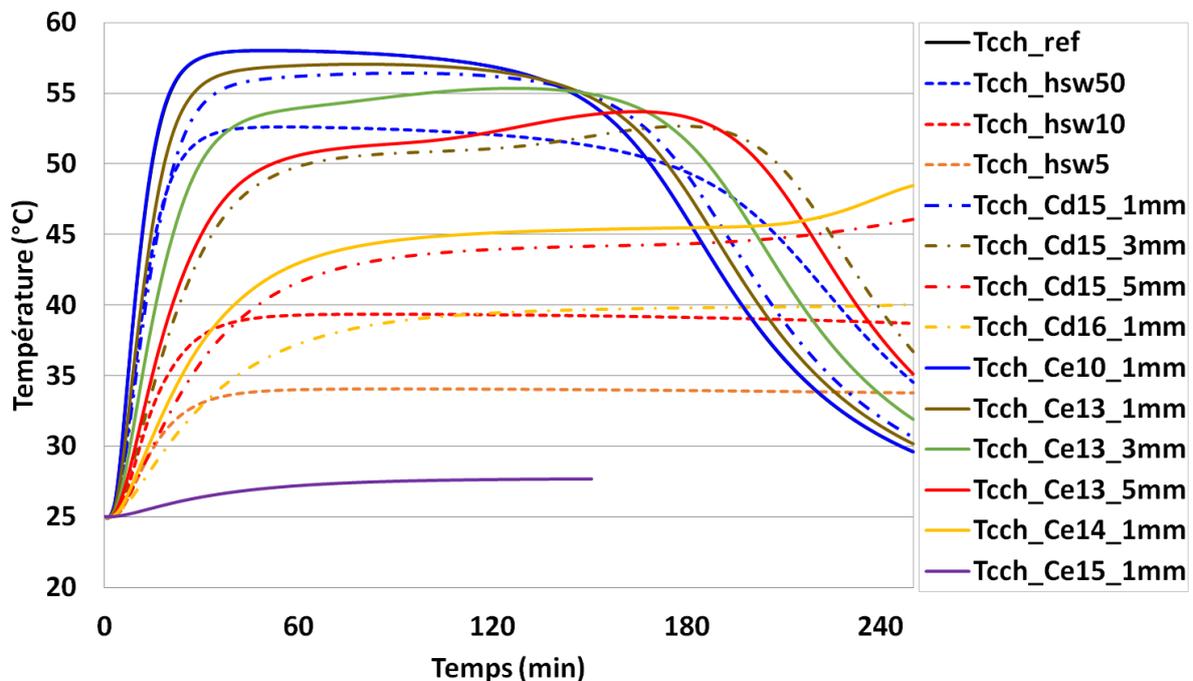


Figure B2.16 : Comparaison des températures simulées sur la paroi du réacteur, en synthèse, pour différentes intensités de défauts. Indices des températures : Ce: colmatage en entrée, Cd: colmatage en paroi de diffuseur, hsw : contact thermique à la paroi.

Notons à présent qu'il est possible d'écarter ou de confirmer les typologies de défauts par l'ajout de mesures non invasives supplémentaires. Par exemple, si la mesure de la pression différentielle aux bornes du réacteur reste non nulle durant tout le test, cela témoigne d'une obstruction du diffuseur. De plus, la prise en compte de la perméabilité globale identifiée par le test de transfert de masse, renforce cet outil de diagnostic. En effet, si l'identification de cette perméabilité donne un résultat éloigné de celui attendu, il semble pertinent de penser qu'on est plutôt face à une problématique liée à un colmatage du diffuseur.

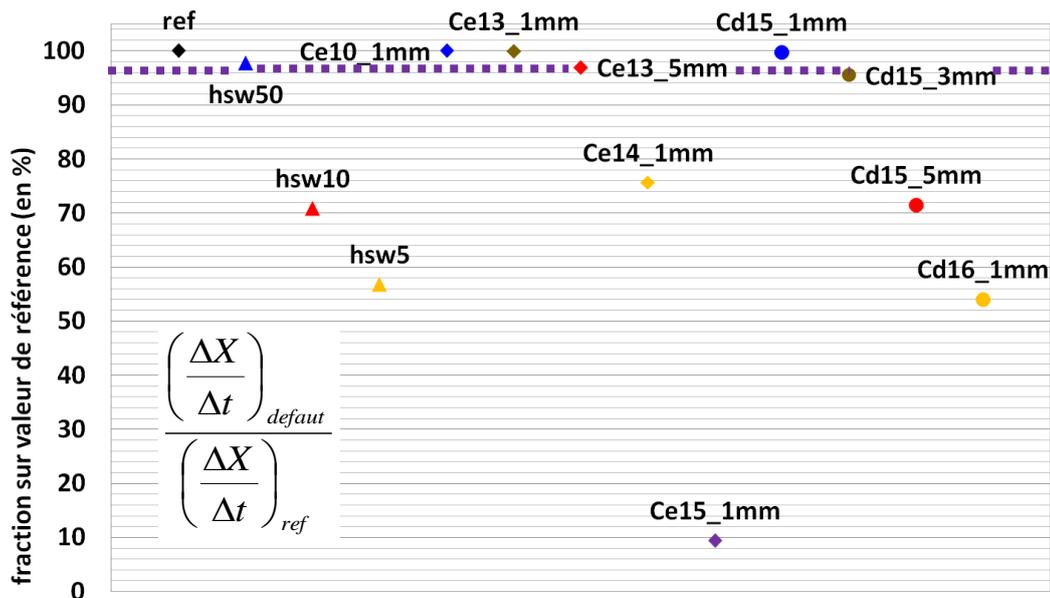


Figure A2.17 : Vitesses d'avancements relatives pour différentes intensités de défauts
(Ce: colmatage en entrée, Cd: colmatage en paroi de diffuseur,
 h_{sw} : contact thermique à la paroi).

L'évaluation reste néanmoins complexe lorsqu'il y a superposition de plusieurs défauts. Un algorithme de détection est nécessaire afin de conclure sur la typologie des défauts possibles à partir de l'une ou plusieurs de ces réponses, et écarter celles peu probables. Un exemple est donné en *annexe 14*. Si de plus, on cherche à quantifier l'intensité du défaut, d'autres outils seront nécessaires. Une méthodologie possible basée sur la logique floue est présentée dans la section suivante.

B2.3.2.2- Détection et identification de défauts de fonctionnement par la logique floue

Le développement de cette méthode a été initié lors d'une collaboration avec l'équipe ELIAUS du laboratoire, spécialiste de l'automatique et du contrôle, comme cela a été exposé au § B1.1.3.

La méthodologie d'un tel diagnostic reprend les travaux réalisés et nécessite de réaliser 3 étapes :

- lister des dysfonctionnements que l'on cherche à identifier, conception d'un banc de caractérisation, développement des modèles, validation expérimentale et identification des paramètres ;
- établir une bibliothèque de comportements simulés de réacteurs défectueux, aux défauts dont les paramètres d'entrée sont connus, validation expérimentale sur des valeurs extrêmes ;
- réaliser des algorithmes de détection des défauts et d'identification des paramètres nécessaires (notamment pour la différenciation de défauts aux réponses similaires), développement d'une méthode basée sur les inférences floues ou bayésiennes. Cette dernière étape nécessite l'expertise d'automaticiens.

Deux approches basées sur l'intelligence artificielle peuvent permettre le développement d'un tel outil de diagnostic : les inférences floues et les inférences bayésiennes. Les méthodes bayésiennes [138] se basent sur des approches probabilistes et statistiques qui nécessitent un important retour d'expérience afin d'évaluer l'incidence de défauts fréquents. Elles sont beaucoup utilisées pour contrôler la qualité de produits issus d'une chaîne de fabrication et déterminer l'échantillonnage de produits à contrôler à partir des connaissances acquises au préalable sur un cas semblable.

Cependant, pour éviter de recourir à un important retour d'expérience, il semble plus adapté dans notre cas de s'orienter vers la méthode des inférences floues car, elle offre la possibilité de manipuler des données de natures diverses et d'intégrer une expertise humaine dans la méthode de diagnostic [139].

Ainsi, en étoffant davantage une bibliothèque de défauts simulés, par un modèle validé expérimentalement sur certaines gammes d'intensités, l'identification de dysfonctionnements pourrait se faire en exploitant directement cette bibliothèque. Cependant, puisqu'il ne serait pas possible d'avoir tous les cas en bibliothèque, l'approche reposant sur la logique floue doit permettre d'orienter le diagnostic vers un défaut distinct plutôt que vers un autre. De plus, cette méthode facilite l'identification des défauts via un algorithme écartant dans un ordre cohérent les défauts, c'est-à-dire du comportement incluant les plus larges combinaisons de défauts jusqu'au plus restrictif. Ensuite, l'avantage de la logique floue est lié à la possibilité éventuelle de quantifier l'intensité du défaut après l'avoir identifié. En *annexes 14*, un exemple simple d'étape de diagnostic avec la logique floue est donné.

B2. Conclusions et perspectives sur la caractérisation de réacteurs thermochimiques

Dans ce chapitre, nous avons décrit un banc expérimental, conçu et réalisé pour caractériser un réacteur contenant des galettes de composite réactif, issu de la chaîne de production. Avec le concours des modèles présentés dans le chapitre précédent, il est possible d'identifier des paramètres de transferts correspondant à la réponse de référence d'un réacteur jugé sans défauts et conforme aux attentes de l'industriel. Par la suite, une méthodologie de détection et d'identification de dysfonctionnements de réacteurs est décrite. Cette approche nécessite l'établissement d'une bibliothèque de réponses simulées de réacteurs défaillants. Nous avons amorcé cette bibliothèque par trois exemples de défauts avec des intensités, localisations et typologies différentes. Cette base de données doit être vérifiée par validations expérimentales sur leurs valeurs extrêmes d'intensités de défauts envisageables, puis être davantage étoffée par simulations. Enfin, l'outil à adopter et à développer pour l'identification peut faire appel à la logique floue qui permet, face à un réacteur défectueux, d'orienter de manière pertinente le choix du défaut du cas le moins probable vers le plus probable.

Conclusion deuxième partie

Dans cette partie B, nous nous sommes consacrés plus spécifiquement à l'étude, réalisée sous un angle original, du réacteur thermochimique, composant essentiel du procédé, destiné au transport autonome de denrées à température dirigée : la détection et l'identification des défauts de mise en œuvre dans un contexte d'industrialisation.

Pour ce faire, une liste de dysfonctionnements rencontrés de manière récurrente au cours du procédé de fabrication de ces réacteurs a été dressée. Des tests ont été conçus, visant à détecter ces défauts et, pour certains, à les identifier. Des modèles ont été développés et ils viennent à l'appui de tests expérimentaux. Ces derniers ont été effectués sur un banc de caractérisation dont l'instrumentation adéquate facilite l'identification de certains paramètres rendant compte de la qualité des transferts de masse et de chaleur. Cet ensemble permet d'obtenir la réponse d'un réacteur de référence et d'identifier, par simulations, les paramètres caractéristiques des transferts. Ensuite, les simulations de défauts de typologies et intensités différentes permettent de prévoir le comportement résultant d'un dysfonctionnement bien précis.

Certains aspects de cette méthodologie peuvent être améliorés. Tout d'abord, au niveau expérimental, le suivi de l'avancement par la pesée de la bouteille d'ammoniac doit être revu et amélioré pour mieux identifier les paramètres du modèle local. Le modèle de perméabilité globale apparaît comme une solution avantageuse, de par la rapidité du test et l'immédiate qualification des transferts de masse. Cependant, la détermination précise des volumes mis en jeu reste indispensable.

D'autre part, pour étoffer la base de données de la bibliothèque de défauts à partir de défauts "forcés" bien maîtrisés, il est indispensable d'effectuer bon nombre de simulations, en s'appuyant sur une validation expérimentale de réponses de réacteurs thermochimiques défaillants avec des valeurs extrêmes des défauts (valeurs limites rencontrées dans l'industrie). Il est possible de mettre en œuvre de tels défauts, par exemple en transfert de masse, en intégrant aux bornes du diffuseur un "bouchon" caractérisé par une faible perméabilité (un fritté par exemple), ou en créant un faible contact thermique à la paroi en introduisant un matériau de faible épaisseur et peu conducteur (téflon par exemple). L'objectif d'une telle démarche est de valider le modèle sur une plus large gamme de paramètres, et de pouvoir simuler par la suite des cas de défauts d'intensité intermédiaire, sans avoir à créer une large bibliothèque expérimentale qui, de toute façon, ne serait pas envisageable en pratique.

Pour terminer, il reste un important travail à réaliser pour développer un outil complet de diagnostic, autorisant à la fois la détection, l'identification et la quantification du défaut. Ce travail sort du cadre de cette thèse, mais reste essentiel, puisqu'il devra permettre de qualifier et de quantifier des défauts détectés sur des réactifs issus de la chaîne de production, grâce aux outils de l'intelligence artificielle et en utilisant la bibliothèque de défauts.

Conclusion générale

Les systèmes thermochimiques de production autonome de froid intégrés dans des caissons isothermes sont une solution pertinente pour le transport de produits thermosensibles de haute valeur ajoutée dans le domaine de la congélation $-20^{\circ}\text{C}/-30^{\circ}\text{C}$. Cette thèse s'articule autour de deux grands axes relatifs à l'intégration et aux performances de tels procédés thermochimiques pour cette application. **Dans une première partie**, nous nous sommes focalisés sur l'étude de nouveaux concepts de procédés thermochimiques répondant à une finalité bien précise : la production de froid de forte puissance permettant le refroidissement rapide d'un caisson isotherme à une température cible, puis son maintien en température pendant plusieurs heures. **La deuxième partie** s'inscrit dans une démarche industrielle de qualification des performances d'un système thermochimique et de fiabilisation du procédé de fabrication des réacteurs. Nous avons en particulier étudié le procédé à l'échelle du réacteur et caractérisé l'impact de possibles défauts de mise en œuvre sur les performances.

Le premier chapitre dresse un état de l'art des différentes technologies de production de froid. Une comparaison des performances de ces technologies selon différents critères prenant en compte le rendement du système complet montre la pertinence et l'intérêt d'utiliser les systèmes thermochimiques. En effet, la capacité des procédés thermochimiques à stocker et produire du froid, à la demande, sur une large étendue de puissances et leur fiabilité sont des fonctionnalités essentielles, qui font défauts aux systèmes conventionnels à compression mécanique de vapeur même optimisés. Bien que ces derniers, couplés à des batteries, atteignent des rendements inégalables, ils restent cependant moins fiables et moins robustes que les procédés thermochimiques.

La première partie A de ce mémoire porte sur l'étude de différentes configurations de procédés permettant de développer de fortes puissances de froid afin de refroidir rapidement un caisson isotherme de taille significative et ensuite de maintenir sa température. La problématique du maintien en température étant moins rédhibitoire, nous avons donc focalisé l'étude sur la contrainte de forte puissance à développer, véritable verrou à lever. La puissance frigorifique étant liée à la vitesse d'évaporation du réfrigérant et donc, par couplage à la vitesse de réaction, il est primordial de maintenir des transferts de masse et de chaleur suffisants au niveau du réacteur, par une mise en œuvre du matériau réactif et des échanges thermiques à la paroi adaptés. Divers configurations et concepts innovants de procédés ont émergé afin de lever le verrou de l'évacuation des fortes puissances thermiques issues d'un réacteur thermochimique. L'étude s'est plus spécifiquement centrée sur la gestion de ces procédés et la configuration des réacteurs.

- En première approche, au chapitre A1, nous avons conclu sur la limitation du procédé de base qui, dans sa configuration classique préconisée par le cahier des charges, semble moins adapté à la production des fortes puissances de froid visées. De nouveaux concepts de procédés basés sur différentes gestions de procédés multi-réacteurs ou des configurations imbriquant plusieurs réacteurs ont été proposés. Une première évaluation, sur la base de bilans énergétiques stationnaires, a permis de sélectionner les sels réactifs adaptés à chaque concept de procédé et de quantifier les masses mises en jeu. Les concepts conduisant à des systèmes thermochimiques trop massifs ont été écartés au regard du critère de transportabilité.

- En second lieu, une modélisation dynamique de type "nodale" a été développée au chapitre A2 pour les concepts retenus et a priori les plus prometteurs, afin d'évaluer leur comportement temporel. Pour prendre en compte la forte dynamique observée lors de la phase de refroidissement rapide, il a été nécessaire d'affiner le modèle d'évaporateur en introduisant une cinétique d'évaporation dont les paramètres ont dû être identifiés. Ainsi, le modèle global du procédé de base a pu être validé à partir d'expérimentations d'un procédé commercial de Coldway. Ce modèle de base a ensuite été étendu et adapté à l'ensemble des concepts envisagés.

- Enfin, les différents concepts de procédés sont évalués dynamiquement au chapitre A3, sur la base des modèles développés. Leur performances sont analysées, ainsi que l'influence de plusieurs paramètres tels que les échanges thermiques au niveau des parois des réacteurs et de l'évaporateur, la répartition des masses entre différents réacteurs et la gestion temporelle des réacteurs activés successivement. Sur la base de ces différents critères, une comparaison des performances entre tous ces concepts de procédé est alors réalisée en termes de durée de descente du caisson isotherme. Cette comparaison n'a pas permis de trancher sur la pertinence de l'une ou l'autre des configurations de procédé proposées. Cependant, lorsque des critères de complexité de fabrication et faisabilité industrielle sont également pris en compte, il semble qu'une solution mettant en œuvre une configuration de base serait pertinente. Ceci à condition que le réacteur comporte la masse totale de composite réactif ($\text{MnCl}_2 + \text{GNE}$) nécessaire à la phase de descente et de maintien, et que les échanges thermiques au niveau du réacteur et de l'évaporateur soient fortement intensifiés via l'intégration d'ailettes de refroidissement et une forte ventilation. Il semble, d'après les simulations, que l'objectif serait partiellement atteint : par exemple, un caisson commercial de 1m^3 de capacité peut ainsi être refroidi en moins d'une heure depuis $+30^\circ\text{C}$ à -20°C , où 25kg de composite réactif assurent la descente et le maintien en température pendant 12h. Néanmoins, des travaux expérimentaux restent nécessaires afin de valider les performances des différents concepts, d'en affiner les modèles et de confirmer ou non pertinence de ces concepts au regard de leur complexité.

La seconde partie B propose une approche permettant de caractériser la qualité de fabrication d'un réacteur thermochimique. En effet, dans un contexte de production industrielle, des protocoles de contrôle de la qualité des produits fabriqués sont nécessaires.

Pour ce faire, une méthodologie permettant le diagnostic de réacteurs défaillants a été présentée et ses premières étapes développées.

Dans un premier temps, sont recensées les différentes typologies de défauts de mise en œuvre qui peuvent se produire lors de la fabrication industrielle des réacteurs. Ces défauts sont caractérisés par une réduction des valeurs des paramètres de transferts de chaleur et/ou de masse qu'il est nécessaire d'évaluer. Aussi, un modèle phénoménologique 2D couplant ces phénomènes a été développé afin d'obtenir la réponse globale simulée de ces réacteurs. Un second modèle hors réaction, visant à identifier une perméabilité équivalente de milieux poreux, a également été développé afin de caractériser la qualité des transferts de masse dans le composite réactif.

Dans un deuxième temps, un banc expérimental a ensuite été conçu et développé pour analyser le fonctionnement de ces réacteurs. Malgré certains problèmes expérimentaux, les résultats ont permis d'obtenir la réponse de référence du réactif utilisé. Cette réponse a permis de valider les modèles précédents et d'identifier les paramètres caractéristiques des transferts. Le développement d'une base de données de réacteurs défaillants a ainsi pu être initié, en simulant le comportement de réacteurs comportant des défauts de typologie et intensité données.

Perspectives

Dans la partie A, nous n'avons pas pu réaliser une validation expérimentale adaptée aux modélisations dynamiques des différents concepts de procédés proposés. L'identification précise de certains paramètres est souhaitable afin de simuler le comportement de systèmes plus complexes de manière plus satisfaisante. Notamment, l'identification du coefficient cinétique K_{cin_vap} intervenant dans la cinétique d'évaporation reste indispensable. Cette identification serait possible en adaptant le banc de caractérisation développé, présenté dans la partie B : le réservoir d'ammoniac liquide doit être modifié en un évaporateur intégré dans un caisson et doit être instrumenté afin de suivre le taux de réaction. Cette étape reste primordiale avant d'envisager la réalisation d'un premier prototype basé sur les conclusions du chapitre A3.

Il serait également judicieux de réaliser une expérimentation sur au moins deux réacteurs, afin de qualifier et comparer les performances entre fonctionnement continu et fonctionnement séquentiel. Ainsi, nous pourrions confirmer ou disconvenir des conclusions apportées au chapitre A3, quant à privilégier un réacteur de grande capacité plutôt que plusieurs réacteurs au fonctionnement séquentiel.

L'étape suivante concernerait la mise en place de tests expérimentaux sur le sel $NiCl_2$. En effet, la mise en œuvre de ce sel, en termes d'élaboration du matériau composite et de maîtrise de sa régénération à haute température, nécessite d'être davantage étudiée afin de développer des réacteurs imbriqués utilisant les sels $MnCl_2$ et $NiCl_2$. Ainsi, pourront être étudiés et validés les comportements des concepts C2 et C5. Ce dernier mérite une

attention particulière car son potentiel est intéressant pour obtenir une forte puissance de froid, dans des conditions d'échanges thermiques très défavorables au niveau du réacteur.

Suite à ces validations expérimentales des modèles de concepts de cycles présentés au chapitre A2, nous pourrons disposer d'un outil numérique permettant de simuler le comportement dynamique de systèmes thermochimiques, même sur des phases fortement transitoires. Le code de programmation ayant été écrit en langage libre Python, il est facilement utilisable par l'industriel ou le laboratoire de recherche.

La caractérisation expérimentale menée en partie B nécessite aussi certaines améliorations tel le suivi en continu de la masse d'ammoniac s'évaporant ou se condensant dans la bouteille et la connaissance précise des volumes mis en jeu dans le réacteur. Les modèles pourront ainsi être améliorés en conséquence, afin de mieux identifier les paramètres recherchés. La bibliothèque de défauts simulés et maîtrisés pourra continuer d'être étoffée. Les différentes réponses obtenues pour chaque type de défaut permettront de définir des critères d'entrée pour les différentes étapes de l'algorithme d'identification des défauts qui doit être développé. Il sera possible non seulement de détecter la présence d'un défaut via le dysfonctionnement observé, mais également d'identifier sa typologie. Ensuite, grâce aux outils de l'intelligence artificielle telle que celui basé sur la logique floue, il sera envisageable de quantifier le défaut en se basant sur les différentes réponses répertoriées dans la bibliothèque. Cette méthodologie permettra ainsi à terme de développer un outil de détection, d'identification et de quantification des défauts de mise en œuvre de réacteurs pouvant être rencontrés lors de leur fabrication industrielle.

Bibliographie

- [1] “Outlook on the Logistics & Supply Chain Industry 2013.”
- [2] “The 2015 Biopharma Cold Chain Landscape,” 2015.
- [3] Unece, *Agreement on the international carriage of perishable foodstuffs and on the special equipment to be used for such carriage (ATP)*. 2014, p. 90.
- [4] Council Directive, *89/108/EEC on the approximation of the laws of the Member States relating to quick-frozen foodstuffs for human consumption, 1989*, no. L 40. O.J. L 40/34, pp. 34–37.
- [5] J. Evans, “10 – Technologies to reduce refrigeration energy consumption in the food industry,” in *Handbook of Waste Management and Co-Product Recovery in Food Processing*, Woodhead publishing, 2009, pp. 196–220.
- [6] S. A. Tassou, G. De-Lille, and Y. Ge, “Food transport refrigeration - Approaches to reduce energy consumption and environmental impacts of road transport,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 29, no. 8–9, pp. 1467–1477, 2009.
- [7] S. J. James and C. James, “The food cold-chain and climate change,” *Food Res. Int.*, vol. 43, no. 7, pp. 1944–1956, Aug. 2010.
- [8] G. Panozzo, G. Minotto, and A. Barizza, “Transport et distribution de produits alimentaires : situation actuelle et tendances futures,” *Int. J. Refrig.*, vol. 22, pp. 625–639, 1999.
- [9] J. n° L. 150 du 20 mai 2014, *Règlement (UE) n° 517/2014 du 16/04/14 relatif aux gaz à effet de serre fluorés et abrogeant le règlement (CE) n° 842/2006*. 2014, p. 41.
- [10] M. Bogataj, L. Bogataj, and R. Vodopivec, “Stability of perishable goods in cold logistic chains,” *Int. J. Prod. Econ.*, vol. 93–94, pp. 345–356, Jan. 2005.
- [11] S. Benhadid-Dib and A. Benzaoui, “Refrigerants and their Environmental Impact Substitution of Hydro Chlorofluorocarbon HCFC and HFC Hydro Fluorocarbon. Search for an Adequate Refrigerant,” *Energy Procedia*, vol. 18, pp. 807–816, 2012.
- [12] M.-D. N. Staicovici, “A method of improving the effectiveness of a mechanical vapour compression process and of its applications in refrigeration,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 54, no. 9–10, pp. 1752–1762, Apr. 2011.
- [13] E. Oguz and F. Ozkadi, “An experimental study on the refrigeration capacity and thermal performance of free piston Stirling coolers,” in *International Refrigeration and Air Conditioning Conference*, 2000, pp. 497–504.
- [14] N. Al-Khalidy, “Performance of solar refrigerant ejector refrigerating machine,” *Am. Soc. Heating, Refrig. Air-Conditioning Eng.*, 1997.
- [15] X. Wang, J. Yu, M. Zhou, and X. Lv, “Comparative studies of ejector-expansion vapor compression refrigeration cycles for applications in domestic refrigerator-freezers,”

- Energy*, vol. 70, pp. 635–642, Jun. 2014.
- [16] M. Zhou, X. Wang, and J. Yu, “Theoretical study on a novel dual-nozzle ejector enhanced refrigeration cycle for household refrigerator-freezers,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 73, pp. 278–284, 2013.
- [17] M. Martins, S. Mauran, D. Stitou, and P. Neveu, “A new thermal-hydraulic process for solar cooling,” *Energy*, vol. 41, no. 1, pp. 104–112, 2012.
- [18] D. Stitou, “Procédés Thermo-chimiques et Thermo-Hydrauliques, habilitation à Diriger des Recherches en Energétique-Génie des Procédés,” 2013.
- [19] R. Borgogno, “Procédé thermo-hydraulique solaire appliqué à la trigénération dans le secteur du résidentiel,” Université de Perpignan Via Domitia, 2017.
- [20] S. B. Riffat and X. Ma, “Improving the coefficient of performance of thermoelectric cooling systems: A review,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 28, pp. 753–768, 2004.
- [21] W. Liu, Q. Jie, H. S. Kim, and Z. Ren, “Current progress and future challenges in thermoelectric power generation: From materials to devices,” *Acta Mater.*, vol. 87, no. 155, pp. 357–376, 2015.
- [22] X. Zhang and L.-D. Zhao, “Thermoelectric materials: energy conversion between heat and electricity,” *J. Mater.*, 2015.
- [23] J. Lebouc, Afef, Allab, Farid, Fournier, Jean-Marc, Yonnet, “Réfrigération magnétique,” *Tech. l’Ingénieur*, vol. 33, no. 0, pp. 0–16, 2013.
- [24] R. Bjørk, C. R. H. Bahl, a. Smith, and N. Pryds, “Review and comparison of magnet designs for magnetic refrigeration,” *Int. J. Refrig.*, vol. 33, no. 3, pp. 437–448, May 2010.
- [25] A. Kitanovski and P. W. Egolf, “Thermodynamics of magnetic refrigeration,” *Int. J. Refrig.*, vol. 29, no. 1, pp. 3–21, Jan. 2006.
- [26] “Cooltech Applications.” [Online]. Available: <http://fr.cooltech-applications.com/>.
- [27] G. Diguët, G. Lin, and J. Chen, “Performance characteristics of a magnetic Ericsson refrigeration cycle using GdxDy $1-x$ as the working substance,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 350, pp. 50–54, Jan. 2014.
- [28] J. a. Lozano, K. Engelbrecht, C. R. H. Bahl, K. K. Nielsen, D. Eriksen, U. L. Olsen, J. R. Barbosa, a. Smith, a. T. Prata, and N. Pryds, “Performance analysis of a rotary active magnetic refrigerator,” *Appl. Energy*, vol. 111, pp. 669–680, Nov. 2013.
- [29] U. L. Olsen, C. R. H. Bahl, K. Engelbrecht, K. K. Nielsen, Y. Tasaki, and H. Takahashi, “Modeling of in-vehicle magnetic refrigeration,” *Int. J. Refrig.*, vol. 37, pp. 194–200, Jan. 2014.
- [30] M. E. H. Tijani, J. C. H. Zeegers, and A. T. A. M. De Waele, “Construction and performance of a thermoacoustic refrigerator,” vol. 42, no. November 2001, pp. 59–66, 2002.
- [31] M. Perier-Muzet, J.-P. Bedecarrats, P. Stouffs, and J. Castaing-Lasvignottes, “Design

- and dynamic behaviour of a cold storage system combined with a solar powered thermoacoustic refrigerator,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 68, no. 1–2, pp. 115–124, Jul. 2014.
- [32] B. Yu, E. C. Luo, S. F. Li, W. Dai, and Z. H. Wu, “Experimental study of a thermoacoustically-driven traveling wave thermoacoustic refrigerator,” *Cryogenics (Guildf.)*, vol. 51, no. 1, pp. 49–54, Jan. 2011.
- [33] G. S. S. Backhaus, “A thermoacoustic-stirling heat engine: detailed study,” *J. Acoust. Soc. Am.*, pp. 3148–3166, 2000.
- [34] “<http://www.qnergy.com/thermoacoustic-stirling-engine->” [Online]. Available: <http://www.qnergy.com/thermoacoustic-stirling-engine->.
- [35] F. Zink, J. S. Viperman, and L. a. Schaefer, “Environmental motivation to switch to thermoacoustic refrigeration,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 30, no. 2–3, pp. 119–126, Feb. 2010.
- [36] H. Babaei and K. Siddiqui, “Design and optimization of thermoacoustic devices,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 49, no. 12, pp. 3585–3598, Dec. 2008.
- [37] E. Oró, a. de Gracia, a. Castell, M. M. Farid, and L. F. Cabeza, “Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications,” *Appl. Energy*, vol. 99, pp. 513–533, Nov. 2012.
- [38] F. A. Cabeza LF, Castell A, Barreneche C, de Gracia A, “Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: a review,” *Renew Sustain Energy Rev*, pp. 1675–1695, 2001.
- [39] M. Jradi, M. Gillott, and S. Riffat, “Simulation of the transient behaviour of encapsulated organic and inorganic phase change materials for low-temperature energy storage,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 59, no. 1–2, pp. 211–222, Sep. 2013.
- [40] R. Olivès, “Transfert thermique dans une matrice de graphite poreuse consolidée et anisotrope, support d’un solide actif pour procédés énergétiques,” Université de Perpignan, 1999.
- [41] X. Py, R. Olivès, and S. Mauran, “Para • n / porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 44, pp. 2727–2737, 2001.
- [42] N. Calvet, X. Py, R. Olivès, J.-P. Bédécarrats, J.-P. Dumas, and F. Jay, “Enhanced performances of macro-encapsulated phase change materials (PCMs) by intensification of the internal effective thermal conductivity,” *Energy*, vol. 55, pp. 956–964, Jun. 2013.
- [43] T. W. Davies, “Slurry ice as a heat transfer fluid with a large number of application domains,” *Int. J. Refrig.*, vol. 28, no. 1, pp. 108–114, Jan. 2005.
- [44] J. N. W. Chiu and V. Martin, “Multistage latent heat cold thermal energy storage design analysis,” *Appl. Energy*, vol. 112, pp. 1438–1445, Dec. 2013.
- [45] M. Aminyavari, B. Najafi, A. Shirazi, and F. Rinaldi, “Exergetic, economic and

- environmental (3E) analyses, and multi-objective optimization of a CO₂/NH₃ cascade refrigeration system,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 65, pp. 42–50, 2014.
- [46] M. Z. Sogut, E. Yalcin, and H. Karakoc, “Refrigeration inventory based on CO₂ emissions and exergetic performance for supermarket applications,” *Energy Build.*, vol. 51, pp. 84–92, 2012.
- [47] M. Liu, W. Saman, and F. Bruno, “Development of a novel refrigeration system for refrigerated trucks incorporating phase change material,” *Appl. Energy*, vol. 92, pp. 336–342, Apr. 2012.
- [48] M. Liu, W. Saman, and F. Bruno, “Computer simulation with TRNSYS for a mobile refrigeration system incorporating a phase change thermal storage unit,” *Appl. Energy*, vol. 132, pp. 226–235, Nov. 2014.
- [49] M. Kauffeld, M. J. Wang, V. Goldstein, and K. E. Kasza, “Ice Slurry Applications,” *Int. J. Refrig.*, vol. 33, no. 8, pp. 1491–1505, Dec. 2010.
- [50] S. Somasundaram and a. a. O. Tay, “Comparative study of intermittent spray cooling in single and two phase regimes,” *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 74, pp. 174–182, Dec. 2013.
- [51] S. Somasundaram and A. a. O. Tay, “An experimental study of closed loop intermittent spray cooling of ICs,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 31, no. 14–15, pp. 2321–2331, Oct. 2011.
- [52] S. Somasundaram and a. a. O. Tay, “A study of intermittent liquid nitrogen sprays,” *Appl. Therm. Eng.*, pp. 1–9, Dec. 2013.
- [53] M. M. Aref, “The Present Status of Liquid Nitrogen Freezing of Foods.pdf,” *Can. Inst. Food Technol. J.*, vol. 1, no. 1, pp. 11–16, 1968.
- [54] “Cryopal. Groupe Air Liquide.” [Online]. Available: <http://www.cryopal.com/fr/bienvenue.html>.
- [55] L. Chen and X.-R. Zhang, “A review study of solid–gas sublimation flow for refrigeration: From basic mechanism to applications,” *Int. J. Refrig.*, vol. 40, pp. 61–83, Apr. 2014.
- [56] H. Yamaguchi, X.-R. Zhang, and K. Fujima, “Basic study on new cryogenic refrigeration using CO₂ solid–gas two phase flow,” *Int. J. Refrig.*, vol. 31, no. 3, pp. 404–410, May 2008.
- [57] W. R. Veiga and J. P. Meyer, “Heat transfer coefficient of a snow bag,” *Int. J. Refrig.*, vol. 25, pp. 1043–1046, 2002.
- [58] “Geladoc. Groupe Glacière.” [Online]. Available: <http://www.geladoc.fr/glace-carbonique-dry-ice-neige-carbonique-carboglace-geladoc.html>.
- [59] H. Yamaguchi, X.-D. Niu, K. Sekimoto, and P. Neksa, “Investigation of dry ice blockage in an ultra-low temperature cascade refrigeration system using CO₂ as a working fluid,” *Int. J. Refrig.*, vol. 34, no. 2, pp. 466–475, Mar. 2011.
- [60] H. Yamaguchi and X.-R. Zhang, “A novel CO₂ refrigeration system achieved by CO₂ solid–gas two-phase fluid and its basic study on system performance,” *Int. J. Refrig.*,

- vol. 32, no. 7, pp. 1683–1693, Nov. 2009.
- [61] Y. Lu, W. He, Y. Wu, W. Ji, C. Ma, and H. Guo, “Performance study on compressed air refrigeration system based on single screw expander,” *Energy*, vol. 55, pp. 762–768, Jun. 2013.
- [62] S. W. T. Spence, W. John Doran, and D. W. Artt, “Design, construction and testing of an air-cycle refrigeration system for road transport,” *Int. J. Refrig.*, vol. 27, no. 5, pp. 503–510, Aug. 2004.
- [63] “MDI SA.” [Online]. Available: (www.mdi.lu).
- [64] N. Giannetti and a. Milazzo, “Thermodynamic analysis of regenerated air-cycle refrigeration in high and low pressure configuration,” *Int. J. Refrig.*, vol. 40, no. 0, pp. 97–110, Apr. 2014.
- [65] S. W. T. Spence, W. John Doran, D. W. Artt, and G. McCullough, “Performance analysis of a feasible air-cycle refrigeration system for road transport,” *Int. J. Refrig.*, vol. 28, no. 3, pp. 381–388, May 2005.
- [66] L. Shengjun, Z. Zhenying, and T. Lili, “Thermodynamic analysis of the actual air cycle refrigeration system,” in *Systems Engineering Procedia*, 2011, vol. 1, pp. 112–116.
- [67] S. K. Park, J. H. Ahn, and T. S. Kim, “Off-design operating characteristics of an open-cycle air refrigeration system,” *Int. J. Refrig.*, vol. 35, no. 8, pp. 2311–2320, Dec. 2012.
- [68] S. a. Tassou, J. S. Lewis, Y. T. Ge, a. Hadawey, and I. Chaer, “A review of emerging technologies for food refrigeration applications,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 30, no. 4, pp. 263–276, Mar. 2010.
- [69] R. Hilsch, “The use of expansion of gases in a centrifugal field as a cooling process,” *Rev Sci Instrum*, vol. 18, no. 2, pp. 108–113, 1947.
- [70] Y. Xue, M. Arjomandi, and R. Kelso, “Energy analysis within a vortex tube,” *Exp. Therm. Fluid Sci.*, vol. 52, pp. 139–145, Jan. 2014.
- [71] “Air Vortex tubes.” [Online]. Available: <https://www.airtx.net/airtx-vortex-tubes-review>. [Accessed: 12-Jul-2017].
- [72] S. Eiamsa-ard and P. Promvonge, “Review of Ranque–Hilsch effects in vortex tubes,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, no. 7, pp. 1822–1842, Sep. 2008.
- [73] J. R. Simões-Moreira, “An air-standard cycle and a thermodynamic perspective on operational limits of Ranque–Hilsh or vortex tubes,” *Int. J. Refrig.*, vol. 33, no. 4, pp. 765–773, Jun. 2010.
- [74] F. Carre, “Aqua-ammonia absorption refrigeration,” US Patent 30201, 1860.
- [75] M. S. Mazzei, M. C. Mussati, and S. F. Mussati, “NLP model-based optimal design of LiBr–H₂O absorption refrigeration systems,” *Int. J. Refrig.*, vol. 38, pp. 58–70, Feb. 2014.
- [76] J. L. Rodríguez-Muñoz and J. M. Belman-Flores, “Review of diffusion–absorption refrigeration technologies,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 30, pp. 145–153, Feb.

- 2014.
- [77] W. Wu, B. Wang, W. Shi, and X. Li, “An overview of ammonia-based absorption chillers and heat pumps,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 31, pp. 681–707, Mar. 2014.
- [78] P. Srihirin, S. Aphornratana, and S. Chungpaibulpatana, “A review of absorption refrigeration technologies,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 5, no. 4, pp. 343–372, Dec. 2001.
- [79] Y. Wu, D. R. Zalewski, C. H. Vermeer, and H. J. M. ter Brake, “Optimization of the working fluid for a sorption-based Joule–Thomson cooler,” *Cryogenics (Guildf.)*, vol. 58, pp. 5–13, Dec. 2013.
- [80] J. Sun, L. Fu, and S. Zhang, “A review of working fluids of absorption cycles,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 4, pp. 1899–1906, May 2012.
- [81] L. G. Farshi, C. a. Infante Ferreira, S. M. S. Mahmoudi, and M. a. Rosen, “First and second law analysis of ammonia/salt absorption refrigeration systems,” *Int. J. Refrig.*, vol. 40, pp. 111–121, Apr. 2014.
- [82] D. Cai, G. He, Q. Tian, and W. Tang, “Exergy analysis of a novel air-cooled non-adiabatic absorption refrigeration cycle with NH₃–NaSCN and NH₃–LiNO₃ refrigerant solutions,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 88, pp. 66–78, Dec. 2014.
- [83] K. E. N’Tsoukpoe, M. Perier-Muzet, N. Le Pierrès, L. Luo, and D. Mangin, “Thermodynamic study of a LiBr–H₂O absorption process for solar heat storage with crystallisation of the solution,” *Sol. Energy*, vol. 104, pp. 2–15, Jun. 2014.
- [84] N. Yu, R. Z. Wang, Z. S. Lu, and L. W. Wang, “Three-Phase Sorption Process for Thermal Energy Storage: Theoretical Analysis and Implementation Solutions with Porous Matrix,” in *International Sorption Heat Pump Conference*, 2014, no. 2011, pp. 1–11.
- [85] “Climatewell. Coolstore.” [Online]. Available: <http://www.climatewell.com/coolstore>.
- [86] K. E. N’Tsoukpoe, N. Le Pierrès, and L. Luo, “Experimentation of a LiBr–H₂O absorption process for long-term solar thermal storage: Prototype design and first results,” *Energy*, vol. 53, pp. 179–198, May 2013.
- [87] K. E. N’Tsoukpoe, “Etude du stockage à long terme de l’énergie solaire thermique par procédé d’absorption LiBr-H₂O pour le chauffage de l’habitat,” Université de Grenoble, 2012.
- [88] L. Hui, N. K. Edem, L. P. Nolwenn, and L. Lingai, “Evaluation of a seasonal storage system of solar energy for house heating using different absorption couples,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 52, no. 6, pp. 2427–2436, Jun. 2011.
- [89] M. S. J. Koehler, W. J. Tegethoff, D. Westphalen, “Absorption refrigeration system for mobile applications utilizing exhaust gases,” *Heat Mass Transf.*, vol. 32, no. 5, pp. 333–340, 1997.
- [90] P. Hu, J. J. Yao, and Z. S. Chen, “Analysis for composite zeolite/foam aluminum-water

- mass recovery adsorption refrigeration system driven by engine exhaust heat,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 50, no. 2, pp. 255–261, 2009.
- [91] “Climatewell. Verdacc.” [Online]. Available: <http://www.climatewell.com/verdacc>.
- [92] K. R. Ullah, R. Saidur, H. W. Ping, R. K. Akikur, and N. H. Shuvo, “A review of solar thermal refrigeration and cooling methods,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 24, pp. 499–513, Aug. 2013.
- [93] L. W. Wang, R. Z. Wang, and R. G. Oliveira, “A review on adsorption working pairs for refrigeration,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 518–534, Apr. 2009.
- [94] S. Jribi, A. Chakraborty, I. I. El-Sharkawy, B. B. Saha, and S. Koyama, “Thermodynamic Analysis of Activated Carbon-CO₂ based Adsorption Cooling Cycles,” *World Acad. Sci. Eng. Technol.*, vol. 2, no. 7, pp. 63–66, 2008.
- [95] P. Touzain, “Thermodynamic values of ammonia-salts reactions for chemical sorption heat pumps,” in *ISHPC*, 1999, pp. 225–236.
- [96] A. N. Shmroukh, A. H. H. Ali, and A. K. Abel-rahman, “Adsorption Refrigeration Working Pairs : The State-of-the-Art in the Application,” *Int. J. Chem. Nucl. Metall. Mater. Eng.*, vol. 7, no. 11, pp. 453–465, 2013.
- [97] K. E. N’Tsoukpoe, T. Schmidt, H. U. Rammelberg, B. A. Watts, and W. K. L. Ruck, “A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage,” *Appl. Energy*, vol. 124, pp. 1–16, Jul. 2014.
- [98] A. Sharafian and M. Bahrami, “Assessment of adsorber bed designs in waste-heat driven adsorption cooling systems for vehicle air conditioning and refrigeration,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 30, pp. 440–451, Feb. 2014.
- [99] M. Pons, F. Meunier, G. Cacciola, R. E. Critoph, M. Groll, L. Puigjaner, B. Spinner, and F. Ziegler, “Thermodynamic based comparison of sorption systems for cooling and heat pumping,” vol. 22, pp. 5–17, 1999.
- [100] U. Lucia, “Adsorber efficiency in adsorption refrigeration,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 20, pp. 570–575, Apr. 2013.
- [101] D. Stitou, V. Goetz, and B. Spinner, “A new analytical model for solid-gas thermochemical reactors based on thermophysical properties of the reactive medium,” *Chem. Eng. Process.*, vol. 36, pp. 29–43, 1997.
- [102] H.-B. Lu, N. Mazet, and B. Spinner, “Modelling of gas-solid reaction--coupling of heat and mass transfer with chemical reaction,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 51, no. 15, pp. 3829–3845, 1996.
- [103] C. Coste, S. Mauran, and G. Crozat, “Procédé de mise en oeuvre de réactions gaz solide. US Patent 4595774A,” 1983.
- [104] S. Mauran, P. Prades, and F. L’Haridon, “Heat and mass transfer in consolidated reacting beds for thermochemical systems,” *Heat Recover. Syst. CHP*, vol. 13, no. 4, pp. 315–319, 1993.
- [105] “Coldway.” [Online]. Available: <http://coldway.com/>.

- [106] *Arrêté du 26 octobre 2010 relatif aux caractéristiques thermiques et aux exigences de performance énergétique des bâtiments nouveaux et des parties nouvelles de bâtiments.* France.
- [107] F. Ziegler, “Recent developments and future prospects of sorption heat pump systems,” *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 38, no. 3, pp. 191–208, 1999.
- [108] “Teslamotors.” [Online]. Available: <http://www.teslamotors.com/blog/gigafactory>.
- [109] B. Diouf and R. Pode, “Potential of lithium-ion batteries in renewable energy,” *Renew. Energy*, vol. 76, pp. 375–380, 2015.
- [110] J.-M. Tarascon and P. Simon, “Le stockage électrochimique de l’énergie,” ISTE Editions, Ed. 2015, p. 98.
- [111] D. Zhao and G. Tan, “A review of thermoelectric cooling: Materials, modeling and applications,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 66, no. 1–2, pp. 15–24, May 2014.
- [112] T. X. Li, R. Z. Wang, J. K. Kiplagat, and L. W. Wang, “Performance study of a consolidated manganese chloride-expanded graphite compound for sorption deep-freezing processes,” *Appl. Energy*, vol. 86, no. 7–8, pp. 1201–1209, 2009.
- [113] X. She, Y. Yin, and X. Zhang, “A proposed subcooling method for vapor compression refrigeration cycle based on expansion power recovery,” *Int. J. Refrig.*, vol. 43, pp. 50–61, Jul. 2014.
- [114] L. Jiang, L. Wang, R. Wang, P. Gao, and F. Song, “Investigation on cascading cogeneration system of ORC (Organic Rankine Cycle) and CaCl₂/BaCl₂ two-stage adsorption freezer,” *Energy*, vol. 71, pp. 377–387, Jul. 2014.
- [115] secrétaire d’Etat à L’Industrie, *Arrêté du 15 mars 2000 relatif à l’exploitation des équipements sous pression.* 2000.
- [116] D. Stitou, B. Spinner, and P. Neveu, “Installation et procédé pour la production de froid par un système à sorption renversible FR2842892A1,” 2004.
- [117] N. Le Pierrès, “Procédé solaire de production de froid basse température (-28°C) par sorption solide-gaz,” Université de Perpignan, 2005.
- [118] P. Neveu, “Apports de la thermodynamique pour la conception et l’intégration des procédés,” Université de Perpignan, 2002.
- [119] I. Mondjo-Mondjo, N. Mazet, A. Traore, F. Thiery, D. Stitou, S. Mauran, and A. Pubill, “Détection et identification de défauts de fonctionnement de réacteurs thermochimiques,” 2015.
- [120] G. Rambaud, “Problématique des transferts en milieu poreux réactif déformable pour procédé de rafraîchissement solaire,” Université de Perpignan, 2009.
- [121] G. Boulnois, “Intégration d’un procédé de stockage thermochimique à une centrale solaire thermodynamique : De l’expérimentation à l’échelle matériau aux performances énergétiques à l’échelle système,” Université de Perpignan, 2016.
- [122] B. Michel, “Procédé thermochimique pour le stockage intersaisonnier de l’énergie

- solaire : modélisation multi-échelles et expérimentation d'un prototype sous air humide," Université de Perpignan, Laboratoire Promes (UPR 8521), 2012.
- [123] S. Mauran, "Flux de gaz en milieu poreux réactif déformable : relation entre texture, propriétés mécaniques et transferts. Incidence sur la mise en oeuvre des réactifs et les performances de pompes à chaleur chimiques solide-gaz," Université de Perpignan, 1990.
- [124] L. Rigaud, "Écoulements de gaz en régime permanent et transitoire à travers des milieux poreux composites graphite-sel pour transformateurs thermo-chimiques. Corrélations entre perméabilité et texture.," Université de Perpignan, 1997.
- [125] H. Lu, N. Mazet, O. Coudevylle, and S. Mauran, "Comparison of a general model with a simplified approach for the transformation of solid-gas media used in chemical heat transformers," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 52, no. 2, pp. 311–327, 1996.
- [126] N. Mazet and M. Amouroux, "Analysis of heat transfer in a non isothermal solid-gas reacting medium," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 99, pp. 175–200, 1991.
- [127] E. Larive, "Etude expérimentale des roches à très faible perméabilité par la mise en oeuvre d'un perméamètre de précision.," Université Montpellier II, 2002.
- [128] W. F. Brace, J. B. Walsh, and W. T. Frangos, "Permeability of granite under high pressure," *J. Geophys. Res.*, vol. 73, no. 6, 1968.
- [129] W. Lin, "Compressible fluid flow through rocks of variable permeability," 1977.
- [130] H. Sutherland and S. Cave, "Argon gas permeability of New Mexico rock salt under hydrostatic compression," *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. Geomech. Abstr.*, vol. 17, pp. 281–288, 1980.
- [131] Y. Jannot, D. Lasseux, G. Vizé, and G. Hamon, "A detailed analysis of permeability and Klinkenberg coefficient estimation from unsteady-state pulse-decay or drawdown experiments," *Sca2007*, no. March 2016, pp. 1–12, 2007.
- [132] D. Lasseux, P. Jolly, Y. Jannot, E. Sauger, and B. Omnes, "Permeability Measurement of Graphite Compression Packings," *Am. Soc. Mech. Eng.*, vol. 133, no. August, pp. 1–8, 2011.
- [133] P. A. Hsieh, J. V. Tracy, C. E. Neuzil, J. D. Bredehoeft, and S. E. Silliman, "A transient laboratory method for determining the hydraulic properties of 'tight' rocks-I. Theory," *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, vol. 18, no. 3, pp. 245–252, 1981.
- [134] S. E. Haskett, G. M. Narahara, and S. A. Holditch, "A Method for Simultaneous Determination of Permeability and Porosity in Low-Permeability Cores," *Soc. Pet. Eng.*, 1988.
- [135] X. Cui, A. M. M. Bustin, and R. M. Bustin, "Measurements of gas permeability and diffusivity of tight reservoir rocks : different approaches and their applications," pp. 208–223, 2009.
- [136] Z. Yang, Q. Sang, M. Dong, S. Zhang, Y. Li, and H. Gong, "A modified pressure-pulse decay method for determining permeabilities of tight reservoir cores," *J. Nat. Gas Sci.*

Eng., vol. 27, pp. 236–246, 2015.

- [137] R. Feng, J. Liu, and S. Harpalani, “Optimized pressure pulse-decay method for laboratory estimation of gas permeability of sorptive reservoirs : Part 1 – Background and numerical analysis,” *Fuel*, vol. 191, pp. 555–564, 2017.
- [138] D. Jean-Jacques, *Méthodes Bayésiennes en statistique*, Technip. Paris, 2002.
- [139] B.-M. Bernadette, *Logique floue, principes, aide à la décision*, Hermès Sci. Paris, 2003.

Annexes

Annexe 1 :	Schémas de discrétisation des équations de bilan du modèle nodal	196
Annexe 2 :	Algorithme de résolution numérique du modèle C0	200
Annexe 3 :	Rappels thermodynamiques pour l'ammoniac	203
Annexe 4 :	Détermination de l'énergie interne du sel	204
Annexe 5 :	Schéma de discrétisation de la modélisation de l'évaporateur à résolution itérative	206
Annexe 6 :	Comparaison de la dynamique entre les deux modélisations d'évaporateur	207
Annexe 7 :	Exemples des comportements simulés de procédés thermochimiques complets suivant la configuration C2, C5 et C6	208
Annexe 8 :	Résolution des transformées de Laplace du modèle équivalent de perméabilité	209
Annexe 9 :	Plans des cales, du réservoir tampon, du réacteur (sans réactif) et de la bouteille d'ammoniac	212
Annexe 10 :	Conception et montage du banc	214
Annexe 11 :	Schéma du banc, schéma électrique et nomenclature des composants	216
Annexe 12 :	Valeurs des paramètres d'entrée dans le modèle Comsol Multiphysics©	220
Annexe 13 :	Résultats expérimentaux du banc de caractérisation	222
Annexe 14 :	Méthodologie de détection et d'identification de défauts par la logique floue	224
Annexe 15 :	Demande de Brevet déposée	226

Annexe 1 : Schémas de discrétisation des équations de bilan du modèle nodal

La discrétisation de cette modélisation est faite dans le temps, pour résoudre les équations de bilans des transferts de masse et de chaleur. Le pas de temps Δt correspond à chaque itération où les équations sont résolues entre l'instant t et l'instant $t+1=t+\Delta t$.

État initial :

A l'instant $t = 0$, la vanne est fermée et l'évaporateur est isolé du réacteur, *Figure Ax1 1*. L'évaporateur et le réacteur sont alors sur leur équilibre thermodynamique. Les pressions et température régnant dans chaque élément sont liées par l'équation de Clausius-Clapeyron.

Nous avons alors $p_r^0 < p_{ev}^0$

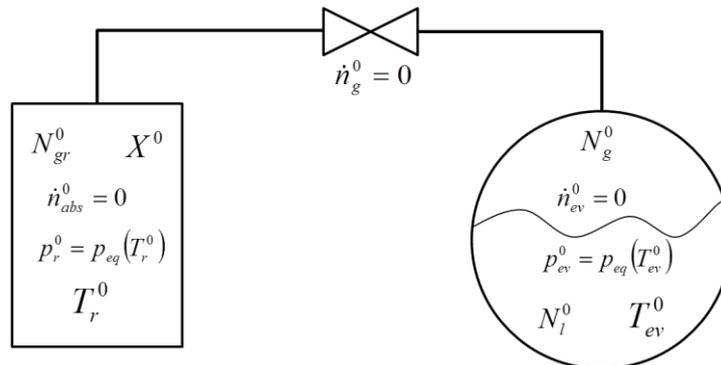


Figure Ax1 1 : Représentation schématique du dipôle réacteur-évaporateur à l'état initial avec la vanne fermée

Modélisation de l'ouverture progressive de la vanne à l'instant $t=0$:

Cette modélisation est nécessaire pour éviter les instabilités numériques dues à une différence de pression très élevée lors d'une ouverture instantanée de la vanne. Lorsqu'à $t=0$, la vanne est ouverte, un débit \dot{n}_g^t de gaz va s'établir de l'évaporateur vers le réacteur. Ce débit \dot{n}_g^t est fonction de la pression amont p_{ev}^t et de la pression aval p_r^t et du degré d'ouverture de la vanne $\alpha(t)$ défini selon une sigmoïde. L'ouverture complète de la vanne se fait de façon transitoire sur la durée d'ouverture complète de la vanne de l'ordre de 1 à 3 secondes, *Figure Ax1.2*.

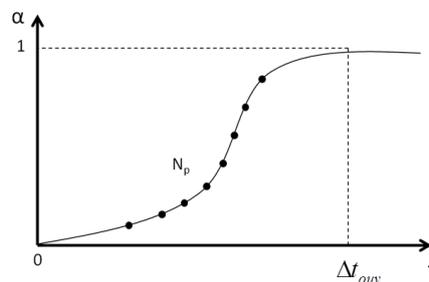


Figure Ax1.2 : représentation schématique de l'allure en sigmoïde de l'ouverture de la vanne

Cette sigmoïde peut être définie par la fonction et les paramètres suivants :

$$\alpha(t) = \frac{1}{1 + N_p^Z} \quad \text{Ax1(1)}$$

$$N_p = \frac{\Delta t_{ouv}}{\Delta t} \quad \text{Ax1(2)}$$

$$Z = K_{sig} \left(\frac{1}{2} - \frac{t_{cumul}}{\Delta t_{ouv}} \right) \quad \text{Ax1(3)}$$

où Δt_{ouv} est le temps d'ouverture de la vanne (1 à 3 secondes...), Δt le pas de temps de simulation, t_{cumul} est le temps cumulé depuis le début de l'ouverture de la vanne, N_p correspond au nombre de points de calcul de la sigmoïde et K_{sig} est un coefficient de forme de la sigmoïde (pente au point d'inflexion) 2 et 4.

Cette sigmoïde d'ouverture permet ainsi de contrôler le débit molaire de gaz à travers la vanne pour ne pas créer d'instabilités numériques :

$$\dot{n}_g^t = \dot{Q}_{vanne}^t \cdot \frac{\rho_g}{M_{NH_3}} \alpha(t) \quad \text{Ax1(4)}$$

Schéma de discrétisation de l'évaporateur

À l'instant t on connaît l'état thermodynamique de l'évaporateur: $N_g^t, N_l^t, p_{ev}^t, p_{ev-g}^t, T_{ev}^t, y^t, V_l^t, V_g^t$ et U^t

Lorsqu'à $t=0$ la vanne est ouverte, un débit s'établit dans la vanne faisant alors chuter la pression p_{ev} et par suite la température T_{ev} . Le débit à travers la vanne est calculé par A2(16) : $\dot{n}_g^t = f(K_v, p_{ev}^t, p_r^t) \alpha(t)$ à chaque pas de temps.

D'autre part nous avons supposé qu'à chaque instant, la phase liquide est à l'équilibre thermodynamique :

$$p_{ev}^{t+1} = p_{ref} \exp \left[-\frac{\Delta h_{ev}^0(T_{ref})}{R} \left(\frac{1}{T_{ev}^{t+1}} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad \text{Ax1(5)}$$

et la pression de la phase vapeur est déduite en utilisant la relation des gaz parfaits, il en sort que :

$$p_{ev-g}^{t+1} = \frac{N_g^{t+1} R T_{ev}^{t+1}}{V_g^{t+1}} \quad \text{Ax1(6)}$$

De A2(13) il sort l'expression de la quantité de moles n_{ev}^t s'évaporant entre les instants t et $t+\Delta t$:

$$\dot{n}_{ev}^t = K_x R \ln \left(\frac{p_{eq}(T_{ev}^t)}{p_{ev-g}^t} \right) (1 - y^t) \quad \text{Ax1(7)}$$

Par suite, les quantités molaires de gaz et de liquide présent à $t+I=t+\Delta t$ dans l'évaporateur s'écrivent :

$$N_g^{t+1} = N_g^t + (\dot{n}_{ev}^t - \dot{n}_g^t) \Delta t \quad \text{et} \quad N_l^{t+1} = N_l^t - \dot{n}_{ev}^t \Delta t \quad \text{Ax1(8)}$$

Des expressions A2(8) caractérisant la variation de l'énergie interne de l'évaporateur due aux échanges d'énergie et de masse, et de l'expression de l'énergie interne de l'évaporateur A2(8)-(9), on peut alors écrire à $t+I=t+\Delta t$ que :

$$U_{ev}^{t+1}(T_{ev}^t) = U_{ev}^t(T_{ev}^t) + \left(\frac{dU_{ev}(T_{ev}^t)}{dt} \right)^t \Delta t = (N_l^t - \dot{n}_{ev}^t \Delta t) \cdot u_l^{t+1} + (N_g^t + (\dot{n}_{ev}^t - \dot{n}_g^t) \Delta t) \cdot u_g^{t+1} \quad \text{Ax1(9)}$$

$$\text{avec : } \left(\frac{dU_{ev}(T_{ev}^t)}{dt} \right)^t = [k_{wl} y^t S_{ev} + k_{wg} (1 - y^t) S_{ev}] (T_{wev}^t - T_{ev}^t) - \dot{n}_g^t h_g(T_{ev}^t) \quad \text{Ax1(10)}$$

L'équation Ax1(10) se détaille :

$$(N_l^t - \dot{n}_{ev}^t \Delta t) \cdot u_l^{t+1} + (N_g^t + (\dot{n}_{ev}^t - \dot{n}_g^t) \Delta t) \cdot u_g^{t+1} = N_l^t \cdot u_l^t + N_g^t \cdot u_g^t + \left(\frac{dU_{ev}}{dt} \right)^t \Delta t \quad \text{Ax1(11)}$$

Finalement, on obtient de manière explicite l'expression de T_{ev}^t à $t+I=t+\Delta t$:

$$T_{ev}^{t+1} = \frac{\left\{ U_{ev}^t(T_{ev}^t) + \left(\frac{dU_{ev}(T_{ev}^t)}{dt} \right)^t \right\} + (N_l^{t+1} C_{p_l} + N_g^{t+1} C_{p_g}) T_{refLG} - \Delta h_{vap}^0(T_{refLG}) N_g^{t+1}}{N_l^{t+1} C_{p_l} + N_g^{t+1} (C_{p_g} - R)} \quad \text{Ax1(12)}$$

Ainsi, de T_{ev}^{t+1} , seront ensuite déduits N_g^{t+1} , N_l^{t+1} , p_{ev}^{t+1} , p_{ev-g}^{t+1} , T_{ev}^{t+1} , y^{t+1} , V_l^{t+1} , V_g^{t+1} et U^{t+1} .

Du bilan thermique sur la paroi de l'évaporateur A2(6), la température sur la paroi de l'évaporateur T_{wev}^{t+1} s'écrit :

$$T_{wev}^{t+1} = \left\{ k_{wev-c} S_{ev-ext} (T_c^t - T_{wev}^t) - [k_{wl} y S_{wl} + k_{wg} (1 - y) S_{wg}] (T_{wev}^t - T_{ev}^t) \right\} \frac{\Delta t}{(mCp)_{wev}} + T_{wev}^t \quad \text{Ax1(13)}$$

Puis, du bilan sur le caisson A2(2), la température du caisson T_{cais}^{t+1} est :

$$T_c^{t+1} = \left\{ k_{glob} \hat{S}_{caisson} (T_{ext} - T_c^t) - k_{wev-c} S_{ev} (T_c^t - T_{wev}^t) \right\} \frac{\Delta t}{(mCp)_{caisson}} + T_c^t \quad \text{Ax1(14)}$$

Schéma de discrétisation du réacteur ou réacteurs

L'indice i se réfère au réacteur Ri . Par exemple si $i=2a$ on se réfère au réacteur R2a. A l'instant t on connaît l'état thermodynamique du réacteur $(p, T, X)^t$. On peut donc déterminer la cinétique de transformation du réacteur, d'après les équations A2(27)-(28), et par suite déterminer le degré d'avancement du réacteur à $t+I=t+\Delta t$:

$$X_i^{t+1} = X_i^t + \left(\frac{dX_i}{dt} \right)^t \Delta t \quad \text{Ax1(15)}$$

Ainsi la quantité de moles absorbée ou désorbée à chaque pas de temps Δt , est déterminée par:

$$\dot{n}_{abs,i}^t \Delta t = \nu_i N_{s,i} \left(\frac{dX_i}{dt} \right)^t \Delta t = -\dot{n}_{des,i}^t \Delta t \quad \text{Ax1(16)}$$

De A2(25), la quantité de moles de gaz présente sous forme gaz dans le réacteur à $t+\Delta t$ résulte alors de la différence entre le débit de gaz arrivant dans le réacteur et le débit de gaz absorbé par réaction dans le réacteur :

$$\left(\frac{dN_{gr,i}}{dt} \right)^t = \dot{n}_{g,i}^t - \dot{n}_{abs,i}^t \quad \text{Ax1(17)}$$

Si la pression a été d'abord déduite au moment de l'initialisation (ouverture de la vanne), puis recalculée à t , la quantité de moles de gaz présents dans le réacteur à $t+\Delta t$, peut être déduite :

$$N_{gr,i}^{t+1} = N_{gr,i}^t + \left(\frac{dN_{gr,i}}{dt} \right)^t \Delta t \quad \text{Ax1(18)}$$

L'énergie interne U_r^{t+1} à $t+\Delta t$ est exprimée par A2(19)-(22). Connaissant U_r^t et sa variation B2(18), s'il s'agit du réacteur extérieur d'un jeu de réacteurs imbriqués, entre t et $t+\Delta t$:

$$U_{r,i}^{t+1}(T_{r,i}^{t+1}) = U_{r,i}^t(T_{r,i}^t) + \left(\frac{dU_{r,i}(T_{r,i})}{dt} \right)^t \Delta t \quad \text{Ax1(19)}$$

On peut alors déduire de façon explicite T_r^{t+1} qui est la seule inconnue dans l'équation :

$$T_{r,i}^{t+1} = \frac{\left\{ U_{r,i}^t(T_{r,i}^t) + \left(\frac{dU_{r,i}(T_{r,i})}{dt} \right)^t \Delta t \right\} + \left[N_{s,i} (C_{p_{s0}} + \nu_i X_i^{t+1} C_{p_g}) + m_{GNE,i} C_{p_{GNE}} + n_{gr,i}^{t+1} C_{p_g} \right] T_{r-ref} + N_{s,i} \nu_i X_i^{t+1} \Delta h_{r,i}^0}{\left[N_{s,i} (C_{p_{s0}} + \nu_i X_i^{t+1} C_{p_g}) + m_{GNE,i} C_{p_{GNE}} + n_{gr,i}^{t+1} (C_{p_g} - R) \right]} \quad \text{Ax1(20)}$$

Ensuite, la pression du réacteur en est déduite au temps $t+\Delta t$:

$$P_{r,i}^{t+1} = \frac{N_{g,i}^{t+1} R T_{r,i}^{t+1}}{V_{gr,i}} \quad \text{Ax1(21)}$$

Ensuite, concernant la paroi de réacteur, d'après les bilans thermiques A2(17) pour un échange avec l'extérieur, ou soit, d'après A2(32), pour le cas d'un réacteur intégré dans un autre réacteur, la température T_{wri}^{t+1} est déterminée :

$$T_{wri}^{t+1} = \left\{ k_{swi} S_{swi} (T_{ri}^t - T_{wri}^t) - k_{ext} S_{wei} (T_{wri}^t - T_{ext}^t) \right\} \frac{\Delta t}{(mCp)_{wri}} + T_{wri}^t \quad \text{Ax1(22)}$$

$$T_{wri}^{t+1} = \left\{ k_{sw1} S_{sw1} (T_{r1i}^t - T_{wri}^t) - k_{sw2} S_{sw2} (T_{wri}^t - T_{r2i}^t) \right\} \frac{\Delta t}{(mCp)_{wri}} + T_{wri}^t \quad \text{Ax1(23)}$$

Où les indices 1 et 2 font référence au réacteur interne et externe, respectivement, pour les cas au jeu de réacteurs imbriqués.

Annexe 2 : Algorithme de résolution numérique du modèle C0

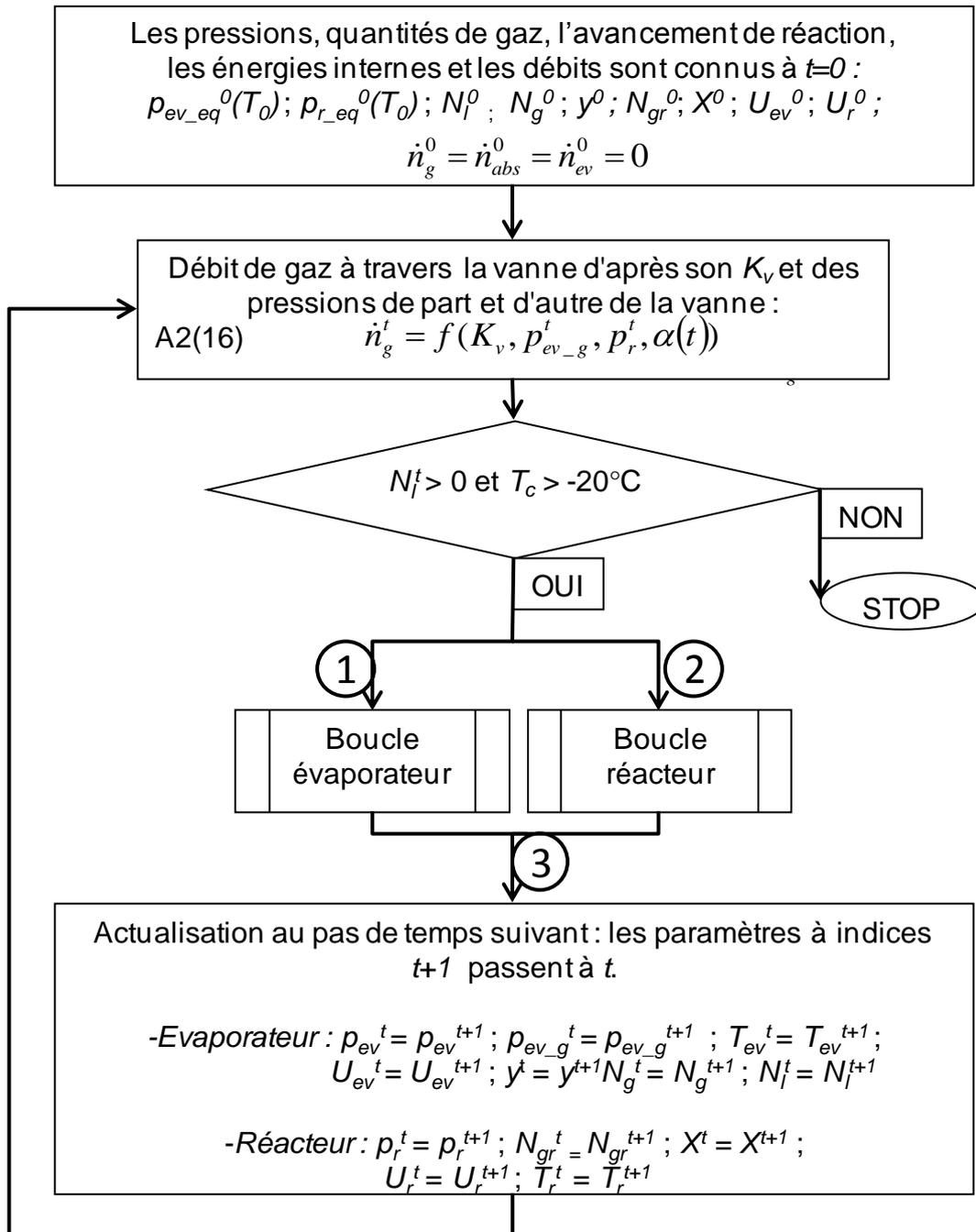


Figure Ax2.3 : Organigramme de résolution numérique du modèle de base C0.

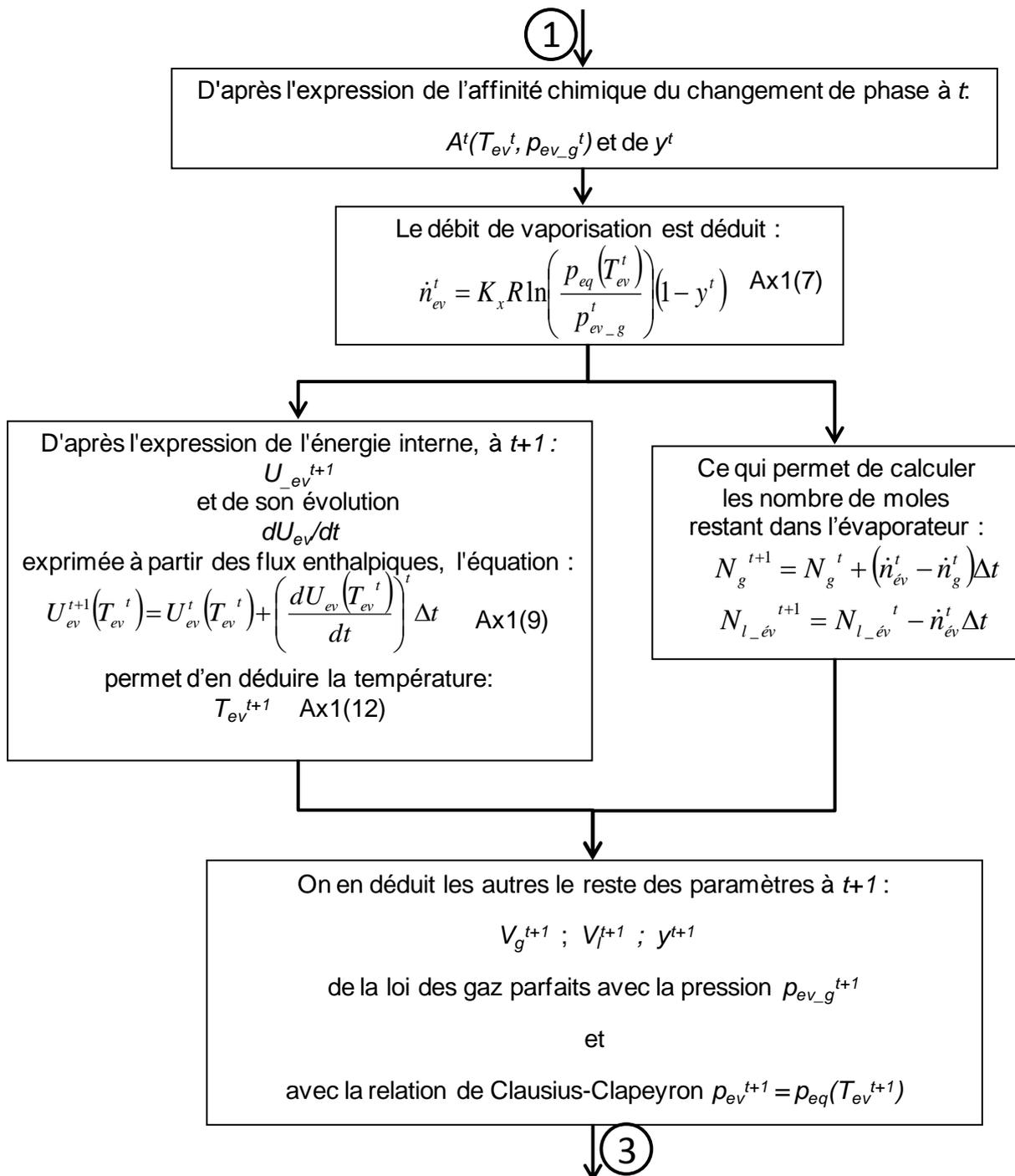


Figure Ax2.4 : Organigramme de résolution numérique de l'état thermodynamique de l'évaporateur.

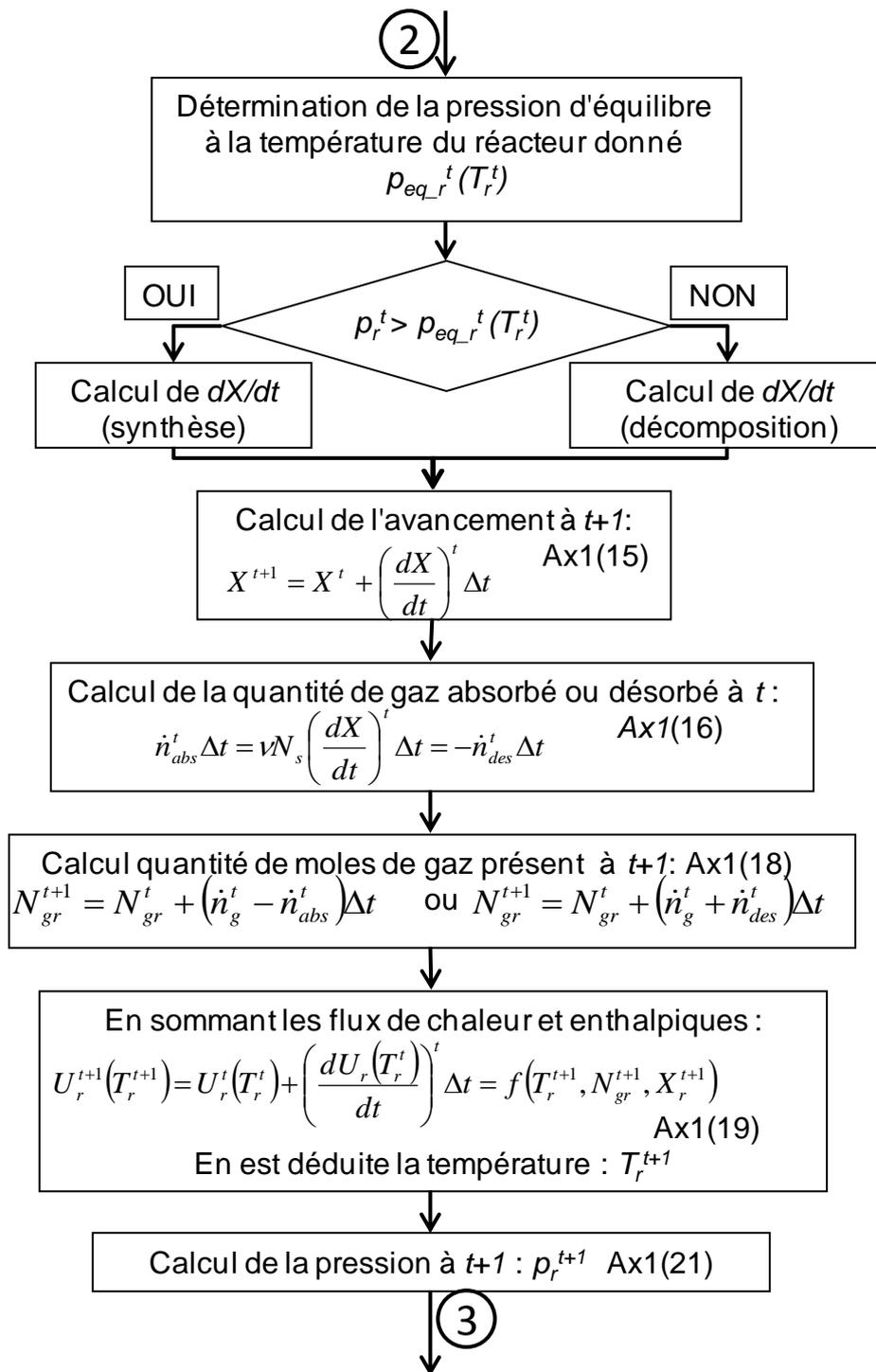


Figure Ax2.5 : Organigramme de résolution numérique de l'état thermodynamique du réacteur

Annexe 3 : Rappels thermodynamiques pour l'ammoniac

La formulation générale de l'enthalpie et énergie interne de l'ammoniac, gazeux et liquide, est présenté. D'après le second principe, il peut être écrit :

$$dU = TdS - pdV \quad \text{Ax3(24)}$$

De l'équation de l'enthalpie : $H = U + pV$ Ax3(25)

Il en résulte : $dH = TdS - pdV + pdV + VdP = TdS + VdP$ Ax3(26)

La capacité calorifique s'exprime :

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_x \quad \text{Ax3(27)}$$

ce qui donne à volume constant :

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_V = \left(\frac{\delta U}{\delta T} \right)_V \quad \text{Ax3(28)}$$

et à pression constante :

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \left(\frac{\delta U}{\delta T} \right)_p = \left(\frac{\delta H}{\delta T} \right)_p \quad \text{Ax3(29)}$$

En considérant l'état de référence $T_{ref} = T_{ev}$; $p_{ref} = p_{atm}$; $h_{ref} = 0$ (pour NH₃ liquide)

Les enthalpies s'écrivent alors (pour une mole) :

-ammoniac gazeux : $h_g(T) = U_g + RT$ Ax3(30)

d'après Ax3(5) : $h_g(T) = C_{v_g}(T - T_{ref}) + \Delta H_v(p_{ref}, T_{ref}) + RT$ Ax3(31)

et d'après Ax3(6) : $h_g(T) = C_{p_g}(T - T_{ref}) + \Delta H_v(p_{ref}, T_{ref})$ Ax3(32)

-ammoniac liquide : $h_l(T) = C_{p_l}(T - T_{ref})$ Ax3(33)

Et les énergies internes s'écrivent :

- ammoniac gazeux : $u_g(T) = C_{v_g}(T - T_{ref}) + \Delta H_v(p_{ref}, T_{ref})$ Ax3(34)

- ammoniac liquide : $u_l(T) = C_{p_l}(T - T_{ref})$ Ax3(35)

Annexe 4 : Détermination de l'énergie interne du sel

L'équation de réaction avec sa stœchiométrie :

$$S_0 + \nu G \leftrightarrow S_1 + \nu \Delta h_r^0 \quad \text{Ax4(36)}$$

implique le bilan enthalpique suivant :

$$\nu \Delta h_r^0 = h_{s0} + \nu h_g - h_{s1} \quad \text{Ax4(37)}$$

où h , ν , Δh_r^0 sont respectivement l'enthalpie, le nombre de moles de gaz échangés dans la réaction et l'enthalpie de réaction. Les indices s_0 et s_1 indiquent respectivement s'il s'agit du sel déchargé ($X=0$) ou chargé ($X=1$) en gaz.

L'avancement, X , de la réaction se définit par le rapport du nombre de moles de sel ayant réagi, N_{sx} , sur le nombre total de moles de sel, N_s , contenu dans le réactif : $X = \frac{N_{sx}}{N_s}$.

L'enthalpie totale du sel réactif contenu dans le réacteur s'exprime en fonction de l'avancement X de la réaction :

$$H_{sel} = N_s [(1-X)h_{s0} + Xh_{s1}] = N_s [h_{s0} + X(h_{s1} - h_{s0})] \quad \text{Ax4(38)}$$

En différenciant l'équation Ax4(3), nous obtenons pour une variation infinitésimale :

$$dH_{sel} = N_s [dh_{s0} + (h_{s1} - h_{s0})dX + X \cdot d(h_{s1} - h_{s0})] \quad \text{Ax4(39)}$$

Explicitons les différents termes de cette variation infinitésimale :

$$\text{Nous avons d'une part : } dh_{s0} = C_{p_{s0}} dT + \nu_{s0} dp \quad \text{Ax4(40)}$$

et en supposant que les volumes molaires : $\nu_{s0} = \nu_{s1}$ alors $N_s \nu_{s0} = N_s \nu_{s1} = V_s = cste$

De plus, d'après l'équation Ax4(2):

$$h_{s1} - h_{s0} = \nu (h_g - \Delta h_r) \quad \text{Ax4(41)}$$

Par ailleurs, en différenciant Ax4(6) et en supposant que $\Delta h_r^0 = cste$ sur le domaine de T considéré :

$$d(h_{s1} - h_{s0}) = \nu \cdot dh_g = \nu C_{p_g} dT \quad \text{Ax4(42)}$$

d'où en réécrivant l'équation B2(40) avec les capacités calorifiques C_p :

$$dH_{sel} = N_s \left\{ \left(C_{p_{s0}} + \nu X C_{p_g} \right) dT + \nu (h_g - \Delta h_r^0) dX \right\} + V_s dp \quad \text{Ax4(43)}$$

Finalement, la variation de l'énergie interne du sel du_{sel} est définie par :

$$du_{sel} = dH_{sel} - V_s dp \quad \text{Ax4(44)}$$

il en résulte :

$$du_{sel} = N_s \left\{ C_{p_{S0}} + vXC_{p_g} \right\} dT + v(h_g - \Delta h_r^0) dX \quad \text{Ax4(45)}$$

avec l'enthalpie du gaz dans le réacteur définie par :

$$h_g(T) = C_{p_g}(T_r - T_{r_ref}) \quad \text{Ax4(46)}$$

Remarquons que l'enthalpie du gaz dépend de la température de référence. Si la température de référence est celle du changement d'état T_{refLG} , le gaz provenant de l'évaporateur tient compte de l'enthalpie de changement de phase. Si la température de référence est celle du réacteur T_{r_ref} , l'enthalpie du gaz ne tient plus compte de l'enthalpie de changement de phase. Deux enthalpies du gaz sont utilisées $h_g(T_r) \neq h_g(T_r, T_{ev})$ puisque la température de référence prise au niveau du réacteur est $T_{r_ref} \gg T_{evLG}$.

La variation de l'énergie interne peut s'écrire alors :

$$\Delta u_{sel} = u_{sel}(X, T_r) - u_{sel}(X_{ref}, T_{r_ref}) = u_{sel}(X, T_r) \quad \text{Ax4(47)}$$

En choisissant arbitrairement des valeurs de référence telles que l'énergie interne du sel de référence soit nulle :

$$p_{ref} = 1\text{bar} ; \quad T_{r_ref} = 294\text{K} ; \quad X_{ref} = 0,$$

$$\text{on a } u_{sel}(X_{ref}, T_{r_ref}) = 0 \quad \text{alors} \quad \Delta u_{sel} = u_{sel}(X, T_r)$$

En reprenant l'équation Ax4(10) :

$$\int du_{sel} = N_s \left\{ \int_{T_{ref}}^T C_{p_{S0}} dT + \int_{T_{ref}}^T (vXC_{p_g}) dT + \int_{X_{ref}}^X vC_{p_g}(T_r - T_{r_ref}) dX - \int_{X_{ref}}^X v\Delta h_r^0 dX \right\} \quad \text{Ax4(48)}$$

Où le deuxième et le troisième terme sont de la forme : $\int xdy + \int ydx = xy$

Finalement, l'énergie interne du sel à la température T_r et à la composition X s'écrit :

$$u_{sel}(X, T_r) = N_s \left\{ C_{p_{S0}} + vXC_{p_g} \right\} (T_r - T_{r_ref}) - vX\Delta h_r^0 \quad \text{Ax4(49)}$$

Annexe 5 : Schéma de discrétisation de la modélisation de l'évaporateur à résolution itérative

Dans un premier temps la modélisation de l'évaporateur avait été écrite à partir d'un système d'équations issus du bilan d'énergie interne dans l'évaporateur et par l'équation des gaz parfaits tout en y introduisant la relation de Clausius Clapeyron. La résolution s'effectue par la méthode itérative de Newton-Raphson afin d'en déduire le débit d'évaporation et la température de l'évaporateur au pas de temps suivant T_{ev}^t .

Dans cette modélisation, les équations A2(4)-(10) et A2(14) sont reprises. De l'expression de la variation de l'énergie interne et de celle de l'énergie interne, on peut écrire :

$$n_{ev} = \dot{n}_{ev}^t \Delta t = \frac{U^t + \left(\frac{dU}{dt} \right)^t \Delta t - N_l^t u_l^{t+1} - (N_g^t - \dot{n}_g^t \Delta t) u_g^{t+1}}{(u_g^{t+1} - u_l^{t+1})} = f(T_{ev}^{t+1}) \quad \text{Ax5(50)}$$

Il s'agit d'une première expression, $f(T_{ev}^{t+1})$, de la quantité de moles n_{ev}^t s'évaporant entre les instants t et $t+\Delta t$, et qui est uniquement fonction de la température T_{ev}^{t+1} à $t+\Delta t$.

D'autre part nous avons supposé qu'à chaque instant, il y a équilibre thermodynamique entre la phase liquide et la phase vapeur, et en utilisant la relation des gaz parfaits et A2(10), il en sort que :

$$N_g^{t+1} = \frac{p_{ev}^{t+1} V_g^{t+1}}{RT_{ev}^{t+1}} = N_g^t + (\dot{n}_{ev}^t - \dot{n}_g^t) \Delta t \quad \text{Ax5(51)}$$

En introduisant dans Ax5(2) l'expression de p_{ev}^{t+1} à partir de la relation de Clausius-Clapeyron, nous obtenons :

$$n_{ev}^t = \dot{n}_{ev}^t \Delta t = \frac{p_{ev}^{t+1} V_g^{t+1}}{RT_{ev}^{t+1}} - N_g^t + \dot{n}_g^t \Delta t \quad \text{Ax5(52)}$$

En développant V_g^{t+1} , on obtient donc une seconde expression, $g(T_{ev}^{t+1})$, de la quantité de moles n_{ev}^t s'évaporant à chaque instant t également fonction de la température, T_{ev}^{t+1} à t et $t+\Delta t$:

$$n_{ev}^t = \dot{n}_{ev}^t \Delta t = \frac{\frac{p^{t+1} (V_{ev} - N_l^t \cdot v_l)}{RT^{t+1}} - N_g^t}{\left(1 - \frac{p^{t+1} v_l}{RT^{t+1}} \right)} + \dot{n}_g^t = g(T_{ev}^{t+1}) \quad \text{Ax5(53)}$$

La résolution de ces deux équations, Ax5(1) et Ax5(4) à deux inconnues, par une méthode d'itération (Newton-Raphson) permet de déterminer la température de l'évaporateur T_{ev}^{t+1} à $t+\Delta t$ et par suite la quantité n_{ev}^t de moles liquides qui s'est évaporée entre t et $t+\Delta t$:

$$\dot{n}_{ev}^t = f(T_{ev}^{t+1}) = g(T_{ev}^{t+1}) \quad \text{Ax5(54)}$$

Ainsi, sont ensuite déduits p_{ev}^{t+1} , V_g^{t+1} , N_g^{t+1} et N_l^{t+1} .

Annexe 6 : Comparaison de la dynamique entre les deux modélisations d'évaporateur

Les figures (a) et (b) de la *Figure Ax6.6* prennent en compte respectivement le modèle d'évaporateur à résolution itérative et le modèle décrit dans le chapitre A2. Ils présentent la simulation des températures des réacteurs *R1*, *R2* et *R3*, de leurs parois respectives, du caisson et de l'évaporateur pour le concept aux réacteurs séquentiels C3, pour des coefficients multiplicatifs de surface $\alpha=\beta=5$. Lorsqu'on observe surtout le comportement de *Tev* (-) et *Twev* (-), pour (a), on observe une descente à pic de la température, suivit d'un "rebond". Dans (b), cette descente s'effectue par paliers descendants ou stabilisés autour d'une même température. Cette différence notable influence le temps de descente, avec des temps plus courts dans le premier cas. Le comportement physique d'un tel évaporateur ne connaît en aucun cas une descente de sa température en "cisaille". Pour cette raison, la modélisation à résolution itérative (a) a été écartée, puisque le comportement y est jugé trop dynamique. Il a été choisi de s'orienter vers une modélisation permettant d'imposer une dynamique d'évaporation (b).

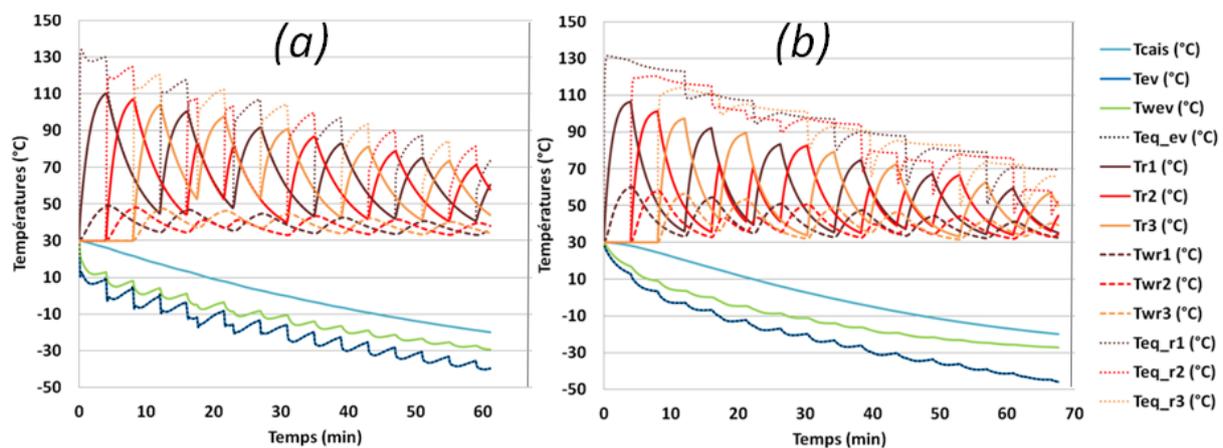


Figure Ax6.6 : Courbes de températures pour les coefficients multiplicatifs des surfaces d'échanges aux parois de l'évaporateur et des réacteurs $\alpha=\beta=5$, du concept C3, (a) avec le modèle d'évaporateur à résolution itérative et (b) avec le modèle d'évaporateur, décrit dans le chapitre A2, et utilisé dans les simulations du chapitre A3

Annexe 7 : Exemples des comportements simulés de procédés thermochimiques complets suivant la configuration C2, C5 et C6.

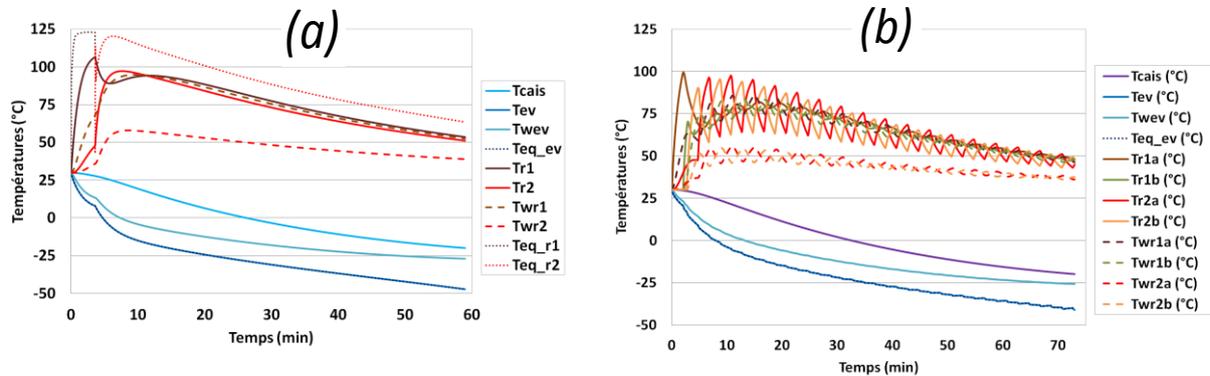


Figure Ax7.7 : Courbes de températures pour les coefficients multiplicatifs des surfaces d'échange aux parois de l'évaporateur et des réacteurs ($\alpha=\beta=5$), du concept (a) : C2 et (b) : C6 ($t_{switch}=120s$), avec le modèle d'évaporateur, décrit dans le chapitre A2

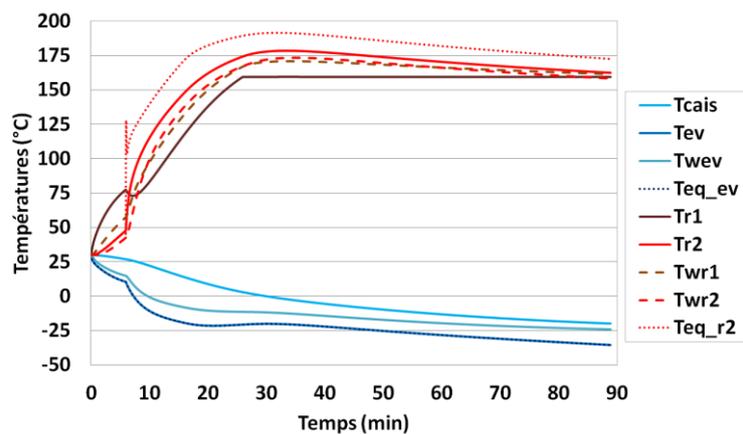


Figure Ax7.8 : Courbes de températures pour les coefficients multiplicatifs des surfaces d'échange aux parois de l'évaporateur ($\alpha=5$) et des réacteurs ($\beta=1$ et $k_{we}=10W/m^2/K$), du concept C5, avec le modèle d'évaporateur, décrit dans le chapitre A2

Annexe 8 : Résolution des transformées de Laplace du modèle équivalent de perméabilité

Du système d'équations B1(40) :

$$\begin{cases} s\bar{P}_{VM} - p_0 - s\varphi\bar{P}_{VT} + \varphi p_i + \alpha\bar{P}_{VM} - \alpha\bar{P}_{VP} = 0 \\ s\bar{P}_{VT} - p_i + K_{ve}\bar{P}_{VT} - K_v\bar{P}_{VM} = 0 \\ s\bar{P}_{VP} - p_0 - \beta\bar{P}_{VM} + \beta\bar{P}_{VP} = 0 \end{cases} \quad \text{Ax8(55)}$$

Nous obtenons l'expression des transformées \bar{P}_{VT} , \bar{P}_{VM} et \bar{P}_{VP} :

$$\bar{P}_{VT} = \frac{s^2 p_i + s[p_i(\beta + \alpha - K_{ve}\varphi) + K_v p_0] + K_{ve}[p_0(\beta + \alpha) - p_i\alpha\beta]}{s^3 + s^2[K_{ve}(1 - \varphi) + \beta + \alpha] + sK_{ve}(\beta(1 - \varphi) + \alpha)} \quad \text{Ax8(56)}$$

$$\bar{P}_{VM} = \frac{s^2 p_0 + s[p_0(\beta + \alpha + K_{ve}) - K_{ve} p_i \varphi] + K_{ve}[p_0(\beta + \alpha) - p_i \varphi \beta]}{s^3 + s^2[K_{ve}(1 - \varphi) + \beta + \alpha] + sK_{ve}(\beta(1 - \varphi) + \alpha)} \quad \text{Ax8(57)}$$

$$\bar{P}_{VP} = \frac{s^2 p_0 + s[p_0(\beta + \alpha + K_{ve}(1 - \varphi))] + K_{ve}[p_0(\beta + \alpha) - p_i \varphi \beta]}{s^3 + s^2[K_{ve}(1 - \varphi) + \beta + \alpha] + sK_{ve}(\beta(1 - \varphi) + \alpha)} \quad \text{Ax8(58)}$$

Nous ne nous intéressons pas à l'expression de \bar{P}_{VP} puisque celle-ci n'est pas mesurée.

Ces 3 expressions sont sur un même dénominateur. Cherchons à présent à écrire le dénominateur sous la forme $(s-s_1)(s-s_2)(s-s_3)$. Puisque $s_3 = 0$, le dénominateur s'écrit : $s(s-s_1)(s-s_2)$, nous identifions :

$$s_1 = \frac{K_{ve}(\varphi-1) - \beta - \alpha}{2} + \frac{\sqrt{[K_{ve}(1-\varphi) - (\beta + \alpha)]^2 - 4K_{ve}\varphi\alpha}}{2} \quad \text{Ax8(59)}$$

$$s_2 = \frac{K_{ve}(\varphi-1) - \beta - \alpha}{2} - \frac{\sqrt{[K_{ve}(1-\varphi) - (\beta + \alpha)]^2 - 4K_{ve}\varphi\alpha}}{2} \quad \text{Ax8(60)}$$

Les expressions des transformées de Laplace de façon à mieux identifier des transformées inverses usuelles de \bar{P}_{VT} et \bar{P}_{VM} peuvent s'écrire sous la forme :

$$\frac{s^2 A + sB + C}{s(s-s_1)(s-s_2)} = \frac{X}{s} + \frac{Y}{(s-s_1)} + \frac{Z}{(s-s_2)} \quad \text{Ax8(61)}$$

où A, B, C, X, Y, Z sont des constantes. Avec cette sommes de monômes nous identifions facilement les transformées inverses de Laplace usuelles :

$$L^{-1}\left\{\frac{1}{s}\right\}=1 \quad \text{et} \quad L^{-1}\left\{\frac{1}{s-a}\right\}=e^{at}$$

Ainsi, nous obtenons les équations donnant l'évolution des pressions pour ce type de test :

$$\begin{cases} p_{VT} = X_{VT} + Y_{VT}e^{s_1t} + Z_{VT}e^{s_2t} \\ p_{VM} = X_{VM} + Y_{VM}e^{s_1t} + Z_{VM}e^{s_2t} \end{cases} \quad \text{Ax8(62)}$$

Où nous avons identifiés les coefficients $X_{VT}, Y_{VT}, Z_{VT}, X_{VM}, Y_{VM},$ et Z_{VM} avec la méthodologie qui suit.

Sachant qu'au temps initial, nous pouvons considérer :

$$X_{VT} + Y_{VT} + Z_{VT} = p_i \quad \text{Ax8(63)}$$

$$-X_{VT}(s_1 + s_2) - Y_{VT}s_2 - Z_{VT}s_1 = p_i(\beta + \alpha - K_{Ve}\varphi) + K_{Ve}p_0 \quad \text{Ax8(64)}$$

$$X_{VT}s_1s_2 = K_{Ve}[p_0(\beta + \alpha) - p_i\varphi\beta] \quad \text{Ax8(65)}$$

Où :

$$X_{VT} = \frac{K_{Ve}(p_0(\alpha + \beta) - p_i\varphi\beta)}{s_1s_2} \quad \text{Ax8(66)}$$

De même on obtient :

$$Y_{VT} = \frac{p_i[s_1^2 + s_1(\beta + \alpha - K_{Ve}\varphi) - K_{Ve}\varphi\beta] + K_{Ve}p_0(\beta + \alpha + s_1)}{s_1^2 - s_1s_2} \quad \text{Ax8(67)}$$

$$Z_{VT} = \frac{p_i[s_2^2 + s_2(\beta + \alpha - K_{Ve}\varphi) - K_{Ve}\varphi\beta] + K_{Ve}p_0(\beta + \alpha + s_2)}{s_2^2 - s_1s_2} \quad \text{Ax8(68)}$$

Sachant qu'au temps initial, nous pouvons considérer :

$$X_{VM} + Y_{VM} + Z_{VM} = p_0 \quad \text{Ax8(69)}$$

$$-X_{VM}(s_1 + s_2) - Y_{VM}s_2 - Z_{VM}s_1 = p_0(\beta + \alpha + K_{Ve}) - K_{Ve}p_i\varphi \quad \text{Ax8(70)}$$

$$X_{VM}s_1s_2 = K_{Ve}[p_0(\beta + \alpha) - p_i\varphi\beta] \quad \text{Ax8(71)}$$

$$\text{Où : } X_{VM} = \frac{K_{ve}(p_0(\alpha + \beta) - p_i\varphi\beta)}{s_1s_2} \quad \text{Ax8(72)}$$

De même on obtient :

$$Y_{VM} = \frac{p_0[s_1^2 + s_1(\beta + \alpha + K_{ve}) + K_{ve}(\alpha + \beta)] - K_{ve}p_i(\varphi\beta + \varphi s_1)}{s_1^2 - s_1s_2} \quad \text{Ax8(73)}$$

$$Z_{VT} = \frac{p_0[s_2^2 + s_2(\beta + \alpha + K_{ve}) + K_{ve}(\alpha + \beta)] - K_{ve}p_i(\varphi\beta + \varphi s_2)}{s_2^2 - s_1s_2} \quad \text{Ax8(74)}$$

Pour des temps suffisamment longs, la pression dans tout le système devient la pression finale et donc : $X_{VT}=X_{VM}=p^f$.

Une deuxième méthodologie possible, non exploitée est détaillée par la suite. Elle reprend l'équation Ax8(8). Pour les temps courts, le terme s_1*t tend vers 0. Nous avons alors :

$$p_{VM} = p^f + Z_{VM}e^{s_2t} \quad \text{Ax8(75)}$$

$$\text{Où : } \ln(p_{VM} - p^f) = C_{VM} - s_2t \quad \text{Ax8(76)}$$

Où s_2 c'est la pente donnée par la droite de régression linéaire en fonction de l'évolution des pressions et C_{VM} l'ordonnée à son origine, dont on ne s'en intéresse pas.

Pour les temps longs, le terme s_2*t tend vers 0. Nous avons alors :

$$p_{VM} = p^f + Y_{VM}e^{-s_1t} \quad \text{Ax8(77)}$$

$$\text{Où : } \ln(p_{VM} - p^f) = D_{VM} - s_1t \quad \text{Ax8(78)}$$

Où s_1 c'est la pente donnée par la droite de régression linéaire en fonction de l'évolution des pressions et D_{VM} l'ordonnée à son origine, dont on ne s'en intéresse pas.

En connaissant K_{ve} , on peut déterminer k_{glob} :

$$k_{glob} = \frac{V_t\omega}{\delta} \left[\frac{-s_1[K_{ve} + \xi(K_{ve} + s_1)]}{K_{ve}(1 + \omega + \xi) + s_1(\omega + \xi)} \right] \quad \text{Ax8(79)}$$

$$\text{Avec : } \delta = \frac{1}{\mu\chi_T} \frac{\tilde{A}}{r_{comp} - r_{diff}} \quad ; \quad \omega = \frac{V_p}{V_t} \quad ; \quad \xi = \frac{V_M}{V_T}$$

Annexe 9 : Plans des cales, du réservoir tampon, du réacteur (sans réactif) et de la bouteille d'ammoniac

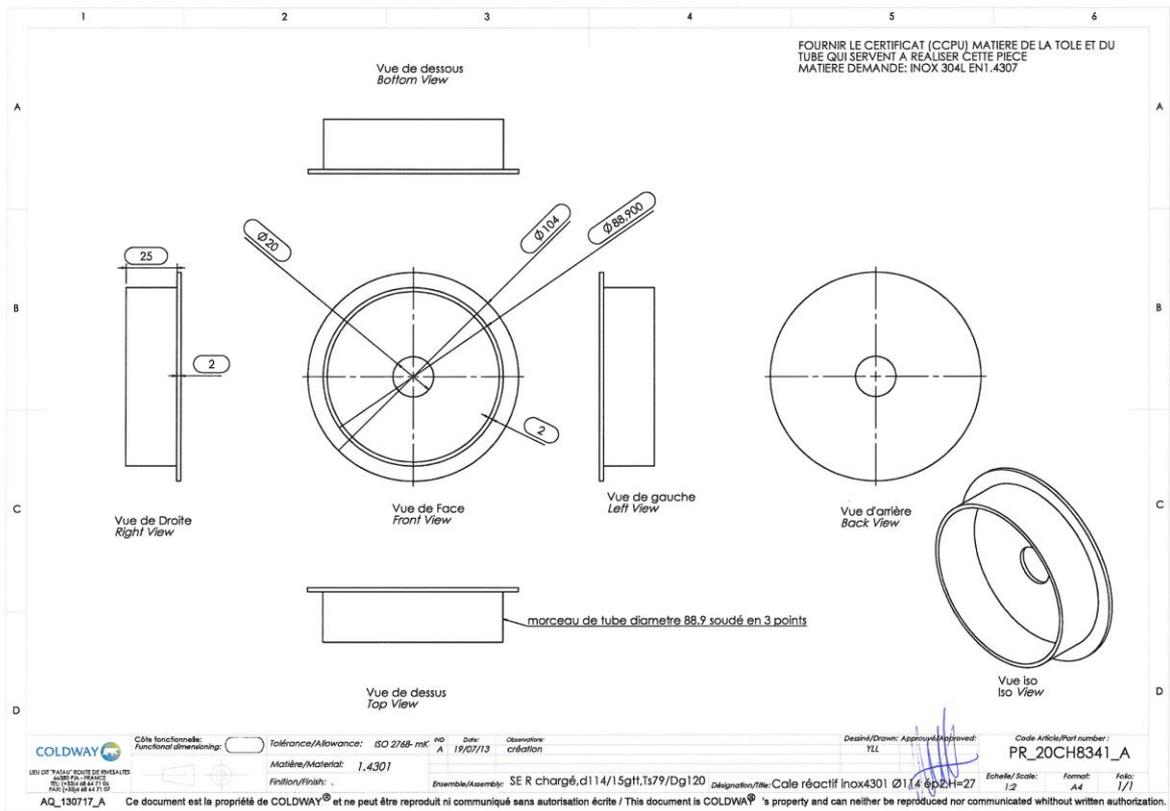


Figure Ax9.9 : Plans des cales

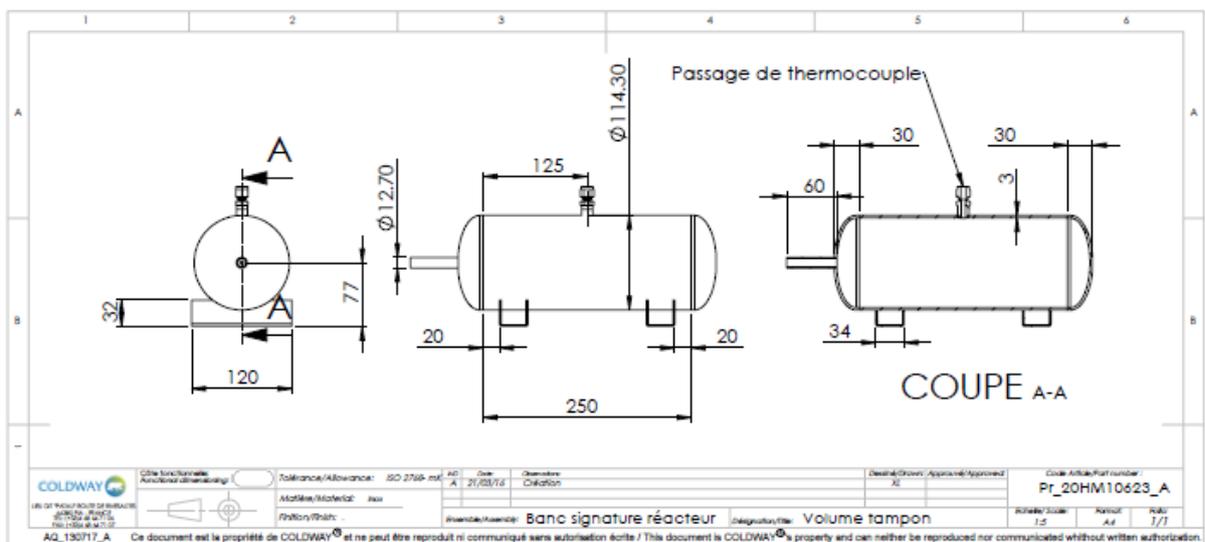


Figure Ax9.10 : Plans du réservoir tampon

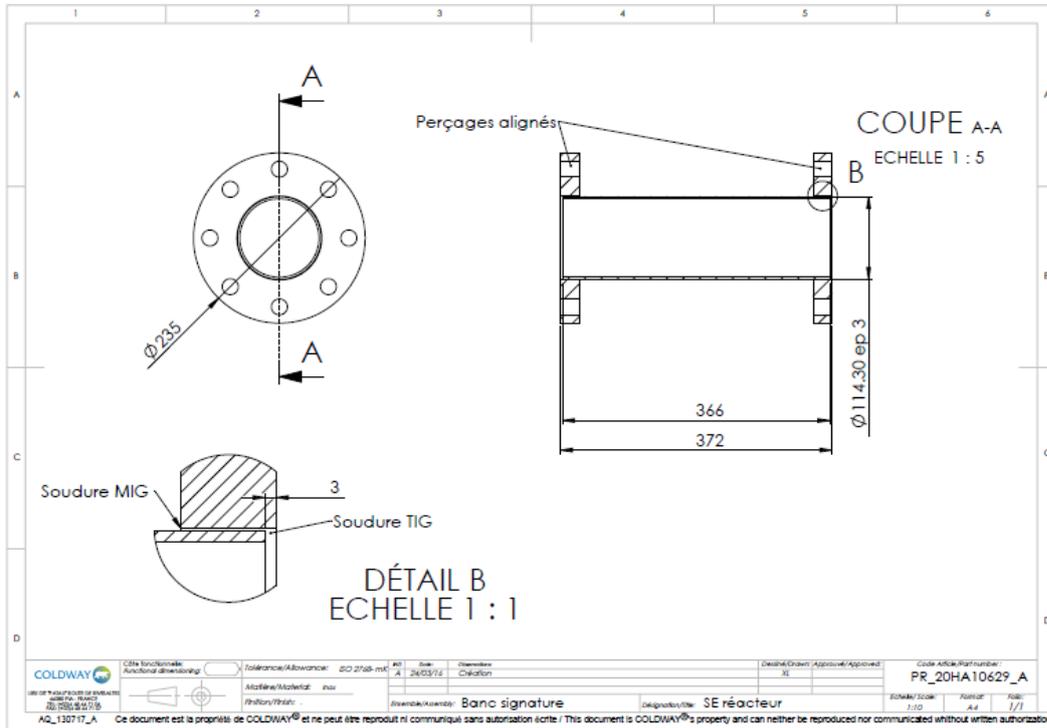


Figure Ax9.11 : Plans du réacteur avec ses brides soudées

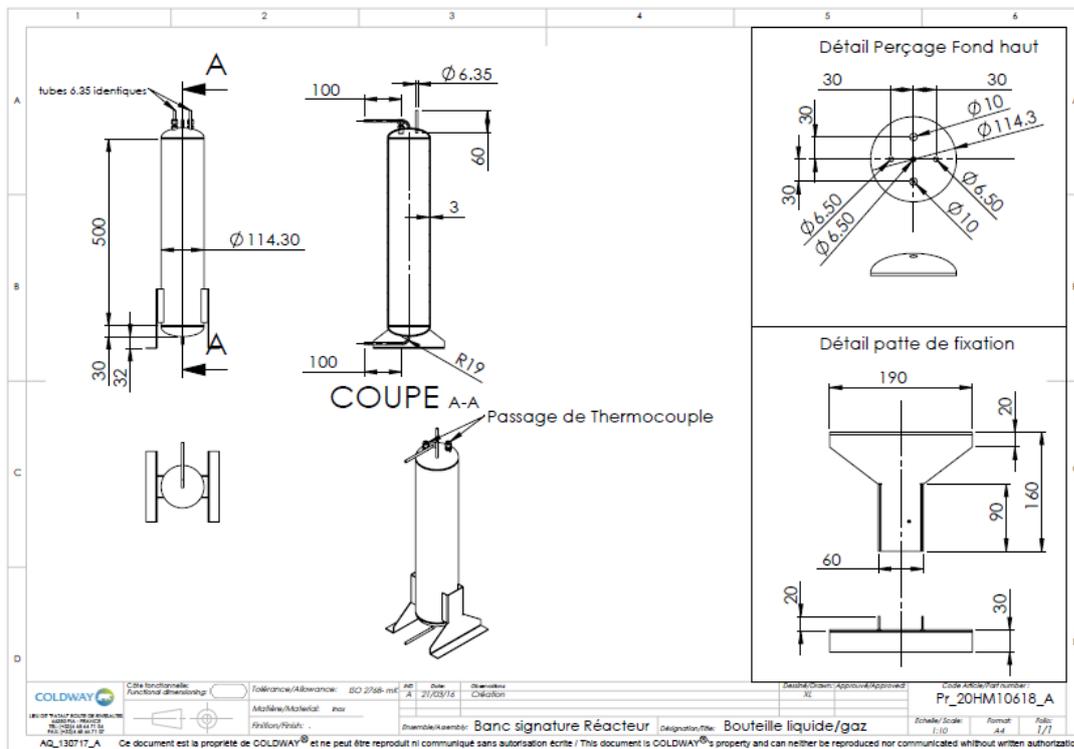


Figure Ax9.12 : Plans de la bouteille d'ammoniac

Annexe 10 : Conception et montage du banc

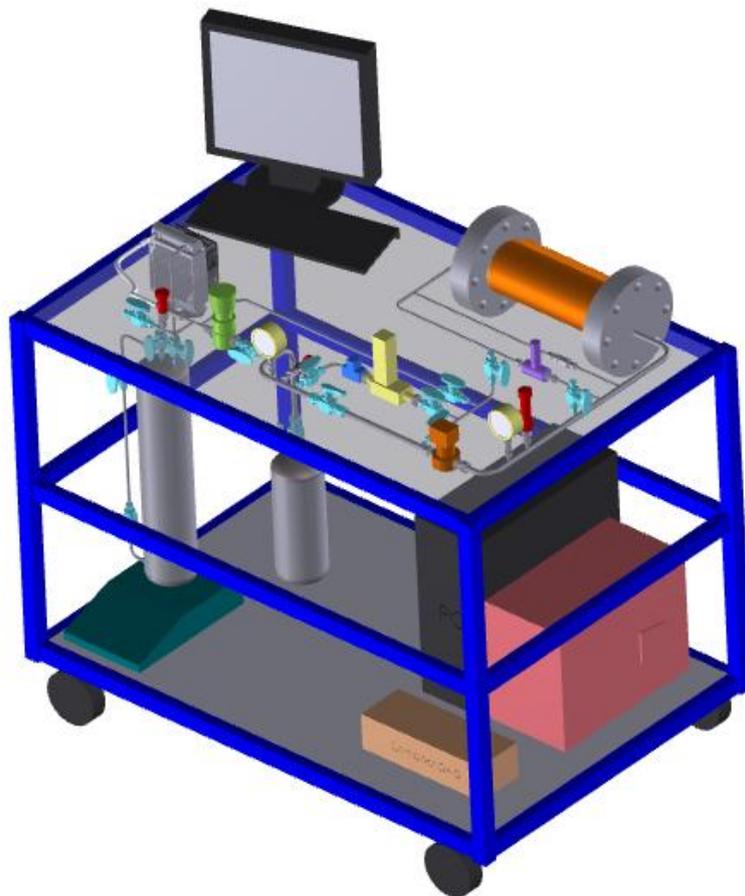


Figure Ax10.13 : Réalisation 3D du banc de caractérisation envisagé initialement



Figure Ax10.14 : Réception des pièces



Figure Ax10.15 : Le banc de caractérisation en fin de montage

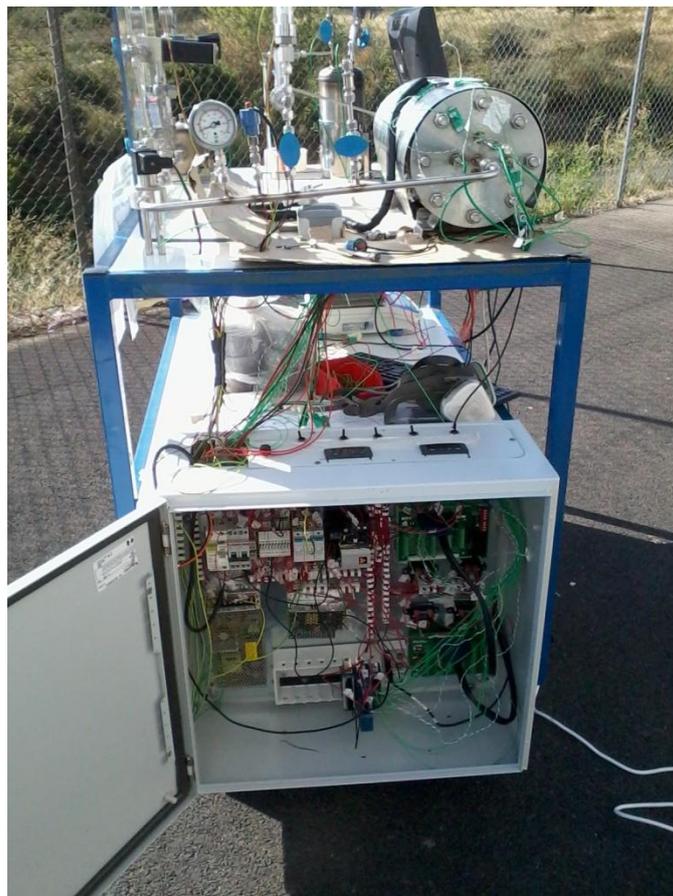


Figure Ax10.16 : Le banc de caractérisation monté et opérationnel

Annexe 11 : Schéma du banc, schéma électrique et nomenclature des composants

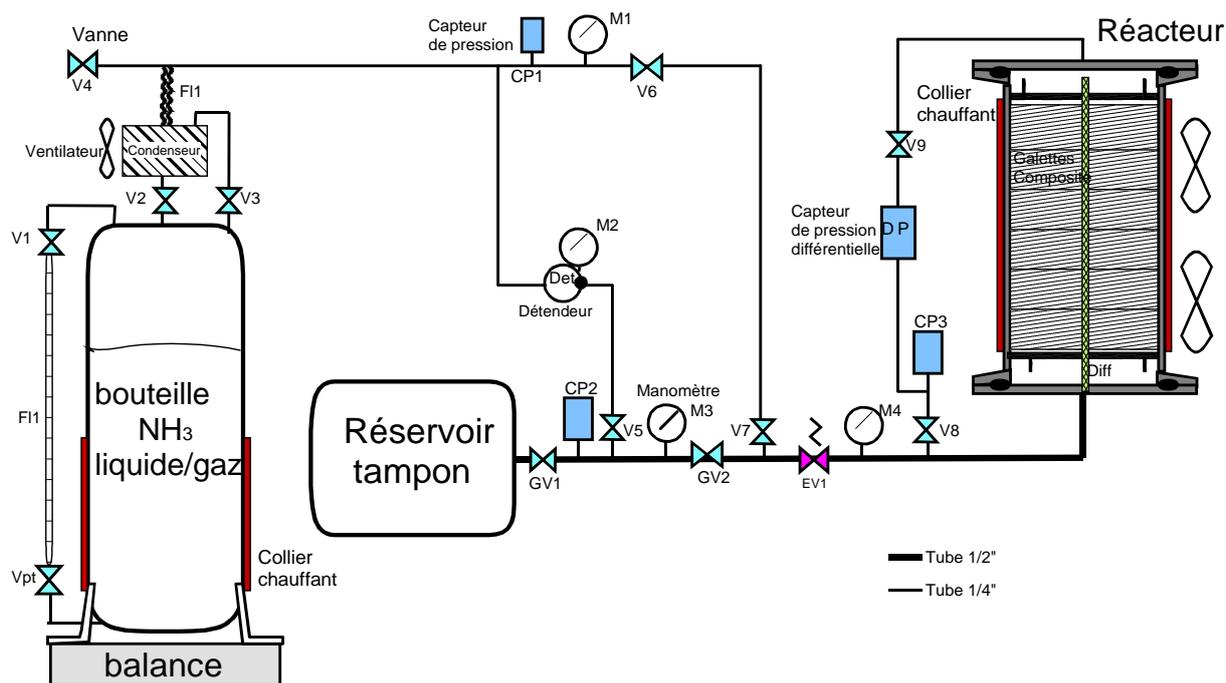


Figure Ax11.17 : schéma de principe du banc de caractérisation.

Nomenclature des composants du banc

Rep	Désignation/spéc. (max.30bars)	Réf. Fabricant	Qté	Fabricant/ Fournisseur
Vpt	vanne à pointeau, diamètre passage 3mm-6mm	1711G4Y-HPS18	1	Hoke
EV1	électrovanne raccord 1/2" gaz BSP, diamètre passage 10-12mm, ouverture rapide, 100ms max., NO, alim.12V	212250-...	1	EraSib
M1, M3, M4	manomètre 0-25bars	25-1009-SW-JPL-0+25B	3	LAA
Det	détendeur, avec port manomètre aval incorporés, Cv=0,2, p_amont=100bars, p_aval=0,1-7bars	44-2262-242-010	1	Tescom
V1 -V9	vanne à boisseau sphérique, diamètre passage 3mm-6mm, 1/4 tour	7122G4Y	12	Hoke
GV1, GV2	vanne à boisseau sphérique, diamètre passage 8mm-10mm	7G2210G8Y	2	Hoke
M2	manomètre, 0-10bars	MEX2D50B22/0+10B	1	Baumer
CP1	capteur pression absolu, 0-25bars, 0,25%PE,	PAA23SY /25bar / 4-20mA	1	Keller
CP2, CP3	capteur pression absolu, 0-10bars, 0,10%PE	PAA33X /10bar / 4-20mA	2	Keller
DP	capteur pression différentielle, Keller, 0-3bars, précision 0,10%FS	PD-33X/3bars	1	Keller
F1	flexible 1/4", inox tressé, extrémités en tube lisse 1/4"(pour raccord Gyrolok), 40-50cm		1	Hoke
Cch1, Cch2	collier chauffant, L=300m, pour tube 114mm diamètre, Pu=266W		1	Coldway

Balance	balance, 20kg, précision <0,1g, sortie RS 232	WLC20/A2	1	Radwag
Fl2	tube flexible PTFE 1/4", transparent		1	Hoke
Comp	galettes composite (sel réactif + GNE)		6	Coldway
Diff	diffuseur en maille inox			Coldway
	thermocouples type K épaisseur 1,5mm		16	Coldway
	thermocouples chemisé type K épaisseur 1,5mm, longueur tige 200mm	405-002	10	TC direct
	passage étanche TC 1,5mm à souder		11	TC direct
	thermocouples chemisé type K épaisseur 1,5mm, longueur tige 500mm	405-007	1	TC direct

Schéma électrique, de commande et d'acquisition

La *figure Ax11.2* représente la partie commande et acquisition du banc. Le CompactDAQ comporte : une carte NI 9213 avec 16 voies est dédiée à l'acquisition des thermocouples, une carte NI 9263 pour commander le gradateur et une carte pour commander l'électrovanne et les relais statiques. Une carte rapide PCI NI 6254 intégrée dans l'ordinateur permet l'acquisition de l'évolution des pressions de façon très précise avec un Méga-échantillon/seconde. Un code LABView a été développé pour la commande et l'acquisition.

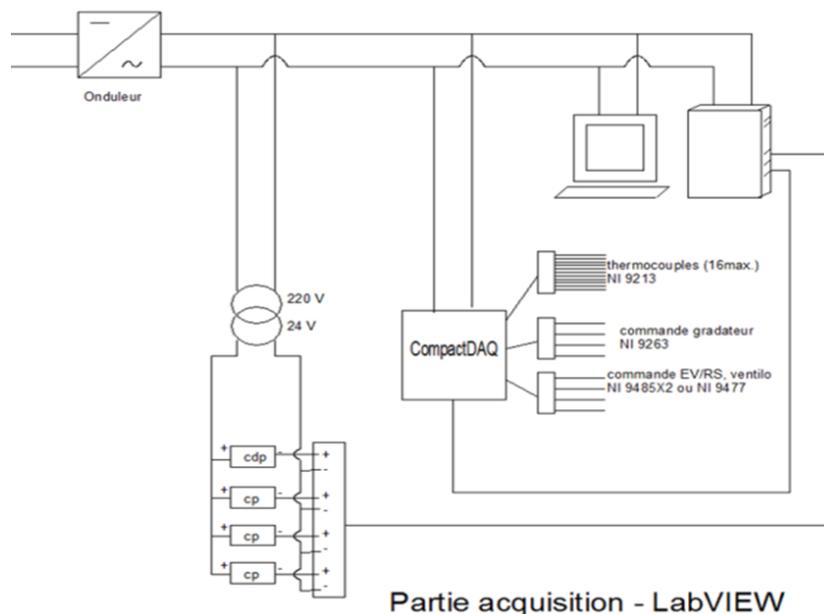


Figure Ax11.18 : schéma d'acquisition des mesures du banc de caractérisation

L'alimentation, la commande et le contrôle du banc s'effectuent depuis les composants du boîtier électrique, fixé sur l'un des côtés du banc.

La *Figure Ax11.19* représente le schéma électrique. Il est constitué de 2 boucles principales, l'une à 220V et l'autre à 15V. En raisonnant sur les composants à alimenter, il y a 5 boucles : 2 boucles pour alimenter des ventilateurs, 1 boucle pour l'électrovanne, et 2 boucles plus

complexes pour contrôler l'alimentation des 2 colliers chauffants. Un interrupteur à bascule (3 positions), sur chaque boucle permet de soit piloter la commande par le CompactDAQ via LABView, soit d'exécuter la commande directement en ouvrant ou fermant le circuit. Des relais statiques permettent de piloter l'alimentation des composants via le CompactDAQ. Ce dernier ne peut pas agir sur de trop forts courants directement. Des régulateurs régulent la puissance électrique des colliers chauffants par le biais d'une température de paroi. Un gradateur a été ajouté pour la régulation de la puissance électrique du collier chauffant dans la partie réacteur. Il permettra de réguler la puissance sur différents paliers, notamment pour les tests thermiques.

Rep	Désignation/spéc. (max.30bars)	Réf. Fabricant	Qté	Fabricant
int1-5	commutateur à bascule, 3 positions (on-off-on)	1828.1101-01	5	Marquardt
régulateur1, régulateur 2	régulateur	EVK 412	2	EVCO
RS1, RS2, RS3, RS4	relais statique commande 0/10V - 10A , tension de ligne 220V AC	EZ240D5	6	
	résistance 500ohms	H8499RBYA	4	
	carte PCI port RS232	IS-250		Intashield
Gradateur	gradateur, 500W -0/10V	PR1-DIN-2.5KW	1	United Automation
	alimentation basique 15V/10A		1	voir Coldway...
	disjoncteur 10 A		2	voir Coldway...
	différentiel 30mA		1	voir Coldway...
	fusible 10A+porte fusible		1	
	tour pc avec port PCI (à formater voir avec DT)		1	voir Coldway...
	compactDAQ		1	voir Coldway
	Labview		1	voir Coldway
	carte NI 9213, acquisition thermocouples		1	voir Coldway...
	carte NI 9263, commande gradateur		1	voir Coldway...
	carte NI 9485 (X2) ou NI 9477		1	voir Coldway...
	carte PCI NI 6254 + boîtier connection		1	CNRS

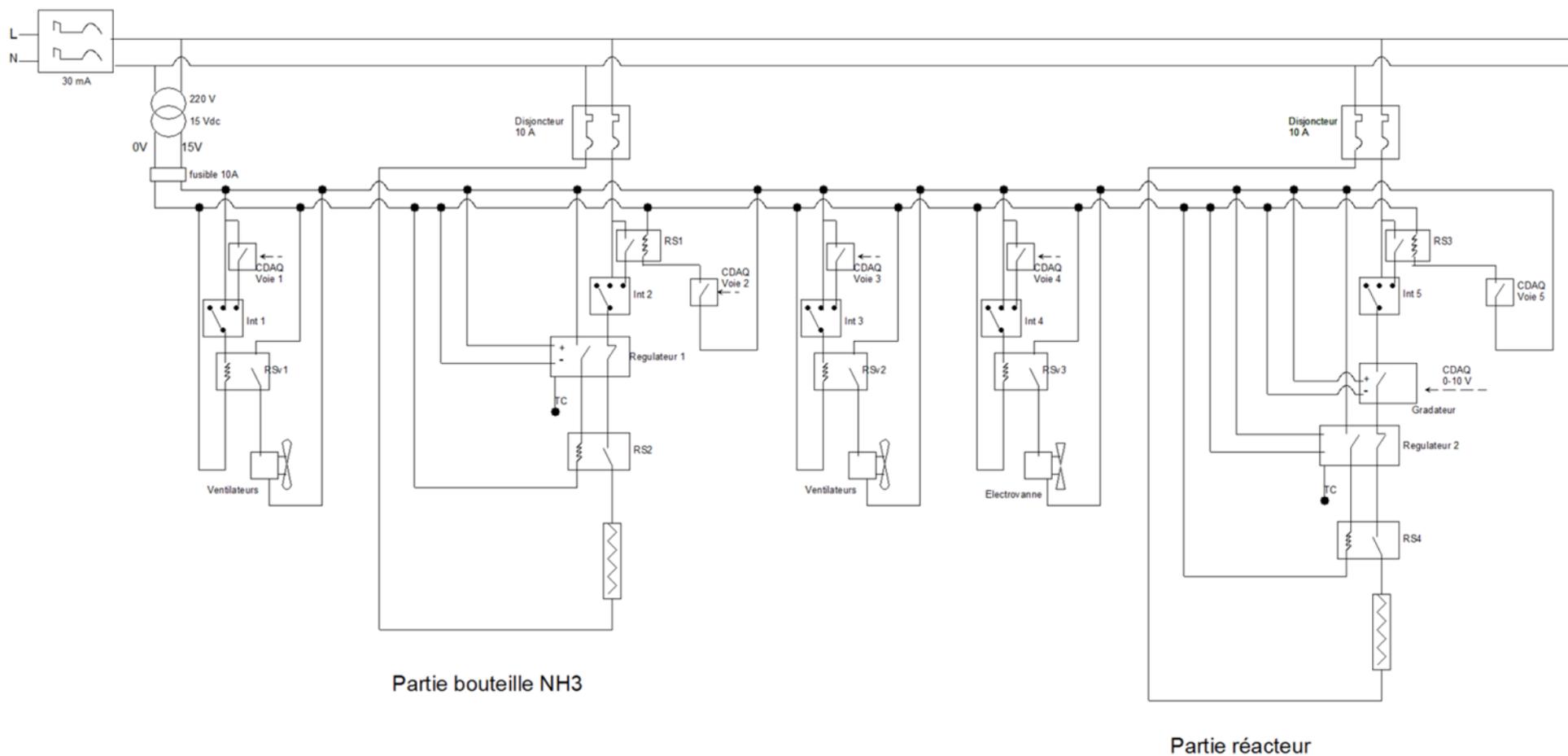


Figure Ax11.19 : schéma de la partie électrique du banc de caractérisation

Annexe 12 : Valeurs des paramètres d'entrée dans le modèle Comsol Multiphysics©

Nom variable	Expression paramètre	Valeur	Description
T_{amb}	298.15 [K]	298.15[K]	Température ambiante
P_{ref}	100000 [Pa]	1e5[Pa]	Pression de référence : 1 bar
P_{eq}	$P_{ref} * \exp(\Delta S_r / R - \Delta H_r / T/R)$	3954.64[Pa]	Pression d'équilibre a la température T
ΔH_r	47416 [J/mol]	47416[J/mol]	Enthalpie molaire de réaction
ΔS_r	132.176 [J/mol/K]	132.18[J/(mol·K)]	Entropie molaire de réaction
K_{cinS}	0.002 [1/s]	0.002[1/s]	Coefficient de cinétique en synthèse
μ	1.098e-5 [Pa*s/K]	(1.098e-5) [kg/(m.s.K)]	Viscosité dynamique
ρ_{inox}	7960 [kg/m^3]	7960[kg/m^3]	Masse volumique de l'inox
ρ_{NH3_240K}	0.823 [kg/m^3]	0.82 [kg/m^3]	Masse volumique de l'ammoniac gazeux à 240 K
ρ_{s0}	M_{s0}/V_{ms0}	2055 [kg/m^3]	Masse volumique du $MnCl_2(NH_3)_2$
ρ_{s1}	M_{s1}/V_{ms1}	1410 [kg/m^3]	Masse volumique $MnCl_2(NH_3)_6$
$\rho_{APGNE50}$	50 [kg/m^3]	50[kg/m^3]	Masse volumique apparente du GNE 50
ρ_{APGNE}	120 [kg/m^3]	120[kg/m^3]	Masse volumique apparente du GNE
ρ_{APs0}	$N_s * M_{s0}$	573 [kg/m^3]	Masse volumique apparente du $MnCl_2(NH_3)_2$
ρ_{APs1}	$N_s * M_{s1}$	817 [kg/m^3]	Masse volumique apparente du $MnCl_2(NH_3)_6$
$\rho_{APGNEes0}$	$1 / (1 / \rho_{APGNE} - V_{ms0} / (1 - \epsilon_{gs0}) * w_{s0} / ((1 - w_{s0}) * M_{s0}))$	167 [kg/m^3]	Masse volumique apparente effective du GNE pour $MnCl_2(NH_3)_2$
$\rho_{APGNEes1}$	$1 / (1 / \rho_{APGNE} - V_{ms1} / (1 - \epsilon_{gs1}) * w_{s0} / ((1 - w_{s0}) * M_{s0}))$	287 [kg/m^3]	Masse volumique apparente effective du GNE pour $MnCl_2(NH_3)_6$
V_{ms0}	7.78124e-5 [m^3/mol]	(7.8e-5) [m^3/mol]	Volume molaire du $MnCl_2(NH_3)_2$
V_{ms1}	1.61721e-4 [m^3/mol]	(1.6e-4) [m^3/mol]	Volume molaire du $MnCl_2(NH_3)_6$
M_{NH3}	0.01703056 [kg/mol]	0.017 [kg/mol]	Masse molaire de l'ammoniac
M_{s0}	0.159904565 [kg/mol]	0.16[kg/mol]	Masse molaire du $MnCl_2(NH_3)_2$
M_{s1}	0.228026805 [kg/mol]	0.23[kg/mol]	Masse molaire du $MnCl_2(NH_3)_6$
w_{sa}	0.79 [1]	0.79[1]	Taux massique du sel anhydre
w_{s0}	$\rho_{APs0} / (\rho_{APs0} + \rho_{APGNE})$	0.83[1]	Taux massique du $MnCl_2(NH_3)_2$
w_{s1}	$\rho_{APs1} / (\rho_{APs1} + \rho_{APGNE})$	0.88[1]	Taux massique du $MnCl_2(NH_3)_6$
λ_{inox}	16.3 [W/m/K]	16.3[W/(m·K)]	Conductivité thermique de l'inox
λ_{sw}	$h_{sw} * e_{sw}$	0.09[W/(m^2·K)]	Conductivité thermique du décollement a la paroi
λ_{cp}	$h_{cp} * e_{cp}$	0.015[W/(m^2·K)]	Conductivité thermique du contact a la paroi
λ_{NH3}	0.2 [W/m/K]	0.2[W/(m·K)]	Conductivité thermique de l'ammoniac gazeux a 250 K

λ_{GNE50}	4 [W/m/K]	4[W/(m·K)]	Conductivité thermique du GNE 50
λ_{GNEeA}	$\lambda_{\text{GNE50}} * (\rho_{\text{APGNE}} / \rho_{\text{APGNE50}})^{(2/3)}$ $* (2 - (\rho_{\text{APGNE}} / \rho_{\text{APGNE50}})^{(0.17)})$	6.02[W/(m·K)]	Conductivité thermique effective axiale du GNE
λ_{GNEeR}	$\lambda_{\text{GNE50}} * (\rho_{\text{APGNE}} / \rho_{\text{APGNE50}})^{(4/3+0.17)}$	14.9 [W/(m·K)]	Conductivité thermique effective radiale du GNE
h_{pl}	25 [W/K]	25[m ² ·kg/(s ³ ·K)]	Coefficient de convection à la paroi
h_{sw}	200 [W/m ² /K]	200[W/(m ² ·K)]	Coefficient d'échange paroi-composite
h_{cp}	30 [W/m ² /K]	30[W/(m ² ·K)]	Coefficient de convection a la paroi
C_{pinox}	502 [J/kg/K]	502[J/(kg·K)]	Capacité calorifique massique de l'inox
C_{pNH3}	596 [J/kg/K]	596[J/(kg·K)]	Capacité calorifique massique de l'ammoniac
C_{pGNE}	710 [J/kg/K]	710[J/(kg·K)]	Capacité calorifique massique de GNE
C_{ps0}	938.42 [J/kg/K]	938.42[J/(kg·K)]	Capacité calorifique massique de MnCl ₂ (NH ₃) ₂
C_{ps1}	1446.95 [J/kg/K]	1446.95[J/(kg·K)]	Capacité calorifique massique de MnCl ₂ (NH ₃) ₆
ρ_{APCpGNE}	$\rho_{\text{APGNE}} * C_{\text{pGNE}}$	85200[J/(m ³ ·K)]	Capacité calorifique volumique de GNE
ϵ_{d}	0.7 [1]	0.7[1]	Porosité du diffuseur
ϵ_{s0}	$1 - \rho_{\text{APs0}} / (1 - \epsilon_{\text{gs0}}) / \rho_{\text{s0}}$	0.718 [1]	Porosité du MnCl ₂ (NH ₃) ₂
ϵ_{s1}	$1 - \rho_{\text{APs1}} / (1 - \epsilon_{\text{gs1}}) / \rho_{\text{s1}}$	0.418 [1]	Porosité du MnCl ₂ (NH ₃) ₆
ϵ_{gs0}	0.01 [1]	0.01[1]	Porosité du grain MnCl ₂ (NH ₃) ₂
ϵ_{gs1}	$1 / (1 + V_{\text{ms1}} / V_{\text{ms0}} * (1 / \epsilon_{\text{gs0}} - 1))$	0.0048 [1]	Porosité du grain MnCl ₂ (NH ₃) ₆
k_{d}	1.12e-7 [m ²]	(1.12e-7)[m ²]	Perméabilité du diffuseur
k_{0}	$10^{(-5.2452 - 3.8383 * \log_{10}(\rho_{\text{APGNEs0}}))}$ [m ²]	(1.672233e-14)[m ²]	Perméabilité du MnCl ₂ (NH ₃) ₂
k_{1}	$10^{(-5.2452 - 3.8383 * \log_{10}(\rho_{\text{APGNEs1}}))}$ [m ²]	(2.091725e-15)[m ²]	Perméabilité du MnCl ₂ (NH ₃) ₆
e_{d}	0.009	0.009	rayon du diffuseur
e_{r}	0.045*0.99	0.04455	épaisseur du réacteur
e_{p}	0.003	0.003	épaisseur de la paroi
e_{sw}	0.045*0.01	4.5e-4	Épaisseur du salt wall
e_{cp}	0.0005	5e-4	Épaisseur contact paroi
e_{cc}	0.002	0.002	épaisseur du collier chauffant
$\lambda_{\text{eq_cale}}$	0.06 [W/m/K]	0.06[W/(m·K)]	conductivité équivalente de la cale
λ_{PTFE}	0.25 [W/m/K]	0.25[W/(m·K)]	conductivité PTFE
$\lambda_{\text{eq_cch}}$	0.87 [W/m/K]	0.87[W/(m·K)]	conductivité équivalente collier chauffant

$$(R_{\text{th_inox}} + R_{\text{th_mica}} + R_{\text{th_inox}})$$

Tableau Ax14.6 : Valeurs des paramètres connus dans le modèle Comsol Multiphysic©.

Annexe 13 : Résultats expérimentaux du banc de caractérisation

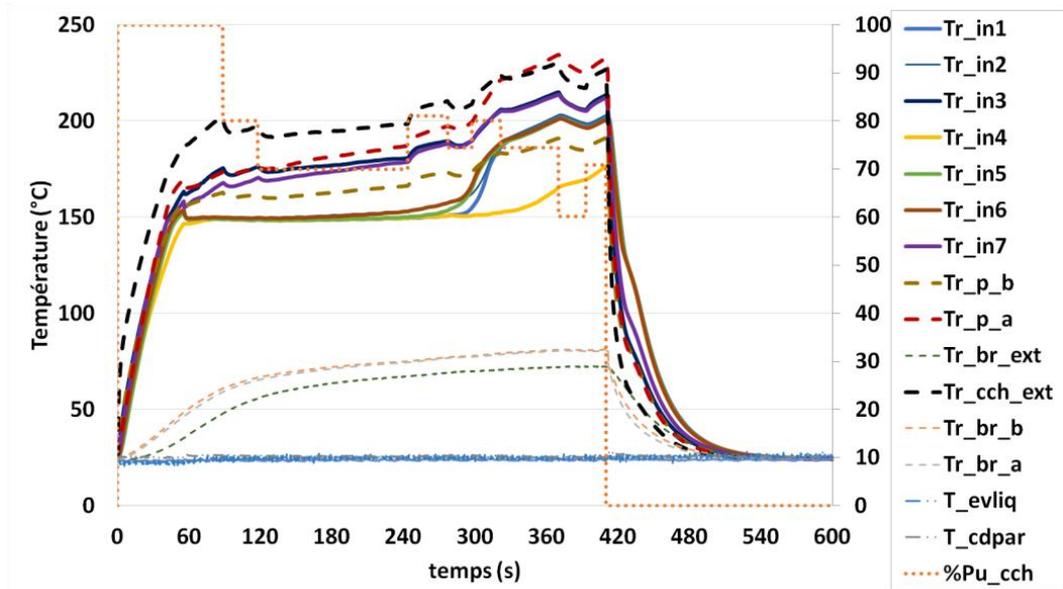


Figure Ax13.20 : Évolution des températures expérimentales lors de la 6ème régénération de la série 1 de galettes de composite réactif.

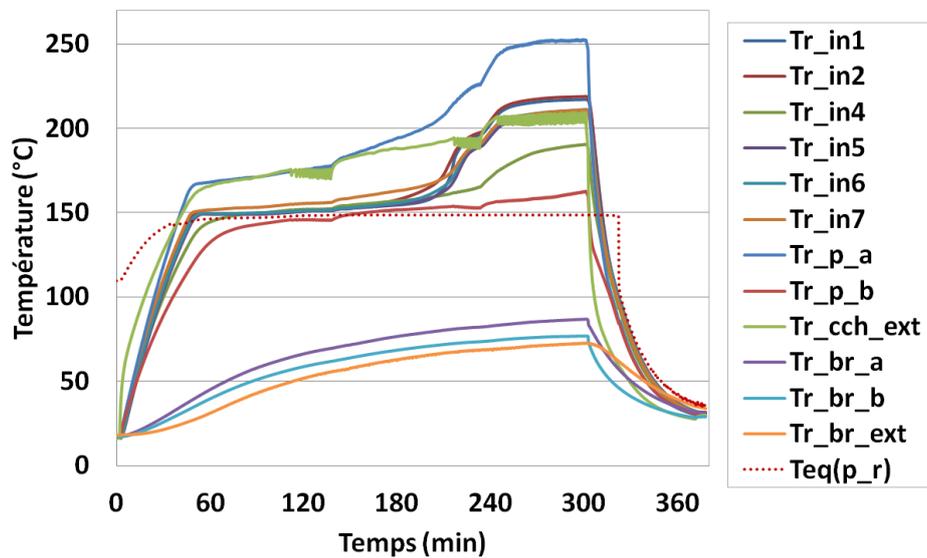


Figure Ax13.21 : Évolution des températures expérimentales lors de la 1ère régénération régulée (courbe verte) sur 3 températures cibles de la série 2 de galettes de composite réactif.

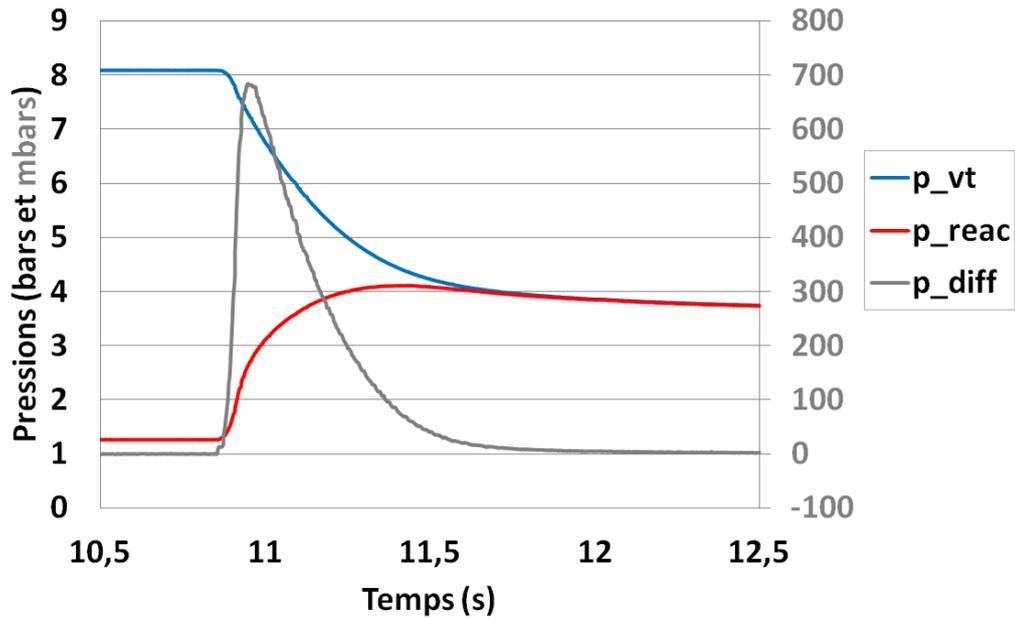


Figure Ax13.22 : Évolution des pressions lors de l'ouverture de l'électrovanne/vanne manuelle. 4ème test en transfert de masse (hors réaction) de la série 1 de galettes de composite réactif.

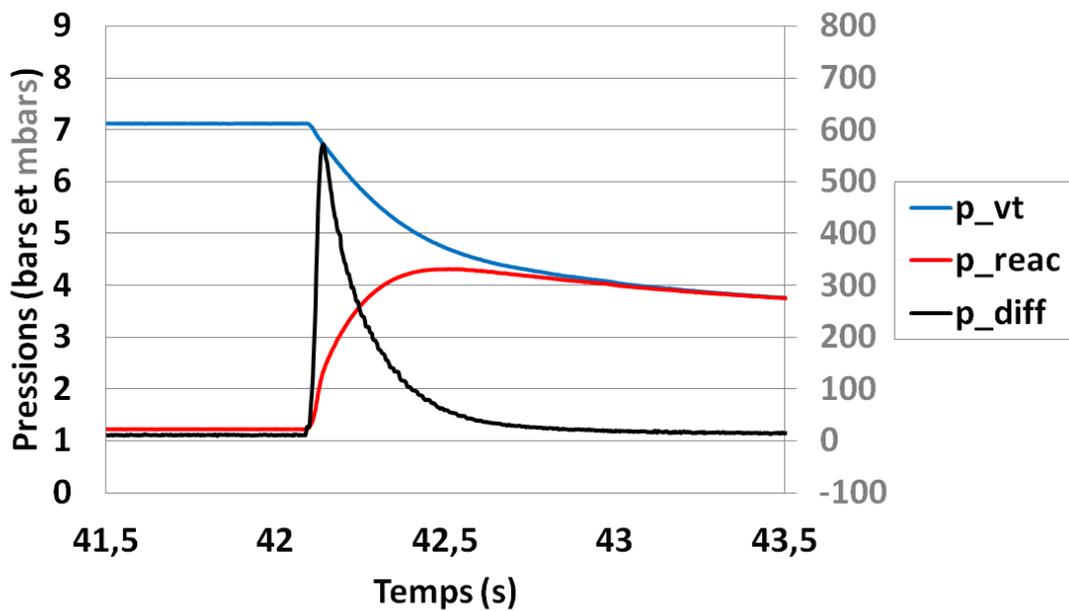


Figure Ax13.23 : Évolution des pressions lors de l'ouverture de l'électrovanne/vanne manuelle. 3ème test en transfert de masse (hors réaction) de la série 2 de galettes de composite réactif.

Annexe 14 : Méthodologie de détection et d'identification de défauts par la logique floue

Cette annexe reprend une partie des travaux réalisés par [Mondjo-Mondjo 2015] dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe ELIAUS de PROMES. Un exemple simple est donné ici, sans rentrer dans les détails, des étapes nécessaires pour travailler avec la logique floue.

Pour évaluer la limitation de transfert prépondérante entre transfert de masse ou thermique, un critère d'entrée e_3 est défini :

$$e_3(t) = (T_r(t) + T_p(t))_{ref} - (T_r(t) + T_p(t))_{echantillon} \quad \text{Ax15(80)}$$

En *Figure Ax14.24* est tracé le critère e_3 pour différents défauts de typologie et d'intensité connus. Pour des défauts purement thermiques, le critère est négatif et pour des défauts de transfert de masse, ce critère est positif.

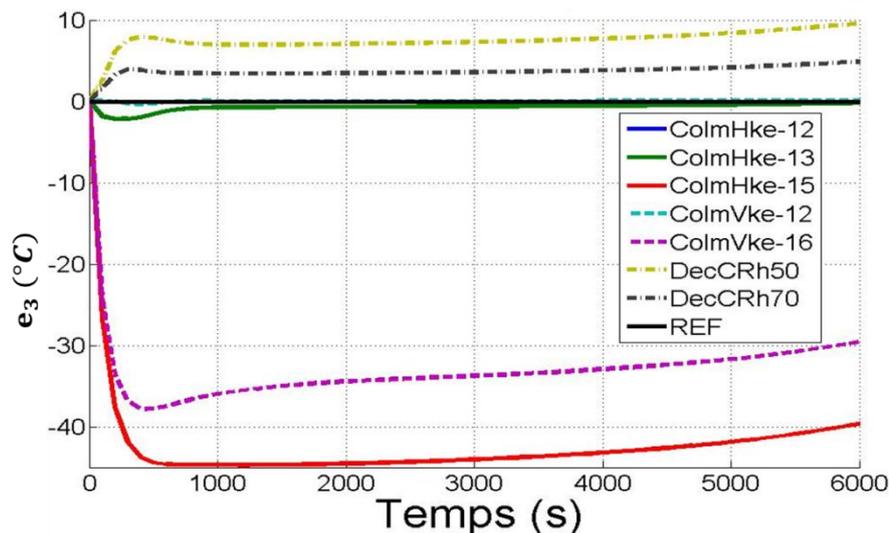


Figure Ax14.24 : Critère d'évaluation de la limitation de transfert prédominante [Mondjo-Mondjo 2015]

Le *Tableau Ax14.7* regroupe la base des règles choisies pour ce critère e_3 et le paramétrage des systèmes flous.

En utilisant la logique floue, il est possible d'orienter le diagnostic de défauts d'un réacteur à travers les différentes branches d'un algorithme (cf. *Figure Ax14.25*). L'influence de chaque critère donné (e_1 , e_2 , e_3 , e_4 et e_5) est "pesée" par des règles adaptées. Suivant ce qui est renseigné par la "defuzzification", l'étape suivante de l'algorithme mènera vers une branche ou une autre et un nouveau test logique aura lieu. Ainsi, par étapes successives, un diagnostic peut être établi.

Variables linguistiques en entrée	
Variables linguistiques en sortie	
Base des règles	<ul style="list-style-type: none"> - Si $e_3(t)$ est <i>Tolérable</i> alors <i>Limitation de transfert normale</i> ; - Si $e_3(t)$ est <i>Négatif</i> alors <i>Limitation de transfert plutôt massique</i> ; - Si $e_3(t)$ est <i>Positif</i> alors <i>Limitation de transfert plutôt thermique</i>.

Tableau Ax14.7 : Détection et identification de la limitation de transfert prédominante (LdT)
[Mondjo-Mondjo 2015]

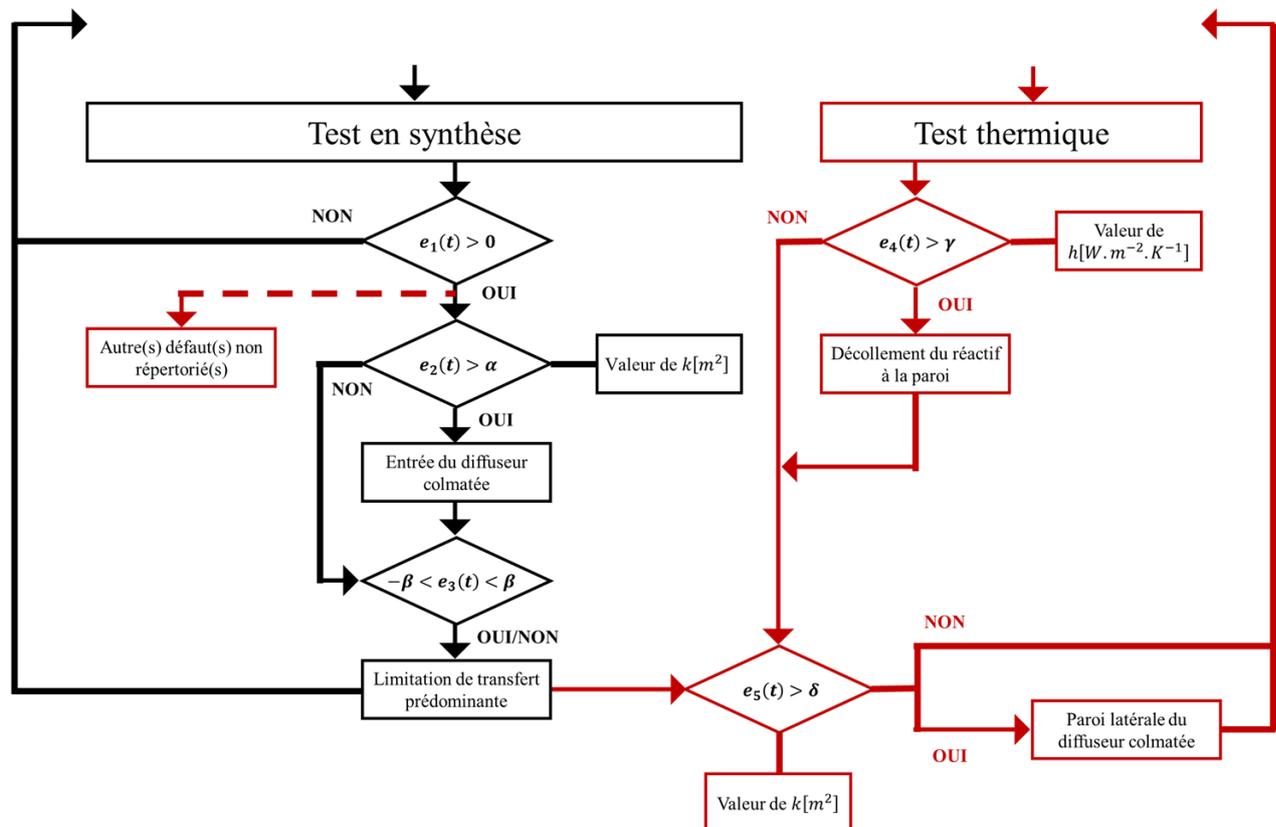


Figure Ax14.25 : algorithme de détection et d'identification de défauts de colmatage et de décollement à la paroi [Mondjo-Mondjo 2015]

Annexe 15 : Demande de Brevet déposée



Réception électronique de la soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou d'un certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été automatiquement attribués.

Numéro de demande	FR1770948		
Numéro de soumission	168773		
Date de réception	11 septembre 2017		
Votre référence	COL FR 15		
Demandeur(s)/Pays	COLDWAY	France	
	Centre National de la Recherche Scientifique CNRS	France	
Titre de l'invention	INSTALLATION DE REFRIGERATION D'UN CAISSON ISOTHERME JUSQU'A UNE TEMPERATURE CIBLE - PROCEDE ASSOCIE		
Documents envoyés Nom -Nombre de pages- Empreinte	1505119885059.pdf	34	BX5QJP+eGuNZ7wpBY4 PmAgvbHh5omBXs+koIF kLKQ7U-
	1505120152227.pdf	9	kgHrZhsHEtQkUrbvGHu 7bM4KnmbQfLmsNIYgbQ Q55qw-
Déposé par	IN CONCRETO, affaire suivie par : Guy PUIROUX		
Méthode de dépôt	Dépôt électronique		
Empreinte numérique du formulaire	rwSb4aMd89mLSVspyIOPicIX/DZ5xiOwL2tcmUu7FAs-		
Requête en délivrance accélérée	Oui		
Montant payé	273.00 €		
Payé par	IN CONCRETO SARL		
Commande N°	2599114		
En date du	11 septembre 2017		



ABREGÉ

INSTALLATION DE REFRIGERATION D'UN CAISSON ISOTHERME**5 JUSQU'A UNE TEMPERATURE CIBLE- PROCEDE ASSOCIE**

La présente invention concerne un procédé de réfrigération d'un caisson jusqu'à une température cible selon lequel :

- 10 - on place un évaporateur dans ledit caisson ;
 - on met en communication fluidique ledit évaporateur avec un réacteur thermochimique R_i ;
 - simultanément, on évacue la chaleur produite au niveau dudit réacteur R_i ;

- 15 De manière caractéristique, on fournit au moins $n \geq 1$ autres réacteurs thermochimiques ;

I) on détermine la pression P_{evi} dans ledit évaporateur après sa mise en communication fluidique avec ledit réacteur thermochimique R_i et la température dudit réacteur thermochimique R_i connecté audit évaporateur ;

- 20 II) lorsque la différence de température DTR_i entre la température dudit réacteur R_i connecté audit évaporateur et la température d'équilibre Te_{Si} dudit mélange réactif contenu dans ledit réacteur thermochimique R_i , à la pression P_{evi} dudit évaporateur est égale à un premier écart donné et/ou lorsque la différence de température DT_{ev} entre ledit évaporateur et l'intérieur dudit caisson est égale à un deuxième écart donné, on isole ledit réacteur R_i dudit évaporateur et l'on met en communication fluidique ledit évaporateur avec au moins un réacteur thermochimique R_{i+1} dont la pression est inférieure P_{evi} et/ou la température est inférieure à valeur donnée simultanément on évacue également tout ou partie de la chaleur produite au niveau dudit ou desdits réacteurs R_{i+1}
25 connectés audit évaporateur ,
30

III) on répète les étapes I et II en référence au réacteur thermochimique R_{i+1} en communication fluidique avec ledit évaporateur (E) jusqu'à l'obtention de ladite température cible dans ledit caisson C.

Résumé

Maitriser la logistique de la chaîne du froid à des températures de $-20^{\circ}\text{C}/-30^{\circ}\text{C}$ reste un enjeu majeur de sécurité sanitaire. Des solutions auto-réfrigérées basées sur des systèmes thermochimiques sont très adaptées à la mise en température rapide de caissons isothermes et de leur maintien pendant plusieurs heures. Différents concepts et configurations de procédés répondant à cette problématique sont proposés. Leur modélisation dynamique de type nodale, impliquant une gestion thermodynamique d'un ou plusieurs réacteurs, a permis d'analyser leurs comportements et d'évaluer leur pertinence. Les configurations les plus performantes sont sélectionnées et analysées afin d'établir un pré-dimensionnement industriel du procédé.

D'autre part, la fiabilité de ces systèmes thermochimiques repose sur la qualité des transferts de masse et de chaleur au sein des réacteurs. A cette fin, une approche de diagnostic de dysfonctionnements possibles de réacteurs est développée. La méthodologie proposée s'appuie sur la comparaison de la réponse expérimentale du réacteur testé à celle modélisée d'un réacteur opérant dans les mêmes conditions opératoires présentant ou non des défauts. Une base de données de comportements de réacteurs défaillants, établie par simulations de défauts de typologies et d'intensités connues, permet ainsi la détection et l'identification rapide de possibles dysfonctionnements de réacteurs issus de la chaîne de fabrication.

Mots clés : Procédés thermochimiques, congélation, modélisation dynamique, caractérisation réacteurs solide/gaz

Abstract

A better cold chain logistics understanding and control is a major safety issue in deep freezing processes within $-20^{\circ}\text{C}/-30^{\circ}\text{C}$. Self-cooling solutions based on thermochemical systems appear very suitable for rapid cooling of isothermal containers and its temperature regulation for several hours. Different process concepts and configurations are presented to tackle this problem. Through their dynamic nodal modeling, involving thermodynamic management of one or various reactors, an analysis of their behaviors is performed to evaluate their relevance. A selection of the best performing configurations leads us to an industrial pre-design.

To undertake quality measures, a diagnosis approach for possible reactors malfunctions is developed. The methodology is based on a comparison of experimental responses between tested reactor and reference one under the same operating conditions. A database of simulated faulty behaviors will allow the detection and identification of possible malfunctions of reactors coming from the production line.

Keywords: thermochemical process, deep freezing, dynamic model, reactor solid/gas characterization