



HAL
open science

Analyse thermodynamique et performances dynamiques de cycles hybrides impliquant des procédés à sorption

Alexis Godefroy

► **To cite this version:**

Alexis Godefroy. Analyse thermodynamique et performances dynamiques de cycles hybrides impliquant des procédés à sorption. Thermique [physics.class-ph]. Université de Perpignan, 2020. Français. NNT : 2020PERP0013 . tel-03051549

HAL Id: tel-03051549

<https://theses.hal.science/tel-03051549>

Submitted on 10 Dec 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

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
Alexis GODEFROY

**ANALYSE THERMODYNAMIQUE
ET PERFORMANCES DYNAMIQUES
DE CYCLES HYBRIDES IMPLIQUANT
DES PROCÉDES A SORPTION**

Soutenue le 05/11/2020 devant le jury composé de :

M. Vincent LEMORT , Professeur HDR, Université de Liège	Rapporteur
M. Kévyen JOHANNES , Mcf HDR, Université Claude Bernard Lyon 1	Rapporteur
M. Felix ZIEGLER , Professeur HDR, TU-Berlin	Examinateur
M ^{me} Marianne BOIX , Mcf, INP Toulouse – ENSIACET	Examinatrice
M. François LANZETTA , Professeur HDR, Université Bourgogne Franche-Comté	Examinateur
M. Pierre NEVEU , Professeur HDR, Université de Perpignan	Examinateur
M ^{me} Nathalie MAZET , Directrice de recherche, CNRS-PROMES Perpignan	Directrice
M. Maxime PERIER-MUZET , Mcf, Université de Perpignan	Co-Directeur

Avant-propos

Cette thèse a été rendue possible par l'obtention d'un financement du Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation (contrat doctoral n° 2017-09-ED.305). Elle a été préparée au laboratoire PROcédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES), UPR 8521 du CNRS. Je remercie M. Alain DOLLET, directeur de ce laboratoire, de m'avoir accueilli sur le site de Perpignan.

Tout d'abord, je voudrais exprimer ma profonde gratitude à M^{me} Nathalie MAZET et M. Maxime PERIER-MUZET pour m'avoir accueilli dans leur équipe et pour avoir dirigé cette thèse avec beaucoup d'attention et de régularité. Vos précieux conseils ont permis d'orienter judicieusement mes travaux ; au-delà de votre soutien inestimable pour la direction scientifique de ce travail de recherche, je tiens à vous remercier pour votre présence bienveillante et votre enthousiasme permanents. Tout ceci a assurément contribué à faire de ces trois années une expérience à la fois très enrichissante et agréable du monde de la recherche scientifique et de l'enseignement supérieur.

Je tiens également à adresser mes plus vifs remerciements à tous les membres du jury constitué pour évaluer cette thèse : M. Vincent LEMORT et M. Kévy JOHANNES, pour avoir accepté d'examiner ces travaux et d'en être les rapporteurs, ainsi que M. Felix ZIEGLER, M^{me} Marianne BOIX, M. François LANZETTA et M. Pierre NEVEU, pour le temps et l'attention qu'ils m'ont accordés en tant qu'examineurs.

Je souhaite remercier chaleureusement Pierre NEVEU pour les temps d'échange que nous avons pu avoir sur mon travail. Son expertise scientifique a été une aide précieuse pour l'avancement de ces travaux. Merci également à M. Thierry TALBERT pour son assistance sur le plan scientifique qui a été essentielle à plusieurs reprises.

Je remercie vivement tous les personnels du laboratoire qui m'ont été d'un support indéfectible : M^{me} Sandrine PUIG, M^{me} Armelle LEROYER et M^{me} Samia ATMANI sur les plans administratif et comptable, M. Faissal BAKALI et M. Philippe EGEEA sur le plan informatique, et également Sophie qui permet à tous les membres du laboratoire de travailler dans des locaux toujours propres.

Enfin, un grand merci à tous mes collègues de bureau pour leur bonne humeur constante et l'ambiance toujours agréable qu'ils ont su diffuser, ainsi qu'à toutes les personnes du laboratoire avec qui j'ai pu partager des moments conviviaux. Je ne saurais conclure sans remercier Chloé pour son soutien au quotidien.

Table des matières

Nomenclature	8
Introduction	13
Chapitre 1 : Cycles thermodynamiques hybrides à sorption et valorisation des sources de chaleur à basse température	17
I. Aperçu de la ressource thermique à basse température, enjeux du stockage	18
I.1 Chaleur à basse température : évaluation et usages de la ressource.....	19
I.2 Procédés de stockage de la chaleur : intérêts et état de l'art	20
II. Systèmes de production d'électricité à partir d'une source de chaleur à basse température	23
II.1 Machine à cycle organique de Rankine (ORC)	24
II.1.1 Principe de fonctionnement.....	24
II.1.2 Architectures et fluides de travail existants	26
II.1.3 Choix de l'organe de détente.....	27
II.2. Autres machines motrices.....	30
II.2.1 Cycle de Kalina.....	30
II.2.2 Moteur Stirling.....	30
II.2.3 Systèmes thermoélectriques.....	33
II.2.4 Systèmes thermoacoustiques	34
III. Systèmes de production de froid à partir d'une source à basse température.....	36
III.1 Cycles thermodynamiques impliquant un procédé à sorption.....	36
III.1.1 Cycles à absorption liquide/gaz	37
III.1.2 Cycles à adsorption solide/gaz.....	39
III.1.3 Cycles thermochimiques (réaction chimique solide/gaz)	42
III.2 Systèmes thermoacoustiques	46
IV. Systèmes de cogénération froid/électricité à partir d'une source à basse température : cycles hybrides à sorption	47
IV.1 Principes généraux et intérêts de l'hybridation	48
IV.2 Cycles hybrides à absorption liquide/gaz	49

IV.3 Cycles hybrides thermochimiques	51
V. Conclusions.....	56
Chapitre 2 : Définition et analyse thermodynamique des architectures de cycle hybride thermochimique.....	59
I. Cycle hybride thermochimique : description des architectures identifiées	60
I.1 Principe de fonctionnement général.....	60
I.2 Modes à production de froid privilégiée	64
I.2.1 Mode séparé	64
I.2.2 Mode simultané.....	67
I.2.3 Mode combiné	69
I.3 Modes à production de travail mécanique privilégiée.....	70
I.3.1 Mode décharge	71
I.3.2 Mode charge & décharge combinées	73
I.4 Cycles à sorption simple	75
II. Analyse thermodynamique des architectures de cycle hybride : modèle et méthodologie	75
II.1 Modèle : hypothèses et équations	76
II.2. Valeurs des paramètres du modèle	80
II.3. Méthodologie et critères de performance choisis	82
III. Résultats de l'analyse thermodynamique.....	85
III.1. Modes à production de froid privilégiée.....	85
III.1.1 Mode séparé.....	85
III.1.2 Mode simultané	89
III.1.3 Mode combiné.....	91
III.2 Modes à production de travail mécanique privilégiée	93
III.2.1 Analyse de la phase autotherme	93
III.2.2 Mode décharge.....	97
III.2.3 Mode charge & décharge combinées.....	102
IV. Analyses paramétriques : paramètres clés du modèle	107
IV.1 Méthodologie.....	108

IV.2 Modes à production de froid privilégiée	109
IV.3 Modes à production de travail privilégiée	110
V. Synthèse des résultats : comparaison des performances des architectures de cycle hybride	113
V.1 Performances énergétiques et exergétiques	113
V.2 Performances en termes de stockage d'énergie	119
VI. Comparaison de l'hybride avec une association équivalente de procédés commerciaux.....	121
VI.1 Méthodologie.....	122
VI.2 Résultats et discussions.....	124
VII. Conclusions	127
Chapitre 3 : Modélisation, simulation et analyse du comportement dynamique du cycle hybride thermochimique..	131
I. Introduction	132
I.1 Positionnement de l'étude.....	132
I.2 Etat de l'art des modèles d'expandeur	133
II. Modélisation du comportement dynamique des composants	135
II.1 Définitions : paramètres, variables internes, variables de couplage.....	136
II.2 Hypothèses générales des modèles	137
II.3 Réacteur thermochimique.....	138
II.4 Condenseur.....	142
II.5 Evaporateur.....	146
II.6 Réservoir de liquide	149
II.7 Expandeur volumétrique	151
II.8 Surchauffeur	155
II.9 Jonction massique	157
III. Développement du modèle de cycle complet à partir des modèles « composant »	158
III.1 Développement de l'outil de simulation	159
III.2 – Modes à production de froid privilégiée.....	162
III.3 Modes à production de travail mécanique privilégiée	164

III.4 Contrôle de l'expandeur	166
IV. Valeurs des paramètres de la simulation	168
V. Résultats de l'étude dynamique	175
V.1 Mode simultané	175
V.1.1 Phase de charge isobare	176
V.1.2 Phase de décharge anisobare	180
V.2 Analyses paramétriques	184
V.2.1 Paramètres clés du modèle	184
V.2.2 Contrôle de l'expandeur : influence de la valeur de consigne	188
V.3 Autres modes opératoires et sels réactifs	202
VI. Méthodes de contrôle du fonctionnement dynamique du cycle	205
VII. Conclusions	207
Conclusion et perspectives	211
Bibliographie	216
Annexes	229
Annexe A : état de l'art des cycles hybrides à sorption	229
Annexe B : calcul des capacités thermiques molaires des réactifs	234
Annexe C : comparaison des performances nominales avec celles du cas d'étude « idéal »	235
C.1 Modes à production de froid privilégiée	235
C.2 Modes à production de travail privilégiée	239
Annexe D : configurations impliquant plusieurs étages de détente	242
Annexe E : modélisation du système alternatif	245
Cycle organique de Rankine	245
Batteries électrochimiques	246
Machine frigorifique	247
Annexe F : résultats additionnels	249
F.1 Modes à production de froid privilégiée	249
F.2 Modes à production de travail privilégiée	251
Annexe G : droites d'équilibre de quelques sels réactifs	253

Annexe H : modèles de comportement dynamique des composants.....	254
H.1 Préliminaire : échangeurs de chaleur (bilans d'énergie, notion d'efficacité) ...	254
H.1.1 Expressions des champs de température	254
H.1.2 Puissance totale transférée par l'échangeur, notion d'efficacité.....	256
H.1.3 Cas particulier de l'échange entre un fluide et une paroi solide à température homogène	257
H.2 Modèle de réacteur thermochimique.....	259
H.2.1 Bilan d'énergie sur le lit réactif.....	259
H.2.2 Bilan de masse	262
H.2.3 Cinétique de la réaction chimique solide/gaz	263
H.2.4 Equations d'état du gaz	264
H.2.5 Bilan d'énergie sur la paroi	264
H.2.6 Expression de l'efficacité d'échangeur thermique	265
H.3 Modèles de condenseur et d'évaporateur	266
H.3.1 Bilan d'énergie sur le fluide contenu dans le condenseur.....	266
H.3.2 Bilans de masse.....	267
H.3.3 Caractérisation de la cinétique de condensation.....	268
H.3.4 Bilan d'énergie sur la paroi	269
H.3.5 Expression de l'efficacité d'échangeur thermique	269
H.4 Modèle de réservoir de liquide.....	270
H.4.1 Bilans de masse.....	270
H.4.2 Bilan d'énergie sur le fluide contenu dans le réservoir	270
H.5 Modèle d'expandeur volumétrique.....	271
H.5.1 Débit efficace : caractérisation de la transformation thermodynamique..	272
H.5.2 Débit de fuite : caractérisation de la transformation thermodynamique .	273
H.5.3 Calcul de l'état thermodynamique en sortie : recombinaison des 2 débits	274
H.6 Modèle de jonction massique	275
Annexe I : structure de l'outil de simulation numérique.....	278
Annexe J : paramètres du cas d'étude pour la simulation du comportement dynamique	280

J.1 Paramètres de résolution numérique et données thermodynamiques.....	280
J.2 Paramètres liés à la configuration de référence du réacteur (Coldway).....	282
J.3 Paramètres de dimensionnement.....	283
J.3.1 Estimation des ratios $\tau_{cond/comp}$ et $\tau_{evap/comp}$	283
J.3.2 Calcul du ratio $\tau_{tank/comp}$	285
Annexe K : résultats additionnels de l'étude dynamique	286
Annexe L : variations du ratio η_{ex}/η_I en fonction des indicateurs τ_w et T_{hot}	288
Résumé	290
Abstract	292

Nomenclature

c, c_p, c_v	Capacité thermique massique, isobare, isochore	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
$\bar{c}, \bar{c}_p, \bar{c}_v$	Capacité thermique molaire, isobare, isochore	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
\tilde{C}	Capacité thermique rapportée à un volume de réf.	$J.K^{-1}.m^{-3}$
COP	Coefficient de Performance	—
ESD	Densité de Stockage Energétique	$J.m^{-3}$
ex	Exergie massique	$J.kg^{-1}$
Ex	Exergie	J
h	- Enthalpie massique - Coefficient d'échange thermique	$J.kg^{-1}$ $W.m^{-2}.K^{-1}$
\bar{h}	Enthalpie molaire	$J.mol^{-1}$
H	Enthalpie	J
L	Chaleur latente molaire	$J.mol^{-1}$
m	Masse	kg
\dot{m}	Débit-masse	$kg.s^{-1}$
M	Masse molaire	$kg.mol^{-1}$
n	Quantité de matière	mol
P	Pression	Pa
q	Débit-masse rapporté à un volume de référence	$kg.s^{-1}.m^{-3}$
Q	Quantité de chaleur	J
\dot{Q}	Puissance thermique	W
R	Constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
R_p	Ratio de pressions	—
R_v	Ratio volumique de détente	—
s	Entropie massique	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
\bar{s}	Entropie molaire	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
S	Entropie	$J.K^{-1}$
\tilde{S}	Surface rapportée à un volume de référence	$m^2.m^{-3}$
t	Temps	s
T	Température	K
u	Energie interne massique	$J.kg^{-1}$
\bar{u}	Energie interne molaire	$J.mol^{-1}$
U	Energie interne	J
v	Volume massique	$m^3.kg^{-1}$
V	Volume	m^3
w	Travail massique	$J.kg^{-1}$
W	Travail mécanique	J
\dot{W}	Puissance mécanique	W
x	Titre vapeur / Fraction volumique	—
X	Avancement de réaction	—

Symboles grecs

γ	Coefficient isentropique	—
δ	Variation infinitésimale	—
Δ	Ecart, intervalle de variation	—
Δ_r	Opérateur de Lewis (calcul des grandeurs de réaction)	mol^{-1}
ε	Porosité / Fraction de vide	—
ϵ	Efficacité d'échangeur	—
η	Rendement	—
ν	Coefficient stœchiométrique	—
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
τ	Ratio	—
ω	Vitesse de rotation	$rad.s^{-1}$

Exposants

0	Conditions de référence
<i>eff</i>	Efficace
<i>g → l</i>	Condensation
<i>in</i>	Entrant
<i>ini</i>	Initial
<i>l → g</i>	Vaporisation
<i>leak</i>	De fuite
<i>out</i>	Sortant

Indices

<i>I</i>	Energétique (1 ^{er} principe)
<i>amb</i>	Puits ambiant (environnement)
<i>an</i>	Sel réactif anhydre
<i>Bat</i>	Batterie électrochimique
<i>ch</i>	Phase de charge
<i>cin</i>	Cinétique d'une transformation thermodynamique
<i>cold</i>	Source froide
<i>comp</i>	Composite réactif
<i>cond</i>	Condenseur / condensation
<i>cons</i>	Valeur de consigne
<i>cycled</i>	Impliqué dans un cycle complet
<i>dec</i>	Réaction de décomposition
<i>dif</i>	Diffuseur de gaz
<i>dir</i>	Production directe (<i>i.e.</i> sans stockage)
<i>disch</i>	Phase de décharge
<i>eq</i>	Equilibre thermodynamique ou Equivalent
<i>evap</i>	Evaporateur / vaporisation
<i>ex</i>	Exergétique

<i>exp</i>	Expandeur (<i>i.e.</i> organe de détente)
<i>ENG</i>	Graphite Naturel Expansé
<i>g</i>	Ammoniac gazeux
<i>head – loss</i>	Perte de charge
<i>high</i>	Niveau haut
<i>hot</i>	Source chaude
<i>H/HTS</i>	Réacteur/Sel Haute Température
<i>HTE</i>	Equilibre Haute Température
<i>HTF</i>	Fluide caloporteur
<i>HX</i>	Echange thermique
<i>HX1</i>	Echange thermique liquide/liquide ou liquide/gaz
<i>HX2</i>	Echange thermique gaz/gaz
<i>is</i>	Isentropique
<i>l</i>	Ammoniac liquide
<i>low</i>	Niveau bas
<i>L/LTS</i>	Reacteur/Sel Basse Température
<i>LTE</i>	Equilibre Basse Température
<i>LV – eq</i>	Equilibre de changement de phase liquide/gaz
<i>m</i>	Puits intermédiaire
<i>max, min</i>	Valeur maximale, minimale
<i>mean</i>	Valeur moyenne
<i>met</i>	Métal du réacteur
<i>nom</i>	Valeur nominale
<i>NH3</i>	Ammoniac
<i>ORC</i>	Cycle Organique de Rankine
<i>p</i>	Sel réactif pauvre en réfrigérant (<i>i.e.</i> en fin de décomposition)
<i>perfect</i>	Cas d'étude « idéal »
<i>porous</i>	Volume poreux du composite
<i>pump</i>	Pompe
<i>r</i>	Sel réactif riche en réfrigérant (<i>i.e.</i> en fin de synthèse)
<i>r – eq</i>	Equilibre de réaction chimique solide/gaz
<i>reac</i>	Réacteur
<i>ref</i>	Utilisé comme référence
<i>Ref</i>	Machine frigorifique
<i>sat</i>	Conditions de saturation
<i>solid</i>	Volume de solide
<i>stor</i>	Volume de stockage
<i>sub</i>	Sous-refroidissement
<i>sup</i>	Surchauffe
<i>S</i>	Sel réactif
<i>tank</i>	Réservoir d'ammoniac
<i>v</i>	Volumétrie
<i>vap</i>	Vaporisation

w	Production de travail mécanique ou Paroi
wc, we	Interface paroi/intérieur du condenseur, paroi/intérieur de l'évaporateur
wr	Interface paroi/lit réactif
$wHTF$	Interface paroi/fluide caloporteur

Introduction

D'un point de vue historique, l'évolution des sociétés humaines est étroitement liée à l'évolution de notre utilisation de l'énergie. Beaucoup des progrès majeurs réalisés dans l'histoire de l'humanité ont été rendus possibles par l'invention de nouveaux systèmes permettant d'exploiter une source d'énergie présente dans notre environnement : à toutes les époques, l'Homme a fait usage de son intelligence pour s'assister énergétiquement, depuis la charrue utilisant la force musculaire d'un animal pour transporter des ressources, jusqu'aux centrales nucléaires modernes qui exploitent l'intensité de l'interaction forte lors de réactions de fission, en passant par les bateaux à voile, moulins à vent, roues à eau, machines à vapeur, moteurs à explosion, éoliennes, panneaux solaires thermiques et photovoltaïques, ...

Le développement de tous ces procédés d'extraction et de conversion de l'énergie a permis une amélioration significative de nos modes de vie, en répondant d'abord à des besoins fondamentaux (permettre aux individus de se nourrir, se loger, se chauffer) puis en augmentant notre niveau de confort (développement d'une société de services : déploiement de modes de transport qui ouvrent la voie à un commerce de plus en plus mondialisé et accroissent la portée des voyages, etc.). Toutefois, il s'est accompagné d'une croissance de la consommation d'énergie qui nous a rendus de plus en plus dépendants de services énergétiques : c'est ce que traduit le concept d'« esclaves énergétiques », conceptualisé par Richard Fuller en 1940 et repris par de nombreux auteurs. En 2012, un Français disposait en moyenne de l'équivalent énergétique de 400 à 500 esclaves au quotidien¹ : cette estimation donne un aperçu de la quantité colossale d'énergie qui irrigue nos sociétés modernes.

Cet accroissement de notre utilisation d'énergie (et donc de notre dépendance énergétique) a fait émerger plusieurs problématiques, notamment :

- La diminution continue des ressources qui fait craindre leur épuisement à plus ou moins long terme. Celles-ci sont utilisées dans les systèmes énergétiques soit en tant que combustibles (*e.g.* charbon, pétrole, gaz, uranium), soit lors de leur construction (*e.g.* métaux, terres rares).
- Le changement climatique dû principalement à la hausse significative des émissions de CO₂, gaz à effet de serre relâché dans l'atmosphère lors de la combustion des ressources fossiles carbonées.

La trajectoire historique que nous avons suivie nous place donc aujourd'hui dans une situation de dégradation exacerbée de l'environnement qui nous héberge, et notre consommation excessive d'énergie (en particulier celle issue des ressources fossiles) en

¹ <https://jancovici.com/transition-energetique/l-energie-et-nous/combien-suis-je-un-esclavagiste/>

est une cause manifeste. Force est de constater que cette situation n'est pas soutenable à long terme, et qu'un changement profond de nos sociétés est indispensable afin d'en sortir pour pérenniser notre futur collectif.

Dans son rapport d'actualisation du scénario énergie-climat aux horizons 2035 et 2050², l'ADEME dépeint un ensemble d'évolutions sociétales et techniques nous permettant de tenir une trajectoire compatible avec les objectifs de réduction des émissions de gaz à effet de serre (GES) fixés lors des accords de Paris en 2015. La réalisation de ces transformations, qui concernent tous les secteurs de l'économie (bâtiment, transport et mobilité, alimentation, industrie, énergie ...), s'appuie sur les 3 piliers suivants :

- La sobriété (qui se traduit par des actions visant à infléchir la demande énergétique).
- L'efficacité énergétique (*i.e.* l'optimisation des procédés, systèmes, bâtiments existants et à venir dans le but de minimiser leur consommation énergétique).
- Le développement des énergies renouvelables (afin de diversifier l'offre énergétique et de l'émanciper progressivement des ressources fossiles).

Cette thèse s'inscrit dans le deuxième pilier, celui de l'efficacité énergétique. L'objectif des travaux présentés dans ce manuscrit est d'apporter une modeste contribution à l'édifice immense des recherches menées sur le thème de l'efficacité énergétique, et en particulier sur la valorisation de sources de chaleur à des températures inférieures à 250 °C. Dans ce manuscrit, ces sources seront désignées comme étant « à basse température », en référence à leur exploitabilité limitée dans l'industrie. Elles peuvent être obtenues à l'aide de technologies solaires faiblement concentrées, ou encore au niveau des rejets de certains procédés industriels (*e.g.* industries du métal et du verre). L'énergie issue de ces rejets étant souvent inexploitable de façon directe (*i.e.* sous forme de chaleur) sur le site où elle est générée, sa conversion semble être une perspective intéressante pour générer un effet utile qui pourra être injecté sur ce site ou sur un réseau d'énergie avoisinant.

Les cycles thermodynamiques présentés dans ce document permettent de réaliser la conversion de chaleur à basse température sous la forme de deux effets utiles : du froid (à la température de 0 °C, correspondant à un circuit frigorifique de réfrigérateur) et de l'électricité. Ces procédés, dits « hybrides », sont conçus à partir de deux cycles thermodynamiques connus :

- Le cycle thermochimique, qui exploite une réaction chimique renversable entre un solide et un gaz pour produire du froid à partir d'une source de chaleur à basse température.

² Actualisation du scénario énergie-climat ADEME 2035-2050, brochure réf. 010305, ISBN : 979-10-297-0921-0, août 2017. Disponible en ligne sur <https://www.ademe.fr/actualisation-scenario-energie-climat-ademe-2035-2050>

- Le Cycle Organique de Rankine (ORC), qui permet de produire de l'électricité à partir d'une source de chaleur à basse température.

Par ailleurs, les propriétés intrinsèques du cycle thermochimique (utilisation d'un réactif solide dans un lit fixe) confèrent aux cycles hybrides étudiés la capacité de stocker (sous forme de potentiel chimique) l'énergie thermique entrante, ce qui permet de séparer la phase de disponibilité de la source de chaleur et celle de restitution des effets utiles (froid et/ou électricité). Cette propriété est extrêmement avantageuse, car les temporalités de la ressource (rejets thermiques industriels, source solaire) et de la demande (consommation sur site, injection sur un réseau) peuvent être très différentes.

La restitution des travaux de cette thèse s'articule en trois chapitres.

Le **Chapitre I** présentera l'état de l'art qui a été réalisé afin de positionner spécifiquement les cycles thermodynamiques hybrides impliquant un procédé à sorption dans la problématique de valorisation des sources de chaleur à basse température. Après un examen de la ressource existante (notamment les rejets thermiques industriels), les systèmes actuels permettant de produire de l'électricité et/ou du froid à partir d'une source de chaleur à basse température sont présentés, dans le but d'asseoir la problématique dans le champ des solutions techniques déjà en place.

Le **Chapitre II** décrit tout d'abord le principe de fonctionnement des cycles thermodynamiques hybrides étudiés et définit leurs modes opératoires, *i.e.* les architectures (positionnements de l'organe de détente) qui ont été envisagées. L'analyse thermodynamique, en régime stationnaire, de ces cycles est ensuite détaillée : méthodologie d'étude, modèle, résultats et perspectives d'utilisation pour chacun des modes opératoires. Enfin, une comparaison des cycles avec une combinaison de systèmes commercialisés offrant les mêmes fonctionnalités (stockage de la chaleur entrante, production de froid et d'électricité) est proposée. Ces travaux ont donné lieu à trois publications dans des revues internationales sur lesquelles s'appuie le chapitre.

Le **Chapitre III** porte sur la modélisation, la simulation et l'analyse du comportement dynamique des cycles hybrides. Du fait de la nature hybride des cycles (insertion d'un organe de détente dans le cycle thermochimique classique), la compréhension et la maîtrise des aspects dynamiques du procédé sont en effet un verrou scientifique majeur. Ce chapitre introduit les modèles développés pour chaque composant, puis le couplage de ces modèles pour aboutir à une modélisation du cycle complet. Les résultats de simulation du comportement dynamique sont ensuite approfondis pour l'un des modes opératoires étudiés. Enfin, deux analyses paramétriques sont synthétisées. L'une d'entre elles met en évidence l'influence forte de la méthode de contrôle de l'organe de détente sur les résultats de simulation, ce qui apporte un éclairage décisif sur les stratégies de pilotage de la preuve de concept expérimentale actuellement en cours de développement au laboratoire CNRS-PROMES.

Chapitre 1

Cycles thermodynamiques hybrides à sorption et valorisation des sources de chaleur à basse température

Dans le contexte énergétique actuel, l'amélioration de l'efficacité énergétique doit être une préoccupation majeure dans tous les secteurs de l'économie. Les développements théoriques de cette thèse se focalisent sur l'une des problématiques de cette thématique très vaste : la valorisation de chaleur à basse température, en particulier les rejets thermiques industriels (chaleur fatale). Le domaine des « basses températures » ciblé correspond aux sources de chaleur à une température inférieure à 250 °C. Notons que l'utilisation de technologies solaires faiblement concentrées peut être envisagée dans cette gamme de températures.

Ce chapitre s'attache à positionner les cycles thermodynamiques hybrides impliquant un procédé à sorption dans la problématique susmentionnée. Ceci est un préalable indispensable pour identifier les lacunes existant dans le corpus de connaissances actuel, qui définiront le périmètre du sujet de recherche. Pour ce faire, un état de l'art est proposé. Il s'articule autour de deux axes principaux : dans un premier temps, l'évaluation de la ressource thermique à basse température ($T < 250$ °C) et la nécessité d'implémenter des systèmes de stockage pour pallier les intermittences et fluctuations (aussi bien du côté des sources que des demandes) sont mises en évidence. Dans un second temps, les technologies actuelles permettant de valoriser cette ressource thermique sont présentées : systèmes de production d'électricité (notamment les ORC), systèmes de production de froid (notamment les cycles thermodynamiques à sorption) et systèmes de cogénération froid/électricité (composés essentiellement des cycles thermodynamiques hybrides impliquant un procédé à sorption).

I. Aperçu de la ressource thermique à basse température, enjeux du stockage

L'amélioration de la gestion de l'énergie thermique est un enjeu crucial pour tendre vers une plus grande efficacité énergétique. L'état de l'art réalisé par Roskilly et Yan [1] fournit un aperçu synthétique de la recherche actuellement menée sur ce thème, dans les domaines de l'industrie, du bâtiment et des transports : chauffage, climatisation, réfrigération, échangeurs de chaleur, production d'électricité à partir de chaleur, performances énergétiques des bâtiments, récupération de chaleur, etc. Sur chacun de ces sujets de recherche, la mobilisation de la communauté scientifique permet d'apporter de nouveaux progrès sur la voie d'une gestion optimale de la chaleur. L'état de l'art proposé dans cette section se focalise sur la valorisation des sources de chaleur à basse température, qui est la problématique centrale de cette thèse.

I.1 Chaleur à basse température : évaluation et usages de la ressource

Dans l'industrie, la chaleur est un co-produit de nombreux procédés de production ou de transformation. Elle est générée à des températures plus ou moins élevées selon les procédés mis en jeu, et rejetée sous différentes formes dans l'environnement : au sein d'un flux liquide ou gazeux (fumées), ou encore sous forme diffuse. Dans un rapport datant de 2017 [2], l'ADEME a évalué le potentiel de valorisation de cette chaleur rejetée, dite « fatale ». Parmi les industries génératrices de chaleur fatale, le rapport cite notamment :

- Les industries agro-alimentaire, du papier/carton et de la chimie, produisant principalement des rejets thermiques à moins de 100 °C.
- Les industries des métaux, du verre, du ciment, des tuiles et briques, produisant surtout des rejets thermiques à plus de 100 °C.

Par ailleurs, les 3 formes de rejets thermiques (liquides, gazeux, diffus) sont précisées :

- Concernant les rejets liquides, il s'agit souvent d'eaux de refroidissement (compresseurs, fours, pièces à haute température) ou de purges.
- Les rejets gazeux peuvent être de l'air chaud de séchage ou refroidissement de pièces, des vapeurs de procédé ou encore des fumées issues de fours ou chaudières.
- Enfin, les rejets diffus correspondent au refroidissement naturel de certains produits, à des défauts d'isolation ou à de la chaleur rayonnée.

Enfin, les travaux d'évaluation de l'ADEME montrent que les rejets thermiques annuels de l'industrie française représentent 109,5 TWh, dont 52,9 TWh à des températures supérieures à 100 °C. L'élargissement de l'évaluation à d'autres secteurs indique que les usines d'incinération d'ordures ménagères, stations d'épuration et Data Centers ajoutent environ 8,4 TWh de chaleur fatale, dont 2,4 TWh à plus de 100 °C.

Les travaux de Ammar *et al.* [3] ont évalué à plus de 70 TWh la quantité de chaleur fatale générée annuellement par les industries du Royaume-Uni. Les secteurs d'activité pris en compte dans ce calcul sont : l'aluminium, les céramiques, la chimie, l'agro-alimentaire, le verre, le plâtre, le fer et l'acier, la chaux, le papier et la pétrochimie (qui représente à elle seule plus de 30 TWh de rejets thermiques).

Les auteurs recensent les **usages possibles de ces sources de chaleur** à basse température et les technologies correspondantes :

- Chauffage des bâtiments, soit de façon directe par injection sur un réseau de chaleur (quelques exemples existent, notamment en Suède et au Danemark [4,5]), soit en augmentant préalablement le niveau de température à l'aide d'une pompe à chaleur (à compression mécanique de vapeur ou à sorption [6]).

- Production d'électricité, le plus souvent grâce à un cycle organique de Rankine (ORC) ou l'une de ses variantes (le cycle de Kalina, utilisant un mélange eau/ammoniac comme fluide de travail [7], ou encore le cycle de Rankine transcritique [8] par exemple). D'autres systèmes permettent la production d'électricité, notamment les générateurs thermoacoustiques [9] et les systèmes thermoélectriques reposant sur un assemblage de thermocouples ou jonctions P-N [10].
- Production de froid à l'aide de systèmes à sorption (cycles à absorption liquide/gaz [11], à adsorption solide/gaz ou thermochimiques [12]), ou encore en utilisant des réfrigérateurs thermoacoustiques [13]. Cet usage est particulièrement intéressant pour les Data Center, les besoins en froid représentant environ 40 % de leur consommation d'énergie [3].
- Dessalement d'eau, à l'aide de procédés par distillation (reposant sur l'évaporation/condensation de l'eau à traiter [14]) ou de cycles à air (humidification/déshumidification d'air [15]).

Il existe donc des solutions technologiques pour valoriser les chaleurs fatales à basse température en produisant différents services énergétiques. Pourtant, ces procédés semblent avoir des difficultés à percer dans l'industrie. Les causes de cette lenteur de commercialisation sont de trois natures [16] : technique (risques inhérents à la technologie et à sa performance, déphasage entre la ressource thermique et les besoins, problématiques liées au transfert de chaleur au niveau de la source, etc.), financière et organisationnelle (temps de retour sur investissement trop long, coût d'investissement trop élevé, maturité technologique jugée trop faible, absence d'expertise interne, etc.) et réglementaire (législations inexistantes, manque de mesures incitatives du gouvernement telles que des avantages fiscaux).

Parmi les causes techniques évoquées ci-dessus, le déphasage entre la ressource thermique et les besoins est une problématique récurrente de gestion de l'énergie dont la résolution fait appel à des procédés de stockage. La section suivante présente un état de l'art spécifique des technologies existantes dans le domaine du stockage de la chaleur.

I.2 Procédés de stockage de la chaleur : intérêts et état de l'art

Les réseaux d'énergie (chaleur, froid, électricité) sont caractérisés par de fortes fluctuations temporelles, à la fois au niveau de l'offre (notamment à cause de l'intégration croissante de sources d'énergie renouvelables fluctuantes : éolien, solaire thermique et photovoltaïque) et de la demande (variations des besoins à l'échelle de la journée, de la semaine et des saisons). Pour assurer en permanence l'équilibre

offre/demande malgré ces fluctuations, les systèmes de stockage d'énergie sont avantageux : en effet, ils participent à la gestion du déphasage entre la production et la consommation. L'ADEME [17] a démontré qu'il existe des sources de chaleur fatale industrielle continues pour lesquelles la mise en place d'un système de stockage sur site constitue une opportunité intéressante afin de pallier les fluctuations de la demande.

Les procédés de stockage d'énergie thermique reposent sur l'utilisation d'un matériau de stockage, ils sont de 3 types [18] :

- Stockage sous forme de chaleur sensible (aussi appelé stockage sensible) : le matériau est mis en contact avec la source de chaleur de façon à modifier sa température, sans atteindre un palier de changement d'état. La quantité d'énergie ainsi stockée dans le matériau est proportionnelle à sa masse, à sa capacité thermique massique et à la variation de sa température. Les matériaux utilisés pour réaliser ce type de stockage peuvent être liquides (eau pour des températures inférieures à 100 °C, huiles thermiques jusqu'à 400 °C, sels fondus ou métaux liquides au-delà de 400 °C) ou solides (par exemple béton, roches, briques, céramiques ou alliages métalliques). Bien que le coût du matériau de stockage soit généralement faible, les densités de stockage énergétique (rapportées au volume de matériau) sont assez faibles (inférieures à 50 kWh par m³ de matériau [19]).
- Stockage sous forme de chaleur latente (stockage latent) : à la différence du stockage sensible, un changement d'état est engagé (vaporisation/liquéfaction ou fusion/solidification). La quantité d'énergie stockée dans le matériau est proportionnelle à la chaleur latente du changement d'état mis en jeu et à la fraction molaire de matériau ayant changé d'état. Les matériaux utilisés (Matériaux à Changement de Phase ou PCM) couvrent une large gamme de températures d'utilisation (de -10 à 1500 °C [18]), ils peuvent être organiques (par exemple paraffines, alcools, glycols) ou inorganiques (par exemple hydrates, chlorures, sulfates, alliages métalliques). Par ailleurs, l'utilisation d'une chaleur latente permet d'atteindre des densités de stockage et un coût de l'énergie stockée bien meilleurs qu'avec le stockage sensible (environ 50 à 250 kWh par m³ de matériau [20]).
- Stockage sous forme d'énergie de liaison entre deux composés : par sorption (utilisant un procédé d'absorption liquide/gaz ou adsorption solide/gaz) ou thermochimique (utilisant une réaction chimique renversable solide/gaz). Le matériau de stockage (appelé sorbant) est mis en contact avec une source de chaleur à température adéquate pour déclencher une transformation endothermique générant un gaz (le sorbat), qui est stocké dans un réservoir séparé. La remise en contact des deux composés provoque la transformation exothermique inverse, ce qui permet de restituer la chaleur stockée. Dans ce type de stockage, la quantité d'énergie stockée dépend de la quantité de

sorbant et de l'enthalpie de la transformation (physique ou chimique) mise en jeu. De nombreux couples sorbant/sorbat peuvent être utilisés : LiBr/H₂O, LiCl/H₂O, NH₃/H₂O (absorption liquide/gaz), silica-gel/H₂O, zéolithe/H₂O (adsorption solide/gaz), CaCl₂/NH₃, MgCl₂/H₂O, SrBr₂/H₂O, CaO/CO₂ (thermochimie), etc. Leurs températures d'utilisation vont de 100 à 1000 °C environ, et les densités de stockage obtenues sont prometteuses : de 100 à 900 kWh par m³ de matériau sorbant [20,21]. Outre leurs capacités intrinsèques de stockage de l'énergie thermique, les systèmes à sorption et thermochimiques permettent de produire du froid. Leurs principes de fonctionnement sont approfondis en section III.

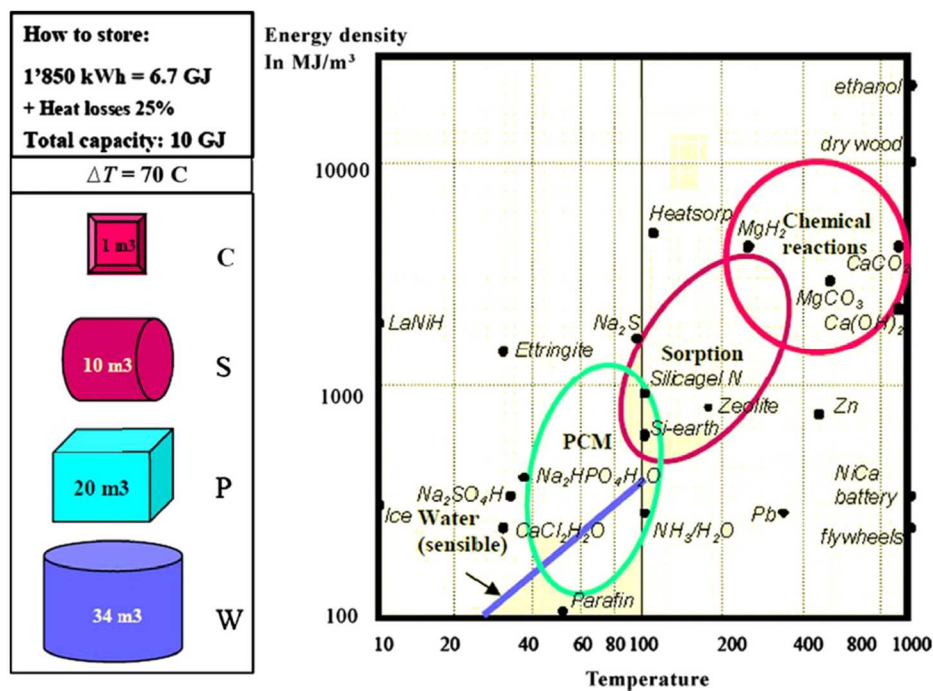


FIGURE 1.1 – Aperçu des gammes de température et densités énergétiques des différents procédés de stockage de la chaleur (source : [21])

Sur la *Figure 1.1*, les différents types de stockage (sensible, latent, à sorption ou thermochimique) sont positionnés selon leurs gammes de température (en abscisse) et densités énergétiques de stockage (en ordonnée).

Notons qu'il est également possible de réaliser un stockage « indirect » de la chaleur (*i.e.* avec changement de vecteur énergétique) : cette méthode consiste à associer en série un procédé de conversion de la chaleur et un procédé de stockage de l'énergie obtenue après conversion. Pour une source de chaleur à basse température, on peut envisager par exemple la chaîne suivante : (i) conversion de la chaleur en électricité (à l'aide d'un ORC) ou en froid (par exemple à l'aide d'une machine à absorption), puis (ii) stockage de l'effet utile produit (électricité ou froid) à l'aide de batteries électrochimiques (pour l'électricité) ou d'un matériau de stockage thermique

(pour le froid). Un tel système de stockage « indirect » peut présenter des avantages par rapport à un stockage direct de l'énergie thermique à l'aide d'un matériau de stockage : par exemple, les batteries électrochimiques offrent un moyen de stockage compact (les batteries classiques Pb, Li-ion, Ni-Cd présentent des densités de stockage énergétique allant de 50 à 500 kWh.m⁻³ environ [22]) et ont un niveau de maturité technologique élevé.

Parmi les quatre usages de la chaleur à basse température listés en section **I.1**, ce chapitre s'articule autour de deux applications : la **production d'électricité** (cf. section **II**) et la **production de froid** (cf. section **III**). Enfin, la section **IV** propose un état de l'art des procédés permettant de réaliser une **cogénération de froid et d'électricité**. Les points clés identifiés dans cet état de l'art conduisent à la définition de l'objet d'étude de la thèse (procédé considéré et méthodologie d'étude), qui sera approfondi dans les chapitres **II** et **III**.

II. Systèmes de production d'électricité à partir d'une source de chaleur à basse température

Il existe quelques systèmes permettant de produire de l'électricité à partir d'une source de chaleur à moins de 250 °C. Cette section s'attache à donner un aperçu des procédés existants. Parmi eux, l'ORC est le procédé le plus employé. La section **II.1** détaille le principe de fonctionnement et les architectures existantes d'ORC. Une présentation des autres systèmes existants est ensuite proposée : cycle de Kalina (cf. section **II.2**), moteur Stirling (**II.3**), systèmes thermoélectriques (**II.4**) et thermoacoustiques (**II.5**).

Dans cette section, le rendement énergétique sera utilisé comme critère de performance permettant la comparaison de ces procédés entre eux et avec d'autres systèmes de production de travail mécanique. Il est défini comme suit :

$$\eta_l = \frac{|W|}{Q_{hot}} \quad (1.1)$$

, où W est le travail mécanique produit et Q_{hot} est l'énergie thermique reçue de la source chaude.

II.1 Machine à cycle organique de Rankine (ORC)

II.1.1 Principe de fonctionnement

Le cycle de Rankine est un cycle thermodynamique ditherme mettant en jeu un changement de phase liquide/vapeur. Parcouru dans le sens moteur, le cycle idéal endoréversible (*i.e.* sans irréversibilités internes) est composé des quatre transformations suivantes :

- 1 \gg 2 : Détente adiabatique et réversible (donc isentropique)
- 2 \gg 3 : Liquéfaction isobare du fluide de travail (échange thermique avec le puits de chaleur)
- 3 \gg 4 : Pressurisation adiabatique et réversible (donc isentropique)
- 4 \gg 1 : Vaporisation isobare du fluide de travail (échange thermique avec la source de chaleur)

Le principe de fonctionnement d'une machine motrice à cycle de Rankine est représenté sur la *Figure 1.2*, et la *Figure 1.3* précise l'allure du trajet thermodynamique d'un cycle réel dans le diagramme T-s³. Le liquide est tout d'abord amené à haute pression à l'aide d'une pompe (transformation 3 \gg 4), puis vaporisé par échange thermique avec la source de chaleur au sein d'un évaporateur (transformation 4 \gg 1). Le gaz à haute pression traverse ensuite un organe de détente (transformation 1 \gg 2), ce qui permet d'extraire un travail mécanique utile qui sera ensuite converti en électricité. Enfin, le gaz détendu est ramené à l'état liquide par échange avec le puits de chaleur au sein d'un condenseur (transformation 2 \gg 3).

Le fonctionnement théorique présenté ci-dessus s'applique également aux machines motrices à cycle organique de Rankine (ORC). La différence intervient au niveau du fluide de travail : tandis que le cycle de Rankine « classique » utilise l'eau comme fluide de travail (Steam Rankine Cycle ou SRC), le fluide de travail de l'ORC est organique (réfrigérants ou autres composés carbonés : hydrochlorofluorocarbures, hydrofluorocarbures, hydrofluoro-oléfines, alcanes, etc.). Il existe un panel très large de fluides organiques, aux propriétés thermodynamiques très variées. L'utilisation d'un fluide organique dit « sec » permet de supprimer l'étape de surchauffe en amont de l'organe de détente ; par ailleurs, les fluides organiques présentent une pression de saturation plus élevée que l'eau à une température de condensation donnée, ce qui conduit à des débits volumiques plus faibles et permet donc une « miniaturisation » des machines. Il est également possible d'utiliser un mélange de fluides organiques non azéotropique pour réduire le pincement de température entre la source chaude et le

³ Le cycle réel de la machine (décrit sur la *Figure 1.3*) est en fait un cycle de Hirn (présence d'une légère surchauffe en sortie d'évaporateur pour éviter l'entrée de liquide dans l'organe de détente).

fluide de travail au niveau de l'évaporateur (afin de minimiser les irréversibilités liées à l'échange thermique avec la source).

Le cycle de Rankine classique trouve ses applications dès le XVIII^{ème} siècle (machines à vapeur de James Watt), mais l'utilisation d'un fluide de travail organique n'est recensée qu'à partir de la fin du XIX^{ème} siècle (machines utilisant le naphta comme fluide de travail). Depuis les années 1980, l'ORC a émergé comme une technologie prometteuse pour l'utilisation de chaleur à basse température [23] : solaire thermique, sources géothermiques, récupération de chaleurs fatales, etc.

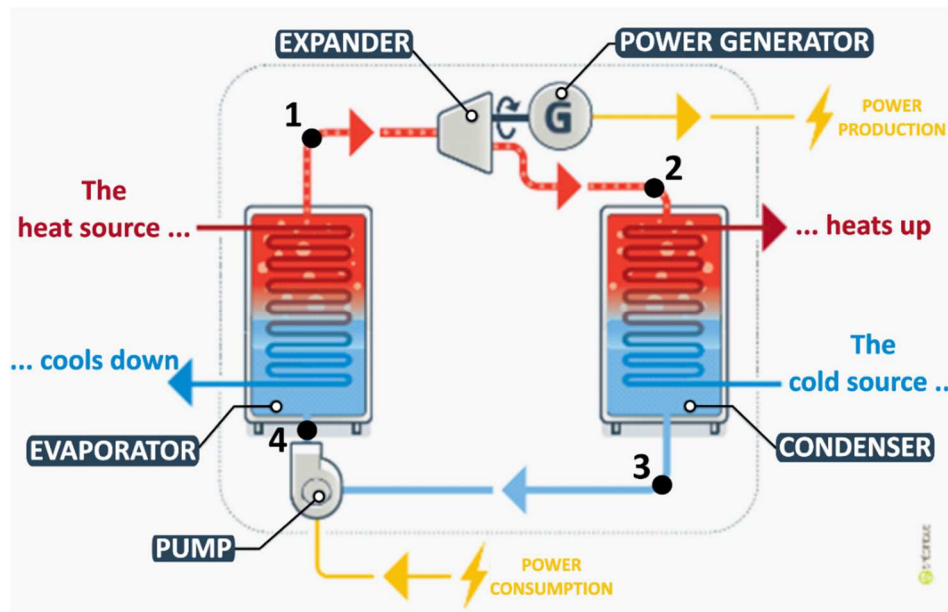


FIGURE 1.2 – Machine à cycle de Rankine : principe de fonctionnement (adapté de [2])

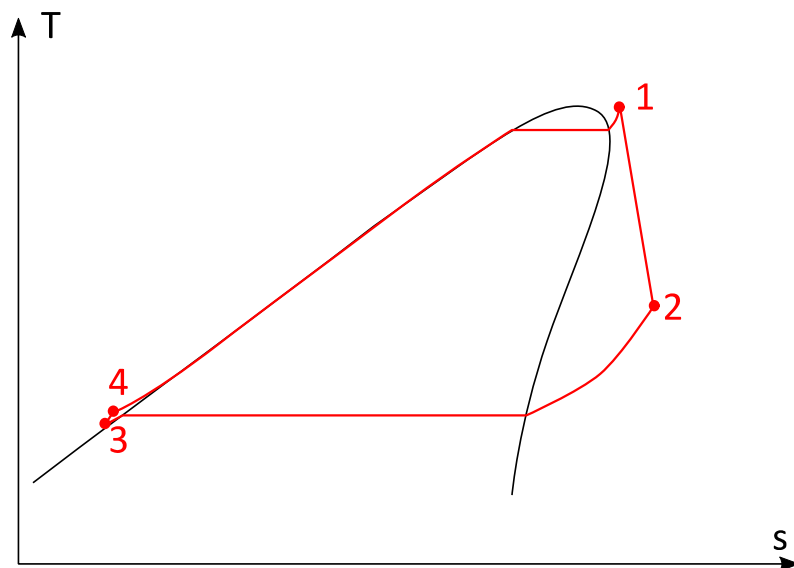


FIGURE 1.3 – Cycle de Hirn (cycle de Rankine intégrant une surchauffe en sortie d'évaporateur) : trajet thermodynamique dans un diagramme T-s

II.1.2 Architectures et fluides de travail existants

De nombreux développements théoriques et expérimentaux ont été conduits dans le but d'améliorer les performances énergétiques et exergétiques des ORC. Ces travaux s'appuient généralement sur l'une des deux approches suivantes :

- Développement d'une nouvelle architecture d'ORC (*i.e.* déplacement/ajout d'un ou plusieurs composants).
- Investigation de nouveaux fluides de travail.

Concernant la première approche, une synthèse des principales architectures d'ORC existantes a été réalisée par Lecompte *et al.* [24]. Les variantes de la configuration « classique » d'ORC sont listées ci-dessous :

- ORC intégrant un échangeur-récupérateur de chaleur en sortie de l'organe de détente pour préchauffer le fluide entrant à l'évaporateur.
- ORC régénératif ou à sous-tirage : une partie du débit de gaz est soutirée de la turbine pour préchauffer le liquide avant son entrée dans l'évaporateur.
- ORC à détente flash : dans certaines installations géothermiques, on obtient en sortie d'évaporateur un mélange diphasique ayant une fraction de liquide trop importante pour être envoyé dans l'organe de détente. Ce mélange est alors détendu afin d'en vaporiser une partie, tandis que l'autre partie est réinjectée au niveau du condenseur.
- Cycle trilatéral (TLC) : dans ce cycle, le fluide entrant dans l'organe de détente est à l'état de liquide saturé. Le trajet thermodynamique dans un diagramme T-s prend alors une allure de triangle. L'absence de vaporisation du fluide de travail permet de réduire le pincement de température (donc les irréversibilités liées à l'échange thermique) au niveau de l'évaporateur.
- Cycle de Rankine transcritique : dans ce cycle, la pompe amène le fluide à sa pression critique. Comme pour le cycle trilatéral, l'absence de palier de changement de phase dans l'évaporateur permet de réduire les irréversibilités liées à l'échange thermique avec la source de chaleur.
- Cycle de Rankine supercritique : ce cycle est analogue au cycle de Rankine transcritique, toutefois le fluide est dans un état supercritique à la fois dans l'évaporateur et dans le condenseur.
- ORC à pressions d'évaporation multiples : le liquide sortant du condenseur est réparti en plusieurs flux qui sont amenés à des pressions différentes. Le cycle met en jeu plusieurs pompes, évaporateurs et expandeurs.

Concernant la seconde approche, de nombreux fluides de travail ont été approfondis dans la littérature. Les travaux de Dai *et al.* [25] ont porté sur l'optimisation du rendement exergétique d'un ORC pour 10 fluides de travail différents (ammoniac, butane, isobutane, R11, R123, R141B, R236EA, R245CA, R113, eau). Pour une même

température de source chaude, le R236EA conduit aux meilleures valeurs de rendement exergetique. D'autres études [26,27] ont approfondi l'évolution des performances d'un ORC selon la nature du fluide de travail : sec (benzène, R113, n-heptane, i-pentane, etc.), humide (eau, ammoniac, propane, etc.) ou isentropique (R11, R12, R134a). Les auteurs concluent que le rendement énergétique de l'ORC est meilleur avec les fluides secs qu'avec les fluides humides. En effet, outre la possibilité de s'affranchir de la surchauffe en sortie d'évaporateur, l'utilisation d'un fluide sec permet de disposer d'une quantité de chaleur sensible non négligeable en sortie d'expandeur : celle-ci peut être utilisée pour préchauffer le liquide entrant dans l'évaporateur.

La littérature scientifique contient de multiples études expérimentales sur des machines à cycle organique de Rankine. Parmi les applications visées, on trouve la valorisation des chaleurs fatales d'une usine de pâte à papier [31], la récupération des rejets thermiques d'un moteur à combustion interne [28,29,30] ou encore la cogénération de chaleur et d'électricité (CHP) dans une usine de méthanisation [32,33]. Pour ces 3 exemples, correspondant à des puissances électriques de 1 à 500 kW, les températures de source et rendements énergétiques sont respectivement : $T_{\text{hot}} = 80 \text{ °C}$ et $\eta_I = 0,08$; $T_{\text{hot}} = 150 \text{ °C}$ et $\eta_I = 0,12$; $T_{\text{hot}} = 300 \text{ °C}$ et $\eta_I = 0,18$.

Enfin, dans certaines machines à cycle organique de Rankine (« pumless ORC »), la pompe est remplacée par un système de vannes sur les circuits de fluides caloporteurs (source et puits de chaleur) qui permet d'invertir les rôles de l'évaporateur et du condenseur. L'absence de pompe conduit à une amélioration de la puissance nette produite par rapport à un ORC « classique » [34,35]. Cela permet également de s'affranchir de certains inconvénients rencontrés notamment sur les installations de petite puissance [34] : phénomène de cavitation, dégradation des performances de la pompe lorsque le système s'éloigne des conditions de fonctionnement nominales. Toutefois, les quantités de chaleur sensible à apporter et à évacuer lors des permutations condenseur/évaporateur dégradent le rendement énergétique du cycle.

II.1.3 Choix de l'organe de détente

De façon analogue aux machines de compression, les organes de détente (nommés « expandeurs » dans les paragraphes qui suivent) peuvent être répartis en deux groupes :

- Les expandeurs cinétiques (turbines axiales ou radiales par exemple), qui convertissent l'enthalpie du fluide à haute pression en énergie cinétique (au moyen de tuyères) puis en travail mécanique grâce à l'interaction du fluide avec les aubes disposées sur le rotor. Les vitesses d'écoulement parfois très grandes peuvent conduire à des vitesses de rotation élevées (supérieures à 10000 tr.min⁻¹). Par ailleurs, à dimensions principales (diamètre, longueur)

fixées, une turbine peut opérer sur une plage de conditions opératoires (débit-masse, ratio de pressions) très large en adaptant certaines de ses caractéristiques : longueur de la tuyère d'aspiration, surface des aubes, admission partielle du fluide [36]. Enfin, la lubrification des parties mécaniques de la turbine peut se faire sans contact avec le fluide de travail.

- Les expandeurs volumétriques, qui peuvent être rotatifs (expandeurs à spirales ou à vis par exemple) ou alternatifs (par exemple les expandeurs à piston). Les ratios de volume (taux d'expansion volumétriques internes) de ces machines sont plus élevés que ceux d'une turbine à un seul étage de détente : ils varient de 5 (pour les expandeurs à spirales ou à vis) à 15 (pour les expandeurs à piston). Toutefois, les expandeurs volumétriques sont moins compacts que les expandeurs cinétiques qui associent couramment plusieurs étages de détente en série (turbines multi-étagées). Ils sont plutôt utilisés dans des applications à faibles puissances (typiquement des ORC pour des puissances inférieures à 10 kW [36]). La comparaison approfondie des expandeurs à piston, « scroll » (à spirales) et « screw » (à vis) proposée par Lemort *et al.* [37] met en avant les spécificités de ces technologies par rapport aux expandeurs cinétiques, notamment : coût réduit, vitesses de rotation moins élevées et capacité à opérer en présence d'une phase liquide pour les expandeurs scroll et screw.

Ainsi, les expandeurs cinétiques (turbines), capables d'atteindre des vitesses de rotation très élevées, sont adaptées à des installations de moyenne ou grande puissance (à partir de quelques dizaines de kW_{el}), tandis que les expandeurs volumétriques, limités en termes de vitesse de rotation mais moins coûteux que les turbines, sont plutôt adaptés à des applications de petite puissance (inférieure à quelques dizaines de kW_{el}).

Imran *et al.* [38] ont proposé une évaluation comparative des principaux types **d'expandeurs volumétriques** utilisés dans des systèmes de récupération de chaleur à basse température, tels que les ORC : expandeurs à piston, à spirales (« scroll »), à vis et à palettes (cf. *Figure 1.4*). En s'appuyant sur la littérature existante, les auteurs ont recensé les caractéristiques de ces 4 types d'organe de détente (cf. *Tableau 1.1*).

La comparaison réalisée sur les plans technique (gammes de puissances, vitesses de rotations, gamme de ratio de pressions, capacité à supporter une détente diphasique, etc.), économique (coût, fiabilité) et commercial (maturité technologique, niveau de commercialisation) suggère que les expandeurs scroll et à vis sont actuellement les plus prometteurs pour les applications de récupération de chaleur à basse température.

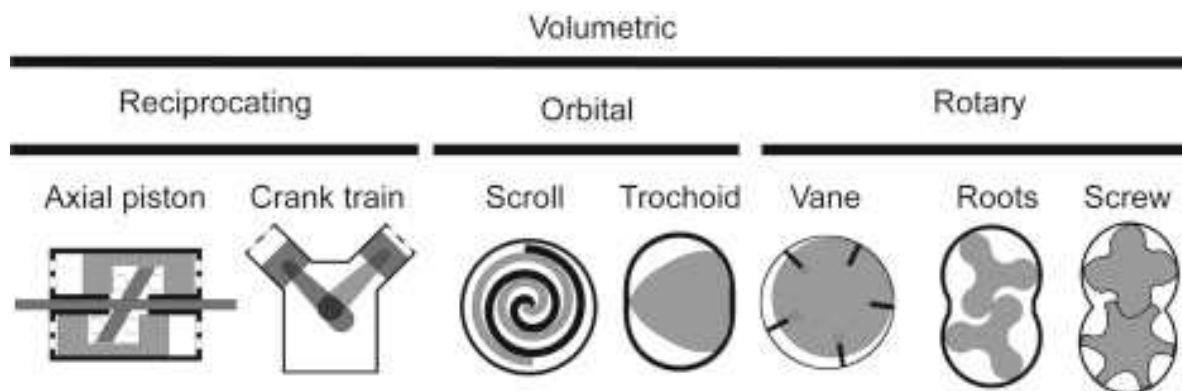


FIGURE 1.4 – Aperçu des différentes technologies d’expandeurs volumétriques (source : [39])

Type d’expandeur	Ratio de pressions	Vitesse de rotation (tr.min ⁻¹)	Rendement isentropique	Gamme de puissances (W)	Coût
A piston	1,4 – 4,5	600 – 2000	10 – 76 %	25 – 18600	Assez élevé
Scroll	1,2 – 10,6	300 – 5000	7 – 85 %	10 – 12000	Assez faible
A vis	2,5 – 10,2	500 – 6000	12 – 88 %	1000 – 800000	Elevé
A palettes	1,7 – 4,3	300 – 4000	15 – 71 %	15 – 2200	Faible

TABLEAU 1.1 – Caractéristiques de quelques expandeurs volumétriques (adapté de [38])

Les travaux de Lemort *et al.* [40] ont établi une comparaison entre les expandeurs à piston, scroll et à vis, pour une utilisation dans des cycles de Rankine de petite puissance ou des ORC. Les auteurs mettent en évidence l’importance de choisir le fluide de travail en adéquation avec l’organe de détente, en s’appuyant sur les caractéristiques de fonctionnement de ce dernier (« operating maps »).

Bien que les expandeurs volumétriques susmentionnés soient actuellement les plus prometteurs, la recherche très active dans le domaine des ORC pourrait conduire à envisager à terme l’utilisation d’autres organes de détente. Ainsi, une récente étude théorique [41] a permis d’évaluer les performances d’une turbine Tesla (turbine exploitant l’effet de couche limite lié à la viscosité du gaz) intégrée à un ORC, en fonction du fluide de travail utilisé et des caractéristiques géométriques de la turbine.

II.2. Autres machines motrices

II.2.1 Cycle de Kalina

Le cycle de Kalina, inventé dans les années 1980 [7], diffère du cycle de Rankine décrit en section II.1.1 par l'utilisation d'un fluide de travail multi-composés, en général un mélange binaire eau/ammoniac. L'intérêt d'utiliser un mélange binaire réside dans la réduction des irréversibilités au niveau de l'évaporateur : en effet, à condition que la fraction en ammoniac soit suffisante (typiquement supérieure à 40-50 % NH_3), le mélange eau/ammoniac présente un glissement de température important lorsqu'il traverse l'évaporateur, ce qui réduit le pincement thermique avec la source chaude.

Les performances énergétiques et exergétiques du cycle de Kalina sont généralement meilleures que celles de l'ORC, notamment grâce à la réduction du pincement de température entre la source chaude et le fluide de travail ; de plus, le choix de la composition du mélange eau/ammoniac offre un degré de liberté pour ajuster les conditions de fonctionnement du cycle en fonction de la température de la source chaude [42]. Cependant, pour une source de chaleur donnée, le cycle de Kalina requiert une pression haute plus élevée que l'ORC (typiquement 50 à 100 bar, contre 10 bar pour l'ORC).

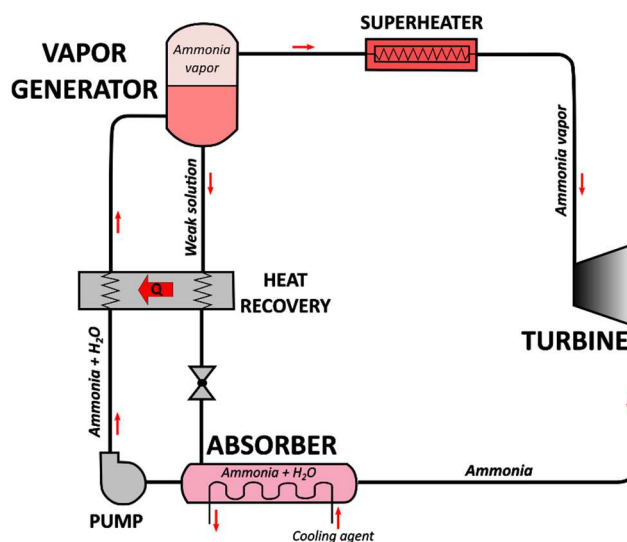


FIGURE 1.5 – Cycle de Kalina : principe de fonctionnement (adapté de [43])

II.2.2 Moteur Stirling

Le moteur Stirling, breveté en 1816 par Robert Stirling, est une machine thermique ditherme à apport de chaleur externe. Les moteurs Stirling présentent plusieurs avantages [44] : contrairement aux moteurs à combustion interne, la source chaude est externe et peut donc être changée facilement ; ils peuvent fonctionner en

mode moteur (production de travail mécanique) ou en mode récepteur (production d'effet frigorifique) ; ils sont généralement silencieux grâce à l'absence de combustion interne ; ils vibrent peu et nécessitent peu de maintenance grâce au nombre réduit de pièces en mouvement (absence de soupapes ou de clapets).

Au rang des inconvénients, le coût des moteurs Stirling est relativement élevé car ils ne sont pas produits à grande échelle, et la conception des échangeurs nécessite généralement des matériaux onéreux (afin d'éviter l'usure liée aux déformations). Les moteurs présentent une certaine inertie thermique qui empêche les changements de régime brusques, et leur temps de démarrage est long. Enfin, à puissances produites égales, les moteurs Stirling sont plus gros et lourds que les autres machines thermiques.

Contrairement au cycle de Rankine, le cycle thermodynamique qui est à l'œuvre ne fait pas intervenir de changement de phase : le fluide de travail reste à l'état gazeux. Le cycle thermodynamique idéal d'un moteur de Stirling est constitué des 4 étapes suivantes :

- Chauffage isochore du gaz grâce à la source de chaleur externe.
- Détente isotherme.
- Refroidissement isochore.
- Compression isotherme.

Comme pour l'ensemble des moteurs alternatifs, les cycles thermodynamiques réels des moteurs Stirling sont très éloignés du cycle théorique présenté ci-dessus.

Le moteur Stirling (illustré sur la *Figure 1.6*) comporte un piston dit « moteur » et un piston « déplaceur », un vilebrequin, un volant moteur, ainsi qu'un ou deux cylindres renfermant le gaz.

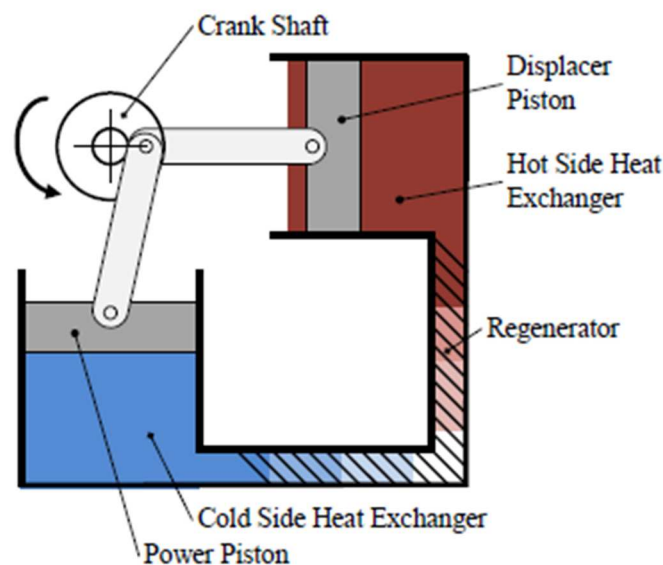


FIGURE 1.6 – Moteur Stirling : principe de fonctionnement (adapté de [45])

Au début du cycle, le gaz présent dans la machine occupe davantage d'espace dans le cylindre échangeant avec la source chaude que dans celui qui est en contact avec le puits de chaleur. Par conséquent, il se réchauffe. Les deux pistons se déplacent de façon concurrente (diminution du volume du côté froid, augmentation du volume du côté chaud). Une fois le piston déplaceur (dans le cylindre « chaud ») arrivé au point mort haut, la dilatation due à la montée en température du gaz au niveau de la source chaude pousse le piston moteur (dans le cylindre « froid ») : la machine fournit un travail mécanique. Comme les pistons se déplacent à nouveau de façon concurrente (augmentation du volume du côté froid, diminution du volume du côté chaud), le gaz vient occuper davantage d'espace dans le cylindre échangeant avec le puits de chaleur, où il se refroidit. Enfin, l'inertie du volant moteur fournit un travail mécanique au piston déplaceur (cylindre « chaud ») de sorte que le gaz subit une compression. Le travail mécanique consommé pendant la phase de compression est plus faible que celui produit lors de la détente du gaz : le travail net généré en un cycle est donc positif.

Notons que les moteurs Stirling peuvent être de trois types différents : alpha, beta ou gamma. Ces trois appellations correspondent à trois configurations (agencement des pistons et nombre de cylindres) différentes. La configuration illustrée sur la *Figure 1.6* est celle d'un moteur de type alpha.

Un état de l'art des recherches existantes sur l'utilisation de moteurs Stirling pour valoriser des sources de chaleur à basse température a été réalisé par Wang *et al.* [46]. Les études expérimentales recensées portent généralement sur des moteurs de type gamma, utilisant l'air ou l'hélium comme fluide de travail. L'utilisation d'une source solaire faiblement concentrée conduit à de faibles performances énergétiques (les puissance mécanique et rendement maximaux sont de 20 W et 1,3 %). Toutefois, certains travaux semblent prometteurs : Lloyd et son équipe [44] ont travaillé au développement d'une machine dimensionnée pour délivrer une puissance mécanique de 500 W, à partir d'une source chaude à 90 °C et d'un puits de chaleur à 20 °C. Le rendement théorique prédit par leur modèle est situé entre 0.03 et 0.07. Bien qu'un prototype ait été développé, les performances réelles ne sont pas données dans la littérature. Kolin *et al.* [47] ont rapporté le développement d'un moteur Stirling à l'université de Saitama, atteignant une puissance maximale de 700 W sous une différence de température de 80 °C entre la source et le puits de chaleur. Son utilisation a été envisagée dans une centrale géothermique. Enfin, la société CoolEnergy propose depuis quelques années une version commerciale de moteur Stirling permettant de valoriser une source de chaleur à basse température. Ce moteur est dimensionné pour délivrer une puissance de 25 kW_{el} à partir d'une source de chaleur comprise entre 200 et 350 °C [48]. Le rendement énergétique se situe entre 0.17 et 0.32 selon la température de source chaude.

II.2.3 Systèmes thermoélectriques

Il existe quatre méthodes de conversion de l'énergie thermique en électricité reposant sur les propriétés des matériaux [10] : les procédés thermoélectriques (utilisant des matériaux semiconducteurs), thermomagnétiques (utilisant des matériaux ferromagnétiques), pyroélectriques (utilisant des matériaux ferroélectriques) et thermoélastiques (utilisant des alliages à mémoire de forme). En raison de leurs coûts élevés (environ 32 \$/W [10]), ces méthodes ne sont pas compétitives dans le domaine de la récupération de chaleur à basse température. Toutefois, la recherche menée sur ces procédés a fait éclore plusieurs études expérimentales. Cette section aborde le cas des systèmes thermoélectriques, qui sont les procédés les plus directs de conversion de la chaleur en électricité.

Les systèmes de production d'électricité par voie thermoélectrique (générateurs thermoélectriques ou TEG) exploitent l'effet Seebeck pour générer un courant électrique à partir d'une différence de température entre une source et un puits de chaleur. Un générateur thermoélectrique est constitué d'une association en série de modules thermoélectriques, de conception analogue à celle des thermocouples : chaque module comporte deux matériaux thermoélectriques distincts, dont les extrémités sont appelées respectivement « jonction chaude » et « jonction froide ». Les matériaux sont joints au niveau des jonctions chaudes. L'établissement d'un gradient de température en leur sein (par exemple par mise en contact avec une source chaude) entraîne l'apparition d'un potentiel électrique entre les jonctions froides des 2 matériaux, comme illustré sur la *Figure 1.7*.

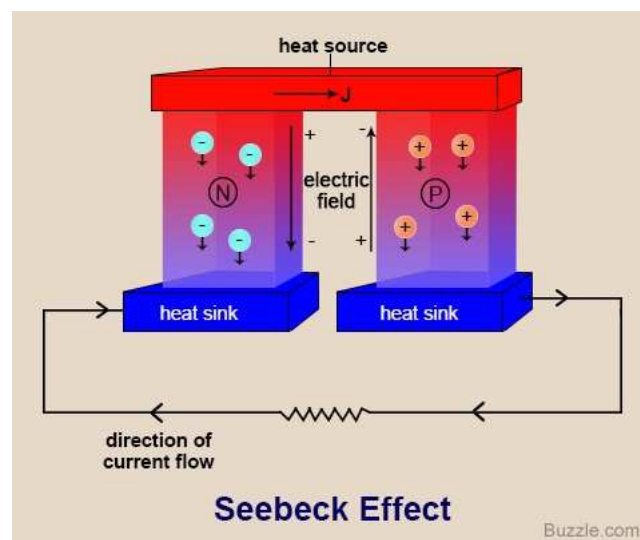


FIGURE 1.7 – Module thermoélectrique : principe de fonctionnement (source : [49])

Lan *et al.* [50] ont développé un modèle de comportement dynamique pour un générateur thermoélectrique, utilisant comme source les gaz d'échappement d'un véhicule. Les simulations indiquent que la puissance électrique devrait atteindre 170 à

224 W avec un générateur constitué de 20 modules thermoélectriques, opérant à une température de source chaude comprise entre 200 et 250 °C. D'autres travaux de modélisation ont montré que les générateurs thermoélectriques peuvent être employés dans le domaine de la récupération de chaleur à basse température : ainsi, le système étudié par Rana *et al.* [51], opérant entre un puits de chaleur à 15 °C et une source de chaleur à 90 °C et constitué de 100 modules thermoélectriques, est capable de fournir une puissance électrique de l'ordre de 100 W pour un débit de fluide caloporteur de 1 L.s⁻¹. Le rendement d'un module thermoélectrique seul est compris entre 1,3 et 1,9 % [52].

La littérature scientifique contient peu d'études expérimentales sur les générateurs thermoélectriques appliqués à la valorisation de chaleurs à basse température. Les travaux existants, portant sur des dispositifs de très petite puissance (de l'ordre de quelques W), soulignent les faibles rendements et le coût élevé des systèmes thermoélectriques dans l'état actuel des recherches [53,10].

II.2.4 Systèmes thermoacoustiques

Les machines thermoacoustiques motrices exploitent une différence de température aux bornes d'un milieu poreux à pores traversants pour produire un travail mécanique, par l'intermédiaire d'une onde acoustique. Elles ont l'avantage de comporter très peu de pièces mobiles. Il s'agit de systèmes simples, fiables et durables dans le temps [54]. Par ailleurs, les fluides utilisés (hélium, argon, ammoniac) ont un faible impact environnemental en cas de rejet dans l'atmosphère (GWP et ODP⁴ nuls).

Les composants d'une machine thermoacoustique, représentés sur la *Figure 1.8*, sont : un résonateur acoustique (ou guide d'ondes), un milieu poreux ou « stack » (constitué d'une série de plaques formant des canaux parallèles) et deux échangeurs de chaleur (en contact avec la source et le puits de chaleur, respectivement). Le principe de fonctionnement est le suivant : un gradient de température est imposé au sein du stack, du fait de la présence de la source et du puits de chaleur à ses extrémités. Ce gradient amplifie les perturbations de pression dans le gaz. Lorsqu'il devient suffisamment important, il donne naissance à une onde acoustique qui induit des processus cycliques de compression/détente au sein du gaz (cf. *Figure 1.8*), couplés au processus de transfert de chaleur depuis la source vers le puits de chaleur par l'intermédiaire du stack. Le travail mécanique généré par cette onde est extrait par un

⁴ GWP : « Global Warming Potential » (potentiel de réchauffement global de l'atmosphère). Caractérise l'effet de serre sur 100 ans. Fluide de référence : le CO₂. ODP : « Ozone Depletion Potential » (potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone). Fluide de référence : le R11.

piston situé à l'extrémité du résonateur, dont la longueur a été choisie de façon à entretenir l'onde acoustique.

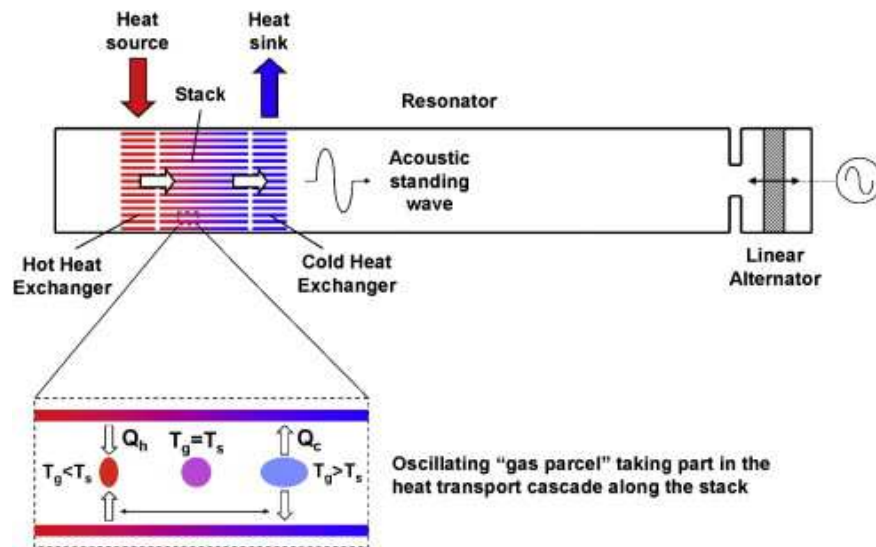


FIGURE 1.8 – Machine thermoacoustique à ondes stationnaires : principe de fonctionnement (Source : [55])

La faisabilité théorique de l'application des machines thermoacoustiques à la production d'électricité à partir de chaleur à basse température a été démontrée par plusieurs études [56,57]. Cependant, la littérature contient très peu de travaux expérimentaux. Un prototype comportant 4 modules thermoacoustiques en série et utilisant l'hélium comme fluide de travail (à une pression de 21 bar) a été développé par De Blok [58]. La puissance maximale atteinte est de 250 W. Suite à ces essais, une machine de plus grande taille (puissance acoustique de 100 kW) a été construite pour valoriser les rejets thermiques (à environ 150 °C) d'une usine de production de papier située aux Pays-Bas.

Enfin, Yang *et al.* [59] ont récemment étudié les performances théoriques d'un moteur thermoacoustique à ondes progressives mettant en jeu un changement de phase liquide/vapeur. La présence du changement de phase permet de réduire à 50 K la différence de température minimale requise pour faire fonctionner le moteur, ce qui est prometteur pour une application à la récupération de chaleur à basse température. De plus, les pressions mises en jeu sont plus basses que dans un moteur thermoacoustique classique.

III. Systèmes de production de froid à partir d'une source à basse température

Les systèmes de production de froid alimentés par une source de chaleur à basse température s'appuient en grande majorité sur des cycles thermodynamiques impliquant un **procédé à sorption**. Ces derniers sont approfondis en section **III.1**. Il existe un second type de réfrigérateur fonctionnant à partir d'énergie thermique : les **procédés thermoacoustiques**, qui sont abordés en section **III.2**.

Le critère de performance choisi dans cette section pour comparer les procédés entre eux et avec d'autres systèmes de production de froid est le coefficient de performance (COP), défini par :

$$COP = \frac{Q_{cold}}{Q_{hot}} \quad (1.2)$$

, où Q_{cold} est la quantité de froid produit (*i.e.* extraite de la source froide) et Q_{hot} la quantité de chaleur reçue de la source chaude.

III.1 Cycles thermodynamiques impliquant un procédé à sorption

La sorption est un phénomène de capture ou fixation d'une phase gazeuse, appelée « sorbat », par une phase condensée (solide ou liquide), appelée « sorbant » [60]. Le phénomène inverse, par lequel la phase gazeuse est extraite du substrat solide ou liquide, est appelé désorption. Les procédés à sorption peuvent être classés en deux familles :

- La première famille, mettant en jeu des interactions de liaisons physiques de type Van der Waals, regroupe l'absorption (cas où le sorbant est liquide) et l'adsorption (cas d'un sorbant solide : phénomènes de fixation/détachement de la phase gazeuse à la surface du solide).
- La seconde famille met en jeu des réactions chimiques renversables. Contrairement à l'absorption et à l'adsorption, les réactions chimiques impliquent un changement de la structure moléculaire des composés, impliquant des interactions de plus forte intensité (liaisons covalentes).

Dans les deux cas, un équilibre thermodynamique entre le sorbant et le sorbat est mis en jeu. Pour l'absorption et l'adsorption, il est divariant et peut se représenter sous la forme d'isostères : à chaque concentration en sorbat correspond alors une relation d'équilibre entre la pression et la température (cf. *Figure 1.9b* plus bas). Pour les

réactions chimiques, il est monovariant : il existe alors une relation d'équilibre unique entre la pression et la température pour un couple réactif donné, quel que soit l'avancement de la réaction (cf. *Figure 1.11b* plus bas).

Cette section porte sur l'utilisation des procédés à absorption liquide/gaz (**III.1.1**), à adsorption solide/gaz (**III.1.2**) et à réaction chimique solide/gaz (**III.1.3**) dans des cycles thermodynamiques permettant la production de froid à partir d'une source de chaleur à basse température.

III.1.1 Cycles à absorption liquide/gaz

Parmi les premières machines de production de froid s'appuyant sur un procédé à absorption liquide/gaz, on trouve par exemple celle des frères Edmond et Ferdinand Carré inventée dans les années 1850 [61]. De telles machines s'appuient sur un cycle thermodynamique tritherme (*i.e.* échangeant de la chaleur avec une source chaude, une source froide et un puits à température intermédiaire). La configuration « classique » du cycle à absorption liquide/gaz est illustrée sur la *Figure 1.9*. Elle comporte quatre composants principaux : un générateur de vapeur (ou désorbeur), un condenseur, un évaporateur et un absorbeur de vapeur. Une pompe et une vanne de détente permettent la circulation de la solution absorbante entre l'absorbeur et le générateur, et une deuxième vanne de détente est placée entre le condenseur et l'évaporateur.

L'agencement des composants de la machine permet la circulation de l'absorbant, sous forme de solution liquide entre le générateur et l'absorbeur de vapeur. Le sorbat, quant à lui, est également le fluide frigorigène du cycle.

Le **principe de fonctionnement** est décrit ci-dessous (cf. *Figure 1.9*) :

- Au niveau du générateur, l'apport de chaleur par la source chaude permet de réaliser la désorption endothermique d'une partie du sorbat de la solution.
- Le gaz à haute pression ainsi généré est ensuite condensé, la chaleur produite étant rejetée au puits de chaleur (en général à température ambiante).
- Une vanne de détente permet d'amener le liquide sortant du condenseur à plus basse pression, où il est évaporé. La vaporisation permet de produire du froid (effet utile du cycle).
- Enfin, la vapeur générée par l'évaporateur est absorbée par la solution absorbante. La chaleur produite par l'absorption est évacuée vers le puits de chaleur.

A la sortie de l'absorbeur, la solution absorbante est dite « riche » (forte concentration en sorbat) ; A la sortie du générateur, elle est dite « pauvre » (faible concentration en sorbat). La mise en place d'une circulation de la solution entre ces

deux composants (par l'intermédiaire d'une pompe et d'une vanne de détente) permet un fonctionnement en continu du système.

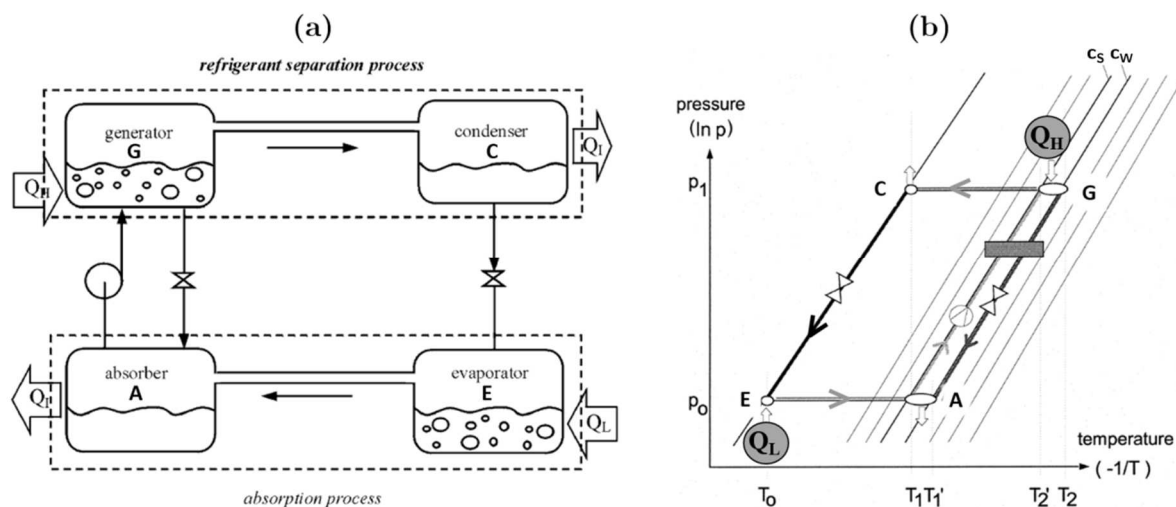


FIGURE 1.9 – Machine à absorption liquide/gaz pour la production de froid :
 (a) composants (adapté de [62]) et (b) trajet thermodynamique du cycle dans un diagramme de Clausius-Clapeyron (adapté de [63])

Les principaux couples sorbant/sorbat utilisés dans les cycles à absorption liquide/gaz sont LiBr/H₂O [64,65] et H₂O/NH₃ [66,67]. Quelques caractéristiques des cycles utilisant ces couples « classiques » sont listées ci-dessous [68] :

- L'emploi du couple LiBr/H₂O permet de valoriser des rejets thermiques à très basse température : la température minimale de source chaude requise est d'environ 70-80 °C. En revanche, l'utilisation de l'eau comme fluide de travail exclut la possibilité de produire du froid négatif. La solution LiBr/H₂O étant corrosive, l'ajout d'inhibiteurs de corrosion peut être nécessaire. De plus, lorsque la température de désorption est élevée, il existe un risque de cristallisation du LiBr à l'entrée de l'absorbeur (sur la ligne de solution pauvre), ce qui peut endommager la machine (les recherches menées sur ce sujet ont cependant permis d'apporter certaines solutions pour gérer ce problème [69]). Concernant les performances du cycle, le COP se situe entre 0.5 et 0.7 pour une production de froid à 5-10 °C, à partir d'une source chaude à 80-110 °C [62].
- L'emploi du couple H₂O/NH₃ requiert des températures de source chaude plus élevées (à partir de 100 °C environ), mais permet de réaliser une production de froid négatif. L'un des inconvénients du cycle à absorption H₂O/NH₃ est la nécessité d'introduire une colonne de rectification entre le générateur et le condenseur, à cause de la séparation imparfaite de l'ammoniac et de l'eau dans le générateur (due à la volatilité de l'eau). Enfin, le fluide de travail (NH₃) présente le défaut d'être toxique, inflammable et corrosif à certains métaux.

Le COP relevé dans la littérature est situé autour de 0,5 pour une température de production de froid de 0 °C et une température de source chaude entre 120 et 150 °C [62].

Quelques cycles employant un alcool (e.g. trifluoroéthanol) ou un hydrofluorocarbure (par exemple R21, R30, R134a, ...) comme fluide de travail sont également recensés dans la littérature [68].

Un état de l'art des cycles à absorption liquide/gaz pour la production de froid a été réalisé par Ziegler [70,71], ainsi que par Srihirin *et al.* [62]. Ces travaux montrent que de nombreuses architectures de cycle ont été étudiées, théoriquement et expérimentalement, dans l'objectif d'en améliorer les performances en intégrant des récupérations internes de chaleur (sensibles, latentes ou de sorption) : cycles à double ou triple effet (association en série de plusieurs générateurs), cycles à échangeur commun générateur/absorbeur (GAX), cycles à sorption/résorption (remplacement du couple condenseur/évaporateur par un absorbeur/désorbeur), cycles assistés par compression, cycles à absorption intégrant un éjecteur, cycles à absorption-diffusion (permettant de s'affranchir d'une pompe de circulation pour la solution absorbante), etc.

L'attention est portée sur le fait que les cycles à absorption liquide/gaz sont continus, grâce à la réalimentation en continu du générateur de vapeur par la pompe située entre l'absorbeur et le générateur (cf. *Figure 1.9*) : ils permettent donc une production de froid continue dans le temps.

III.1.2 Cycles à adsorption solide/gaz

Comme les machines à absorption liquide/gaz, les systèmes à adsorption solide/gaz pour la production de froid s'appuient sur un cycle thermodynamique tritherme (un puits de chaleur et deux sources de chaleur : chaude et froide). Leur principe de fonctionnement est similaire. Toutefois, comme il est plus difficile de déplacer un sorbant solide que de faire circuler une solution absorbante, les phénomènes de sorption/désorption ont généralement lieu dans le même composant de la machine (cf. *Figure 1.10a*) : le couple générateur/absorbeur de la *Figure 1.9* est remplacé par un réservoir d'adsorbant jouant à la fois le rôle d'adsorbeur et de désorbeur. Ce dernier contient l'adsorbant solide, mis en œuvre dans une matrice poreuse afin de favoriser les transferts de gaz lors des processus d'adsorption et désorption.

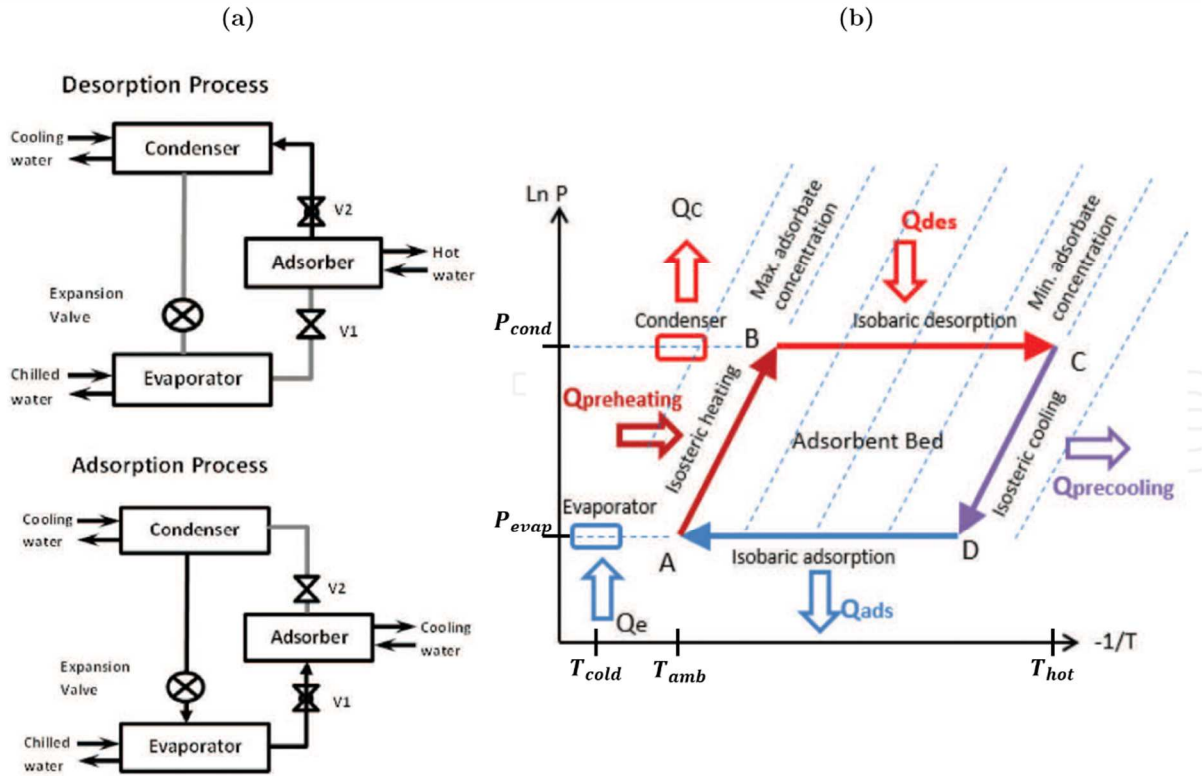


FIGURE 1.10 – Machine à adsorption solide/gaz pour la production de froid : (a) composants et (b) trajet thermodynamique du cycle dans un diagramme de Clausius-Clapeyron (adapté de [72]). Couleurs chaudes : phase de charge. Couleurs froides : phase de décharge.

Comme expliqué plus haut, le cycle à adsorption solide/gaz ne met pas en jeu de circulation du sorbant, ce qui implique un fonctionnement discontinu du système. Son trajet thermodynamique, représenté schématiquement sur un diagramme de Clausius-Clapeyron ($\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$ en fonction de $-\frac{1}{T}$) en *Figure 1.10b*, peut donc être scindé en deux demi-cycles :

- Lors du premier demi-cycle (appelé phase de « charge » : cf. *Fig. 1.10b*), le réservoir d'adsorbant est mis en contact avec la source chaude à T_{hot} . Dans un premier temps, les vannes V1 et V2 (cf. *Fig. 1.10a*) sont fermées, de sorte que la température et la pression du réservoir augmentent de façon isostérique (*i.e.* à concentration en sorbat constante : trajet A - B). Une fois que la pression a atteint celle du condenseur P_{cond} , la vanne V2 est ouverte. Comme la température de la source chaude est supérieure à la température d'équilibre thermodynamique de sorption correspondant aux conditions opératoires du réservoir (pression P_{cond} et concentration initiale en sorbat : point B), on assiste à la désorption endothermique du gaz contenu dans l'adsorbant (trajet B - C). Celle-ci est sensiblement isobare (le condenseur impose sa pression).

Le gaz généré rejoint le condenseur, où il est condensé au contact du puits de chaleur à T_{amb} .

- De façon symétrique, lors du second demi-cycle (appelé phase de « décharge » : cf. *Fig. 1.10b*), le réservoir d'adsorbant est mis en contact avec le puits de chaleur à T_{amb} . Les vannes V1 et V2 sont initialement fermées, les température et pression du réservoir diminuent donc de façon isostérique (trajet C – D). Une fois que la pression a atteint celle de l'évaporateur P_{evap} , la vanne V1 est ouverte. Comme la température du puits de chaleur est inférieure à la température d'équilibre thermodynamique de sorption correspondant aux conditions opératoires du réservoir (pression P_{evap} et concentration initiale en sorbat : point D), on assiste alors à la vaporisation du liquide contenu dans l'évaporateur (effet frigorifique) et à l'adsorption exothermique du gaz ainsi généré dans le réservoir d'adsorbant (trajet D – A). Celle-ci est sensiblement isobare (l'évaporateur impose sa pression).

Le fonctionnement discontinu de ce cycle et la possibilité de séparer dans le temps les phases de charge et de décharge confère à ce système une **capacité intrinsèque de stockage** de l'énergie thermique entrante : une fois la désorption effectuée et les composants séparés, l'utilisateur peut choisir à quel moment il souhaite produire du froid.

L'état de l'art réalisé par Elsheniti *et al.* [72] fournit un aperçu des couples (sorbant/sorbat) utilisés et des stratégies d'amélioration des performances (amélioration des transferts de masse et de chaleur, développement de nouvelles architectures de cycles). Parmi les couples (sorbant/sorbat) recensés dans la littérature, on trouve principalement :

- Le couple silica-gel/ H_2O . Il permet de réaliser des machines fonctionnant à des températures de source chaude basses (environ $85\text{ }^\circ\text{C}$), compatibles avec une application solaire par exemple. La chaleur de désorption est relativement élevée (2500-2800 kJ par kg de sorbat). Cependant, la production de froid négatif n'est pas envisageable avec l'eau.
- Les couples zéolithe/ H_2O . Leur gamme de températures de désorption est large : [70 ; $250\text{ }^\circ\text{C}$]. Néanmoins, les chaleurs de désorption élevées (3300-4200 kJ.kg^{-1}) contribuent à dégrader les performances du cycle. La production de froid négatif est aussi impossible.
- Les couples charbon actif/ NH_3 et charbon actif/ CH_3OH . Ils permettent d'atteindre de meilleures performances grâce aux chaleurs de désorption relativement faibles (1800-2000 kJ.kg^{-1}) et aux surfaces spécifiques d'adsorption élevées.

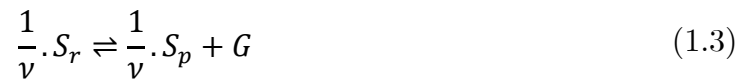
La littérature contient de multiples études expérimentales, notamment avec les couples silica-gel/eau [73,74] et zéolithe/eau [75,76,77]. Les performances typiquement obtenues avec ces couples sont indiquées ci-dessous :

- Pour la machine à adsorption silica-gel/eau, Jakob *et al.* [74] indiquent un COP de 0,55 pour une température de source chaude de 72 °C, un puits de chaleur à 30 °C et une production de froid à 15 °C.
- Pour la machine à adsorption zéolithe/eau, Solmus *et al.* [76] indiquent un COP de 0,27 pour une source chaude à 150 °C, un puits de chaleur à 30 °C et une production de froid à 10 °C.

Bien que le fonctionnement discontinu des machines à adsorption solide/gaz permette de réaliser un stockage de l'énergie thermique (comme évoqué plus haut), il implique le cyclage des masses inertes (notamment celles du réservoir d'adsorbant, qui joue à la fois le rôle de désorbeur et d'adsorbant). Les travaux menés par l'équipe de Ziegler [78] ont montré que ce phénomène est souvent l'un des principaux facteurs de réduction des performances du cycle par rapport au cycle à absorption liquide/gaz.

III.1.3 Cycles thermochimiques (réaction chimique solide/gaz)

Le cycle thermochimique s'apparente au cycle à adsorption solide/gaz, dont le principe de fonctionnement a été détaillé en section III.1.2. Cependant, le procédé d'adsorption physique solide/gaz (reposant sur les forces intermoléculaires de Van der Waals) est remplacé par une réaction chimique renversible solide/gaz (reposant sur des interactions de plus grande intensité : rupture/création de liaisons covalentes), décrite par l'équation (1.3) :



Le sens direct correspond à la réaction de décomposition du solide dit « riche » noté S_r . Similaire aux processus de désorption, cette réaction est endothermique. Le sens indirect correspond à la réaction de synthèse du solide riche S_r , qui a lieu lorsque le solide dit « pauvre » (noté S_p) est mis en contact avec les molécules du gaz réactif (fluide de travail sous forme gazeuse : G). Cette réaction est exothermique.

Contrairement aux processus divariants précédents (absorption et adsorption), la réaction chimique solide/gaz (1.3) est monovariante : cela signifie qu'à l'équilibre thermodynamique de réaction, une relation mathématique relie la pression et la température des réactifs. Cette relation d'équilibre s'écrit :

$$\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) = -\frac{\Delta_r H^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta_r S^0}{R} \quad (1.4)$$

, où $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ désignent respectivement l'enthalpie et l'entropie standard de la réaction (1.3), lue dans le sens direct (*i.e.* endothermique). Notons que cette expression découle de la loi de Guldberg et Waage permettant de caractériser l'équilibre

thermodynamique d'un système réactionnel ; son obtention est détaillée en **Annexe H** (section **H.2.3**).

Par rapport au cycle à adsorption solide/gaz, le réservoir d'adsorbant est donc remplacé par un réacteur thermochimique, dans lequel le solide réactif est généralement mis en œuvre sous forme d'un lit fixe poreux (afin de favoriser l'accès du gaz aux sites réactifs). Par ailleurs, les deux autres composants du procédé sont un condenseur et un évaporateur (ainsi qu'une vanne de détente placée entre ces deux composants), qui sont les sièges des changements de phase liquide/gaz décrits par l'équation-bilan (1.5) :



Comme la réaction chimique solide/gaz (1.3), l'équilibre thermodynamique de changement de phase liquide/gaz (1.5) est monovariant. L'équation décrivant cet équilibre est :

$$\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) = -\frac{L_{vap}^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta S_{vap}^0}{R} \quad (1.6)$$

où L_{vap} et ΔS_{vap} désignent respectivement l'enthalpie (ou chaleur latente molaire) et l'entropie standard de vaporisation du fluide de travail.

Le **principe de fonctionnement** du cycle est représenté sur la *Figure 1.11*. Comme pour les cycles à adsorption solide/gaz, le cycle thermochimique est discontinu, et peut être divisé en deux phases de fonctionnement séparées dans le temps :

- Lors de la phase de charge (en haut sur la *Figure 1.11*), le réacteur, initialement fermé, est mis en contact avec la source chaude à T_{hot} . Sa température augmente, ainsi que sa pression (suivant l'équilibre thermodynamique monovariant de la réaction chimique solide/gaz : cf. *Figure 1.11b*). Lorsque la pression devient égale à celle du condenseur, la vanne entre le réacteur et le condenseur est ouverte. Comme la température de la source chaude est supérieure à la température d'équilibre thermodynamique de réaction à la pression P_{cond} (cf. *Figure 1.11b*), ceci amorce la réaction endothermique de décomposition du solide réactif ; enfin, le gaz généré dans le réacteur rejoint le condenseur (trajet 2 sur la *Figure 1.11b*), où il est condensé (transformation exothermique).
- Lors de la phase de décharge (en bas sur la *Figure 1.11*), le réacteur, initialement déconnecté des autres composants, est mis en contact avec le puits de chaleur (généralement à température ambiante T_{amb}). Sa température et sa pression diminuent. Lorsque la pression devient égale à celle de l'évaporateur, la vanne reliant le réacteur et l'évaporateur est ouverte. Ceci

déclenche la vaporisation endothermique du liquide contenu dans l'évaporateur (production de froid à T_{cold}) ; le gaz ainsi généré se dirige vers le réacteur thermochimique (trajet 1 sur la *Figure 1.11b*), où il réagit avec le solide pauvre (réaction exothermique de synthèse).

Comme pour le cycle à adsorption solide/gaz présenté en section **III.1.2**, il convient de noter que le caractère discontinu du cycle thermochimique attribue à ce système de production de froid une **capacité intrinsèque de stockage** de l'énergie thermique entrante : cette propriété est particulièrement intéressante pour la gestion optimale des sources et demandes fluctuantes (cf. section **I.2**).

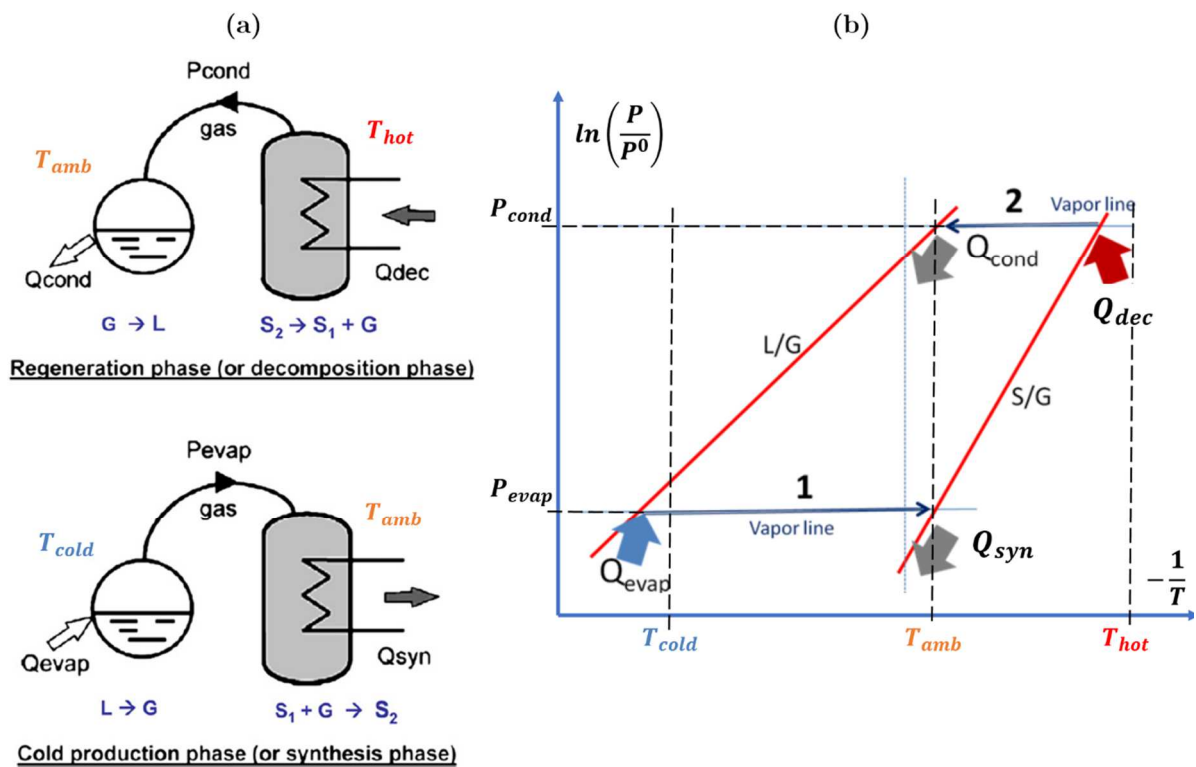


FIGURE 1.11 – Machine thermochimique pour la production de froid : (a) composants (adapté de [79]) et (b) trajet thermodynamique du cycle dans un diagramme de Clausius-Clapeyron (adapté de [80])

De nombreux couples réactifs solide/gaz peuvent être employés dans les cycles thermochimiques, mettant en jeu divers types de réactions chimiques (par exemple des réactions de complexation, hydratation, oxydation) [81]. Ils couvrent une large gamme de températures de fonctionnement. Les quatre principaux types de couples sont listés ci-dessous, avec quelques exemples d'utilisation extraits de la littérature :

- Les couples hydrure/ H_2 : on distingue les hydrures non métalliques (par exemple LiH , CaH_2) et métalliques. Izhvanov *et al.* [82] ont étudié les performances théoriques d'un tel cycle pour la production de froid. 5 hydrures

ont été considérés. Les températures de source chaude requises sont situées entre 143 et 200 °C, et les températures de production de froid varient entre -51 et -21 °C. Le COP théorique varie de 0,11 à 0,24. Les auteurs indiquent qu'une installation de 500 W a été construite et testée avec succès pour la production de froid à 0 °C. Le COP expérimental est situé entre 0,17 et 0,20. Parmi les limitations techniques liées à l'utilisation des hydrures métalliques, on peut citer leurs densités élevées ou encore les problématiques inhérentes à la gestion du dihydrogène.

- Les couples oxyde métallique/ O_2 : les réactions de réduction mises en jeu lors de la phase de charge requièrent des températures de source chaude entre 850 et 1000 °C [83], ce qui élimine les possibilités de valorisation de chaleur fatale. Parmi les inconvénients de l'utilisation des oxydes métalliques, on peut citer les problèmes de stabilité au cyclage (phénomènes d'agglomération) ou encore le coût élevé de certains matériaux (par exemple oxydes de cobalt).
- Les couples hydrates/ H_2O : de nombreux hydrates permettent l'utilisation d'une source chaude à moins de 150 °C et assurent de fortes densités énergétiques, de l'ordre de 500 kWh.m⁻³ (par exemple SrBr₂, MgSO₄, Na₂S, CaCl₂, MgCl₂ [84]). Toutefois, comme le fluide de travail est l'eau, la production de froid négatif est impossible.
- Les couples halogénure métallique/ NH_3 : ces couples mettent en jeu des réactions de complexation [81]. L'usage de l'ammoniac comme fluide de travail est particulièrement intéressant pour réaliser une production de froid à très basse température telle que la congélation. Par ailleurs, il existe un très grand nombre de sels réagissant avec l'ammoniac : chlorures, bromures et iodures métalliques (CaCl₂, BaCl₂, MnCl₂, SrBr₂, ZnBr₂, MnBr₂, FeI₂, MgI₂, ...). Cette grande diversité de réactifs (donc de propriétés thermochimiques) permet le développement d'applications sur une large gamme de températures opératoires (source chaude et froid produit).

Le cadre d'études de cette thèse a été restreint aux couples halogénure métallique/ NH_3 , qui sont prometteurs dans le domaine de la production de froid à partir de chaleur à basse température : de nombreuses applications expérimentales [85,79,86] ont vu le jour, ainsi que quelques applications commerciales [87]. Par exemple, le prototype de cycle thermochimique développé au laboratoire PROMES [79], utilisant le couple BaCl₂/ NH_3 , permet la production de froid à 4 °C à partir d'une source de chaleur à 70-80 °C et d'un puits de chaleur à environ 25 °C. Le COP expérimental est situé entre 0,30 et 0,40.

III.2 Systèmes thermoacoustiques

Les systèmes thermoacoustiques pour la production de froid à partir d'une source de chaleur exploitent les mêmes phénomènes physiques que les générateurs thermoacoustiques présentés en section **II.5**. De manière générale, ces machines thermoacoustiques sont dithermes. Elles peuvent être divisées en deux catégories [88] :

- Les machines motrices, alimentées par une source chaude, ont été décrites en section **II.5**.
- Les machines réceptrices sont alimentées par un travail mécanique : celui-ci est utilisé pour extraire de la chaleur à une source froide (effet frigorifique) et en rejeter au puits de chaleur. Ces machines fonctionnent de façon symétrique aux machines motrices : une énergie acoustique est fournie à l'extrémité du résonateur, ce qui crée un gradient de température au sein du stack. Il en résulte un effet de réfrigération / pompe à chaleur (refroidissement de la source froide et chauffage du puits de chaleur).

Lorsque l'on dispose d'une source de chaleur, il est possible d'associer en série une machine ditherme motrice (alimentée par la source) et une machine réceptrice (utilisant l'énergie acoustique générée par la machine motrice pour produire du froid) : on obtient ainsi une machine tritherme de production de froid (illustrée sur la *Figure 1.12*). Les études théoriques et expérimentales menées sur ce type de machine sont assez récentes. Elles font apparaître la nécessité d'utiliser une source chaude à haute température (typiquement 400 à 600 °C [89,90]).

Toutefois, les travaux très récents de Xu *et al.* [91] démontrent les performances théoriques prometteuses d'un système de production de froid par voie thermoacoustique utilisant une source de chaleur à basse température (150 °C). Ce système repose sur l'utilisation de plusieurs résonateurs associés en série, contenant un mélange gaz-liquide (et non une phase gazeuse seule comme l'air ou l'hélium dans les systèmes thermoacoustiques « classiques »). Le COP théorique d'une machine offrant une puissance frigorifique de 2,7 kW est évalué à 0,67 pour une production de froid à -3 °C et un puits de chaleur à 20 °C.

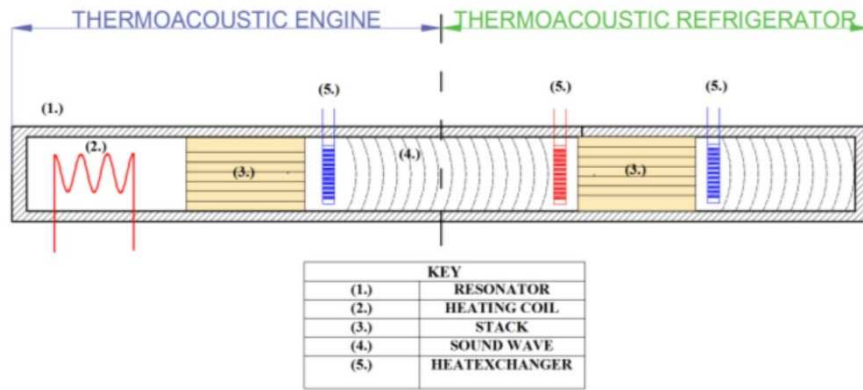


FIGURE 1.12 – Schéma d’une machine thermoacoustique tritherme pour la production de froid : association en série de deux machines thermoacoustiques dithermes (source : [90])

IV. Systèmes de cogénération froid/électricité à partir d’une source à basse température : cycles hybrides à sorption

La conception d’un système de cogénération repose généralement sur l’utilisation combinée de plusieurs technologies (indépendamment ou au sein d’un même procédé), chacune d’entre elles produisant l’un des effets utiles ciblés. Les technologies employées doivent être adaptées à la source d’énergie disponible : ainsi, lorsque la source disponible est une source de chaleur à basse température, les technologies présentées dans les sections **II** (pour la production d’électricité) et **III** (pour la production de froid) sont adaptées à l’intégration dans un système de cogénération froid/électricité.

Dans le domaine de l’utilisation de chaleur à basse température, l’état de l’art développé dans la section **II** a mis en évidence les performances satisfaisantes et la maturité technologique des ORC pour produire de l’électricité. Concernant la production de froid, le choix des cycles thermodynamiques impliquant un procédé à sorption, abordés dans la section **III**, est le plus pertinent dans l’état actuel des connaissances. L’association d’un cycle à absorption liquide/gaz ou réaction chimique solide/gaz avec un cycle moteur de type ORC est donc envisagée pour réaliser une cogénération de froid et d’électricité à partir de chaleur à basse température. Cette section présente un état de l’art des cycles thermodynamiques à sorption dits « hybrides ».

Les critères choisis pour caractériser les performances des systèmes de cogénération froid/électricité présentés dans cette section sont les rendements énergétique et exergetique, définis respectivement par les Equations (1.7) et (1.8) :

$$\eta_I = \frac{|W| + Q_{cold}}{Q_{hot}} \quad (1.7)$$

, où W et Q_{cold} sont respectivement le travail mécanique et la quantité de froid produits et Q_{hot} est la quantité de chaleur reçue de la source chaude.

$$\eta_{ex} = \frac{|W| + Q_{cold} \cdot \left(\frac{T^0}{T_{cold}} - 1 \right)}{Q_{hot} \cdot \left(1 - \frac{T^0}{T_{hot}} \right)} \quad (1.8)$$

, où T_{hot} et T_{cold} désignent respectivement les températures de source chaude et de production de froid, et T^0 est la température de référence utilisée pour l'analyse exergetique.

Une synthèse des principales caractéristiques (conditions opératoires et performances énergétiques et exergetiques) des cycles hybrides à absorption liquide/gaz et thermochimiques de la littérature est proposée en **Annexe A**.

IV.1 Principes généraux et intérêts de l'hybridation

Les cycles thermodynamiques présentés dans les sections **II** et **III** ont pour point commun l'utilisation de chaleur à basse température, mais différent par leurs fonctionnalités : effets utiles produits (réfrigération ou génération d'électricité) et capacité à stocker ou non l'énergie thermique entrante. Pour obtenir un procédé associant ces fonctionnalités, l'une des approches possibles est de construire un **cycle thermodynamique hybride**. L'hybridation de plusieurs cycles thermodynamiques entre eux consiste à mutualiser leurs composants communs (par exemple évaporateur, condenseur, réacteur, ... ainsi que le fluide de travail) en un seul cycle, de façon à combiner leurs fonctionnalités. Le cycle hybride ainsi construit est plus compact et potentiellement moins coûteux qu'une association de procédés fournissant séparément les mêmes fonctionnalités ; par ailleurs, il peut s'avérer plus performant [92,93]. Ces cycles hybrides font l'objet d'une attention croissante dans la recherche sur les procédés multifonctionnels innovants ; toutefois, comme il s'agit d'un concept émergent, leur niveau de maturité technologique (TRL) est encore faible.

Les sections suivantes abordent les deux cycles hybrides les plus étudiés dans la littérature sur les systèmes de cogénération froid/électricité à partir d'une source de chaleur à basse température : le cycle hybride à absorption liquide/gaz (section **IV.2**),

et le cycle hybride thermochimique (*i.e.* à réaction chimique solide/gaz renversible, section **IV.3**) qui ajoute aux fonctions de production de froid et d'électricité une capacité intrinsèque de stockage de l'énergie.

IV.2 Cycles hybrides à absorption liquide/gaz

Dans le domaine des cycles hybrides à sorption, les premiers travaux ont porté sur l'hybridation du cycle de réfrigération à absorption liquide/gaz (illustré sur la *Figure 1.9*) avec un cycle moteur de type ORC (illustré sur la *Figure 1.2*). Les composants communs à ces deux cycles sont le condenseur et l'évaporateur, et l'hybridation consiste généralement à intégrer un expandeur au sein du cycle à absorption liquide/gaz. On obtient ainsi un cycle tritherme, illustré sur la *Figure 1.13*, combinant deux fonctionnalités (production de froid et de travail mécanique) et dont les composants principaux sont :

- 2 composants générateurs de vapeur, qui sont le siège de processus endothermiques : le désorbeur liquide/gaz, fonctionnant à haute pression (récoltant la quantité de chaleur Q_{hot} de la source chaude à T_{hot}), et l'évaporateur, fonctionnant à basse pression (qui extrait la quantité de chaleur Q_{cold} de la source froide à T_{cold}).
- 2 composants consommateurs de vapeur, qui sont le siège de processus exothermiques : le condenseur, fonctionnant à haute pression (qui rejette la quantité de chaleur $Q_{\text{amb},1}$ au puits de chaleur à T_{amb}), et l'absorbeur liquide/gaz, fonctionnant à basse pression (qui rejette $Q_{\text{amb},2}$ au puits de chaleur à T_{amb}).
- 1 ou plusieurs expandeurs pour la production de travail mécanique (converti ensuite en électricité grâce à une ou plusieurs génératrices).

Comme les cycles à absorption liquide/gaz (décrits en section **III.1.1**), ce cycle fonctionne de manière **continue** (par circulation de la solution absorbante entre l'absorbeur et le désorbeur, à droite sur la *Figure 1.13*). Deux configurations peuvent être réalisées, selon la position de l'expandeur :

- Si l'expandeur est placé entre le désorbeur et le condenseur (vannes V1 ouverte, V2 et V3 fermées), on obtient une production « en série » d'électricité puis de froid.
- Si l'expandeur est placé entre le désorbeur et l'absorbeur (V2 et V3 ouvertes, V1 fermée), le flux de gaz sortant du désorbeur est divisé et conduit à une production « en parallèle » d'électricité et de froid.

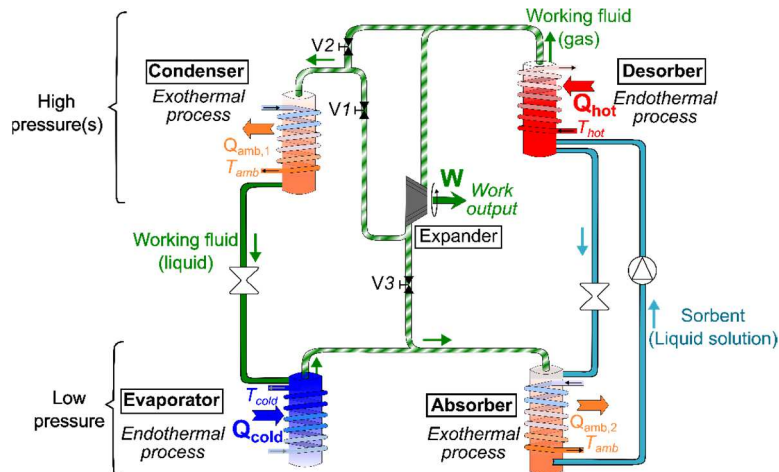


FIGURE 1.13 – Cycle hybride à absorption liquide/gaz pour la cogénération de froid et de travail mécanique : principe de fonctionnement. La production d'électricité et de froid s'effectue en série (vanne V1 ouverte, V2 et V3 fermées) ou en parallèle (vannes V2 et V3 ouvertes, V1 fermée)

Moritz Honigmann et Emile Lamm ont été les précurseurs du développement de tels cycles hybrides : leurs travaux, menés en parallèle à la fin du XIX^{ème} siècle, ont conduit à la réalisation de systèmes exploitant le phénomène d'absorption/désorption d'un gaz dans une solution liquide pour produire un travail mécanique. L'équipe de Ziegler [94] a développé les concepts généraux des cycles hybrides à sorption (englobant les procédés à absorption liquide/gaz et à sorption solide/gaz : adsorption ou réaction chimique), sur la base du procédé de Lamm-Honigmann. L'architecture de cycle proposée, comportant cinq composants (condenseur, évaporateur, désorbeur, ab- ou adsorbeur et expandeur), généralise celle de la *Figure 1.13* : elle permet d'utiliser différentes sources d'énergie (chaleur ou électricité) et de fournir différents effets utiles (froid ou électricité) selon les ressources et besoins. Plus tard, les études théoriques de Jahnke *et al.* [95] ont permis d'évaluer les performances du procédé de Lamm-Honigmann pour la production de travail mécanique seule : les rendements énergétiques obtenus avec les couples (LiBr/H₂O) et (NaOH/H₂O) sont situés entre 0,04 et 0,05 pour une source chaude à 120 °C et un puits de chaleur à 40 °C.

Parmi les premiers cycles hybrides à absorption liquide/gaz, on trouve également le cycle proposé par Goswami *et al.* [96], qui résulte de l'intégration d'un expandeur au sein d'un cycle à absorption utilisant le couple (NH₃/H₂O). Dans ce système, le condenseur et l'évaporateur de la *Figure 1.13* sont remplacés, respectivement, par un expandeur et par un échangeur frigorifique (n'opérant aucun changement de phase). Ce cycle est adapté à l'utilisation d'énergie solaire thermique faiblement concentrée comme source chaude (la température de source chaude est de 140 °C). L'effet utile dominant est la génération de travail mécanique (environ 74 % de l'énergie utile), une production résiduelle de froid est obtenue à partir de la chaleur

sensible du gaz froid en sortie de l'expandeur (la température de production de froid est de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$). Le rendement énergétique est $\eta_I = 0,24$ et le rendement exergetique (calculé à partir des données de [96]) est $\eta_{ex} = 0,59$. Les travaux de Hasan *et al.* [97] ont porté sur une optimisation des performances du cycle de Goswami, la fonction-objectif considérée étant fondée sur le 2nd principe. Suite à ces travaux, une preuve de concept expérimentale a été développée [98]. Les résultats sont en adéquation avec les prédictions théoriques : les rendements énergétique et exergetique issus des données expérimentales valent respectivement 0,25 et 0,65.

Ayou *et al.* [99] ont présenté une revue de l'état de l'art des cycles hybrides à absorption utilisant le couple $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$. Ces travaux mettent en évidence la diversité des caractéristiques et performances des cycles existants : températures de source chaude, ratios électricité/froid et rendements énergétiques. Les auteurs constatent que l'effet utile principal des cycles hybrides à absorption liquide/gaz est souvent la production de travail mécanique, et les rendements énergétiques et exergetiques varient respectivement de 0,12 à 0,45 et 0,35 à 0,59 (selon les températures de fonctionnement et le ratio électricité/froid).

Enfin, pour améliorer les performances de ces cycles hybrides, il est possible d'associer plusieurs cycles en cascade, et obtenir ainsi un cycle unique dit « multi-effets ». Par exemple, dans le cycle hybride à double effet, les rejets thermiques de l'absorbeur liquide/gaz du premier cycle sont injectés au niveau du désorbeur liquide/gaz du second cycle. Cette architecture a été proposée par Ventas *et al.* [100]. Le couple choisi pour leur étude théorique est $\text{NH}_3/\text{LiNO}_3$. Un système d'ajustement du flux de gaz traversant l'expandeur permet de modifier le ratio électricité/froid. Avec une température de source chaude de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ et une production de froid à $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, les rendements énergétique et exergetique sont respectivement 0,61 et 0,56, pour une production de froid dominante (environ 90 % de l'énergie utile).

IV.3 Cycles hybrides thermochimiques

Contrairement aux cycles à absorption liquide/gaz, les cycles à sorption solide/gaz fonctionnent de manière **discontinue** : cette propriété leur confère une capacité intrinsèque de stockage de l'énergie thermique entrante. En effet, deux phases de fonctionnement décalées dans le temps sont mises en jeu (cf. sections **III.1.2** et **III.1.3**) : lors de la phase de charge, la décomposition (ou désorption) endothermique permet de stocker la chaleur. Lors de la phase de décharge, la vaporisation endothermique du fluide de travail fournit un effet frigorifique (production de froid).

Par ailleurs, grâce à la grande diversité de solides réactifs disponibles, les cycles thermochimiques reposant sur une réaction chimique solide/gaz balayent une gamme de conditions opératoires très large (températures de source chaude, températures de

production de froid, pressions des composants). Parmi eux, les cycles fonctionnant avec des ammoniacates présentent l'avantage d'utiliser un fluide de travail neutre pour l'environnement (*i.e.* sans action sur l'effet de serre et la couche d'ozone : GWP et ODP nuls). Ainsi, l'état de l'art présenté ci-dessous porte sur les cycles hybrides thermochimiques à ammoniac.

La *Figure 1.14* présente le principe général de fonctionnement des cycles hybrides thermochimiques. Comme les cycles thermochimiques « classiques » (cf. section **III.1.3**), ces cycles hybrides possèdent 2 phases de fonctionnement, chacune d'entre elles mettant en jeu un composant générateur de vapeur et un composant consommateur de vapeur :

- Lors de la phase de charge (en haut sur la *Figure 1.14*), le composant générateur de vapeur est le réacteur chimique solide/gaz (à droite) et le composant consommateur de vapeur est le condenseur (à gauche). Au niveau du réacteur, on assiste à la réaction de décomposition endothermique du sel réactif à haute pression (grâce à l'apport de chaleur Q_{hot} par la source chaude à T_{hot}) : cette réaction génère de l'ammoniac gazeux, qui est consommé par le condenseur situé en aval (rejetant la quantité de chaleur $Q_{\text{amb},1}$ à T_{amb}).
- Lors de la phase de décharge (en bas sur la *Figure 1.14*), le composant générateur de vapeur est l'évaporateur (à gauche) et le composant consommateur de vapeur est le réacteur chimique solide/gaz (à droite). Au niveau de l'évaporateur, on assiste à la vaporisation endothermique de l'ammoniac liquide à basse pression (qui fournit l'effet frigorifique : extraction de chaleur Q_{cold} de la source froide à T_{cold}) : le gaz ainsi généré est consommé par le réacteur situé en aval (réaction exothermique de synthèse du sel réactif, rejetant $Q_{\text{amb},2}$ à la température T_{amb}).

Enfin, un expandeur est positionné sur le flux de gaz entre le composant générateur de vapeur et le composant consommateur de vapeur : il peut être utilisé pour produire du travail mécanique lors de la phase de charge, de décharge ou bien lors des deux phases (vanne V1 ouverte et V2 fermée : expandeur en fonctionnement, vanne V2 ouverte et V1 fermée : expandeur bypassé).

Ainsi, le cycle hybride thermochimique comprend 4 composants principaux : un réacteur chimique solide/gaz (à droite sur la *Figure 1.14*), qui est à la fois le support de la réaction de décomposition endothermique (en phase de charge) et de la réaction de synthèse exothermique (en phase de décharge), un condenseur (en haut à gauche sur la *Fig. 1.14*), un évaporateur (en bas à gauche sur la *Fig. 1.14*) et un expandeur.

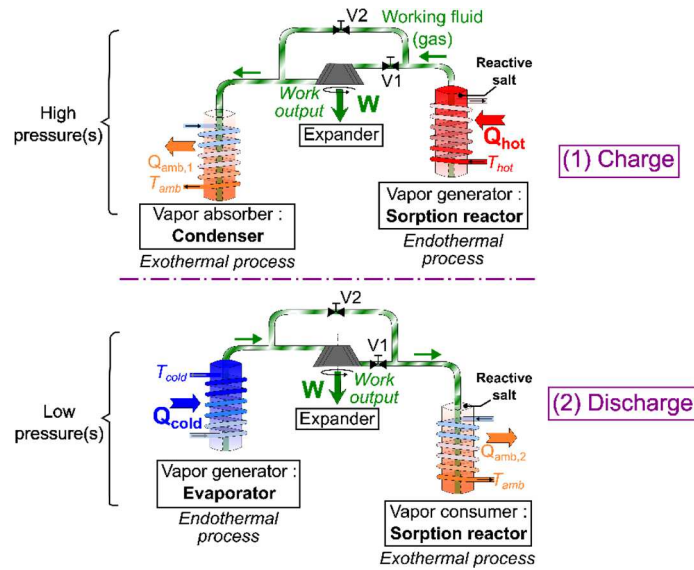


FIGURE 1.14 – Cycle thermochimique hybride pour le stockage de chaleur et la cogénération de froid et de travail mécanique : principe de fonctionnement. A chaque phase de fonctionnement, l'expandeur servant à produire du travail mécanique peut être actionné (vanne V1 ouverte, vanne V2 fermée) ou by-passé (vanne V2 ouverte, vanne V1 fermée)

Notons que le condenseur et l'évaporateur du cycle hybride thermochimique (composants de gauche sur la *Figure 1.14*) peuvent être remplacés par un deuxième réacteur thermochimique contenant un sel réactif différent du premier (la condensation est alors remplacée par une réaction de synthèse exothermique, et la vaporisation du fluide de travail par une réaction de décomposition endothermique) : on parle alors de **cycle à résorption**.

L'architecture de cycle hybride thermochimique la plus étudiée dans la littérature est celle du cycle à résorption (*i.e.* utilisant 2 réacteurs et 2 sels réactifs distincts). Parmi les premiers cycles hybrides à résorption, celui proposé par Wang *et al.* [101] fonctionne à des températures de source chaude comprises entre 100 et 400 °C. Pour une température de puits fixée à 30 °C et une production de froid entre -10 et 10 °C, le COP et le rendement exergetique théoriques atteignent respectivement 0,77 et 0,90. Un prototype de petite taille a été construit par cette équipe, mettant en jeu deux cycles fonctionnant en opposition de phase pour assurer une production continue de froid et un expandeur scroll actionné lors de la phase de charge pour la production d'électricité [102]. Les source et puits de chaleur sont fixés à 125 °C et 30 °C, respectivement. Les auteurs concluent qu'il est très difficile de maintenir expérimentalement une puissance mécanique stable à l'arbre de l'expandeur, à cause des fluctuations de la cinétique de la réaction chimique solide/gaz. La température de production de froid subit de fortes variations (autour d'une valeur moyenne de 10 °C), ainsi que la puissance mécanique produite (qui atteint une valeur maximale de 490 W).

Le comportement dynamique des cycles thermochimiques hybrides a été approfondi par l'équipe de Roskilly [103]. Reposant sur la modélisation dynamique de chacun des composants du cycle, ces travaux théoriques mettent en évidence le couplage fort entre le réacteur thermochimique et l'expandeur : en effet, la puissance mécanique calculée avec le modèle de cycle complet vaut seulement un tiers de la puissance mécanique estimée par le modèle dynamique d'expandeur seul sous des conditions opératoires correspondant à un état d'équilibre thermodynamique du cycle. Cette différence provient des dynamiques antagonistes de l'expandeur et du réacteur lorsqu'ils sont connectés. Une autre limitation technique des cycles hybrides thermochimiques est la détente de l'ammoniac (fluide humide). Pour pallier les problèmes de gouttelettes de liquide en sortie d'expandeur, Bao *et al.* [104] ont intégré une surchauffe en amont de l'expandeur. Leur étude théorique a permis de maximiser le travail mécanique produit. Le cycle proposé assure une production de froid entre -28 et 9 °C ; la température du puits de chaleur est de 25 °C. Lorsque la température de source chaude varie entre 70 et 200 °C, les rendements énergétique et exergétique du cycle sont situés dans les intervalles [0,06 ; 0,24] et [0,50 ; 0,85], respectivement. Plus tard, l'équipe de Roskilly a réalisé une comparaison entre les ORC sans pompe (« pumless » ORC ou PRC) et les cycles à résorption pour la production de travail mécanique seul [105]. Les auteurs montrent que le travail mécanique produit par unité de masse du fluide de travail vaut 100 à 550 kJ.kg⁻¹ pour les cycles à résorption, et seulement 10 à 100 kJ.kg⁻¹ pour les PRC. Cette différence est liée principalement à la différence de masse molaire entre les fluides de travail utilisés (l'ammoniac étant plus léger que les fluides organiques des PRC). Pour une source de chaleur entre 60 et 180 °C et un puits à 30 °C, les rendements énergétiques s'échelonnent de 0,08 à 0,25 pour les PRC mais sont plus faibles pour les cycles à résorption (0,06 à 0,17). Enfin, Bao *et al.* [106] ont également étudié un cycle hybride à résorption mettant en jeu plusieurs étages de détente (entre 2 et 4), pour la valorisation de sources de chaleur entre 30 et 150 °C avec un puits de chaleur à 25 °C. Le travail mécanique par unité de masse du fluide de travail est légèrement supérieur à celui obtenu dans [105] (100-600 kJ/kg_{NH3}), mais les rendements énergétiques sont similaires (0,06-0,15). Ces travaux montrent qu'il est possible de trouver un compromis entre la maximisation du travail mécanique total produit (augmentation du nombre d'étages de détente) et la compacité du système associée à une production de travail mécanique par expandeur plus grande.

Lu *et al.* [107] ont proposé un système de production continue d'électricité reposant sur deux cycles à résorption opérant en opposition de phase. Ce système fonctionne en utilisant deux sources de températures distinctes (à 180-200 °C et 80-90 °C) adaptées aux deux sels réactifs choisis : MnCl₂ et SrCl₂. Le rendement énergétique vaut environ 0,11. Les auteurs en ont effectué une étude dynamique [108] : celle-ci attire l'attention sur l'importance du couplage expandeur/réacteur, et notamment la nécessité d'implémenter un contrôle de la pression de couplage entre ces deux

composants pour assurer une puissance mécanique stable. Cette équipe a également présenté l'analyse thermodynamique d'un système constitué de 2 cycles hybrides thermochimiques à résorption pour la cogénération de froid et de travail mécanique [109,110]. En plus de la génération continue d'électricité, ce système assure une production continue de froid. La gamme des températures de source chaude est [100 ; 200°C], et le puits de chaleur est fixé à 20 °C. Une revalorisation de flux thermiques et massiques internes au système est mise en place afin d'améliorer ses performances. Par ailleurs, les auteurs remarquent que l'ajout d'un volume tampon en aval de l'expandeur permet de maintenir une pression d'échappement et une puissance mécanique relativement stables malgré les fluctuations de la cinétique de réaction solide/gaz. Les sels réactifs les plus prometteurs (association $\text{SrCl}_2\text{-MnCl}_2$) conduisent à des rendements énergétiques et exergetiques de 0,64-0,75 et 0,45-0,58, respectivement. Enfin, l'étude expérimentale de Lu *et al.* [111] démontre la faisabilité de l'intégration d'un expandeur scroll au cycle à résorption pour produire de l'électricité : sous des conditions opératoires (sources et puits de chaleur) similaires à celles prédites dans les études théoriques [109,110], l'expandeur est testé avec succès. Son rendement isentropique est évalué à 0,6.

A l'instar de ceux de Wang *et al.* [102], les travaux expérimentaux de Jiang *et al.* [112] ont démontré la difficulté technique du maintien d'une puissance mécanique stable à l'arbre de l'expandeur en raison du couplage entre la dynamique de l'organe de détente (variations du ratio de pressions aux bornes de l'expandeur) et la cinétique de réaction solide/gaz. Cette équipe a également proposé un nouveau composite réactif permettant d'améliorer les performances des cycles hybrides à résorption [113]. Avec une source de chaleur à 80-110 °C et un puits de chaleur à 30 °C, l'utilisation de ce composite conduit à des gammes de rendements énergétique et exergetique de [0,11 ; 0,14] et [0,62 ; 0,81], respectivement. Enfin, les travaux récents de Jiang *et al.* [114] soulignent le potentiel des cycles hybrides thermochimiques dans le domaine de l'utilisation de chaleur à basse température : à partir d'une source chaude à 200-360 °C et d'un puits de chaleur à 35 °C, leur cycle hybride à résorption intégrant un procédé de récupération de chaleur interne assure une production de froid à 0 °C avec un COP théorique de 1,3 et un rendement exergetique entre 0,41 et 0,74.

L'état de l'art des cycles hybrides thermochimiques développé dans cette section indique donc qu'une attention particulière doit être portée au couplage entre l'expandeur et le réacteur thermochimique : le choix de l'expandeur (cf. section **II.1.3**) et la mise en place d'un contrôle adéquat de cet organe semblent être des éléments décisifs pour la maîtrise du comportement dynamique des cycles hybrides. Par ailleurs, l'état de l'art a permis de démontrer les performances thermodynamiques prometteuses des systèmes existants (dont une synthèse condensée est proposée dans le tableau de l'**Annexe A**). Toutefois, la plupart des études théoriques reposent sur des hypothèses

de calcul optimistes (notamment en ce qui concerne les pincements de température et les irréversibilités lors de la détente du fluide). De plus, les performances des cycles rencontrés dans la littérature sont généralement évaluées à la lumière de deux critères uniquement : les rendements énergétique (ou « 1^{er} principe ») et exergetique. Enfin, les analyses thermodynamiques réalisées à ce jour ne couvrent que quelques sels réactifs. Par conséquent, la recherche dans le domaine des cycles hybrides thermochimiques pour la cogénération de froid et d'électricité nécessite encore de nombreuses investigations.

V. Conclusions

Les recherches effectuées dans le domaine de la valorisation de sources de chaleur à basse température (*i.e.* inférieure à 250 °C) sont très nombreuses et couvrent un éventail d'applications très large. Parmi ces recherches, celles menées sur la production de froid et la production d'électricité ont conduit à développer des procédés qui sont aujourd'hui suffisamment performants et technologiquement matures pour être employés à moyenne ou grande échelle : les cycles thermodynamiques à sorption et les ORC en sont des exemples. Dès lors, dans un souci d'amélioration des procédés énergétiques, l'hybridation d'un cycle à sorption avec un cycle moteur de type ORC semble être une perspective prometteuse pour développer un système de cogénération froid/électricité exploitant une source de chaleur à basse température. Le tableau de synthèse proposé dans l'**Annexe A** fournit un aperçu des caractéristiques principales (conditions opératoires et performances énergétiques et exergetiques) des cycles hybrides à absorption liquide/gaz et thermochimiques (*i.e.* à réaction chimique solide/gaz) rapportés dans la littérature.

L'état de l'art des **cycles hybrides thermochimiques** utilisant l'ammoniac comme fluide de travail (cf. section **IV.3**) a mis en évidence les performances prometteuses de ces systèmes, qui présentent des fonctionnalités innovantes très avantageuses pour exploiter les sources de chaleur à basse température : en effet, au-delà de leurs fonctionnalités de production de froid et de travail mécanique, ces cycles hybrides apportent une capacité intrinsèque de stockage de l'énergie thermique particulièrement intéressante pour pallier les fluctuations de la ressource et de la demande énergétique.

Cependant, la littérature sur les cycles hybrides thermochimiques présente certaines limites :

- Les études existantes portent sur un nombre restreint de sels réactifs et d'architectures de cycle (le cas du cycle à résorption est le plus étudié, mais d'autres configurations peuvent être envisagées).

- Les critères de performance généralement retenus (rendements énergétique et exergetique) ne rendent pas compte de toutes les propriétés des cycles hybrides, notamment : la proportion d'électricité produite, la densité énergétique de stockage.
- La littérature contient majoritairement des études stationnaires, et les quelques études sur le comportement dynamique des cycles hybrides indiquent la présence d'un verrou scientifique majeur au niveau du couplage entre l'expandeur et le réacteur chimique solide/gaz, qui requiert d'être approfondi pour parvenir à un fonctionnement satisfaisant du système.
- Enfin, il existe actuellement assez peu de développements expérimentaux sur ces cycles.

Compte-tenu de ces points-clés identifiés dans l'état de l'art, cette thèse apporte des développements théoriques permettant d'approfondir les caractéristiques des cycles hybrides thermo-chimiques utilisant l'ammoniac comme gaz réactif et fluide de travail. La première partie de ces développements (**Chapitre II**) vise à élargir les analyses thermodynamiques à d'autres sels réactifs, à de nouvelles architectures de cycle et à d'autres indicateurs de performance afin de pouvoir comparer les cycles hybrides avec des systèmes offrant les mêmes fonctionnalités. Dans un second temps (**Chapitre III**), une étude du comportement dynamique des cycles hybrides est réalisée afin d'approfondir le couplage expandeur/réacteur chimique et d'introduire quelques méthodes de contrôle de l'expandeur, dans l'optique de futurs développements expérimentaux.

Chapitre 2

Définition et analyse thermodynamique des architectures de cycle hybride thermochimique

L'état de l'art proposé au **Chapitre I** a montré que les cycles hybrides thermochimiques utilisant l'ammoniac comme fluide de travail sont des procédés prometteurs dans le domaine de la valorisation des sources de chaleur à basse température. Ils permettent en effet, d'une part, de stocker l'énergie thermique de la source lorsqu'elle est disponible et, d'autre part, de restituer cette énergie sous la forme d'une cogénération de froid et d'électricité lorsque nécessaire. Il s'agit donc de procédés multifonctionnels, intégrant une capacité intrinsèque de stockage particulièrement utile pour assurer une gestion optimale de l'énergie dans un contexte de ressources et demandes énergétiques fluctuantes.

Le **Chapitre I** a également mis en évidence quelques points-clés dans la littérature scientifique portant sur les cycles hybrides thermochimiques, notamment : le nombre limité de sels réactifs étudiés et de critères choisis pour évaluer les performances des cycles. Les travaux présentés dans ce chapitre portent sur le développement d'une analyse thermodynamique élargissant les connaissances actuelles des cycles hybrides thermochimiques utilisant l'ammoniac comme fluide de travail. Dans un premier temps, plusieurs architectures de cycle hybride seront présentées ; la section suivante s'attachera à décrire la méthodologie d'analyse thermodynamique adoptée pour l'étude de ce cycle. Dans un troisième temps, les résultats de l'analyse thermodynamique seront exposés et analysés ; une discussion construite à partir de deux études paramétriques et de représentations synthétiques permettra ensuite d'enrichir ces résultats. Enfin, la sixième section présentera une comparaison des performances des différents modes opératoires entre eux et avec une combinaison de systèmes commerciaux assurant les mêmes fonctionnalités (stockage de l'énergie, production de froid et d'électricité).

Les travaux exposés dans ce chapitre ont fait l'objet de 3 publications scientifiques : les sections **I** à **IV** renvoient aux articles [122] et [123] publiés dans le journal *Applied Energy*, et les sections **V** et **VI** font écho à l'article [93] publié dans le journal *Energy Conversion and Management*.

I. Cycle hybride thermochimique : description des architectures identifiées

I.1 Principe de fonctionnement général

Comme évoqué au **Chapitre I**, l'hybridation d'un cycle thermochimique solide/gaz avec un cycle moteur à vapeur consiste à insérer un organe de détente (que nous désignerons par le terme générique « expandeur ») au sein du cycle

thermochimique, afin d'élargir les fonctionnalités de ce dernier (stockage de chaleur à basse température et production de froid) à la production de travail mécanique, donc d'électricité (par l'intermédiaire d'une génératrice électrique). L'architecture générale du cycle hybride ainsi obtenu est présentée sur la *Figure 2.1*. Rappelons que ces procédés à réactifs solides sont discontinus, et présentent donc une capacité intrinsèque de stockage de la chaleur.

Le fonctionnement du cycle est divisé en deux étapes déphasées dans le temps :

- La phase de charge (en haut sur la *Figure 2.1*) est exécutée lorsque la source chaude est disponible, elle permet de stocker cette énergie thermique sous forme d'énergie de liaison chimique et produire éventuellement un travail mécanique.
- La phase de décharge (en bas sur la *Figure 2.1*) ne requiert pas de source chaude, elle fournit un ou plusieurs effets utiles (production de froid et/ou de travail mécanique).

Le cycle hybride thermochimique est constitué de trois composants principaux : deux réacteurs chimiques (partie thermochimique du cycle) et un expandeur (partie motrice du cycle). Ces composants sont disposés sur le schéma de fonctionnement de la *Figure 2.1*.

Au sein des **réacteurs**, deux sels réactifs différents sont mis en jeu :

- Le sel réactif mis en œuvre dans le réacteur de gauche sur la *Figure 2.1* est dit « basse température » (Low-Temperature Salt ou LTS), car ce réacteur fonctionne à plus basse température que le second.
- Le sel réactif du réacteur de droite est dit « haute température » (High-Temperature Salt ou HTS), du fait de la température de fonctionnement plus élevée.

Ces sels sont mis en œuvre sous la forme de matériaux composites (milieux poreux élaborés en mélangeant le sel d'ammoniac avec du graphite naturel expansé, afin d'améliorer les transferts de chaleur).

Pour chaque réacteur, un équilibre thermodynamique monovariant (équilibre de réaction chimique solide/gaz pour le sel réactif mis en jeu) fournit une relation entre la pression et la température de fonctionnement du réacteur. Ainsi, le cycle complet est caractérisé par deux équilibres thermodynamiques monovariants : l'un « à basse température » (Low-Temperature Equilibrium ou LTE), associé au fonctionnement du réacteur de gauche sur la *Figure 2.1* et fixé par le sel LTS, et l'autre « à haute température » (HTE), associé au fonctionnement du réacteur de droite et fixé par le sel réactif HTS.

Dans la formulation la plus générale qui a été choisie dans cette section, les réacteurs sont tous deux sièges d'une réaction chimique solide/gaz. Comme évoqué au **Chapitre**

I (section IV.3), cette configuration de cycle impliquant deux réacteurs chimiques est appelée ‘**cycle à résorption**’. A la fin de cette section, nous noterons que le réacteur LTS peut être remplacé par un évaporateur/condenseur du gaz réactif : ceci conduit à une configuration nommée ‘**cycle à sorption simple**’. Le changement d’état liquide/gaz du fluide de travail étant lui aussi représenté par un équilibre thermodynamique monovariant, les cycles à sorption simple ne sont donc, sur le plan du fonctionnement, qu’un cas particulier inclus dans la présentation générale ci-dessous.

A chaque phase de fonctionnement, les deux réacteurs échangent le même gaz réactif : l’un des réacteurs est le siège d’une réaction de décomposition d’un sel réactif (processus endothermique générant de l’ammoniac gazeux), et l’autre d’une réaction de synthèse de l’autre sel réactif (processus exothermique consommant de l’ammoniac gazeux). L’**expandeur** est inséré entre les réacteurs afin de permettre la valorisation du flux de gaz circulant entre ces deux composants sous la forme d’une production de travail mécanique (W_{dir} et/ou W_{disch}).

Cette gestion des flux de masse apporte au cycle hybride la fonctionnalité innovante de production de travail mécanique.

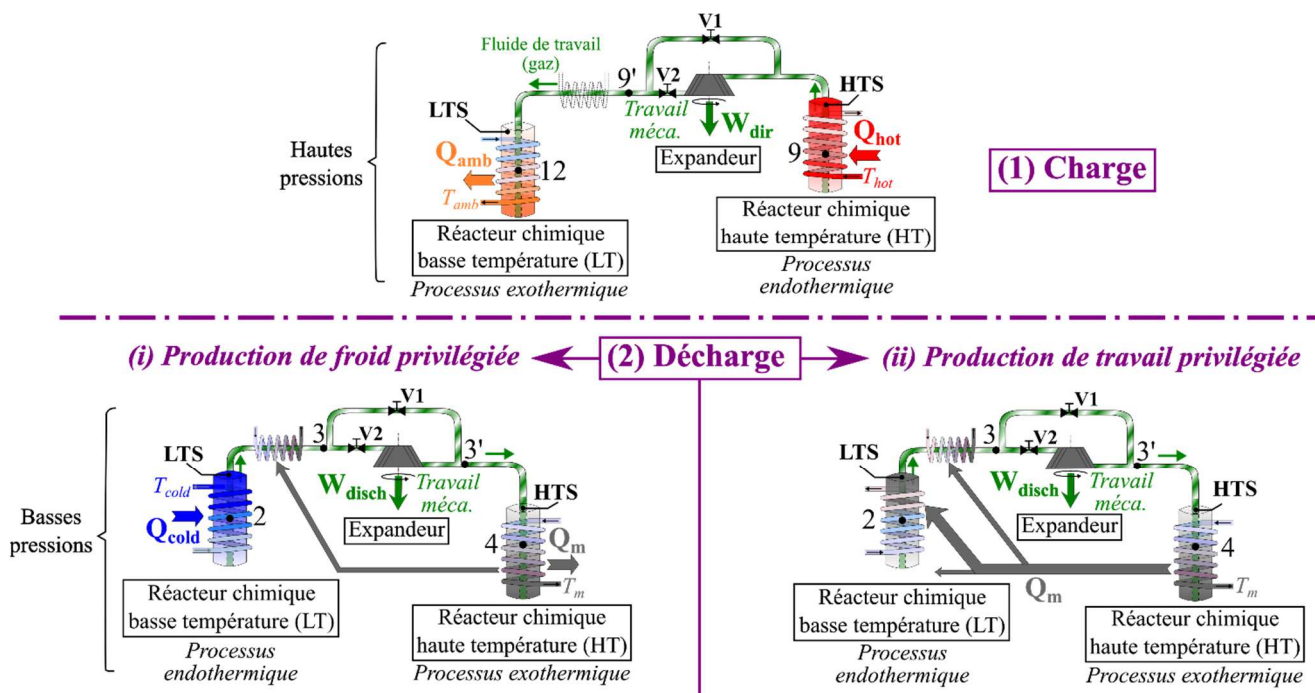


FIGURE 2.1 – Principe de fonctionnement général du cycle hybride thermochimique : composants et flux (massiques et énergétiques) dans chacune des 2 phases de fonctionnement (charge en haut, décharge en bas). La configuration de la décharge définit deux types de modes de fonctionnement du cycle : (i) modes à production de froid privilégiée et (ii) modes à production de travail privilégiée

Le schéma de fonctionnement général de la *Figure 2.1* permet de définir plusieurs architectures de cycle hybride thermochimique pour la cogénération de froid et travail mécanique, nommées **modes** opératoires. En effet : d'une part, plusieurs stratégies d'activation de l'expandeur peuvent être envisagées (à chaque phase de fonctionnement, ce dernier peut être actionné ou bypassé, grâce aux vannes V1 et V2). D'autre part, deux possibilités de mise en œuvre de la phase de décharge du cycle (en bas sur la *Figure 2.1*) ont été considérées, privilégiant l'un ou l'autre des deux effets utiles produits. Ainsi, les modes opératoires sont répartis en deux groupes, suivant l'effet utile prioritairement ciblé :

(i) Production de froid privilégiée :

Dans ce cas, l'effet frigorifique est produit par la réaction de décomposition endothermique du sel LTS à basses température et pression : par conséquent, la phase de décharge (en bas à gauche sur la *Figure 2.1*) met en jeu des niveaux de pression assez bas.

(ii) Production de travail mécanique privilégiée :

Dans ce cas, la contrainte de production de froid en phase de décharge est supprimée : le réacteur LTS peut alors fonctionner à plus hautes pression et température. De plus, ce fonctionnement peut être réalisé sans apport de chaleur externe, grâce au transfert de la chaleur Q_m générée par le réacteur HTS (due à la réaction de synthèse exothermique du HTS) vers le réacteur LTS (de façon à permettre la réaction de décomposition endothermique du LTS) : cette phase est donc autotherme (cf. *Figure 2.1*, en bas à droite). La décomposition endothermique du LTS ne produit donc plus de froid et la production de travail mécanique peut être augmentée grâce à un rapport de pressions plus important aux bornes de l'expandeur. Une production résiduelle de froid est toutefois possible grâce à la température très basse du fluide de travail en sortie de l'expandeur.

Les différentes stratégies d'activation de l'expandeur et les deux possibilités de mise en œuvre de la phase de décharge conduisent à définir 5 modes opératoires, qui seront détaillés en section **I.2** et **I.3**.

Ce panel d'architectures de cycle hybride thermochimique est également élargi aux configurations utilisant un condenseur/évaporateur à la place du réacteur LTS (composant de gauche sur la *Figure 2.1*) : on parlera alors de cycle à sorption simple, par opposition au cycle à résorption. Ces configurations seront abordées en section **I.4**.

I.2 Modes à production de froid privilégiée⁵

Comme indiqué dans la section **I.1**, pour les modes opératoires privilégiant la production de froid, l'effet frigorifique est produit par le réacteur LTS durant la phase de décharge. Le travail mécanique, quant à lui, peut être produit lors de la phase de charge uniquement, de décharge uniquement ou dans les deux phases : ceci conduit à définir 3 modes opératoires possibles.

- Mode **séparé** : l'expandeur est actionné lors de la phase de charge, la phase de décharge est isobare ($W_{\text{disch}} = 0$). Par conséquent, les productions de froid et de travail mécanique sont séparées dans le temps : le travail mécanique est généré lors de la phase de charge, tandis que la production de froid a lieu durant la phase de décharge. Ce mode opératoire est décrit en section **I.2.1**.
- Mode **simultané** : l'expandeur est actionné lors de la phase de décharge, la phase de charge restant isobare ($W_{\text{dir}} = 0$). Les productions de froid et de travail mécanique ont lieu simultanément, durant la phase de décharge. Ce mode opératoire est décrit en section **I.2.2**.
- Mode **combiné** : l'expandeur est actionné dans les deux phases de fonctionnement du cycle, donc les phases de charge et décharge sont anisobares ($W_{\text{dir}} \neq 0$ et $W_{\text{disch}} \neq 0$). Ce mode opératoire est décrit en section **I.2.3**.

Les sections suivantes détaillent le fonctionnement et le trajet thermodynamique des 3 modes listés ci-dessus. Dans un souci de clarté, les points caractéristiques du trajet thermodynamique ont été numérotés de façon cohérente pour l'ensemble des modes : les points ayant le même numéro correspondent aux mêmes étapes de fonctionnement (*i.e.* au même type de transformations thermodynamiques) quel que soit le mode. En conséquence, selon le mode, certains numéros sont omis ou confondus, ou des numéros intermédiaires (3', 9', ...) sont ajoutés.

I.2.1 Mode séparé

Le trajet thermodynamique du cycle en mode **séparé** est illustré schématiquement sur la *Figure 2.2*. Ce diagramme de Clausius-Clapeyron ($\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = f\left(-\frac{1}{T}\right)$) présente les deux équilibres thermodynamiques monovariants caractérisant le cycle (LTE et HTE : droites noires) et les deux phases de fonctionnement distinctes (charge et décharge). Il met en évidence les niveaux de température et pression ainsi que les flux d'énergie entrants et sortants (chaleur et travail mécanique). Comme évoqué en section **I.1**, les température et pression du réacteur LTS (cf. *Figure 2.1*)

⁵ Les travaux menés sur ces modes ont conduit à une publication scientifique dans le journal *Applied Energy* [122].

sont conditionnées par l'équilibre thermodynamique LTE, et les température et pression du réacteur HTS sont conditionnées par l'équilibre thermodynamique HTE.

Par ailleurs, la *Figure 2.3* présente l'allure du trajet thermodynamique du cycle dans le diagramme T-s de l'ammoniac. Cette représentation est complémentaire à la précédente. En effet : le diagramme de Clausius-Clapeyron échoue à rendre compte des variations d'entropie du fluide de travail au cours des réactions chimiques solide/gaz (points 13-1, 5-6, 7-8 et 10-11), tandis que les diagrammes T-s mettent en évidence ces variations, ce qui permet de distinguer des points ayant même température et pression (points 13-1, 5-6, 7-8 et 10-11). Sur la *Figure 2.3*, les courbes d'équilibre LTE et HTE représentent les températures et entropies de l'ammoniac dans les états adsorbé (partie gauche des courbes) et désorbé (partie droite). Ces courbes sont obtenues à partir des données thermochimiques des sels réactifs LTS et HTS. Les travaux de Neveu *et al.* [124] détaillent la méthode de construction des courbes d'équilibre thermodynamiques pour les réactions de type sorption impliquant des sels d'ammoniac, dans différents diagrammes thermodynamiques.

Le cycle thermodynamique est décrit dans les paragraphes qui suivent.

Au début du cycle, les réacteurs sont déconnectés (vannes V1 et V2 fermées, cf. *Figure 2.1*) et leur état thermodynamique est celui de la fin de la phase de décharge. La première phase est une transition (passage de la phase de décharge à celle de charge), elle se déroule comme suit :

- (i) Les réacteurs HTS et LTS sont mis en contact avec la source chaude à la température T_{hot} et le puits de chaleur à T_{amb} , respectivement. Ceci induit, dans le réacteur HTS fermé (initialement à T_{m}), une augmentation de la température et donc de la pression suivant l'équilibre monovariant HTE. De même, dans le réacteur LTS fermé (initialement à T_{cold}), on observe une montée de la température, et donc de la pression suivant l'équilibre LTE.
- (ii) Les réacteurs sont connectés par l'intermédiaire de l'expandeur (ouverture de la vanne V2), ce qui les place en dehors de leurs équilibres thermodynamiques respectifs (point 9 pour le réacteur HTS, point 12 pour le réacteur LTS) et amorce la phase de charge décrite ci-dessous.

Lors de la phase de charge (points 7 à 12), la source chaude à T_{hot} apporte de la chaleur (Q_{hot}) au réacteur HTS. L'ouverture de la vanne V2 connecte le réacteur HTS au réacteur LTS à travers l'expandeur (cf. *Figure 2.1*), plaçant ainsi le milieu réactif HTS hors de son état d'équilibre thermodynamique (point 8), ce qui déclenche la réaction de décomposition endothermique et génère de la vapeur d'ammoniac surchauffée à la pression haute $P_{\text{high,ch}}$ (point 9). Le gaz quittant le réacteur HTS est ensuite détendu à travers l'expandeur jusqu'à la pression $P_{\text{low,ch}}$ (point 9'), produisant le travail mécanique W_{dir} . Enfin, le gaz détendu rejoint le réacteur LTS, où les

conditions de température et pression permettent la réaction de synthèse exothermique (points 10-11-12). La chaleur de synthèse (Q_{amb}) est rejetée au puits à T_{amb} .

A la fin de la phase de charge, les deux réacteurs sont déconnectés (fermeture des vannes V1 et V2) et la seconde phase de transition (passage de la phase de charge à celle de décharge) se déroule de façon similaire à la première, les températures de la source et du puits de chaleur étant modifiées.

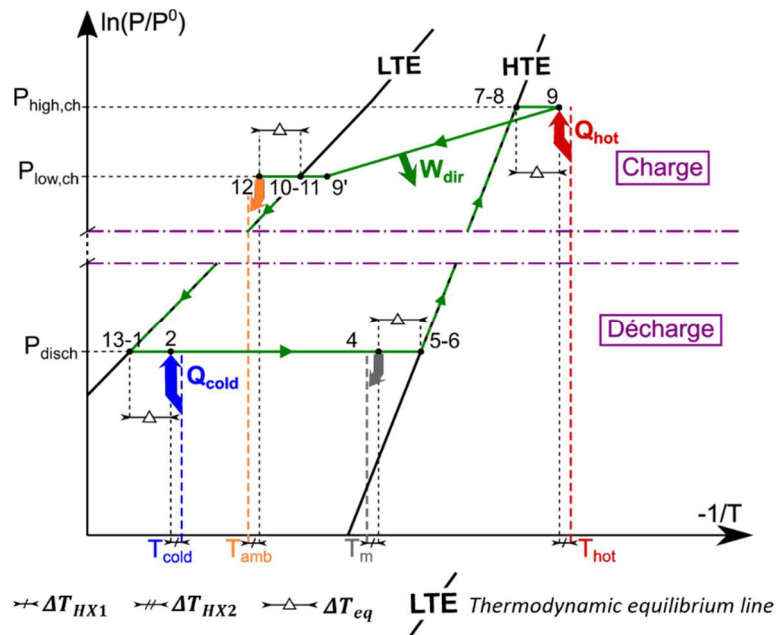


FIGURE 2.2 – Cycle hybride thermochimique fonctionnant en mode séparé : trajet thermodynamique du fluide de travail dans un diagramme de Clausius-Clapeyron

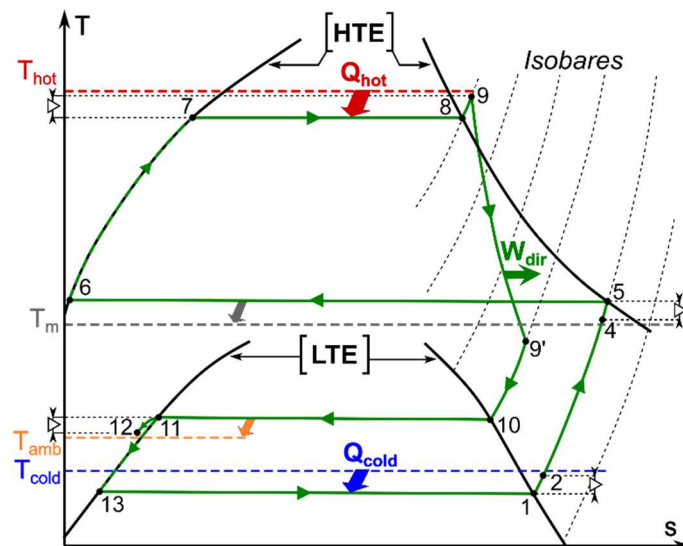


FIGURE 2.3 – Cycle hybride thermochimique en mode séparé : trajet thermodynamique dans le diagramme T-s de l'ammoniac (légende : cf. Figure 2.2)

Lors de la phase de décharge (points 13 à 6), le sens du flux de gaz est inversé : le réacteur LTS devient le composant générateur de vapeur (décomposition endothermique du sel réactif) et le réacteur HTS devient le composant consommateur de vapeur (synthèse exothermique du sel réactif). L'ouverture de la vanne V1 (connectant les deux réacteurs entre eux en contournant l'expandeur : cf. *Figure 2.1*) impose un niveau de pression P_{disch} dans les deux composants, ce qui place les deux milieux réactifs en dehors de leurs états d'équilibre thermodynamique respectifs. Ceci déclenche la réaction de décomposition endothermique du LTS (points 13-1-2), qui fournit un effet frigorifique (Q_{cold}). La vapeur d'ammoniac générée rejoint alors le réacteur HTS, où les conditions thermodynamiques permettent la réaction de synthèse exothermique (points 4-5-6). La chaleur de synthèse (Q_m) est rejetée au puits de chaleur à la température intermédiaire T_m .

Notons que plusieurs écarts de température sont introduits sur les *Figures 2.2* et *2.3* :

- Les pincements de température ΔT_{HX} caractérisent les échanges thermiques avec les puits et source de chaleur.
- Les paramètres ΔT_{eq} sont les écarts en température par rapport aux équilibres thermodynamiques (LTE et HTE).

Ces écarts de température doivent être pris en compte dans le fonctionnement réel du procédé. La section **II.1** apporte davantage d'informations sur ces paramètres.

Concernant les pressions opératoires, notons que la phase de charge anisobare pourra impliquer une pression élevée du réacteur HTS, $P_{\text{high, ch}}$. Cette pression devra donc être bornée afin d'éviter des problèmes techniques de résistance mécanique du réacteur.

I.2.2 Mode simultané

De façon analogue à la *Figure 2.2*, la *Figure 2.4* présente un diagramme de Clausius-Clapeyron illustrant l'allure du trajet thermodynamique du cycle en mode **simultané**. Le trajet thermodynamique est également représenté au sein du diagramme T-s de l'ammoniac sur la *Figure 2.5*.

Contrairement au mode séparé, la phase de charge (points 7 à 12) est isobare et ne fournit donc pas de travail mécanique. La quantité de chaleur Q_{hot} est fournie par la source chaude (à T_{hot}) au réacteur HTS afin de permettre la décomposition endothermique (points 7-8) et la génération de vapeur d'ammoniac surchauffée (point 9) ; cette vapeur à la pression P_{ch} rejoint directement le réacteur LTS, où a lieu la réaction de synthèse exothermique du sel réactif LTS (points 10-11-12). La chaleur de synthèse Q_{amb} est rejetée à T_{amb} .

Lors de la phase de décharge (points 13 à 6), les deux effets utiles du cycle (effet frigorifique et génération de travail mécanique) sont produits. Lorsque la vanne V2 (connectant les réacteurs LTS et HTS par l'intermédiaire de l'expandeur) est ouverte,

les pressions des réacteurs sont modifiées de telle sorte que ces derniers s'éloignent de leurs équilibres thermodynamiques respectifs (LTE et HTE). Ceci entraîne la réaction de décomposition endothermique du LTS (points 13-1-2), qui fournit un effet frigorifique Q_{cold} et génère de l'ammoniac gazeux. Ce gaz à la pression $P_{\text{high,disch}}$ est surchauffé jusqu'au point 3 (surchauffe nécessaire car l'ammoniac est un fluide humide qui peut se condenser partiellement lors d'une détente isentropique) puis détendu à travers l'expandeur, ce qui génère le travail mécanique W_{disch} (points 3-3'). Le gaz sortant de l'expandeur à la pression basse $P_{\text{low,disch}}$ atteint généralement une température très basse, de sorte qu'une production de froid additionnelle peut être envisagée, notamment par sa chaleur sensible (points 3'-3''). Enfin, la réaction de synthèse dans le réacteur HTS (points 4-5-6) consomme le flux d'ammoniac gazeux provenant de l'expandeur. Notons que la surchauffe de l'ammoniac gazeux en amont de l'expandeur (de T_{amb} au point 3) peut être réalisée sans apport de chaleur externe, en utilisant une partie de la quantité de chaleur Q_m rejetée par cette réaction exothermique. La chaleur de synthèse excédentaire est évacuée au puits intermédiaire à T_m .

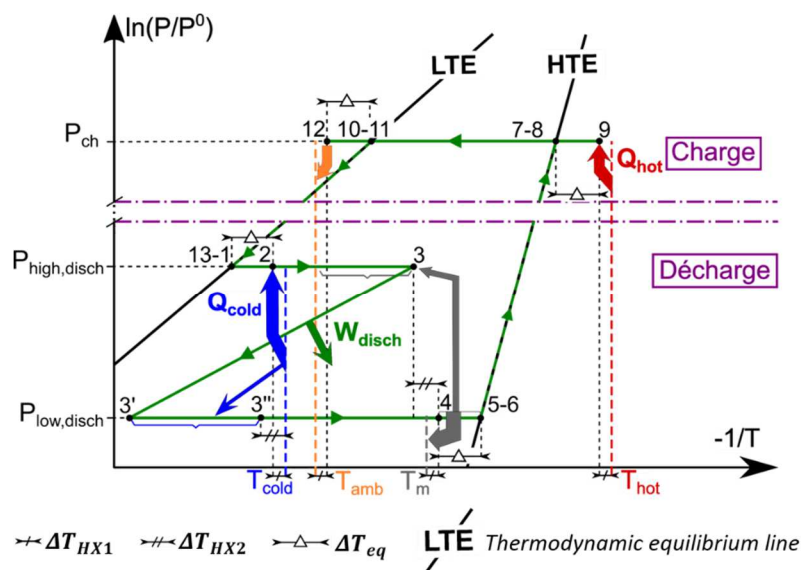


FIGURE 2.4 – Cycle hybride thermo-chimique en mode simultané : trajet thermodynamique du fluide de travail dans un diagramme de Clausius-Clapeyron

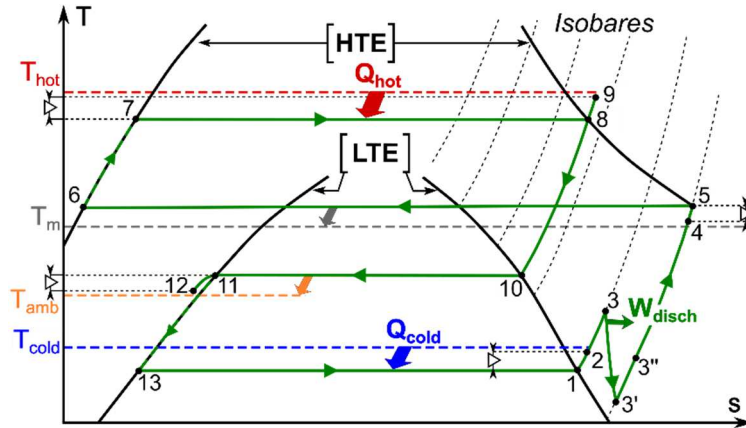


FIGURE 2.5 – Cycle hybride thermochimique en mode simultané : trajet thermodynamique dans le diagramme T-s de l’ammoniac (légende : cf. *Figure 2.4*)

Par rapport au mode séparé (cf. *Figure 2.2*), la pression haute du cycle ($P_9=P_{12}=P_{ch}$) est plus basse car la phase de charge ne comporte pas d’étage de détente. Par ailleurs, comme l’expandeur est utilisé lors de la phase de décharge, la pression basse du cycle ($P_{3'}=P_6=P_{low,disch}$) devrait atteindre des valeurs plus faibles que pour le mode séparé : ceci pourrait conduire à des limitations en termes de transfert de masse à l’intérieur du lit réactif poreux, qui devront être prises en compte au moment de la conception du réacteur HTS.

1.2.3 Mode combiné

L’allure du trajet thermodynamique du cycle hybride fonctionnant en mode **combiné** est présentée sur le diagramme de Clausius-Clapeyron en *Figure 2.6* et sur le diagramme T-s de l’ammoniac en *Figure 2.7*. Ce cycle combine la phase de charge anisobare du mode séparé (points 7 à 12) et la phase de décharge anisobare du mode simultané (points 13 à 6), de façon à augmenter la production totale de travail mécanique à $W=W_{dir}+W_{disch}$ (pour une quantité de chaleur entrante donnée Q_{hot}).

Toutefois, ce gain de production de travail mécanique pourra induire des contraintes techniques au réacteur HTS dans les deux phases de fonctionnement : la pression haute ($P_7=P_9=P_{high,ch}$) prendra des valeurs élevées nécessitant une résistance mécanique suffisante du réacteur, tandis que la pression basse ($P_{3'}=P_6=P_{low,disch}$) tendra à prendre des valeurs faibles pouvant conduire à des limitations en transferts de masse dans le lit réactif.

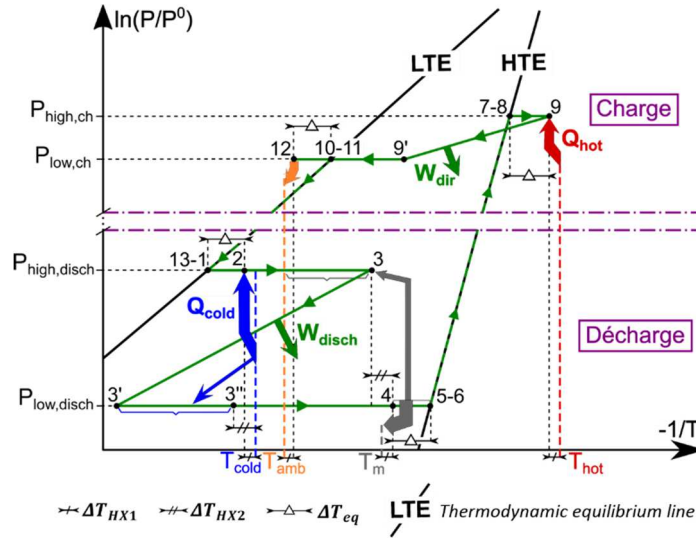


FIGURE 2.6 – Cycle hybride thermochimique en mode combiné : trajet thermodynamique du fluide de travail dans un diagramme de Clausius-Clapeyron

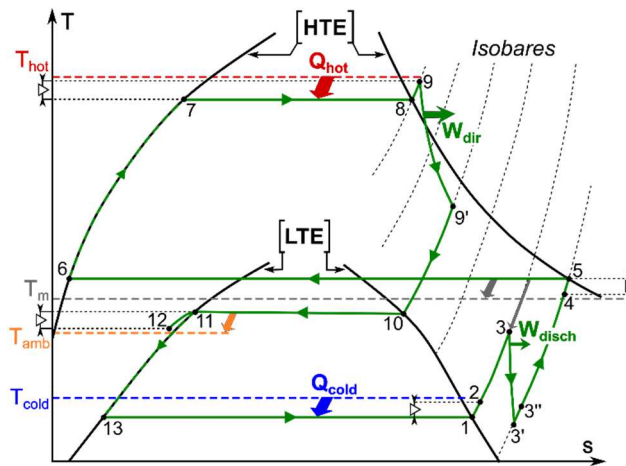


FIGURE 2.7 – Cycle hybride thermochimique en mode combiné : trajet thermodynamique dans le diagramme T-s de l'ammoniac (légende : cf. Figure 2.6)

I.3 Modes à production de travail mécanique privilégiée⁶

Comme expliqué dans la section I.1, les modes opératoires privilégiant la production de travail mécanique sont caractérisés par une **phase de décharge** non contrainte par la production de froid et ayant un fonctionnement autotherme : la chaleur générée au niveau du réacteur HTS par la réaction de synthèse exothermique est utilisée pour permettre la réaction de décomposition endothermique au réacteur

⁶ Les travaux menés sur ces modes ont conduit à une seconde publication scientifique dans le journal *Applied Energy* [123].

LTS. Ce dernier, n'assurant plus la production de froid, fonctionne à plus haute température et donc à pression plus élevée. L'expandeur situé entre les deux réacteurs est alors soumis à un ratio de pressions plus important pour la génération de travail mécanique. De plus, un effet frigorifique peut être valorisé en exploitant la température généralement très basse du flux de gaz sortant de l'expandeur.

Comme pour les modes à production de froid privilégiée, le travail mécanique peut être produit en phase de décharge seulement ou lors des deux phases de fonctionnement, ce qui définit 2 modes opératoires :

- Mode **décharge** : l'expandeur est actionné durant la phase de décharge uniquement (la phase de charge est isobare, $W_{\text{dir}} = 0$). Ce mode opératoire est décrit dans la section **I.3.1**.
- Mode **charge et décharge combinées** : l'expandeur est actionné à la fois lors de la phase de charge et lors de la décharge (phases anisobares, $W_{\text{dir}} \neq 0$ et $W_{\text{disch}} \neq 0$), afin d'augmenter la production totale de travail mécanique. Ce mode opératoire est décrit dans la section **I.3.2**.

Les sections suivantes précisent le fonctionnement et le trajet thermodynamique de ces 2 modes.

I.3.1 Mode décharge

Les *Figures 2.8* et *2.9* présentent le trajet thermodynamique du cycle en mode **décharge**. Dans un souci de clarté (distinction des niveaux de pression de chaque phase), la *Figure 2.8*, présente les phases de charge et décharge sur 2 diagrammes de Clausius-Clapeyron distincts. Ce mode de fonctionnement combine une phase de charge isobare (à gauche, trajet rose), identique à celle du mode simultané (décrite en section **I.2.2**), et une phase de décharge autotherme (à droite, trajet vert).

Concernant la phase de décharge autotherme, les figures mettent en évidence le couplage des effets thermiques entre les réacteurs HTS et LTS : la chaleur de synthèse issue du réacteur HTS, produite aux points 4-5-6, permet la décomposition du sel LTS (points 13-1-2) et la surchauffe de la vapeur d'ammoniac générée (points 2-3). L'expandeur (entre les points 3 et 3') génère un travail mécanique W_{disch} à partir du flux de gaz circulant entre les réacteurs LTS (à la pression haute $P_{\text{high,disch}}$) et HTS (à la pression basse $P_{\text{low,disch}}$). Enfin, la vapeur d'ammoniac sortant de l'expandeur à une température inférieure à la température ambiante permet la production de froid Q_{cold} (points 3'-3''), puis rejoint le réacteur pour y réagir avec le sel HTS (réaction de synthèse : points 4-5-6).

La représentation du cycle sur les *Figures 2.8* et *2.9* amène à porter l'attention sur quelques éléments :

- Quatre niveaux de température définissent les sources et puits de chaleur du cycle : $T_{\text{cold}} < T_{\text{amb}} < T_m < T_{\text{hot}}$. Les figures introduisent une production de froid Q_{cold} à T_{cold} , toutefois celle-ci n'est réalisable que si le gaz atteint une température suffisamment basse (inférieure à $T_{\text{cold}} - \Delta T_{\text{HX2}}$) en sortie de l'expandeur (point 3'). Si ce n'est pas le cas, la phase de décharge ne génère que du travail mécanique.
- Trois niveaux de pression sont mis en jeu : $P_{\text{high,disch}}$ et $P_{\text{low,disch}}$ sont les pressions haute et basse de la phase de décharge anisobare, et P_{ch} est celle de la phase de charge isobare. Notons que ces niveaux de pression peuvent être ordonnés différemment de ce qu'indique la *Figure 2.8*. En effet, selon la valeur de T_m et de la surchauffe du gaz sortant du réacteur LTS ($T_3 - T_1$), P_{ch} peut être supérieur ou inférieur à $P_{\text{high,disch}}$.

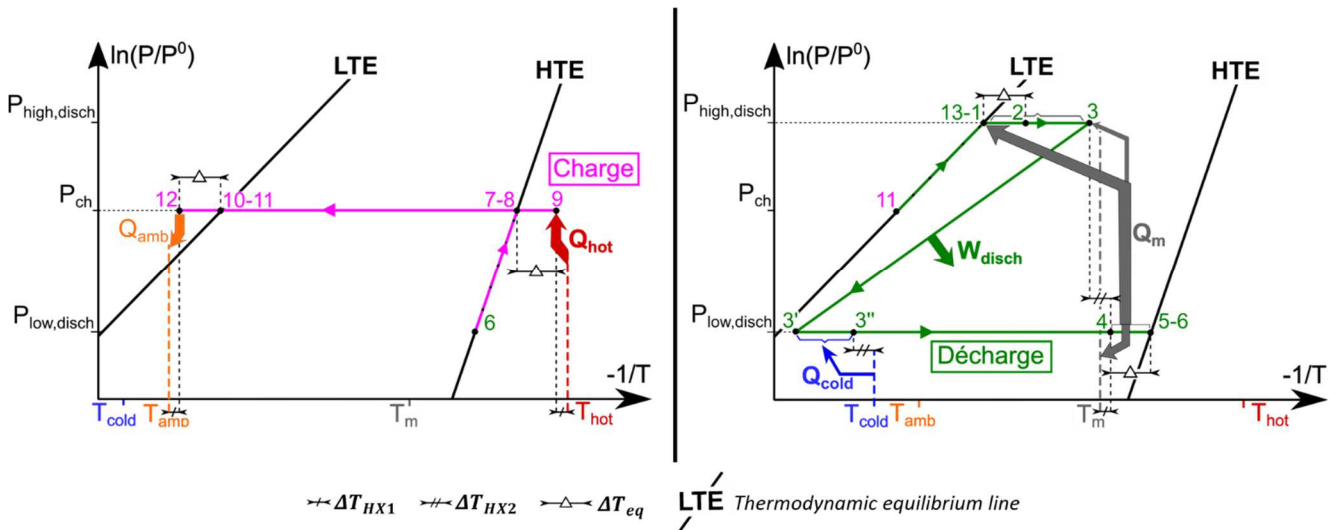


FIGURE 2.8 – Cycle hybride thermochimique en mode décharge : trajet thermodynamique du fluide de travail dans un diagramme de Clausius-Clapeyron (à gauche, phase de charge ; à droite, phase de décharge). Dans un souci de clarté, les phases de transition entre charge et décharge sont simplifiées (en ne considérant que les points 6 et 11 sur les droites d'équilibre)

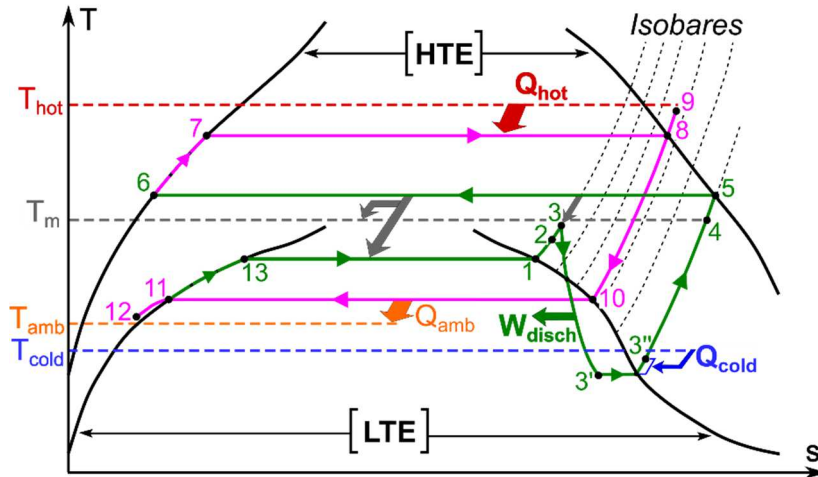


FIGURE 2.9 – Cycle hybride thermochimique en mode décharge : trajet thermodynamique dans le diagramme T-s de l'ammoniac (légende : cf. Figure 2.8)

Par ailleurs, la chaleur de synthèse évacuée par le réacteur HTS (flèches grises) permet la décomposition du sel LTS (transformation 13-1-2) et la surchauffe de la vapeur ainsi générée (points 2-3) : il s'agit d'une condition de faisabilité de la phase de décharge autotherme du cycle, dont la vérification dépend essentiellement du choix des sels LTS et HTS. Il est réaliste de considérer que cette condition puisse être satisfaite, car les enthalpies de réaction des sels à haute température sont généralement supérieures à celles des sels à plus basse température. La chaleur de synthèse excédentaire au réacteur HTS est rejetée au puits de chaleur à la température intermédiaire T_m .

I.3.2 Mode charge & décharge combinées

Les Figures 2.10 et 2.11 présentent le trajet thermodynamique du cycle en mode **charge & décharge combinées**. Ce mode opératoire combine une phase de charge anisobare (à gauche sur la Figure 2.10, trajet rose), identique à celle du mode séparé décrite en section I.2.1, et une phase de décharge autotherme (à droite sur la Figure 2.10, trajet vert) telle que décrite dans la section I.3.1 (mode décharge).

L'utilisation de l'expandeur lors de la phase de charge, qui a pour but d'accroître la production de travail mécanique du cycle, implique deux modifications majeures par rapport au mode décharge :

- Concernant les niveaux de température en jeu, la réaction de décomposition du HTS ayant lieu à plus haute pression ($P_8=P_9=P_{\text{high,ch}}$) et l'équilibre HTE étant monovariant, la température T_{hot} de la source chaude requise sera plus élevée que dans le mode décharge.
- Concernant les pressions, le procédé met en jeu quatre niveaux au lieu de trois : $P_{\text{high,ch}}$ et $P_{\text{low,ch}}$ pour la phase de charge anisobare, $P_{\text{high,disch}}$ et $P_{\text{low,disch}}$ pour la décharge anisobare. $P_{\text{low,disch}}$ est la pression la plus basse du cycle ; les trois autres niveaux de pression peuvent être ordonnés différemment

de ce que suggère la *Figure 2.10*, en fonction de T_m et de la surchauffe ($T_3 - T_1$).

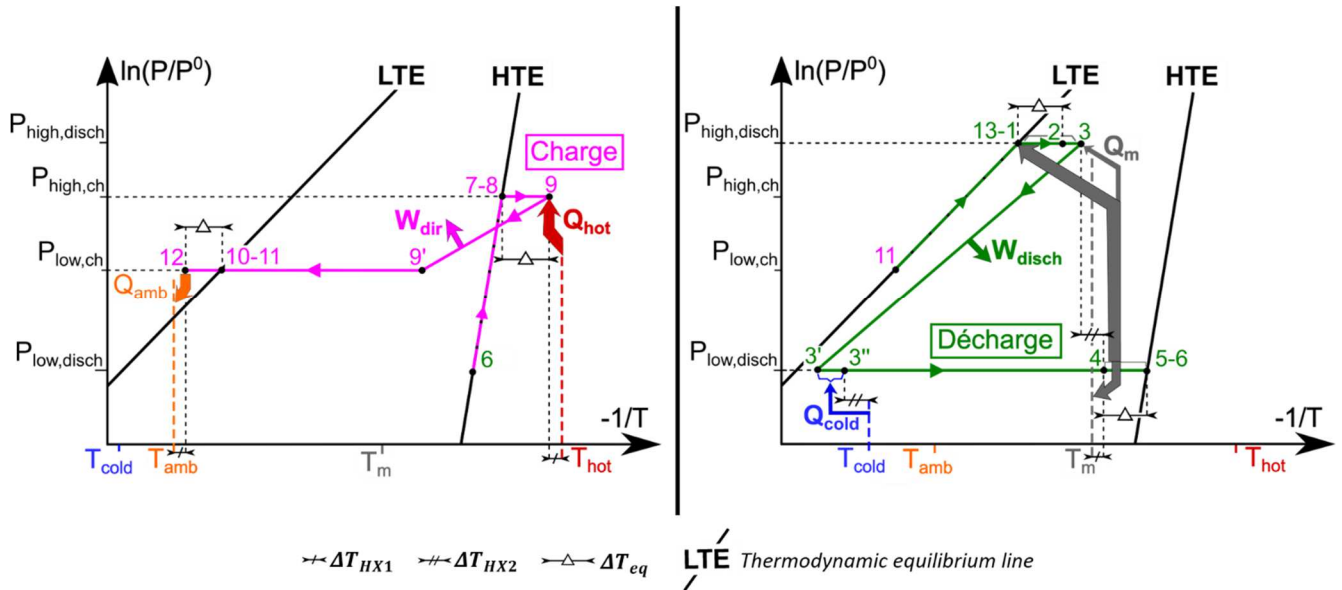


FIGURE 2.10 – Cycle hybride thermochimique en mode charge & décharge combinées : trajet thermodynamique du fluide de travail dans un diagramme de Clausius-Clapeyron (à gauche : phase de charge. A droite : phase de décharge). Dans un souci de clarté, les phases de transition entre charge et décharge sont simplifiées (en ne considérant que les points 6 et 11 sur les droites d'équilibre).

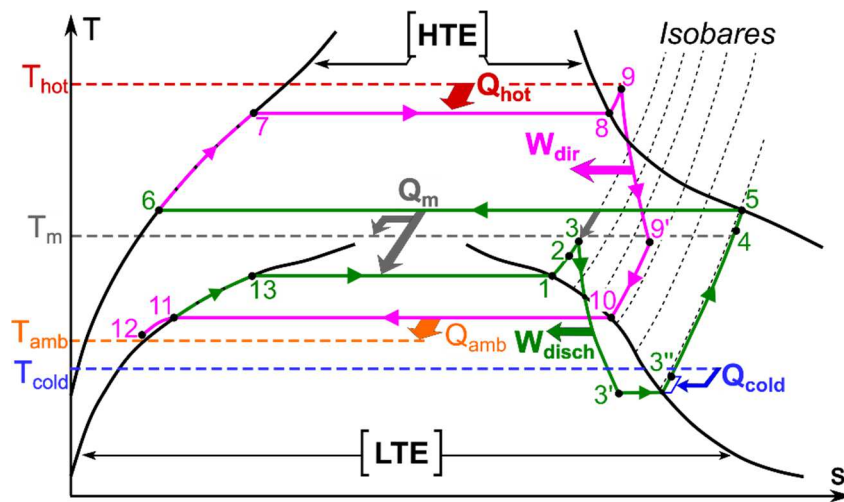


FIGURE 2.11 – Cycle hybride thermochimique en mode charge & décharge combinées : trajet thermodynamique dans le diagramme T-s de l'ammoniac (légende : cf. *Figure 2.10*)

I.4 Cycles à sorption simple

Les principes de fonctionnement et trajets thermodynamiques ont été décrits dans les sections précédentes (**I.2** et **I.3**) pour des cycles hybrides thermo-chimiques à **résorption**, *i.e.* utilisant deux réacteurs chimiques solide/gaz contenant deux sels réactifs solides distincts (LTS et HTS). Ces principes de fonctionnement peuvent être aisément élargis à la configuration de cycle à **sorption simple**, dans laquelle le réacteur LTS (à gauche sur la *Figure 2.1*) est remplacé par un condenseur/évaporateur. Cette configuration implique que l'équilibre thermodynamique monovariant LTE est l'équilibre de changement de phase liquide/gaz de l'ammoniac, à la place de l'équilibre de réaction chimique du sel LTS.

Ainsi, chacun des cinq modes opératoires présentés plus haut (séparé, simultané, combiné, décharge, charge & décharge combinées) peut opérer dans les deux configurations : à résorption (configuration la plus étudiée dans la littérature scientifique) ou à sorption simple.

Afin de synthétiser les différentes mises en œuvre du cycle hybride thermo-chimique décrites dans cette section, une terminologie unique est adoptée. On introduit la dénomination d'**architecture** du cycle hybride, définie par 2 éléments : le **mode opératoire** (parmi les 5 modes décrits en sections **I.2** et **I.3**) et la **configuration** (*i.e.* à résorption ou à sorption simple). Ainsi, 10 architectures ont été identifiées pour le cycle hybride thermo-chimique (2 configurations pour chacun des 5 modes).

II. Analyse thermodynamique des architectures de cycle hybride : modèle et méthodologie

Afin d'évaluer leurs performances énergétiques et exergétiques, une analyse thermodynamique des différentes architectures de cycle proposées est nécessaire. Celle-ci permettra d'identifier à la fois les architectures de cycle (mode opératoire et configuration : résorption ou sorption simple) et les sels réactifs les plus prometteurs, ouvrant ainsi la voie à des investigations complémentaires (études dynamique et expérimentale).

A cette fin, un modèle thermodynamique stationnaire a été développé. Il repose sur les bilans d'énergie dans les différents composants. Cette section s'attache à préciser les hypothèses et équations du modèle, ainsi que le cadre de l'étude : conditions opératoires, méthodologie et critères de performance choisis.

II.1 Modèle : hypothèses et équations

L'analyse thermodynamique repose sur les hypothèses suivantes :

- Le système fonctionne en régime stationnaire (le comportement du procédé est en réalité dynamique compte-tenu de la cinétique de réaction solide/gaz, mais cette hypothèse permet une première approche uniquement énergétique).
- Tous les échanges de chaleur avec l'environnement sont négligés, à l'exception des échanges avec les sources et puits de chaleur du cycle thermodynamique.
- Les pertes de charge tout au long du cycle sont négligées.
- La détente du fluide de travail dans l'expandeur est caractérisée par un rendement isentropique fixé, η_{is} .
- Les transferts de chaleur internes et externes sont modélisés par les écarts de température suivants :
 - Pour les échanges (liquide/liquide) ou (liquide/gaz) : ΔT_{HX1} .
 - Pour les échanges (gaz/gaz) : ΔT_{HX2} .
 - Pour les écarts par rapport aux équilibres thermodynamiques (LTE et HTE) : ΔT_{eq} .
- La température de référence utilisée pour les calculs d'exergie est la température ambiante (définie en section **II.2**) : $T^0 = T_{amb}$.

Comme indiqué en section **I.1**, le trajet thermodynamique décrit par le cycle hybride est borné par deux courbes d'équilibre thermodynamique (LTE et HTE : droites sur les *Figures 2.2, 2.4, 2.6, 2.8 et 2.10*, courbes en cloche sur les *Figures 2.3, 2.5, 2.7, 2.9 et 2.11*). Chacun de ces équilibres est monovariant et peut donc être exprimé sous la forme $P = \Pi(T)$. Dans le cas d'un équilibre de réaction chimique solide/gaz, il vient :

$$\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) = -\frac{\Delta_r H^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta_r S^0}{R} \quad (2.1a)$$

Les états thermodynamiques du fluide de travail aux différents points du cycle, définissant le trajet thermodynamique, sont calculés à partir des transformations décrites en sections **I.2** et **I.3** (et sur les *Figures 2.2 à 2.11*) :

- Au niveau du puits de chaleur à T_{amb} , on a :

$$T_{12} = T_{amb} + \Delta T_{HX1} \quad (2.2)$$

$$T_{11} = T_{12} + \Delta T_{eq} \quad (2.3)$$

$$T_{10} = T_{11} \quad (2.4)$$

$$P_{10} = P_{11} = P_{12} = P_{eq,LTE}(T_{10}) \quad (2.5)$$

- Au niveau de la source chaude à T_{hot} :

$$T_7 = T_{eq,HTE}(P_7) \quad (2.6)$$

$$T_8 = T_7 \quad (2.7)$$

$$T_9 = T_8 + \Delta T_{eq} \quad (2.8)$$

$$T_{\text{hot}} = T_9 + \Delta T_{HX1} \quad (2.9)$$

Une équation vient s'ajouter au système (2.6)–(2.9) afin de déterminer la pression P_7 :

- Dans le cas où la phase de charge est isobare, on a : $P_7 = P_{10}$.
- Si la phase de charge est anisobare, la pression P_7 est déterminée pour maximiser la production de travail mécanique. Pour s'assurer que le cycle opère dans des gammes de pressions et températures réalistes, des bornes maximales sont imposées pour ces grandeurs : P_{max} et $T_{\text{hot,max}}$ (cf. section **II.2**). Ainsi :
 - Si, en imposant $h_{9'} = h_{10}$ (maximisation de la production de travail mécanique), les contraintes $P_7 \leq P_{\text{max}}$ et $P_7 \leq P_{eq,HTE}(T_{\text{hot,max}} - \Delta T_{HX1} - \Delta T_{eq})$ sont satisfaites, alors $h_{9'} = h_{10}$ et donc $P_7 = f(\eta_{is}; h_{9'}; \Delta T_{HX1}; \Delta T_{eq}; HTE)$.
 - Sinon, on pose $P_7 = \min[P_{\text{max}}; P_{eq,HTE}(T_{\text{hot,max}} - \Delta T_{HX1} - \Delta T_{eq})]$ et donc $h_{9'} = f(\eta_{is}; P_7; \Delta T_{HX1}; \Delta T_{eq}; HTE) > h_{10}$.
- Au niveau de la source froide à T_{cold} , pour les modes à production de froid privilégiée, il vient :

$$T_2 = T_{\text{cold}} - \Delta T_{HX1} \quad (2.10)$$

$$T_1 = T_2 - \Delta T_{eq} \quad (2.11)$$

$$T_{13} = T_1 \quad (2.12)$$

$$P_{13} = P_1 = P_2 = P_{eq,LTE}(T_{13}) \quad (2.13)$$

- Enfin, au niveau du puits de chaleur à température intermédiaire T_m :

$$T_4 = T_m + \Delta T_{HX1} \quad (2.14)$$

$$T_5 = T_4 + \Delta T_{eq} \quad (2.15)$$

$$T_6 = T_5 \quad (2.16)$$

$$P_6 = P_5 = P_4 = P_{eq,LTE}(T_6) \quad (2.17)$$

Une équation vient s'ajouter au système (2.14)–(2.17) afin de déterminer la température T_m :

- Si la phase de décharge est isobare, on a $P_4 = P_2$.
- Si la phase de charge est anisobare, comme la pression de fonctionnement du réacteur HTS doit être supérieure ou égale à la pression minimale fixée pour le cycle P_{\min} (cf. section **II.2**), et comme la température de rejet de la chaleur de synthèse doit être supérieure ou égale à la température ambiante, on définit : $T_m = \max[T_{amb}; T_{eq,HTE}(P_{min}) - \Delta T_{HX1} - \Delta T_{eq}]$.
- Si la phase de décharge est autotherme (modes à production de travail privilégiée), la température T_m est déterminée selon la procédure décrite en section **III.2.1**.

Une fois le trajet thermodynamique déterminé, les grandeurs énergétiques (quantités de chaleur reçues et évacuées, travail mécanique produit) sont calculées à partir des bilans d'énergie ci-dessous :

$$Q_{hot} = n_{NH3,cycled} \cdot \Delta_r H(T_7, P_7) + [V_{met,H} \cdot \rho_{met} \cdot c_{met} + n_{HTS} \cdot \bar{c}_{HTS}] \cdot (T_9 - T_4) \quad (2.18)$$

$$W = W_{dir} + W_{disch} \quad (2.19)$$

, où
$$W_{dir} = m_{NH3,cycled} \cdot (h_{9'} - h_9) \quad (2.20)$$

et
$$W_{disch} = m_{NH3,cycled} \cdot (h_{3'} - h_3) \quad (2.21)$$

Pour les modes à production de froid privilégiée :

$$Q_{cold} = n_{NH3,cycled} \cdot \Delta_r H(T_1, P_1) - [V_{met,L} \cdot \rho_{met} \cdot c_{met} + n_{LTS} \cdot \bar{c}_{LTS}] \cdot (T_{12} - T_2) + m_{NH3,cycled} \cdot (h_{3''} - h_{3'}) \quad (2.22a)$$

Pour les modes à production de travail privilégiée :

$$Q_{cold} = m_{NH3,cycled} \cdot (h_{3''} - h_{3'}) \quad (2.23)$$

Dans ces équations, on a introduit :

$$\bar{c}_{HTS} = X_{max} \cdot \bar{c}_{HTS,r} + (1 - X_{max}) \cdot \bar{c}_{HTS,p} \quad (2.24)$$

et
$$\bar{c}_{LTS} = X_{max} \cdot \bar{c}_{LTS,r} + (1 - X_{max}) \cdot \bar{c}_{LTS,p} \quad (2.25)$$

, où X_{max} désigne la valeur maximale de l'avancement de réaction X . Celle-ci est obtenue en supposant que les réactions de synthèse et décomposition se déroulent de façon symétrique, sur une plage de variation d'avancement centrée sur $X = 0,5$. Ainsi :

$$0 < X_{min} < X_{max} < 1 \quad (2.26)$$

et

$$X_{min} = 1 - X_{max} \quad (2.27)$$

\bar{c}_{HTS} et \bar{c}_{LTS} sont les capacités thermiques molaires respectives des sels réactifs HTS et LTS en fin de phase de synthèse. Le calcul des grandeurs $\bar{c}_{HTS,r}$, $\bar{c}_{HTS,p}$, $\bar{c}_{LTS,r}$ et $\bar{c}_{LTS,p}$ est détaillé dans l'**Annexe B**.

Enfin, pour les modes à production de travail mécanique privilégiée, la faisabilité de la phase de décharge autotherme doit être vérifiée en comparant la quantité de chaleur rejetée par la réaction de synthèse du sel HTS (notée Q_m) avec celle requise pour réaliser à la fois le chauffage du réacteur LTS, la réaction de décomposition du sel LTS ($Q_{dec,L}$) et la surchauffe de la vapeur d'ammoniac ainsi générée (Q_{sup}).

Les bilans d'énergie appropriés sont :

$$Q_m = n_{NH3,cycled} \cdot \Delta_r H(T_5, P_5) - m_{NH3,cycled} \cdot c_{p,g} \cdot (T_m - T_{amb}) \quad (2.28)$$

$$Q_{dec,L} = n_{NH3,cycled} \cdot \Delta_r H(T_1, P_1) - [V_{met,L} \cdot \rho_{met} \cdot c_{met} + n_{LTS} \cdot \bar{c}_{LTS}] \cdot (T_{12} - T_2) \quad (2.29a)$$

$$Q_{sup} = m_{NH3,cycled} \cdot (h_3 - h_2) \quad (2.30)$$

La vérification de la condition $Q_m \geq Q_{dec,L} + Q_{sup}$ permet de garantir que le comportement autotherme de la phase de décharge est théoriquement réalisable.

Plusieurs équations complémentaires permettent de définir les paramètres de ce modèle :

- Le rendement isentropique de l'expandeur η_{is} est défini comme le ratio entre la variation réelle d'enthalpie du fluide entre la sortie et l'entrée de l'expandeur, et la variation théorique d'enthalpie pour une détente isentropique. Par exemple, pour l'expandeur placé en phase de charge (cf. *Figures 2.2, 2.6 et 2.10*) :

$$\eta_{is} = \frac{h_{9'} - h_9}{h_{9',is} - h_9} \quad (2.31)$$

- La plage de variation de l'avancement de réaction, $\Delta X = X_{max} - X_{min}$, est telle que :

$$n_{NH3,cycled} = \nu \cdot \Delta X \cdot n_s \quad (2.32)$$

, où ν et n_s désignent respectivement la stœchiométrie d'échange de la réaction solide/gaz et la quantité de sel réactif (LTS ou HTS selon le réacteur) dans le lit réactif.

- Le ratio entre les volumes de métal et de composite réactif du réacteur, τ_{met} , est tel que :

$$V_{met} = \tau_{met} \cdot V_{comp} \quad (2.33)$$

Ce paramètre, lié à la configuration du réacteur chimique solide/gaz, intervient dans les termes de chaleur sensible des Equations (2.18), (2.22) et (2.29).

- La porosité du lit réactif, ε , est telle que $V_{porous} = \varepsilon \cdot V_{comp}$ et $V_S + V_{ENG} = (1-\varepsilon) \cdot V_{comp}$.

Enfin, pour la configuration à sorption simple, l'équation de l'équilibre monovariant LTE (Equation (2.1a)) est remplacée par celle de l'équilibre liquide/gaz de l'ammoniac :

$$\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) = -\frac{L_{vap}}{R \cdot T} + \frac{\Delta\bar{s}_{vap}}{R} \quad (2.1b)$$

Les équations de bilan d'énergie (2.22a) et (2.29a) deviennent respectivement :

$$Q_{cold} = Q_{evap} + m_{NH3,cycled} \cdot (h_{3''} - h_{3'}) \quad (2.22b)$$

$$\text{avec} \quad Q_{evap} = n_{NH3,cycled} \cdot L_{vap}(T_1) - m_{NH3,cycled} \cdot c_l \cdot (T_{12} - T_2) \quad (2.29b)$$

Pour les modes à production de travail privilégiée, la condition de faisabilité de la phase de décharge autotherme, $Q_m \geq Q_{dec,L} + Q_{sup}$, est alors remplacée par : $Q_m \geq Q_{evap} + Q_{sup}$. Comme la chaleur latente de vaporisation de l'ammoniac est nettement inférieure à l'enthalpie de décomposition d'un sel réactif ($\Delta_r H \approx 2 \cdot L_{vap}$), cette nouvelle condition de faisabilité est toujours vérifiée en pratique.

II.2 Valeurs des paramètres du modèle

Les connaissances expérimentales des ORC et des machines thermochimiques amènent à fixer les valeurs suivantes (jugées réalistes) pour les paramètres de simulation :

$$\varepsilon = 0,7, \eta_{is} = 0,8, \Delta X = 0,8, \tau_{met} = 0,1, \Delta T_{HX1} = 5 \text{ K}, \Delta T_{HX2} = 10 \text{ K}, \Delta T_{eq} = 20 \text{ K}.$$

Une étude paramétrique a été réalisée pour évaluer l'impact des valeurs de ces paramètres sur les simulations : cette étude est détaillée plus bas (cf. section **IV**).

Par ailleurs, des simulations complémentaires réalisées à partir de valeurs idéales de ces paramètres ($\eta_{is} = 1, \Delta X = 1, \tau_w = 0, \Delta T_{HX1} = \Delta T_{HX2} = 0 \text{ K}$ et $\Delta T_{eq} = 0 \text{ K}$) ont permis d'établir un cas d'étude « idéal ». Ces résultats, présentés en **Annexe C**, fournissent une autre base de comparaison, plus proche des études existantes qui

reposent souvent sur des hypothèses optimistes (en particulier concernant les pincements de température et irréversibilités lors de la détente du fluide).

Concernant les cycles à sorption simple, rappelons que l'équilibre LTE correspond au changement de phase liquide/gaz de l'ammoniac, et non à une réaction solide/gaz (cf. section **I.4**). L'écart en température par rapport à l'équilibre LTE est alors fixé à $\Delta T_{LV\text{-eq}} = 0$ K, tandis que l'écart par rapport à l'équilibre HTE est $\Delta T_{r\text{-eq}} = 20$ K : en effet, le changement de phase liquide/gaz n'est généralement pas limitant dans la dynamique du procédé, à l'inverse de la réaction solide/gaz ayant lieu dans le réacteur HTS.

Les températures opératoires choisies pour cette étude sont listées ci-dessous :

- La température ambiante (température du puits de chaleur pour le rejet des chaleurs de synthèse ou condensation) est fixée à $T_{\text{amb}} = 20$ °C.
- La température de production de froid est $T_{\text{cold}} = 0$ °C, ce qui correspond à des applications de réfrigération.
- La température de source chaude T_{hot} , quant à elle, n'est pas fixée. Sa valeur découle du calcul du trajet thermodynamique du cycle (décrit en section **II.1** : cf. Equation (2.9)). Toutefois, une valeur maximale $T_{\text{hot,max}} = 250$ °C est imposée afin de respecter l'application ciblée, *i.e.* la valorisation de sources de chaleur à basse température.

De plus, des considérations techniques imposent de fixer des valeurs limites pour plusieurs variables :

- La pression de l'ammoniac dans le cycle est bornée par les valeurs minimale $P_{\text{min}} = 0,1$ bar et maximale $P_{\text{max}} = 30$ bar.
- Un titre vapeur minimal $x_{\text{min}} = 0,8$ est imposé en sortie de l'expandeur, afin d'éviter d'endommager ce dernier.
- Le ratio volumique de l'expandeur (taux d'expansion volumétrique interne, caractéristique intrinsèque de la machine) est plafonné à $R_{v,\text{max}} = 10$, ce qui est conforme aux valeurs usuelles de ratio volumique des expandeurs scroll. Pour l'expandeur placé en phase de charge (cf. *Figures 2.2, 2.6 et 2.10*), le ratio volumique est défini comme suit :

$$R_v = v_{g'}/v_g \quad (2.34)$$

Cette limitation du ratio volumique de détente conduira à introduire plusieurs configurations techniques (*i.e.* à un seul, 2 ou 3 étages de détente afin de respecter la contrainte technique $R_v < R_{v,\text{max}}$) pour une même architecture de cycle hybride : ces configurations sont détaillées en **Annexe D**.

Enfin, comme le procédé est supposé fonctionner en régime stationnaire, cette étude porte sur des grandeurs énergétiques et non des puissances. Pour chacune des

architectures de cycle hybride thermochimique étudiées, on fixe le travail mécanique total produit à $W = -1 \text{ kWh}$.

II.3 Méthodologie et critères de performance choisis

L'objectif de cette étude est d'évaluer le potentiel des différentes architectures de cycle hybride présentées en section **I**. La méthodologie d'évaluation des performances est la suivante :

1. Pour chaque architecture, l'équilibre thermodynamique LTE est d'abord fixé :
 - Dans le cas d'un cycle à résorption, LTE est un équilibre de réaction solide/gaz, et le sel réactif (LTS) choisi est $\text{BaCl}_2 (8/0)\text{NH}_3$. En effet, ce sel (connu et déjà utilisé dans des prototypes de machine frigorifique) est l'un des seuls qui permette la production de froid à la température cible $T_{\text{cold}} = 0 \text{ °C}$ sous une pression de décomposition supérieure à la limite $P_{\text{min}} = 0,1 \text{ bar}$.
 - Dans le cas d'un cycle à sorption simple, l'équilibre LTE est l'équilibre de changement de phase liquide/gaz de l'ammoniac.

A ce stade, il convient de noter que la production en série de froid et de travail réalisée par les modes **simultané** (sections **I.2.2**) et **combiné** (section **I.2.3**) n'est envisageable que pour un cycle à sorption simple. En effet, pour le cycle à résorption, la mise en œuvre d'un expandeur en aval du réacteur LTS pour produire du travail mécanique n'est pas réaliste car la pression de décomposition du sel $\text{BaCl}_2 (8/0)\text{NH}_3$ est déjà très basse ($P_1 = P_{\text{high,disch}} \approx 0,1 \text{ bar}$ sur les *Figures 2.4* et *2.6*). Le cycle à sorption simple, quant à lui, assure la production de froid à la température cible $T_{\text{cold}} = 0 \text{ °C}$ par la vaporisation de l'ammoniac, à une pression qui est suffisante pour disposer un expandeur en aval de l'évaporateur ($P_1 = P_{\text{high,disch}} \approx 3,5 \text{ bar}$ sur les *Figures 2.4* et *2.6*). Par conséquent, les résultats de l'analyse thermodynamique présentés dans les sections **III.1.2** (mode **simultané**) et **III.1.3** (mode **combiné**) portent uniquement sur les cycles à sorption simple.

2. Concernant l'équilibre HTE, une base de données thermochimiques de 103 sels d'ammoniac (enthalpies et entropies de réaction : $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$) est utilisée. Ces sels réactifs sont principalement des chlorures, bromures et iodures métalliques (par exemple SrCl_2 , MnCl_2 , CaBr_2 , SrI_2 , ...). Leurs propriétés thermochimiques proviennent de valeurs collectées par Touzain [125] et de travaux menés au laboratoire PROMES. Quelques droites d'équilibre thermodynamique de réaction (correspondant aux principaux sels réactifs cités dans ce document) sont représentées sur un diagramme de Clausius-Clapeyron en **Annexe G**.

3. L'algorithme de calcul, réalisé avec le logiciel EES [126], repose sur le balayage de tous les sels réactifs de la base de données. Ainsi, pour chaque sel HTS :

- Le trajet thermodynamique du cycle (températures, pressions, enthalpies et entropies spécifiques du fluide à chaque point clé du cycle) est calculé.
- Les grandeurs extensives pertinentes en sont déduites (masse d'ammoniac cyclée $m_{\text{NH}_3, \text{cyclé}}$ à partir des équations (2.19) à (2.21) et quantités de chaleur à partir des équations (2.18), (2.22) ou (2.23), (2.28), (2.29) et (2.30)), ainsi que la température de source chaude T_{hot} (cf. Equation (2.9)).

4. Afin d'identifier les architectures de cycle les plus prometteuses et les meilleurs sels réactifs (HTS), plusieurs critères de performance ont été définis. Les fonctionnalités principales du cycle hybride thermochimique étudié sont la production de froid, la production de travail mécanique et le stockage d'énergie thermique. L'évaluation des performances s'appuie donc sur des critères de cogénération froid/travail mécanique :

- Rendement énergétique (ou « 1er principe ») :

$$\eta_l = \frac{|W| + Q_{\text{cold}}}{Q_{\text{hot}}} \quad (2.35)$$

- Rendement exergetique :

$$\eta_{ex} = \frac{|W| + Ex_{\text{cold}}}{Ex_{\text{hot}}} \quad (2.36)$$

- Ratio de production de travail mécanique :

$$\tau_w = \frac{|W|}{|W| + Q_{\text{cold}}} \quad (2.37)$$

- Production de travail spécifique :

$$w = \frac{|W|}{m_{\text{NH}_3, \text{cyclé}}} \quad (2.38)$$

- Exergie utile spécifique :

$$w + ex_{\text{cold}} = \frac{|W| + Ex_{\text{cold}}}{m_{\text{NH}_3, \text{cyclé}}} \quad (2.39)$$

, où

$$Ex_{\text{hot}} = Q_{\text{hot}} \cdot \left(1 - \frac{T^0}{T_{\text{hot}}} \right) \quad (2.40)$$

et
$$Ex_{cold} = Q_{cold} \cdot \left(\frac{T^0}{T_{cold}} - 1 \right) \quad (2.41)$$

Le rendement énergétique η_I (Eq. (2.35)) est un indicateur très répandu et important pour évaluer la capacité d'un système à convertir efficacement une énergie entrante en énergie(s) utile(s). Cependant, il ne permet pas de rendre compte de la « qualité » thermodynamique de ces énergies, *i.e.* leur contenu exergétique. Le deuxième critère η_{ex} (Eq. (2.36)) comble cette lacune en intégrant l'effet des niveaux de température T_{hot} et T_{cold} sur le contenu exergétique des quantités de chaleur Q_{hot} et Q_{cold} , respectivement : il ramène ces flux d'énergie thermique à leur potentiel de production de travail mécanique (cf. Eq. (2.40) et (2.41)). Enfin, le ratio τ_w (Eq. (2.37)), donnant la proportion de travail mécanique parmi les deux effets utiles du cycle, vient compléter le jeu de critères adimensionnels. Notons qu'il permet de calculer le rendement mécanique du cycle (produit $\tau_w \cdot \eta_I$).

Les grandeurs extensives spécifiques w et $w + ex_{cold}$ (Eq. (2.38) et (2.39)) sont rapportées à la masse de fluide de travail cyclée. Notons que pour les modes simultanés (cf. section **I.2.2**) et décharge (cf. section **I.3.1**), ces indicateurs deviennent des densités de stockage exergétiques car les deux effets utiles (froid et travail mécanique) sont « stockés », *i.e.* produits durant la phase de décharge uniquement. Toutefois, comme ils sont rapportés à la masse de fluide de travail et non à une grandeur caractéristique (masse ou volume) des éléments de stockage, ces critères de performance sont peu adaptés à une comparaison avec d'autres systèmes de stockage d'énergie thermique. Les performances en termes de stockage énergétique seront discutées en section **V**, à l'aide d'un autre indicateur spécifique.

Pour plus de lisibilité, les valeurs prises par ces critères de performances sont représentées dans les figures des sections suivantes (sections **III** et **V**), pour une sélection de réactifs :

- Concernant les **modes à production de froid privilégiée**, pour chacune des architectures de cycle, seules les 10 valeurs les plus élevées sont retenues pour chacun des 5 critères de performance listés ci-dessus, et les sels HTS correspondants sont sélectionnés. A la fin de ce processus, de 15 à 30 sels HTS différents sont sélectionnés selon l'architecture. La Section **III.1** présente l'analyse des performances et caractéristiques du cycle pour les sels retenus pour chaque architecture.
- Concernant les **modes à production de travail mécanique privilégiée**, le processus de sélection est très similaire. Toutefois, le ratio de production de travail mécanique τ_w est retiré des critères de performance servant à la sélection des sels réactifs. En effet : les résultats obtenus indiquent que le ratio τ_w présente des valeurs déjà élevées pour les modes à production de travail

privilegiée, et son intégration dans les critères de sélection des sels HTS perturbe l'analyse (elle conduit à sélectionner des sels menant à des cycles produisant uniquement du travail mécanique mais qui présentent de mauvaises performances). Ainsi, ce ratio est présenté uniquement comme un indicateur dans l'analyse des performances menée en section **III.2** sur les modes à production de travail mécanique privilégiée.

III. Résultats de l'analyse thermodynamique

Cette section expose et analyse les résultats de l'étude thermodynamique effectuée sur la base du modèle et de la méthodologie définis en section **II**. Pour chacune des architectures de cycle décrites en section **I** (mode opératoire et configuration à résorption ou sorption simple), les conditions opératoires et les performances énergétiques et exergetiques sont examinées pour le panel de sels réactifs (HTS) obtenu à l'issue du processus de sélection décrit en section **II.3**.

III.1 Modes à production de froid privilégiée

III.1.1 Mode séparé

Comme expliqué en section **I.2.1** et illustré sur les *Figures 2.2* et *2.3*, le fonctionnement en mode **séparé** consiste à réaliser la production de travail mécanique durant la phase de charge, tandis que le froid est produit lors de la phase de décharge.

Conformément à la méthodologie décrite en section **II.3**, une fois l'équilibre LTE fixé (équilibre de réaction solide/gaz du réactif BaCl_2 (8/0) NH_3 ou équilibre liquide/gaz de l'ammoniac), les 103 sels réactifs HTS de la base de données thermochimiques sont testés individuellement par l'algorithme réalisé avec le logiciel EES, et les caractéristiques thermodynamiques et performances du cycle sont recueillies pour chaque sel.

La *Figure 2.12* rassemble les conditions opératoires (température de source chaude requise et ratio volumique de l'expandeur) obtenues pour les sels réactifs sélectionnés, pour les cycles à résorption (*Fig. 2.12a*) et à sorption simple (*Fig. 2.12b*). Sur l'axe des abscisses, les réactifs sont ordonnés par température d'équilibre à $P = 1$ bar croissante. Ce choix de l'axe des abscisses explique la tendance croissante observée pour les températures de source chaude T_{hot} .

Concernant le cycle à résorption (*Fig. 2.12a*), le ratio volumique R_v de l'expandeur reste constant (égal à 4,7) pour une grande partie des sels réactifs sélectionnés (de CaBr_2 (6/2) NH_3 à SrI_2 (6/2) NH_3), car la pression haute du cycle $P_7 = P_{\text{high,ch}}$ est

plafonnée par la valeur limite fixée dans le modèle ($P_{\text{high, ch}} = P_{\text{max}} = 30$ bar). Une diminution est observée pour les 6 derniers sels réactifs (R_v passe de 4,7 à 2,1), car la température de source chaude est alors plafonnée par la valeur limite $T_{\text{hot, max}}$, ce qui impose une diminution de la pression haute $P_{\text{high, ch}}$. Quel que soit le réactif HTS, la chaleur de synthèse du sel LTS doit être évacuée à la température ambiante T_{amb} , ce qui fixe la pression basse de la phase de charge à $P_{10} = P_{\text{low, ch}} = 4,8$ bar (cf. Equations (2.2) à (2.5)).

Concernant le cycle à sorption simple (*Fig. 2.12b*), les températures de source chaude requises sont plus basses que pour le cycle à résorption. Par ailleurs, comme pour le cycle à résorption, le ratio volumique de l'expandeur est constant ($R_v = 2,5$). En effet : d'une part, quel que soit le sel HTS, la pression basse de la phase de charge est fixée à $P_{10} = P_{\text{low, ch}} = 10,0$ bar, imposé par la nécessité de rejeter la chaleur de condensation de l'ammoniac à température ambiante (cf. Equations (2.2) à (2.5)), et, d'autre part, la pression haute $P_{\text{high, ch}}$ atteint généralement la borne $P_{\text{max}} = 30$ bar à cause de la valeur déjà élevée de la pression basse $P_{\text{low, ch}}$.

La *Figure 2.13* présente les performances énergétique et exergétique (η_I et η_{ex}) du cycle hybride en mode séparé.

Cette figure montre que les rendements énergétiques η_I (carrés bleus) sont plus élevés pour le cycle à résorption que pour le cycle à sorption simple : les gammes obtenues sont respectivement [0,37 ; 0,61] et [0,26 ; 0,49]. Ceci résulte de deux facteurs : d'une part, pour une même masse d'ammoniac cyclée, l'effet frigorifique Q_{cold} est plus important dans le cycle à résorption que dans le cycle à sorption simple, car l'enthalpie de la réaction chimique solide/gaz est bien plus grande que l'enthalpie de vaporisation de l'ammoniac ($\Delta_r H^0 \approx 2.L_{\text{vap}}$). D'autre part, la production de travail mécanique est plus importante dans le cycle à résorption car la pression basse de la phase de charge $P_{10} = P_{\text{low, ch}}$ y est plus faible, ce qui permet d'exploiter un ratio de pressions plus élevé : en effet, comme l'indiquent les Equations (2.2) à (2.5), cette pression dépend uniquement de la position de l'équilibre LTE et de la température ambiante (température d'évacuation de la chaleur issue de la réaction de synthèse du LTS ou de la condensation du gaz), qui est fixée. Sa valeur minimale est :

- $P_{\text{low, ch}} = P_{\text{eq, LTE}}(T_{\text{amb}} + \Delta T_{\text{HX1}} + \Delta T_{\text{r-eq}}) = 4,8$ bar dans le cas de la résorption (équilibre de la réaction solide/gaz du sel LTS $\text{BaCl}_2(8/0)\text{NH}_3$).

- $P_{\text{low, ch}} = P_{\text{eq, LTE}}(T_{\text{amb}} + \Delta T_{\text{HX1}} + \Delta T_{\text{LV-eq}}) = 10,0$ bar dans le cas de la sorption simple (équilibre de changement de phase liquide/gaz de l'ammoniac).

Concernant les rendements exergétiques η_{ex} (cercles rouges), les gammes de variations obtenues en résorption et en sorption simple sont proches : respectivement [0,16 ; 0,28] et [0,13 ; 0,29]. Bien que l'exergie utile du cycle à résorption soit plus élevée que celle du cycle à sorption simple (productions de froid et de travail mécanique plus

importantes, comme expliqué dans le paragraphe précédent), ce gain est contrebalancé par les températures de source chaude plus élevées du cycle à résorption (qui impliquent une plus grande exergie entrante) : [212 ; 250 °C] contre [138 ; 250 °C] pour le cycle à sorption simple (cf. *Figure 2.13*).

Pour enrichir cette analyse, une comparaison des rendements énergétique et exergétique de la *Figure 2.13* avec les rendements calculés en utilisant des valeurs idéales des paramètres du modèle ($\eta_{is} = 1$, $\Delta X = 1$, $\tau_w = 0$, $\Delta T_{HX1} = \Delta T_{HX2} = \Delta T_{eq} = 0$ K) est proposée dans l'**Annexe C**.

En complément des indicateurs adimensionnels η_I et η_{ex} représentés sur la *Figure 2.13*, les effets utiles produits (froid et travail mécanique) sont quantifiés sur la *Figure 2.14* grâce aux grandeurs spécifiques w et $w+ex_{cold}$. On rappelle que ces grandeurs sont rapportées à la masse d'ammoniac mise en jeu dans un cycle complet, $m_{NH_3,cycled}$ (cf. Equations (2.38) et (2.39)).

Cette figure vient consolider les observations précédentes sur les performances énergétique et exergétique : en effet, la production de travail spécifique (barres vertes) et la production de froid spécifique (dont le contenu exergétique est intégré dans les barres bleues) sont bien plus importantes pour le cycle à résorption que pour le cycle à sorption simple. La production de travail spécifique varie de 161 à 296 kJ/kg_{NH₃} en résorption, et de 139 à 190 kJ/kg_{NH₃} en sorption simple.

Enfin, il convient de noter que le ratio de production de travail τ_w est toutefois un peu plus faible en résorption ([7,2 ; 12,5 %]) qu'en sorption simple ([10,9 ; 14,3 %]) : ceci est l'un des facteurs expliquant la faible différence de rendement exergétique entre les cycles à résorption et à sorption simple.

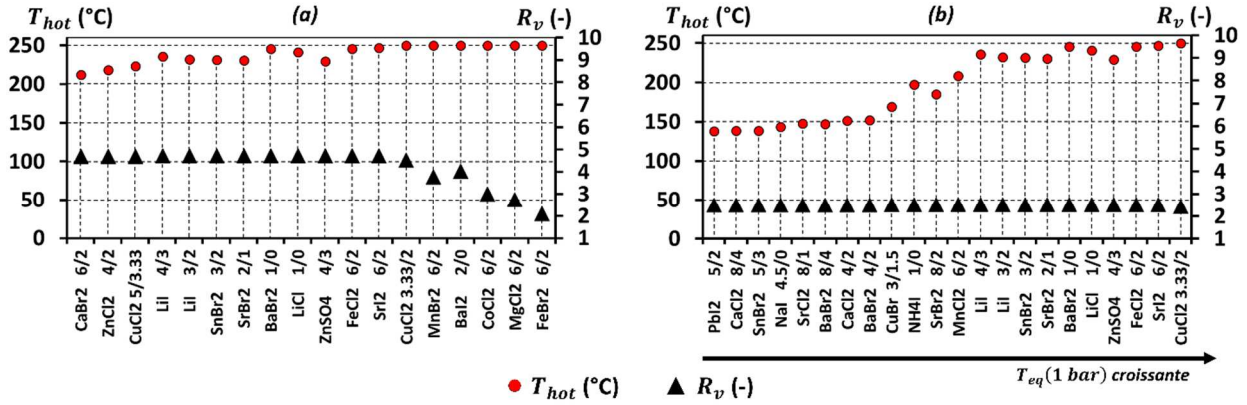


FIGURE 2.12 – Mode séparé : conditions opératoires du cycle hybride (température de source chaude et ratio volumique de l’expandeur) pour les sels réactifs sélectionnés.

(a) Configuration à résorption (b) Configuration à sorption simple

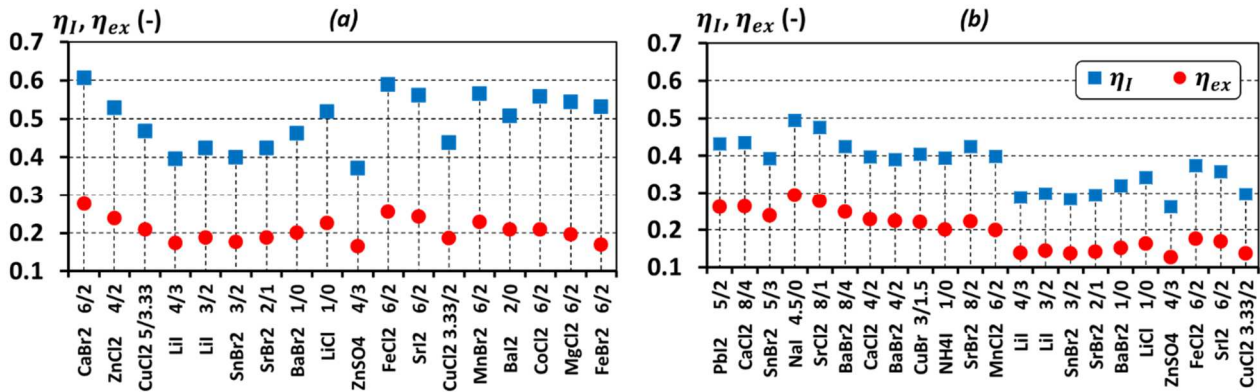


FIGURE 2.13 – Mode séparé : rendements énergétique et exergetique du cycle hybride pour les sels réactifs sélectionnés.

(a) Configuration à résorption (b) Configuration à sorption simple

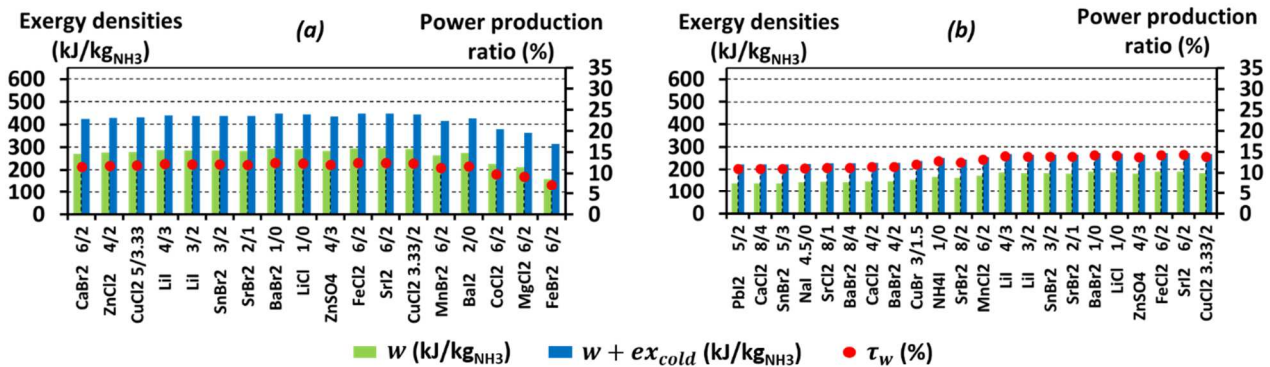


FIGURE 2.14 – Mode séparé : grandeurs exergetiques spécifiques et ratio de production de travail du cycle hybride pour les sels réactifs retenus.

(a) Configuration à résorption (b) Configuration à sorption simple

III.1.2 Mode simultané

Les résultats exposés dans cette section portent sur une architecture innovante de cycle hybride thermochimique, dans laquelle l'effet frigorifique et le travail mécanique sont tous deux produits lors de la phase de décharge : le mode **simultané** (cf. *Figures 2.4* et *2.5*). Pour les raisons évoquées au début de la section **II.3**, la configuration à sorption simple est la seule envisageable pour ce mode. Dans cette architecture de cycle, l'effet frigorifique est produit au niveau de l'évaporateur par vaporisation de l'ammoniac à une pression suffisamment basse ; le gaz ainsi généré est ensuite détendu dans l'expandeur afin de produire un travail mécanique. Par conséquent, l'expandeur fonctionne à des niveaux de pression plus faibles que dans le mode séparé (décrit par les *Figures 2.2* et *2.3*).

Le trajet thermodynamique du cycle fonctionnant en mode simultané est représenté sur les *Figures 2.4* et *2.5*. Toutefois, lorsque le ratio volumique de l'expandeur opérant entre les pressions $P_{\text{high,disch}} = P_3$ et $P_{\text{low,disch}} = P_3'$ est trop élevé (*i.e.* $R_v > R_{v,\text{max}}$), ce trajet thermodynamique intègre un deuxième étage de détente (*i.e.* un deuxième expandeur) : la configuration à deux étages de détente est détaillée dans l'**Annexe D**.

La *Figure 2.15* rassemble les conditions opératoires du cycle (température de source chaude et ratio volumique de l'expandeur) pour le mode simultané. Pour les sels réactifs précédés du symbole *, la simulation a été réalisée avec la configuration à deux étages de détente (cf. **Annexe D**) afin de respecter la limite technique $R_{v,\text{max}} = 10$; pour les autres réactifs, les calculs reposent sur la configuration à un seul expandeur.

On constate que, par rapport au mode séparé, la gamme des températures de source chaude T_{hot} est élargie vers des valeurs plus basses : elle s'établit à [107 ; 245 °C]. En effet, la phase de charge étant isobare, la pression de décomposition du HTS et donc (en lien avec les Equations (2.6) à (2.9)) la température T_{hot} sont plus faibles. Par ailleurs, à partir du sel $\text{FeCl}_2 (6/2)\text{NH}_3$, les ratios volumiques de détente sont constants : $R_{v,1} \approx R_{v,2} \approx 4,3$. Ceci résulte du fait que la pression basse de la phase de décharge $P_{\text{low,disch}} = P_4$ atteint la borne minimale P_{min} pour ces sels.

La *Figure 2.16* synthétise les performances énergétique et exergetique (η_I, η_{ex}) en mode simultané. Comme précédemment, l'**Annexe C** fournit une comparaison avec les rendements « idéaux » (*i.e.* calculés à partir de valeurs idéales des paramètres du modèle).

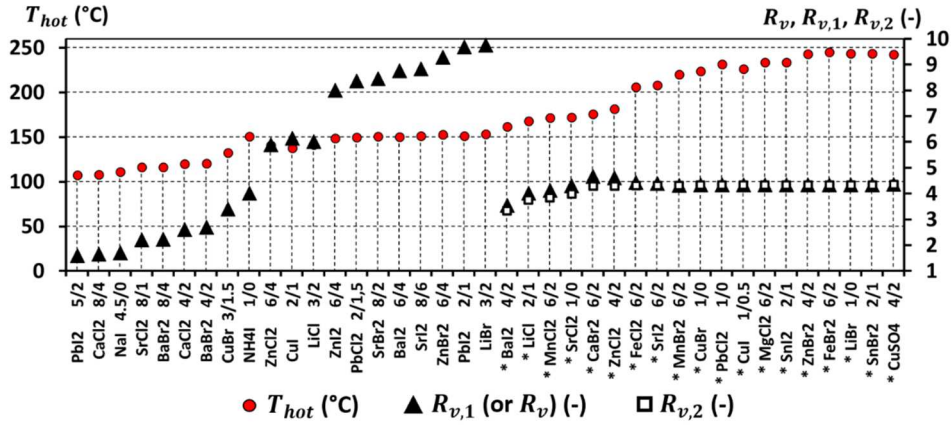


FIGURE 2.15 – Mode simultané : conditions opératoires du cycle hybride (température de source chaude et ratios volumiques de détente) pour les sels réactifs sélectionnés

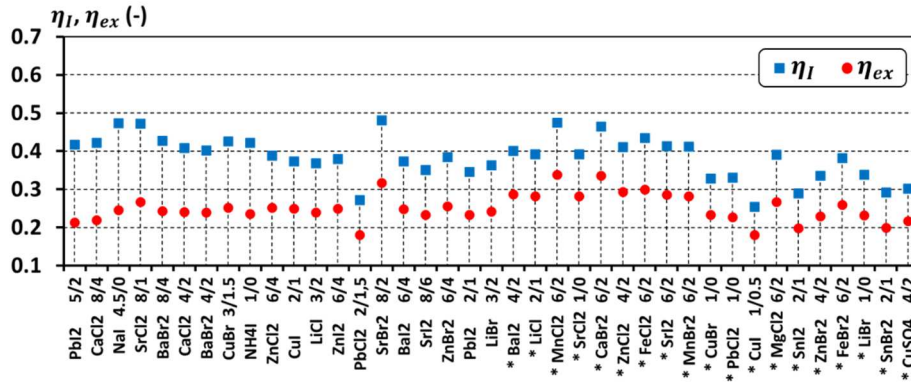


FIGURE 2.16 – Mode simultané : rendements énergétique et exergetique du cycle hybride pour les sels réactifs sélectionnés

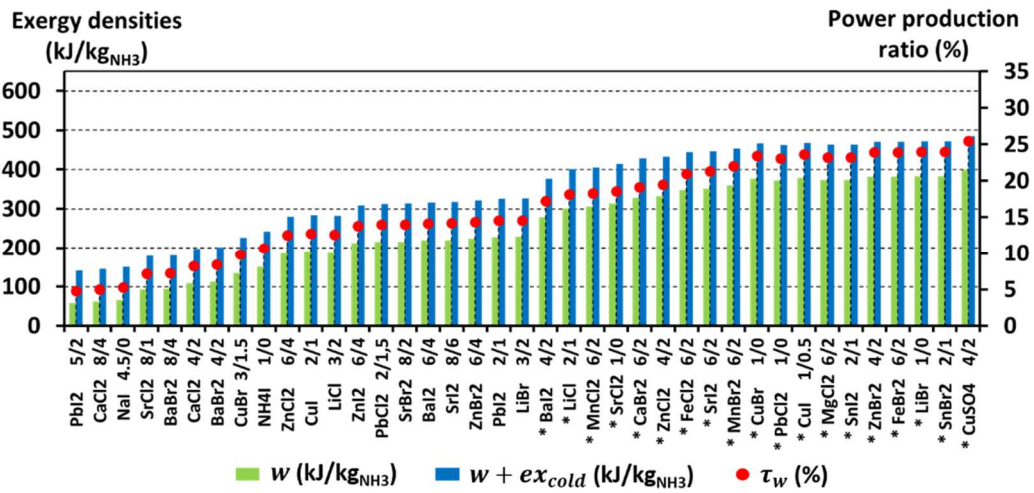


FIGURE 2.17 – Mode simultané : grandeurs exergetiques spécifiques et ratio de production de travail

Les rendements énergétiques η_I sont du même ordre de grandeur qu'en mode séparé, pour la même configuration (sorption simple, *Figure 2.13b*) : ils varient de 0,25 à 0,48. Ceci est cohérent car, dans les deux cas, l'effet frigorifique Q_{cold} (qui a un poids important dans l'expression (2.35) du rendement énergétique) est proche de l'enthalpie de vaporisation de l'ammoniac L_{vap} .

D'un point de vue exergetique, les performances en mode simultané sont meilleures qu'en mode séparé : sur la *Figure 2.16*, η_{ex} varie de 0,18 à 0,34. Ceci est lié aux valeurs plus élevées de la production de travail spécifique w et du ratio de production de travail τ_w , qui peuvent être lues sur la *Figure 2.17* : w augmente jusqu'à atteindre la valeur maximale de 399 kJ/kg_{NH3}, et τ_w atteint 25 %. Ces deux valeurs sont bien plus élevées que les valeurs maximales obtenues en mode séparé (cf. *Figure 2.14*). Ce constat traduit le fait que le mode simultané permet une production de travail mécanique plus importante, car il peut exploiter un ratio de pressions plus élevé aux bornes de l'expandeur (entre $P_{\text{high,disch}} = P_3$ et $P_{\text{low,disch}} = P_3'$) : la pression de vaporisation de l'ammoniac permettant de produire du froid à $T_{\text{cold}} = 0$ °C est d'environ $P_{\text{high,disch}} = 3,5$ bar et la pression minimale de fonctionnement est fixée à $P_{\text{min}} = 0,1$ bar, ce qui permet un ratio de pressions maximal de 35.

III.1.3 Mode combiné

La combinaison des phases de fonctionnement anisobares des deux modes précédents (mode séparé et mode simultané) conduit au mode de fonctionnement dit **combiné** (cf. *Figures 2.6* et *2.7*), dans lequel le travail mécanique est produit à la fois lors de la phase de charge et lors de la décharge. Comme pour le mode simultané, pour les raisons décrites au début de la section **II.3**, seul le cycle à sorption simple peut être étudié en mode combiné. Des configurations mettant en jeu deux étages de détente (pour respecter $R_{v,\text{max}} = 10$ en phase de décharge) sont également envisagées pour certains sels réactifs (cf. **Annexe D** pour plus de détails).

La *Figure 2.18* montre que la plage de variations des températures de source chaude T_{hot} est identique à celle obtenue pour la configuration à sorption simple en mode séparé ([138 ; 250 °C] : cf. *Figure 2.12b*). Cette gamme de températures présente une valeur minimale plus élevée que dans le cas du mode simultané ([107 ; 245 °C] : cf. *Figure 2.15*) : ceci provient du fait que le mode combiné met en jeu la même phase de charge anisobare que celle du mode séparé, impliquant une augmentation de la température de source chaude par rapport au mode simultané où la phase de charge est isobare.

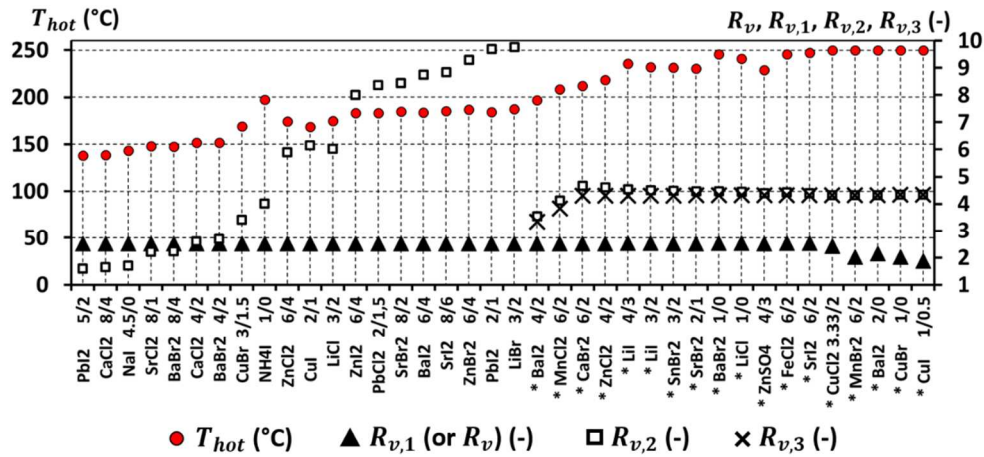


FIGURE 2.18 – Mode combiné : conditions opératoires du cycle hybride (température de source chaude et ratios volumiques de détente) pour les sels réactifs sélectionnés

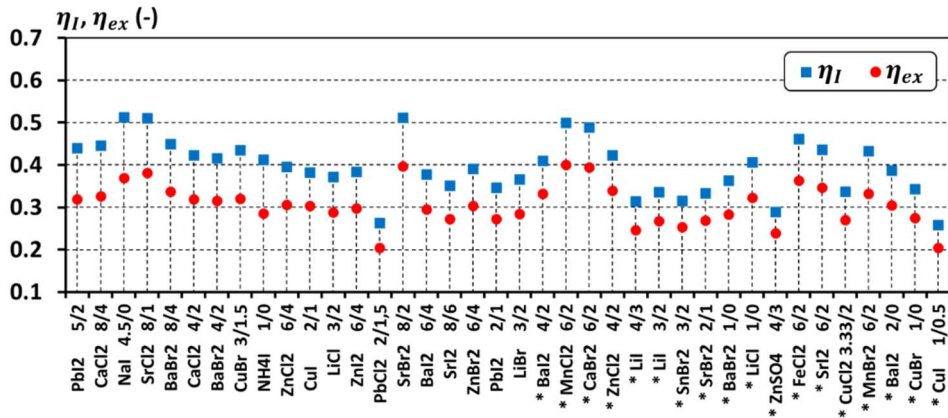


FIGURE 2.19 – Mode combiné : rendements énergétique et exergetique du cycle hybride pour les sels réactifs sélectionnés

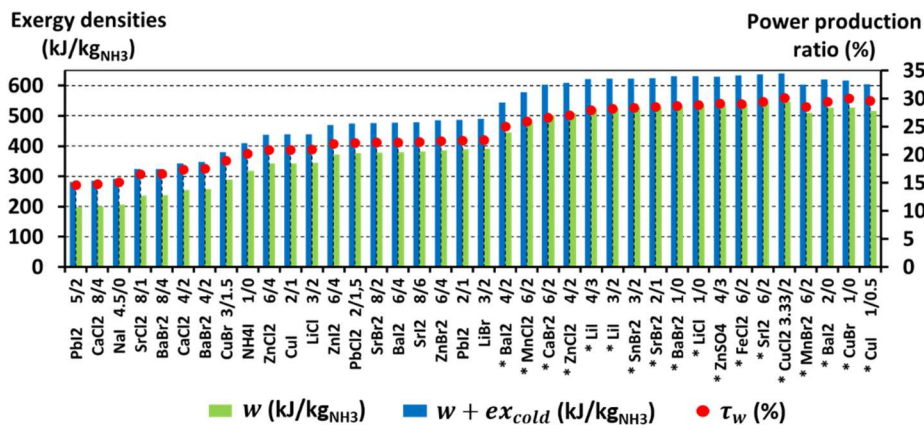


FIGURE 2.20 – Mode combiné : grandeurs exergetiques spécifiques et ratio de production de travail

Concernant les effets utiles produits par le cycle, la *Figure 2.20* indique que le ratio de production de travail τ_w prend des valeurs plus élevées que celles des deux modes précédents (modes séparé et simultané) : il varie de 14,6 à 30,1 %. L'utilisation de l'expandeur dans les deux phases de fonctionnement conduit à une production de travail mécanique plus importante : ceci est mis en évidence par les valeurs élevées de la production de travail spécifique (w varie de 197 à 547 kJ/kg_{NH3}). Par conséquent, les rendements exergetiques sont plus élevés en mode combiné que pour les autres modes : η_{ex} varie de 0,20 à 0,41 (cf. *Figure 2.19*). Ces valeurs élevées traduisent le contenu exergetique élevé des effets utiles produits (froid et travail mécanique). Les rendements énergétiques η_I , quant à eux, varient de 0,25 à 0,51 : ces valeurs sont plus élevées que celles observées pour le cycle à sorption simple en mode séparé (cf. section *Figure 2.13b*) et en mode simultané (*Fig. 2.16*). Seul le cycle à résorption (étudié en mode séparé, cf. *Figure 2.13a*), présente de meilleurs rendements énergétiques, du fait de la quantité plus grande de froid produit.

III.2 Modes à production de travail mécanique privilégiée

III.2.1 Analyse de la phase autotherme

Les pressions de fonctionnement des cycles thermochimiques classiques (pour le stockage de chaleur ou la production de froid) sont fixées par les courbes d'équilibre thermodynamique (LTE et HTE) et les températures des sources et puits de chaleur. Cependant, lorsque le cycle intègre une phase de décharge autotherme telle que décrite en section **I.3.1**, la température de la réaction de synthèse dans cette phase (T_m) devient un degré de liberté opératoire. Cette section vise à expliquer comment le niveau de température T_m et les niveaux de pression de la phase de décharge autotherme (points 13 à 6, trajet vert sur les *Figures 2.8 à 2.11*) sont déterminés, selon la position relative des équilibres LTE et HTE. Dans un souci de simplicité, tous les pincements de température (échanges avec les sources et puits de chaleur, écarts aux équilibres thermodynamiques) sont supposés nuls dans cette analyse.

Contrairement à la phase de charge, qui est caractérisée par deux niveaux de température (puits de chaleur à T_{amb} et source chaude à T_{hot}), la phase de décharge autotherme est caractérisée uniquement par la température de synthèse du sel réactif HTS, T_m (car la contrainte de production de froid est levée). Celle-ci peut être exprimée en fonction de la pression du réacteur selon : $T_m = T_{eq,HTE}(P_{low,disch})$. Comme expliqué en section **I.3.1**, lors de la phase de décharge autotherme, la chaleur de synthèse issue du réacteur HTS est utilisée pour réaliser la réaction de décomposition du sel LTS et la surchauffe de la vapeur d'ammoniac ainsi générée ; la chaleur excédentaire est rejetée à l'environnement. Par conséquent, le fonctionnement de cette phase nécessite :

- (i) Une température de synthèse du sel HTS supérieure ou égale à la température ambiante :

$$T_m \geq T_{amb}, \text{ donc } P_{low,disch} \geq P_{eq,HTE}(T_{amb}).$$

- (ii) Une température de synthèse du sel HTS supérieure ou égale à la température de décomposition du sel LTS :

$$T_m \geq T_{eq,LTE}(P_{high,disch}), \text{ donc } P_{eq,LTE}(T_m) \geq P_{high,disch}.$$

- (iii) Une pression de décomposition du sel LTS supérieure à la pression de fonctionnement du réacteur HTS (afin d'insérer un étage de détente entre les deux réacteurs) :

$$P_{high,disch} \geq P_{low,disch}.$$

Par ailleurs, les limitations techniques (détaillées en section **II.2**) imposent les contraintes suivantes :

- (iv) La pression de fonctionnement du réacteur HTS ($P_{low,disch}$) doit être supérieure à P_{min} :

$$P_{low,disch} \geq P_{min}.$$

- (v) La pression de fonctionnement du réacteur LTS ($P_{high,disch}$) doit être inférieure à P_{max} :

$$P_{high,disch} \leq P_{max}.$$

La *Figure 2.21* décrit le processus de détermination des conditions opératoires de la phase de décharge autotherme, compte-tenu de ces 5 contraintes. Pour illustrer ce processus, qui dépend du couple réactif (LTS/HTS), 3 réactifs HTS différents sont choisis : HTS₁, HTS₂ et HTS₃ (correspondant respectivement aux droites d'équilibre rouge, verte et bleue). En lien avec les *Figures 2.8 à 2.11*, les points A₁, A₂ et A₃ sont équivalents aux points 13-1 (réaction de décomposition du sel LTS) et les points B₁, B₂ et B₃ sont équivalents aux points 5-6 (réaction de synthèse du sel HTS).

La détermination des niveaux de température et de pression de la phase autotherme s'effectue en deux étapes :

- Dans un premier temps, la température de synthèse du sel HTS, T_m (degré de liberté opératoire), est choisie dans l'intervalle de valeurs respectant les contraintes (i) et (iv). Cet intervalle est représenté par le trait noir épais sur l'axe des abscisses.
- Dans un second temps, un processus de maximisation sous contraintes permet de placer le point A en tenant compte des contraintes (ii), (iii) et (v). La fonction objectif choisie est la production de travail spécifique w , et la variable d'optimisation est la pression haute $P_{high,disch}$. Comme T_m est fixé (cf. première étape), l'ajustement de la pression $P_{high,disch}$ correspond à un ajustement de la

surchauffe 2-3 sur les *Figures 2.8 et 2.10*. La double flèche noire sur la droite d'équilibre LTE indique les positions possibles du point A, compte-tenu des contraintes (ii), (iii) et (v).

Les 3 sels réactifs choisis sur la *Figure 2.21* illustrent 3 cas, où 3 différentes valeurs limites sont atteintes pour positionner le point A :

- Pour le sel HTS₁, le choix de la température T_m est contraint par (i) ($T_{m,1} = T_{amb}$).
- Pour le sel HTS₂, le choix de la pression $P_{low,disch}$ est contraint par (iv) ($P_{low,disch,2} = P_{min}$).
- Pour le sel HTS₃, le choix de la pression $P_{high,disch}$ est contraint par (v) ($P_{high,disch,3} = P_{max}$).

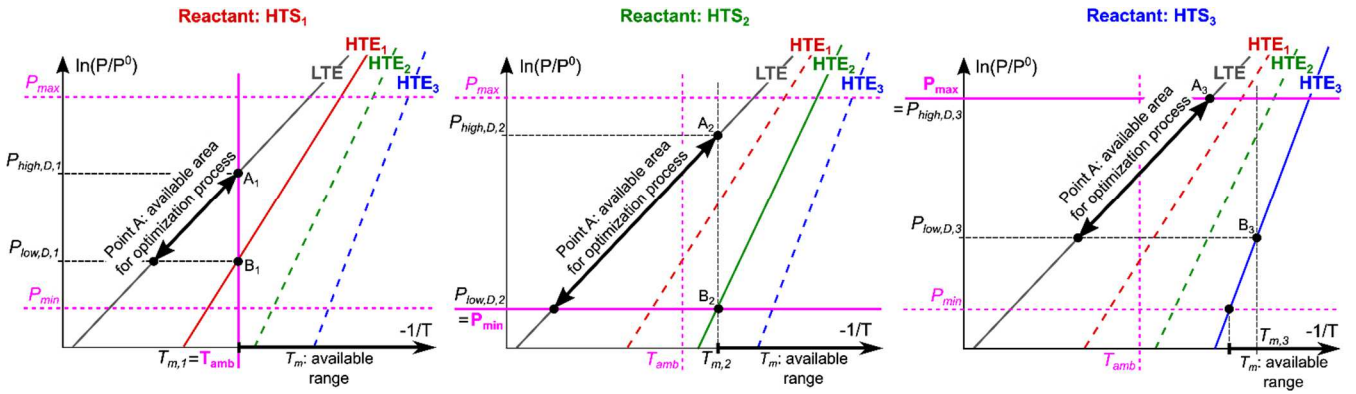


FIGURE 2.21 – Processus de détermination des niveaux de température et pression de la phase de décharge autotherme, illustré pour 3 sels réactifs (les pincements de température sont négligés).

Il convient de noter que la valeur de $P_{high,disch}$ a une influence directe sur le ratio de pressions et, par conséquent, sur la production de travail mécanique. Le processus d'optimisation sous contraintes décrit ci-dessus (deuxième étape) permet de déterminer la pression $P_{high,disch}$ conduisant à une production de travail spécifique w maximale **pour une température T_m donnée** (fixée à la première étape). Toutefois, comme T_m est un degré de liberté opératoire du procédé, une étude additionnelle est nécessaire afin de déterminer la valeur de ce paramètre conduisant aux meilleures performances énergétiques.

Ainsi, une analyse de l'effet de T_m sur le ratio de pressions $R_p = P_3/P_3'$ et sur la production de travail spécifique w est menée ci-dessous. Pour cette analyse, la configuration de cycle choisie pour les calculs est celle du cycle à sorption simple, qui est la plus innovante. Deux sels réactifs usuels sont choisis, présentant des températures de source chaude espacées dans la gamme de températures ciblée ($T_{hot} < T_{hot,max} = 250 \text{ °C}$) : CaCl_2 (8/4) NH_3 (nécessitant une source chaude à $T_{hot} = 108 \text{ °C}$ en mode

décharge) et $\text{MnCl}_2 (6/2)\text{NH}_3$ ($T_{\text{hot}} = 171 \text{ }^\circ\text{C}$). Des tendances similaires sont observées pour les autres réactifs. Pour plusieurs valeurs de T_m , le processus de maximisation sous contraintes décrit plus haut est exécuté. Les résultats de l'étude (ratios de pressions et productions de travail spécifiques) sont synthétisés sur la *Figure 2.22*. Plusieurs observations essentielles sont listées ci-dessous :

- Le ratio de pressions R_p diminue lorsque la température T_m augmente. Ceci est dû au fait que la droite d'équilibre HTE présente une pente plus forte que celle de l'équilibre LTE dans le diagramme de Clausius-Clapeyron (cf. *Figure 2.8*).
- A cause de la diminution du ratio de pressions R_p , la production de travail spécifique w diminue également lorsque la température T_m augmente.
- Pour le réactif $\text{CaCl}_2 (8/4)\text{NH}_3$ (symboles rouges), la valeur minimale de T_m est conditionnée par la contrainte opératoire (i) $T_m > T_{\text{amb}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$: ce sel réactif est représentatif du sel HTS_1 sur la *Figure 2.21*.
- Pour le réactif $\text{MnCl}_2 (6/2)\text{NH}_3$ (symboles verts), la valeur minimale de T_m résulte de la contrainte sur la pression basse (iv) $P_{\text{low,disch}} \geq P_{\text{min}}$: elle vaut $T_{\text{eq,HTE}}(P_{\text{min}}) = 40,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Ce sel réactif est représentatif du sel HTS_2 sur la *Figure 2.21*.
- Le cas du sel HTS_3 n'est pas illustré sur la *Figure 2.22*, car très peu de réactifs conduisent à atteindre la contrainte opératoire (v) $P_{\text{high,disch}} \leq P_{\text{max}}$. Toutefois, $\text{SnBr}_2 (2/1)\text{NH}_3$ serait un exemple représentatif du sel HTS_3 : sa pression haute $P_{\text{high,disch}}$ plafonne à P_{max} lors de la phase de décharge autotherme (cf. *Figure 2.23b*).

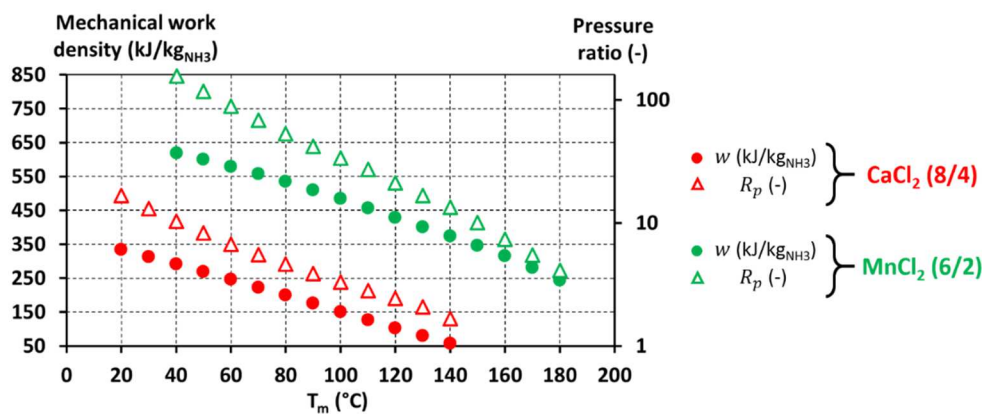


FIGURE 2.22 – Influence du niveau de température T_m de la phase de décharge autotherme sur la production de travail mécanique : production de travail spécifique w (échelle de gauche, cercles) et ratio de pression R_p (échelle de droite, triangles). Symboles rouges : $\text{CaCl}_2 (8/4)\text{NH}_3$ (cas HTS_1 sur la *Figure 2.21* : la contrainte (i) fixe la valeur minimale de T_m). Symboles verts : $\text{MnCl}_2 (6/2)\text{NH}_3$ (cas HTS_2 sur la *Figure 2.21* : la contrainte (iv) fixe la valeur minimale de T_m)

Cette analyse amène à conclure que la température de fonctionnement de la phase de décharge autotherme, T_m , doit être fixée à la valeur la plus faible possible (compte-tenu des contraintes (i) $T_m \geq T_{amb}$ et (iv) $P_{low,disch} \geq P_{min}$) afin de maximiser la production de travail mécanique et ainsi la performance énergétique du cycle. La phase de fonctionnement autotherme étant difficile à appréhender, ce résultat n'était pas évident intuitivement.

Cette démarche de choix de la température T_m a été appliquée pour obtenir les résultats présentés dans les sections **III.2.2** et **III.2.3** (modes à production de travail mécanique privilégiée, ayant une phase de décharge autotherme).

III.2.2 Mode décharge

Le fonctionnement en mode **décharge** du cycle thermo-chimique hybride, détaillé en section **I.3.1** et sur les *Figures 2.8* et *2.9*, repose sur une phase de charge isobare et une phase de décharge anisobare qui couple les flux thermiques et massiques des composants générateur de vapeur (réacteur LTS ou évaporateur) et consommateur de vapeur (réacteur HTS) afin de produire un travail mécanique de façon autotherme.

Les conditions opératoires du cycle en mode décharge sont représentées sur les *Figures 2.23* (températures T_m et T_{hot} , pressions $P_{low,disch}$ et $P_{high,disch}$) et *2.24* (ratios volumiques de détente).

Les conditions opératoires de la phase de décharge autotherme (température T_m , pressions $P_{high,disch}$ et $P_{low,disch}$) sont bornées par les 3 contraintes externes explicitées en section **III.2.1** : (i) $T_m \geq T_{amb}$, (iv) $P_{low,disch} \geq P_{min}$ et (v) $P_{high,disch} \leq P_{max}$. Suite aux conclusions de la section **III.2.1** (cf. *Figure 2.22*), T_m est toujours fixée à la valeur minimale compatible avec ces contraintes.

La *Figure 2.23b* (cycle à sorption simple) fait clairement apparaître ces 3 contraintes :

- Les premiers sels réactifs (de CaCl_2 (8/4) NH_3 à CaBr_2 (6/2) NH_3) sont représentatifs du sel HTS_1 de la section **III.2.1** : pour ces sels, la température T_m reste constante à $T_{amb} = 20$ °C (limitée par la contrainte (i) : $T_m = T_{amb}$, donc $P_{low,disch} = P_{eq,HTE}(T_{amb})$) tandis que la pression $P_{low,disch}$ décroît.
- Les réactifs suivants (de ZnCl_2 (4/2) NH_3 à SnI_2 (2/1) NH_3) sont représentatifs du sel HTS_2 de la section **III.2.1** : la pression basse $P_{low,disch}$ reste constante à $P_{min} = 0,1$ bar (limitée par la contrainte (iv) : $P_{low,disch} = P_{min}$, donc $T_m = T_{eq,HTE}(P_{min})$), tandis que la température T_m et la pression haute $P_{high,disch}$ augmentent.
- Enfin, les derniers réactifs sélectionnés (de ZnBr_2 (4/2) NH_3 à CuSO_4 (4/2) NH_3) sont représentatifs du sel HTS_3 de la section **III.2.1** : pour ces sels, la pression haute $P_{high,disch}$ plafonne à la valeur limite $P_{max} = 30$ bar (limitée par la contrainte (v) : $P_{high,disch} = P_{max}$).

Les tendances observées sur la *Figure 2.23a* (cycle à résorption) sont tout à fait similaires à celles de la *Figure 2.23b* (sorption simple), mais la température T_m n'atteint pas la valeur minimale T_{amb} et la pression haute $P_{high,disch}$ n'atteint pas la valeur maximale P_{max} . Notons que les valeurs maximales de T_m sont 101 °C pour le cycle à résorption et 85 °C pour le cycle à sorption simple.

Pour les sels retenus, la température de source chaude minimale est 164 °C pour le cycle à résorption (cf. *Figure 2.23a*) mais elle n'est que de 108 °C pour le cycle à sorption simple (cf. *Figure 2.23b*). Cette différence, similaire à celle observée en mode séparé (cf. *Figures 2.12a* et *2.12b*), est liée au fait que le cycle à sorption simple utilise l'équilibre liquide/gaz de l'ammoniac comme LTE (présentant des températures d'équilibre plus faibles que celles de l'équilibre solide/gaz du sel LTS $BaCl_2(8/0)NH_3$).

Enfin, notons que plusieurs configurations techniques (mettant en jeu un, deux ou trois étages de détente, afin de respecter la contrainte technique $R_v < R_{v,max} = 10$) ont été considérées : ceci est mis en évidence par les symboles * et ** devant les noms des sels réactifs sur les *Figures 2.23* et *2.24*. Les ratios volumiques de détente $R_{v1,disch}$, $R_{v2,disch}$ et $R_{v3,disch}$ (*Figure 2.24*) présentent une tendance croissante, et une discontinuité apparaît à chaque fois qu'un étage de détente est ajouté.

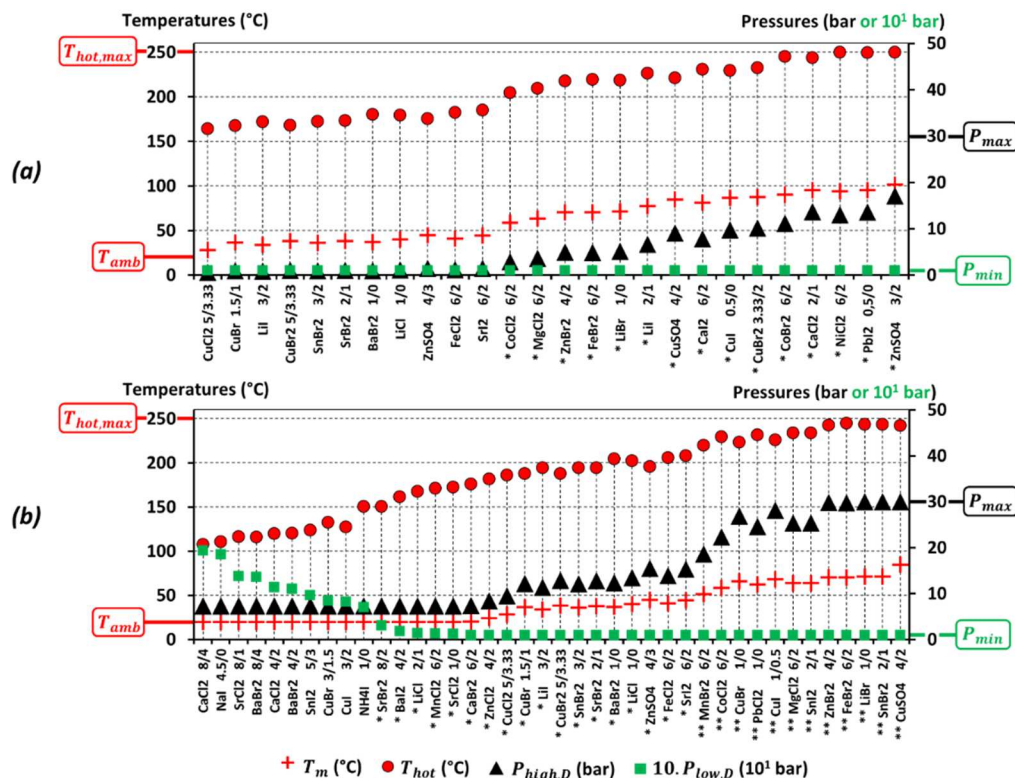


FIGURE 2.23 – Mode décharge : conditions opératoires du cycle hybride (températures et pressions) pour les sels réactifs sélectionnés

(a) Cycle à résorption ($P_{ch} = 4,8$ bar) (b) Cycle à sorption simple ($P_{ch} = 10,0$ bar)

* : configuration à 2 détente ** : configuration à 3 détente

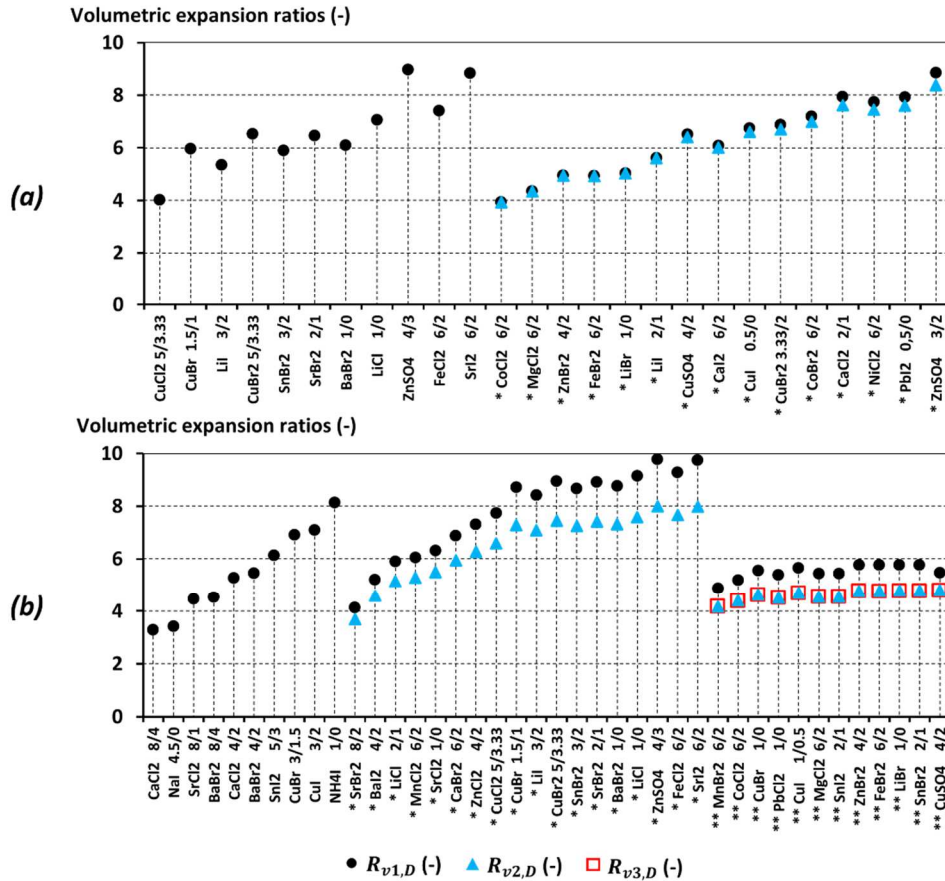


FIGURE 2.24 – Mode décharge : conditions opératoires du cycle hybride (ratios volumiques de détente) pour les sels réactifs sélectionnés

(a) Résorption ($P_{ch} = 4,8$ bar) (b) Sorption simple ($P_{ch} = 10,0$ bar)

La *Figure 2.25* présente les rendements énergétique et exergetique du cycle à résorption (a) et à sorption simple (b). Ces deux indicateurs affichent une tendance croissante : en effet, l'augmentation des ratios volumiques de détente $R_{v,disch}$ (cf. *Figure 2.24*) s'accompagne d'une augmentation de la production de travail mécanique du cycle. Contrairement à ce qui a été observé pour les modes à production de froid privilégiée (*Figures 2.13, 2.16 et 2.19*), le rendement exergetique η_{ex} prend des valeurs plus élevées que le rendement énergétique η_I . Ceci traduit le fait que le contenu exergetique des effets utiles est plus grand que pour les modes à production de froid privilégiée : en effet, l'effet utile dominant est la production de travail mécanique, comme le montrent les valeurs élevées du ratio de production de travail τ_w (entre 50,3 et 92,3% cf. *Figure 2.26*). Une comparaison entre les valeurs de η_{ex} et η_I est proposée plus bas, à la lumière de l'équation (2.42) et de la *Figure 2.26*.

On remarque que les rendements énergétique et exergetique sont plus faibles pour le cycle à résorption que pour le cycle à sorption simple :

- η_I varie de 0,06 à 0,15 sur la *Figure 2.25a* (résorption) et de 0,08 à 0,21 sur la *Figure 2.25b* (sorption simple). Cette différence de performance énergétique

s'explique par le fait que le ratio de pressions mis en jeu lors de la phase de décharge (ratio $P_3/P_{3'}$ sur la *Figure 2.8*) est plus faible pour le cycle à résorption que pour le cycle à sorption simple (à cause de la proximité entre les droites d'équilibre LTE et HTE dans le cas du cycle à résorption : cf. droites d'équilibres sur la *Figure G.1*, **Annexe G**) ce qui induit une production de travail mécanique plus faible.

- η_{ex} varie de 0,11 à 0,28 sur la *Figure 2.25a* (résorption) et de 0,20 à 0,33 sur la *Figure 2.25b* (sorption simple). Cette différence de performance exergetique résulte de deux facteurs : (i) la différence de production de travail mécanique entre les cycles à résorption et à sorption simple, expliquée ci-dessus, et (ii) les températures de source chaude plus importantes pour le cycle à résorption que pour le cycle à sorption simple (cf. *Figure 2.23*).

Les critères de performance w , $w+ex_{cold}$ et τ_w sont représentés sur la *Figure 2.26*. Il convient de rappeler que, pour les modes à production de travail privilégiée, l'effet frigorifique n'est pas produit par le réacteur LTS (points 13-1 sur les *Figures 2.8* et *2.9*), mais en valorisant la température très basse du fluide de travail en sortie de l'expandeur (points 3'-3'' sur les *Figures 2.8* et *2.9* : froid disponible généralement sous forme de chaleur sensible). Par conséquent, les valeurs du ratio de production de travail τ_w sont bien supérieures à celles obtenues pour les modes à production de froid privilégiée (*Figures 2.14*, *2.17* et *2.20*) : τ_w varie de 50,3 à 92,3 %.

Préalablement à l'analyse de ces 3 indicateurs, notons que les Equations (2.35) à (2.41) permettent de déduire l'expression suivante :

$$\frac{\eta_{ex}}{\eta_I} = \frac{\tau_w + (1 - \tau_w) \cdot (T^0/T_{cold} - 1)}{(1 - T^0/T_{hot})} \quad (2.42)$$

L'Equation (2.42) montre que les variables ayant un impact sur le ratio η_{ex}/η_I sont τ_w et T_{hot} . L'**Annexe L** propose une représentation graphique et une brève analyse de cette expression. Compte-tenu de leurs gammes de variation respectives, τ_w apparaît comme la variable pilotant de façon prépondérante le ratio $\frac{\eta_{ex}}{\eta_I}$. Cette expression permet d'interpréter les discontinuités qui apparaissent sur les *Figures 2.25* et *2.26* :

- Sur les *Figures 2.25a* et *2.26a* (résorption), une discontinuité intervient entre les sels réactifs SrI_2 (6/2) NH_3 et $CoCl_2$ (6/2) NH_3 : τ_w augmente brusquement de 62,5 à 79,1 % (*Fig. 2.26a*), ce qui augmente le décalage entre η_I et η_{ex} (*Fig. 2.25a* : le rapport $\frac{\eta_{ex}}{\eta_I}$ passe de 1,8 à 2,1).
- De même, les *Figures 2.25b* et *2.26b* (sorption simple) mettent en évidence une discontinuité entre les sels SrI_2 (6/2) NH_3 et $MnBr_2$ (6/2) NH_3 : τ_w passe de 57,4 à 80,0 %, ce qui augmente significativement le saut entre η_I et η_{ex} ($\frac{\eta_{ex}}{\eta_I}$ passe de 1,5 à 2,0).

Sur la *Figure 2.26*, les sels réactifs peuvent être divisés en deux groupes :

- Pour la première partie des réactifs (partie gauche des graphes), τ_w reste sensiblement constant : une production de froid est assurée en sortie de l'expandeur, grâce à la valeur très basse de la température T_3 (cf. *Figures 2.8*). Le ratio de production de travail varie de 62,5 à 62,9 % pour la résorption (*Figure 2.26a*) et de 50,3 à 57,5 % pour la sorption simple (*Figure 2.26b*).
- Pour les réactifs suivants (correspondant à des températures d'équilibre plus élevées), deux à trois étages de détente sont nécessaires afin d'exploiter au maximum le ratio de pressions disponible pour la production de travail mécanique tout en respectant la contrainte $R_v < R_{v,max}$. Les températures en sortie de chacun des expandeurs mis en jeu sont alors plus élevées que dans la configuration impliquant une seule détente, ce qui réduit la production de froid. Par conséquent, le ratio τ_w prend des valeurs plus élevées que pour les réactifs précédents : il varie de 79,1 à 79,6 % pour le cycle à résorption (*Figure 2.26a*) et de 80,0 à 92,3 % pour la sorption simple (*Figure 2.26b*).

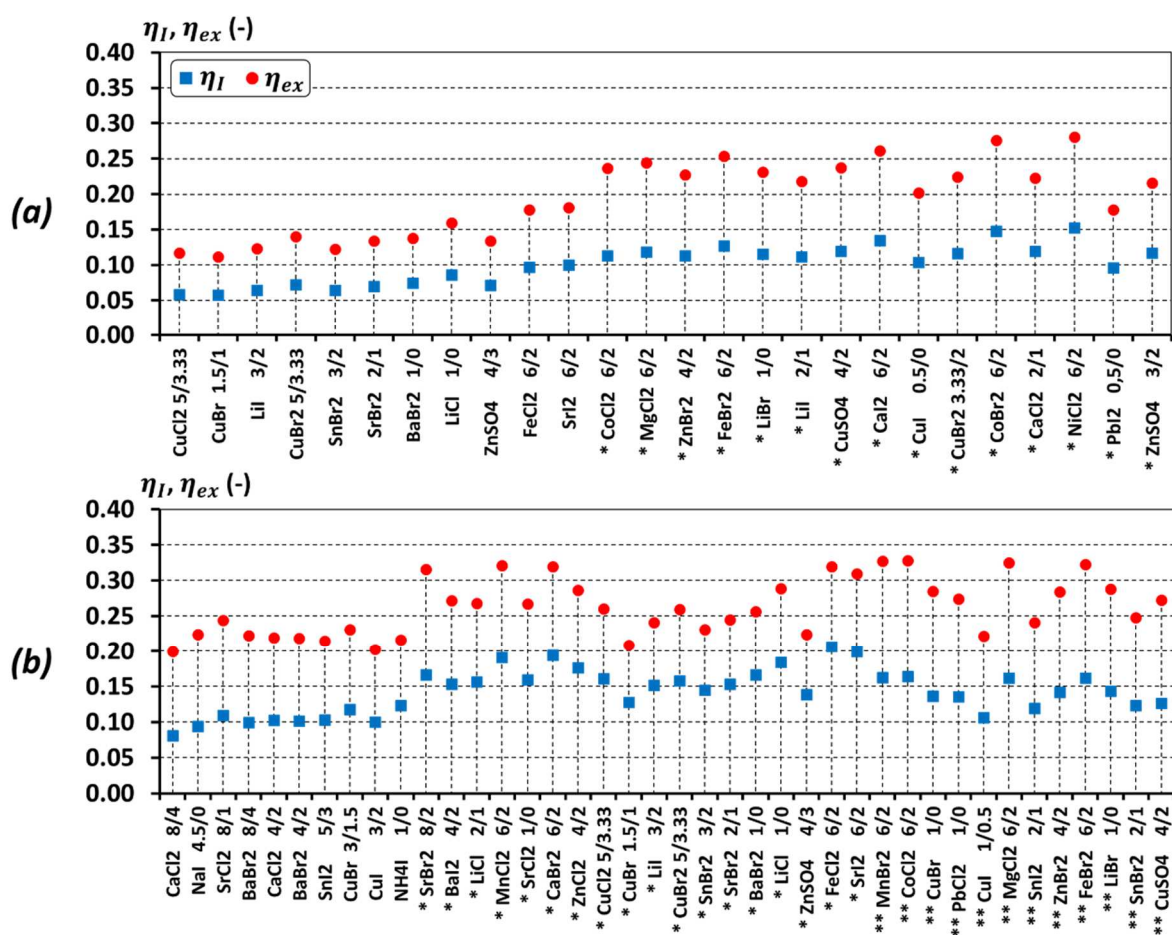


FIGURE 2.25 – Mode décharge : rendements énergétique et exergétique du cycle hybride pour les sels réactifs sélectionnés
 (a) Cycle à résorption (b) Cycle à sorption simple

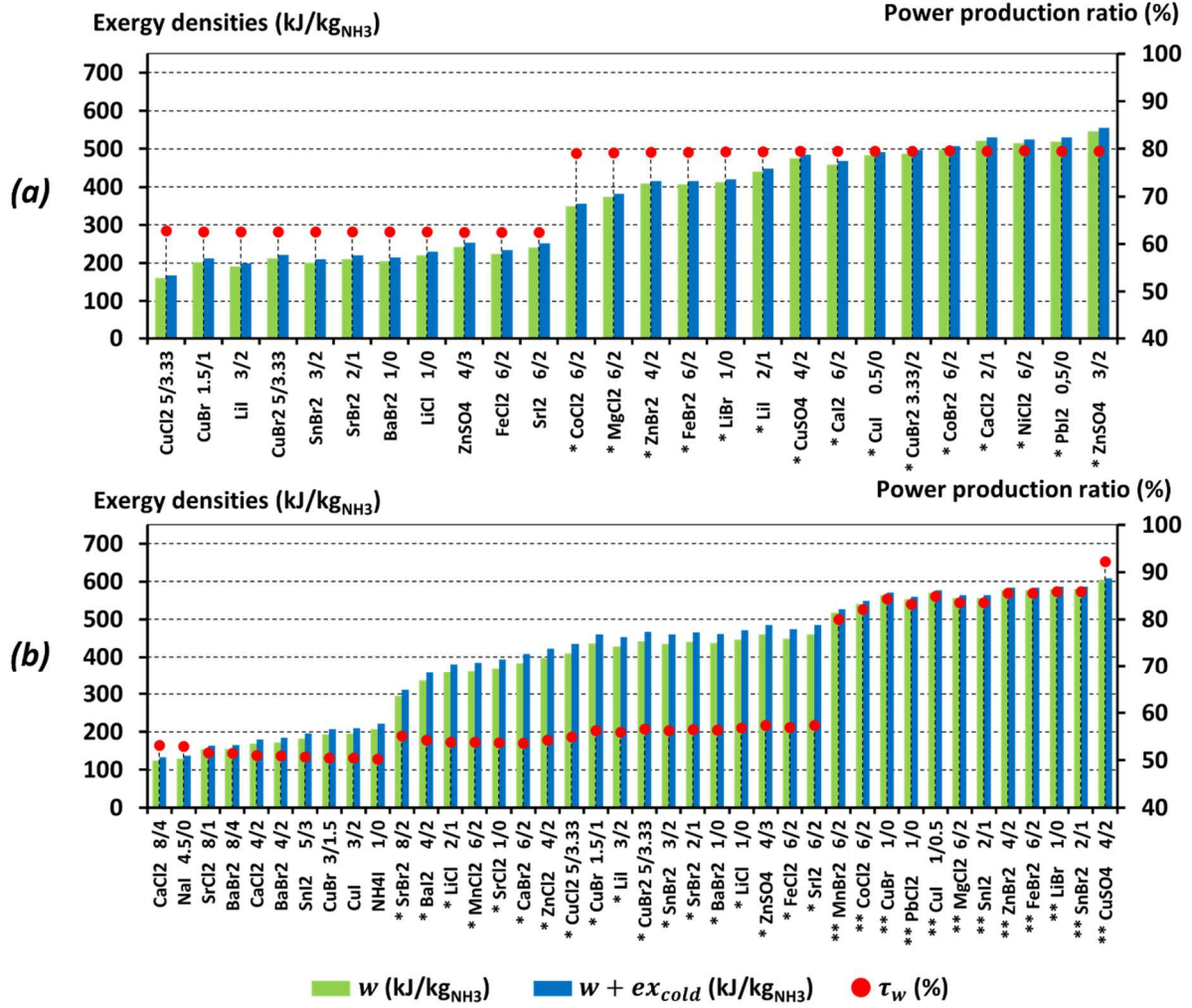


FIGURE 2.26 – Mode décharge : grandeurs exergétiques spécifiques et ratio de production de travail

(a) Cycle à résorption (b) Cycle à sorption simple

Enfin, la différence entre la production de travail spécifique w (barres vertes) et l'exergie utile spécifique $w + ex_{cold}$ (barres bleues) est très faible : en effet, le travail mécanique constitue la partie principale de l'exergie utile produite, car le ratio τ_w prend des valeurs élevées (supérieures à 50 %). $w + ex_{cold}$ augmente de 168 à 555 kJ/kg_{NH3} pour le cycle à résorption, et de 133 à 609 kJ/kg_{NH3} pour le cycle à sorption simple.

III.2.3 Mode charge & décharge combinées

Le mode **charge & décharge combinées** (cf. section I.3.2) est caractérisé par une production de travail mécanique dans les deux phases de fonctionnement (cf. Figures 2.10 et 2.11) : lors de la phase de charge et lors de la phase de décharge autotherme. Outre les contraintes sur les valeurs des pressions en phase de décharge

(mentionnées pour le mode décharge, cf. section **III.2.2**), la borne haute P_{\max} peut contraindre la valeur de la pression haute de la phase de charge, $P_{\text{high,ch}}$.

Les conditions opératoires sont introduites sur les *Figures 2.27* (températures T_m et T_{hot} , , pressions) et *2.28* (ratios volumiques de détente $R_{v,\text{ch}}$ et $R_{v,\text{disch}}$). Concernant la phase de décharge autotherme, l'évolution de ses températures et pressions opératoires (T_m , $P_{\text{low,disch}}$ et $P_{\text{high,disch}}$: cf. *Figure 2.27*) en fonction des sels réactifs sélectionnés présente une tendance similaire à celle décrite pour le mode décharge (*Figure 2.23*). Pour l'analyse qui suit, l'attention est portée sur la configuration à sorption simple (*Figure 2.27b*) :

- Les premiers sels réactifs présents sur l'axe des abscisses (de BaCl_2 (8/0) NH_3 à CaBr_2 (6/2) NH_3) sont représentatifs du cas HTS_1 décrit en section **II.4** (cf. *Figure 2.21*) : la température T_m reste constante, égale à $T_{\text{amb}} = 20$ °C (la contrainte (i) est limitante : $T_m = T_{\text{amb}}$, donc $P_{\text{low,disch}} = P_{\text{eq,HTE}}(T_{\text{amb}})$), tandis que la pression basse $P_{\text{low,disch}}$ diminue.
- Les réactifs suivants (de ZnCl_2 (4/2) NH_3 à MgCl_2 (6/2) NH_3) sont représentatifs du cas HTS_2 : la pression basse $P_{\text{low,disch}}$ a atteint la limite P_{\min} (la contrainte (iv) est limitante : $P_{\text{low,disch}} = P_{\min}$, donc $T_m = T_{\text{eq,HTE}}(P_{\min})$), la température T_m et la pression $P_{\text{high,disch}}$ augmentent.
- Pour l'ensemble des sels réactifs sélectionnés, la pression haute de la phase de décharge $P_{\text{high,disch}}$ reste strictement inférieure à P_{\max} , de sorte que le cas HTS_3 (cas où la contrainte (v) est limitante, *i.e.* $P_{\text{high,disch}} = P_{\max}$) n'est pas illustré sur la *Figure 2.27*.

Notons que les valeurs maximales atteintes par la température T_m sont plus faibles qu'en mode décharge : 94 °C pour le cycle à résorption et 68 °C pour le cycle à sorption simple.

La température de source chaude T_{hot} présente également une tendance similaire à celle observée pour le mode décharge (section **III.1.2** et *Figure 2.23*) ; toutefois, les valeurs obtenues sont plus élevées car la phase de charge est anisobare. La valeur minimale de T_{hot} est 185 °C pour le cycle à résorption (obtenue en utilisant SrBr_2 (8/2) NH_3 comme sel HTS) et 117 °C pour le cycle à sorption simple (en utilisant BaCl_2 (8/0) NH_3 comme HTS).

L'évolution du ratio volumique de l'expandeur en phase de charge $R_{v,\text{ch}}$ (cf. *Figure 2.28*) fait apparaître deux groupes de sels réactifs :

- Pour la première partie des réactifs HTS sélectionnés, $R_{v,\text{ch}}$ reste constant car la pression haute de la phase de charge $P_7 = P_{\text{high,ch}}$ plafonne à la valeur limite P_{\max} , tandis que sa pression basse $P_{10} = P_{\text{low,ch}}$ est fixée par la température du puits de chaleur (T_{amb}) et la droite d'équilibre LTE. Pour ces réactifs, $R_{v,\text{ch}}$

est figé à 4,7 en résorption (*Figure 2.28a*) et 2,5 en sorption simple (*Figure 2.28b*).

- Pour la seconde partie des sels réactifs, $R_{v,ch}$ diminue progressivement du fait que la température de source chaude T_{hot} plafonne à sa limite $T_{hot,max} = 250$ °C (cf. *Figure 2.27*) : en effet, afin de respecter la contrainte $T_{hot} = T_{hot,max}$, la pression haute de la phase de charge $P_7 = P_{high,ch}$ décroît, d'où la diminution du ratio volumique de détente $R_{v,ch}$.

Les ratios volumiques de détente de la phase de décharge ($R_{v1,disch}$, $R_{v2,disch}$ et $R_{v3,disch}$) se comportent de façon analogue à ceux du mode décharge (*Figure 2.24*) : une tendance croissante se dégage, incluant des discontinuités qui correspondent à l'ajout d'un étage de détente.

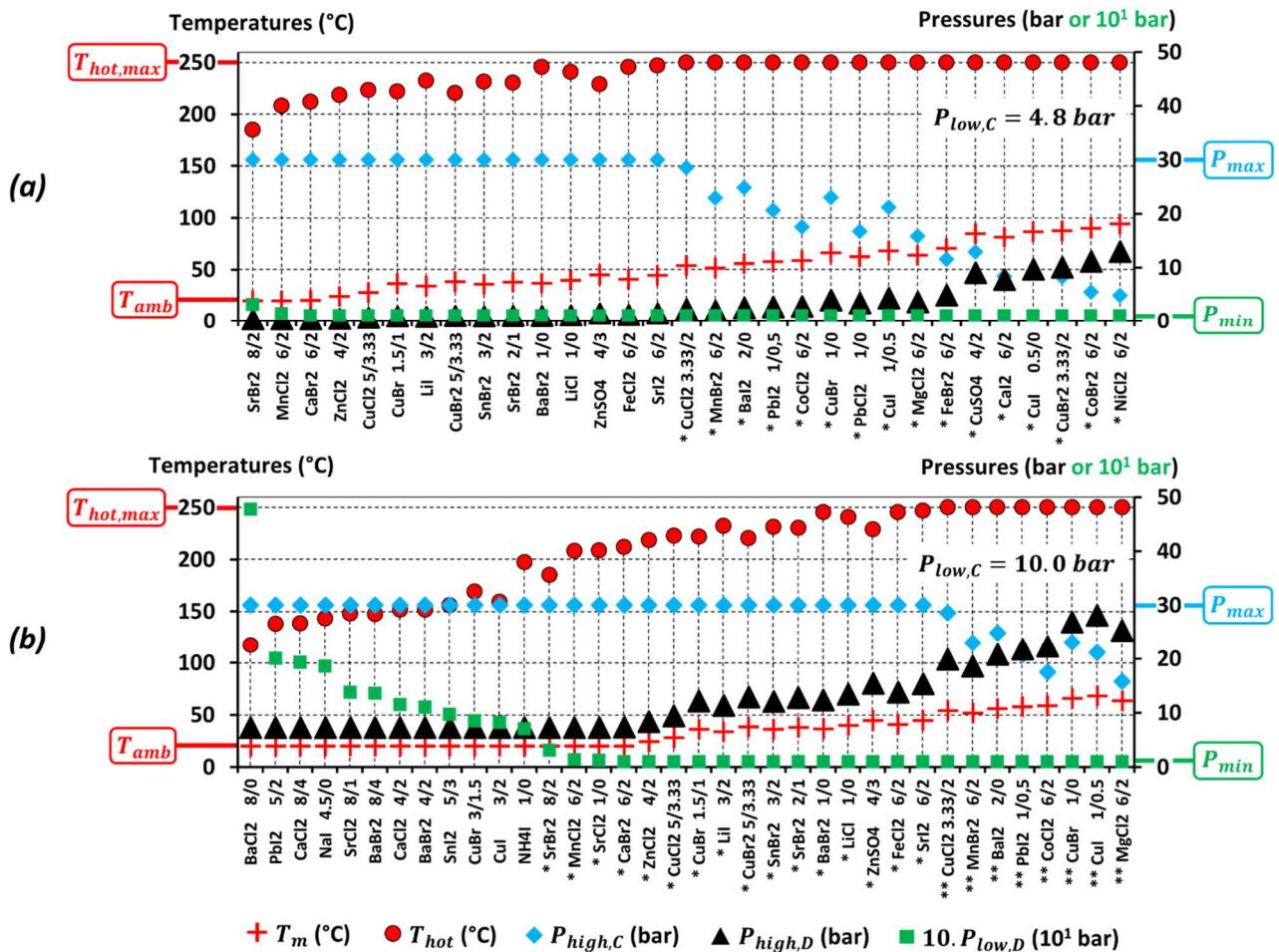


FIGURE 2.27 – Mode charge & décharge combinées : conditions opératoires du cycle hybride (températures et pressions) pour les sels réactifs sélectionnés
(a) Résorption ($P_{low,ch} = 4,8$ bar) **(b)** Sorption simple ($P_{low,ch} = 10,0$ bar)

* : configuration à 2 détente ** : configuration à 3 détente

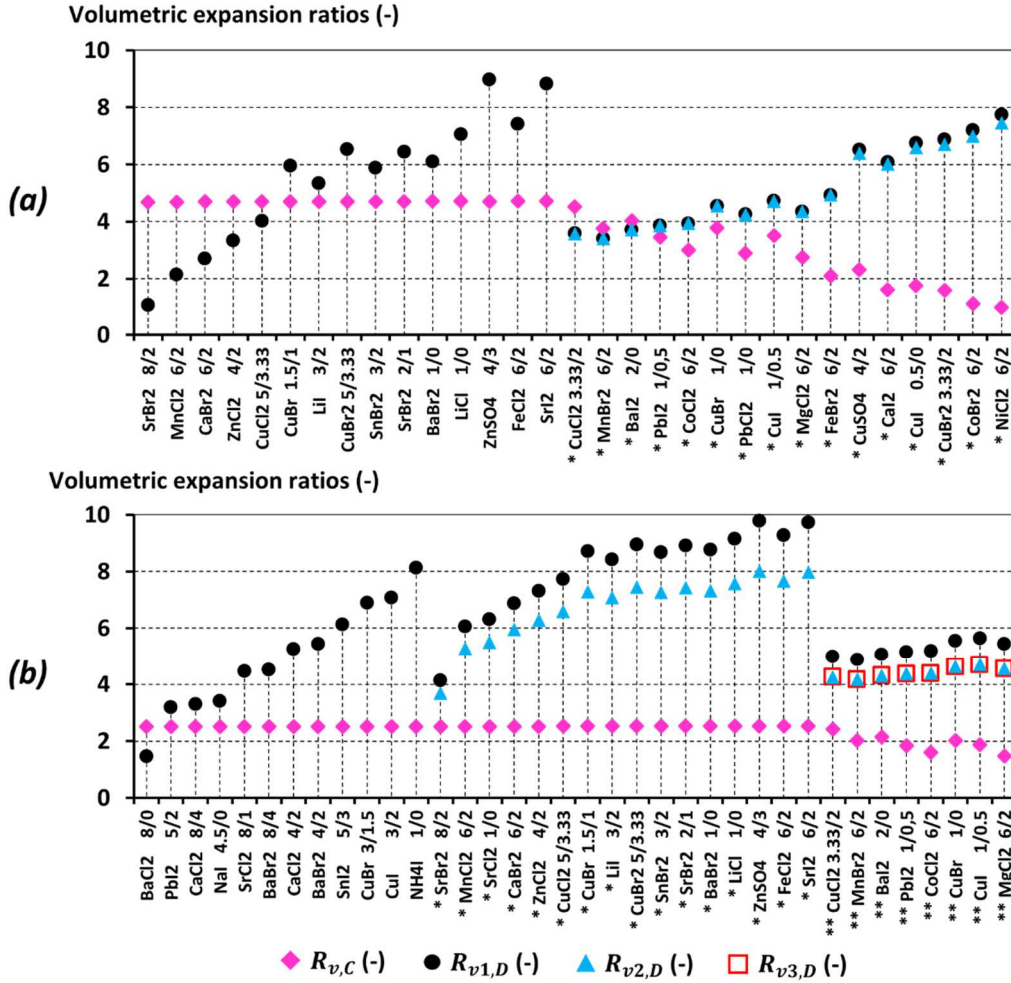


FIGURE 2.28 – Mode charge & décharge combinées : : conditions opératoires du cycle hybride (ratios volumiques de détente) pour les sels réactifs sélectionnés
 (a) Cycle à résorption (b) Cycle à sorption simple

La Figure 2.29 regroupe les rendements énergétiques et exergetiques du cycle en mode charge & décharge combinées. Comme pour le mode décharge (cf. section III.2.2 et Figure 2.25), les valeurs de ces critères de performance suivent une tendance globalement croissante avec la température d'équilibre du sel HTS. Cependant, pour les derniers sels réactifs de l'axe des abscisses, cette tendance est atténuée par la diminution du travail mécanique produit lors de la phase de charge, imputée à la diminution du ratio volumique de détente $R_{v,ch}$ (évoquée plus haut).

Pour les mêmes raisons que celles évoquées en section III.2.2 (dans le cas du mode décharge), les rendements énergétiques et exergetiques du cycle à résorption sont inférieurs à ceux du cycle à sorption simple :

- η_I varie de 0,08 à 0,16 pour la résorption (Figure 2.29a) et de 0,07 à 0,24 pour la sorption simple (Figure 2.29b).

- η_{ex} varie de 0,18 à 0,32 pour la résorption (*Figure 2.29a*) et de 0,20 à 0,40 pour la sorption simple (*Figure 2.29b*).

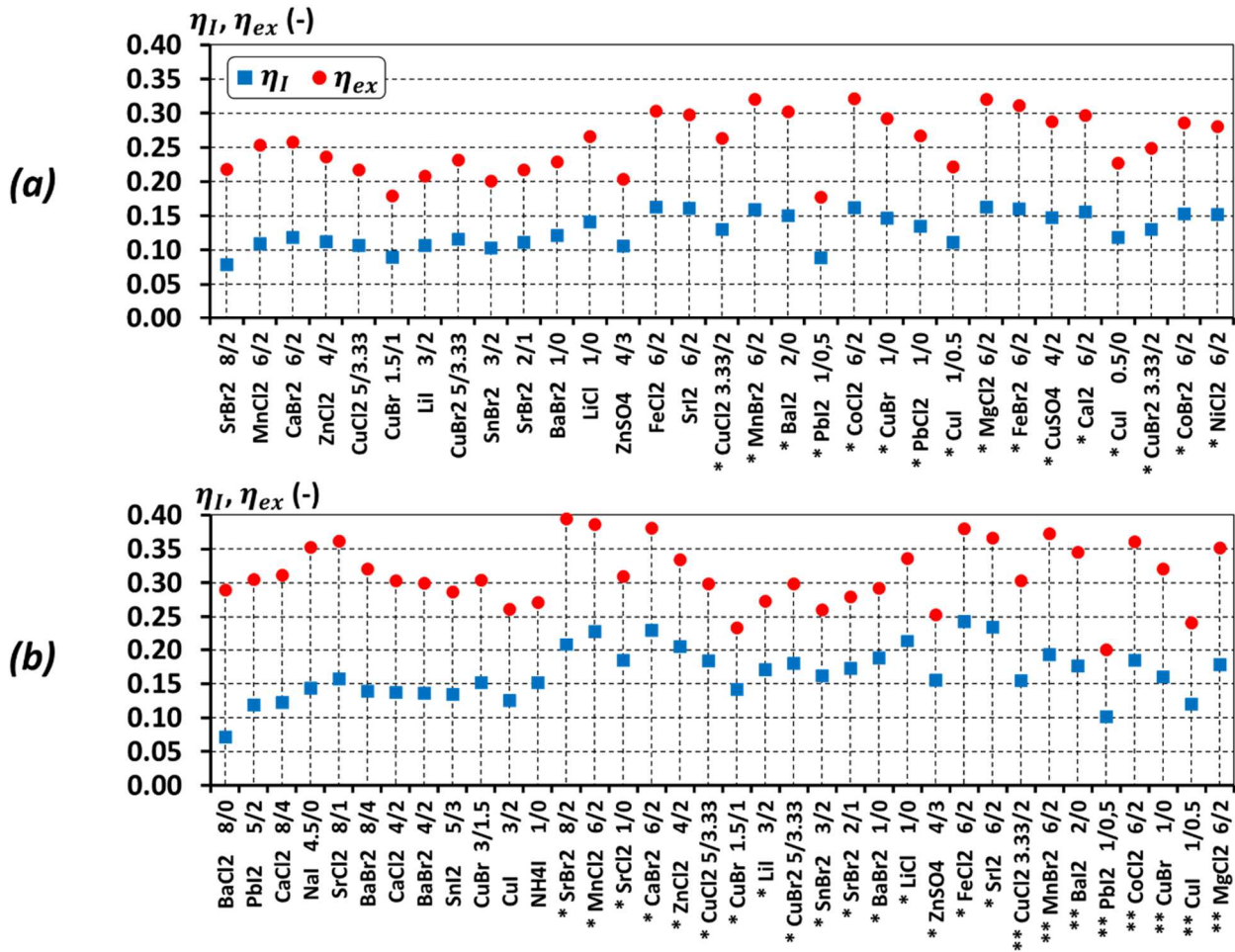


FIGURE 2.29 – Mode charge & décharge combinées : rendements énergétique et exergetique du cycle hybride pour les sels réactifs sélectionnés
 (a) Cycle à résorption (b) Cycle à sorption simple

Enfin, la *Figure 2.30* fournit un aperçu des effets utiles produits par le cycle, à travers les indicateurs w , $w + ex_{cold}$ et τ_w . Pour le ratio de production de travail τ_w , l'analyse est analogue à celle du mode décharge (cf. section III.2.2, *Figure 2.26*) concernant la distinction de deux groupes de sels réactifs. Les valeurs de τ_w obtenues varient de 78,3 à 100 % pour la résorption et de 62,7 à 100 % pour la sorption simple. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues en mode décharge, du fait de la production additionnelle de travail mécanique lors de la phase de charge.

La production de travail spécifique w et l'exergie utile spécifique $w + ex_{cold}$ prennent également des valeurs plus élevées que pour le mode décharge. $w + ex_{cold}$ augmente de 261 à 663 kJ/kg_{NH3} en résorption et de 170 à 722 kJ/kg_{NH3} en sorption simple. Après une augmentation monotone sur la première partie des sels réactifs, les valeurs de w et

$w + ex_{cold}$ fluctuent pour les derniers réactifs, en raison de la diminution de la production de travail mécanique en phase de charge (causée par la diminution du ratio volumique $R_{v,ch}$: cf. *Figure 2.28*).

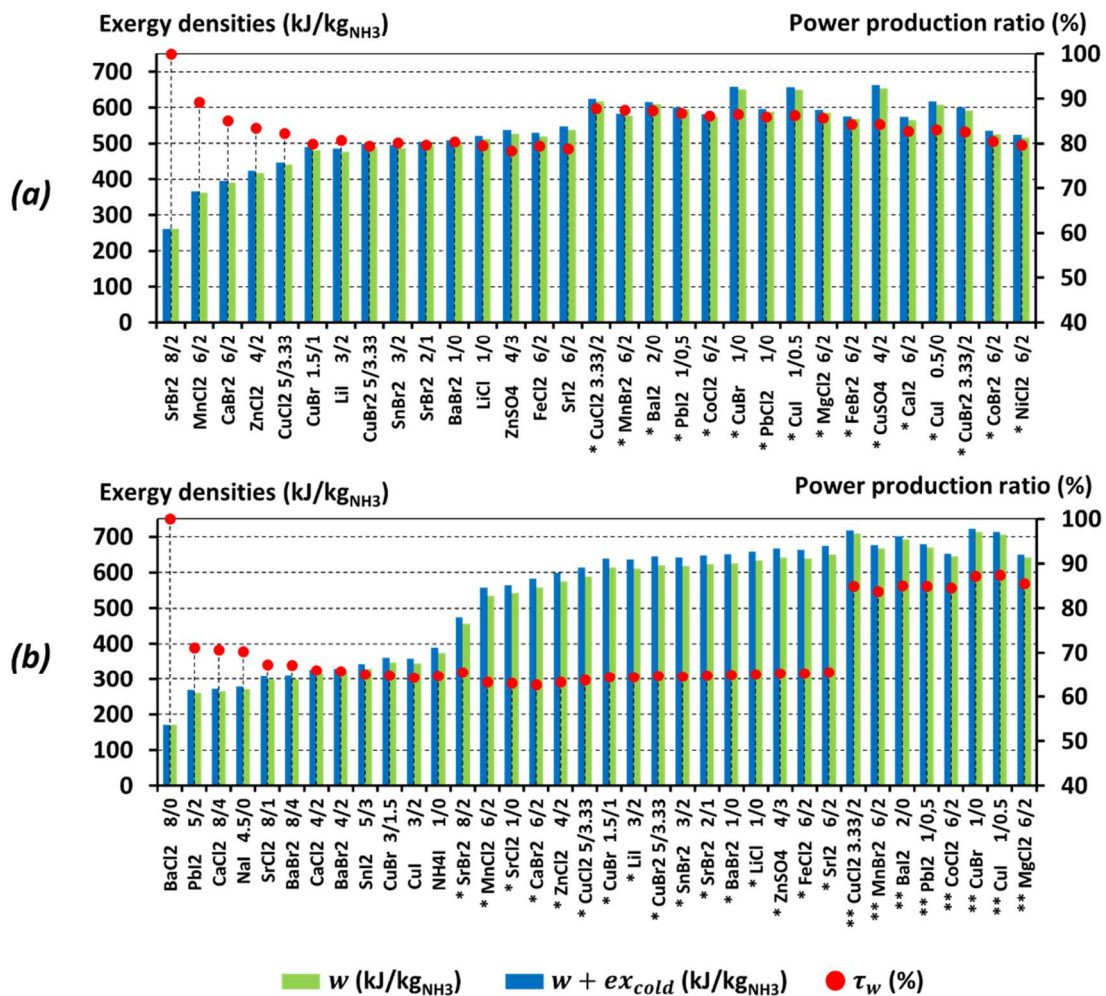


FIGURE 2.30 – Mode charge & décharge combinées : grandeurs exergétiques spécifiques et ratio de production de travail
 (a) Cycle à résorption (b) Cycle à sorption simple

IV. Analyses paramétriques : paramètres clés du modèle

L'objectif de cette section est d'introduire une discussion des résultats présentés dans la section III, s'appuyant sur des études paramétriques. Ces études permettent de quantifier les effets, sur les performances énergétiques et exergétiques du cycle, d'une modification de la valeur de certains paramètres clés du modèle. L'impact des

incertitudes dans les données thermochimiques des sels réactifs (enthalpie et entropie de réaction) est également discuté.

IV.1 Méthodologie

Même si les valeurs attribuées aux paramètres du modèle (cf. section **II.2**) sont considérées comme réalistes, des écarts par rapport à ces valeurs pourront vraisemblablement être observés lors de développements expérimentaux (par exemple pour les pincements de température ΔT_{HX1} , ΔT_{HX2} , ΔT_{eq} , ou pour les caractéristiques des composants : rendement isentropique de l'expandeur η_{is} , ratio entre les volumes de métal et de composite du réacteur τ_{met} , plage de variation de l'avancement de réaction ΔX , etc.). De plus, selon les moyens technologiques mis en œuvre, des valeurs limites de pression (P_{min} et P_{max}) différentes de celles définies en section **II.2** pourraient être envisagées. Par conséquent, des études paramétriques sont indispensables afin d'évaluer l'effet d'une modification de certains paramètres clés du modèle sur les performances du cycle hybride thermochimique.

Le modèle thermodynamique met en jeu un grand nombre de paramètres (cf. section **II** : paramètres thermodynamiques, de transfert thermique, caractéristiques des composants, données thermochimiques, ...), de critères de performance (cf. section **II.3**, Equations (2.35) à (2.41)) et d'architectures de cycle (cf. section **I** : 5 modes opératoires et 2 configurations par mode, résorption ou sorption simple). Par conséquent, seules deux études paramétriques représentatives sont proposées :

- La première étude (section **IV.2**) porte sur les modes à production de froid privilégiée. L'architecture choisie est celle à sorption simple en mode combiné, car il s'agit d'une configuration innovante dont le trajet thermodynamique (mettant en jeu deux phases de fonctionnement anisobares) peut être limité à la fois par la borne de pression haute P_{max} et par la borne de pression basse P_{min} .
- La seconde étude, (section **IV.3**) porte sur les modes à production de travail privilégiée. Pour des raisons similaires, l'architecture considérée est celle à sorption simple en mode charge & décharge combinées.

Par ailleurs, dans ces deux études, la méthodologie suivante est adoptée :

- Paramètres étudiés et plages de variations choisies : ils sont listés dans le *Tableau 2.1*. Ces 6 paramètres sont considérés comme les plus pertinents car il s'agit de paramètres de dimensionnement, de conception et de conditions opératoires. Leurs plages de variations sont définies de façon à conserver des valeurs extrémales réalistes.

- Critères de performance choisis : le rendement énergétique η_I et l'exergie utile spécifique $w + ex_{cold}$ sont sélectionnés, car ils offrent un bon aperçu des performances énergétiques et exergétiques du cycle).

Le logiciel EES [126] est utilisé pour réaliser les études paramétriques : pour un sel réactif HTS donné, une série de 10 simulations (calcul du trajet thermodynamique et des performances du cycle) est exécutée pour chaque paramètre (*i.e.* pour 10 valeurs réparties uniformément dans la plage de variations du paramètre étudié). A l'issue de ce processus, les valeurs minimale et maximale des critères de performance η_I et $w + ex_{cold}$ sont recueillies.

Paramètre	P_{min} (bar)	P_{max} (bar)	τ_{met} (-)	η_{is} (-)	ΔT_{r-eq} (K)	T_{amb} (°C)
Plage de variations [min; max]	[0,1; 1]	[30; 100]	[0; 0,3]	[0,7; 0,9]	[10; 40]	[15; 25]

TABLEAU 2.1 – Paramètres et plages de variations choisis pour les études paramétriques

IV.2 Modes à production de froid privilégiée

La *Figure 2.31* synthétise les résultats de l'étude paramétrique menée sur le mode combiné, pour 3 sels réactifs HTS représentatifs : $CaCl_2$ (8/4) NH_3 , $SrCl_2$ (8/1) NH_3 et $SrBr_2$ (8/2) NH_3 . Il s'agit de réactifs usuels conduisant à des températures de source chaude réparties dans la gamme de températures ciblée (les valeurs de T_{hot} sont respectivement 138, 148 et 185 °C dans les conditions de fonctionnement nominales).

Pour chaque sel et pour chacun des 6 paramètres listés dans le *Tableau 2.1*, la sensibilité des 2 critères de performance η_I (lignes rouges) et $w + ex_{cold}$ (lignes pointillées vertes) est représentée sous la forme de déviation relative par rapport à la valeur nominale du critère de performance étudié : $\frac{\Delta(\eta_I)}{(\eta_I)_{nom}}$ et $\frac{\Delta(w+ex_{cold})}{(w+ex_{cold})_{nom}}$. Les symboles (rouges et verts) signalent les déviations relatives extrémales (minima et maxima).

Ce graphique amène plusieurs observations :

- La plupart des déviations relatives sont comprises entre -10 et +10 % (notamment pour les paramètres τ_{met} , η_{is} et T_{amb}).
- L'exergie utile spécifique $w + ex_{cold}$ présente une forte sensibilité à la valeur limite P_{max} pour les 3 sels réactifs choisis : ceci est dû à l'effet de plafonnement de cette borne sur les pressions opératoires. Le gain de performance possible (lorsque la valeur de P_{max} est portée à 100 bar) varie entre 26,2 et 29,7 %, selon le sel réactif.

- Les performances du cycle peuvent également être sensibles à un changement de la valeur limite P_{\min} , selon le sel HTS considéré : parmi les 3 réactifs étudiés, seul le cycle utilisant SrBr_2 (8/2) NH_3 subit une dégradation de ses performances lorsque la valeur de P_{\min} est portée à 1 bar (-21,6 % pour $w + ex_{\text{cold}}$). En effet : comme la droite HTE du sel SrBr_2 (8/2) NH_3 présente des températures d'équilibre plus élevées que celles de CaCl_2 (8/4) NH_3 et SrCl_2 (8/1) NH_3 , la pression basse de la phase de décharge $P_4 = P_{\text{low,disch}}$ est plus basse (pour une valeur donnée de $\Delta T_{\text{r-eq}}$: cf. *Figure 2.6*), donc plus sensible aux variations de la borne P_{\min} (Les valeurs nominales de $P_{\text{low,disch}}$ sont 0,3 bar pour SrBr_2 (8/2) NH_3 , 1,9 bar pour CaCl_2 (8/4) NH_3 et 1,4 bar pour SrCl_2 (8/1) NH_3).
- Le paramètre le plus influent sur les performances du cycle est $\Delta T_{\text{r-eq}}$: les déviations relatives observées varient entre -26,1 et 15,8 % pour $w + ex_{\text{cold}}$. En effet, un changement dans la valeur de l'écart à l'équilibre thermodynamique de réaction $\Delta T_{\text{r-eq}}$ induit une modification du trajet thermodynamique. Il convient de noter qu'une optimisation des transferts thermiques au niveau du réacteur permettrait de diminuer la valeur de ce paramètre, et ainsi d'améliorer grandement les performances du cycle. Une étude du comportement dynamique du cycle est nécessaire pour approfondir ce point.
- Enfin, le rendement énergétique η_I (en rouge) est moins sensible aux variations des paramètres étudiés que l'exergie utile spécifique $w + ex_{\text{cold}}$: les déviations relatives de η_I varient de -13,2 à 9,3 %. En effet, les paramètres étudiés ont une influence plus directe sur les températures et pressions de fonctionnement du cycle (et, par conséquent, sur la production de travail mécanique) que sur les énergies (notamment thermiques) mises en jeu.

IV.3 Modes à production de travail privilégiée

De façon analogue à la *Figure 2.31*, la *Figure 2.32* regroupe les résultats de l'étude paramétrique pour le mode charge & décharge combinées. Les mêmes sels réactifs HTS représentatifs sont sélectionnés : CaCl_2 (8/4) NH_3 , SrCl_2 (8/1) NH_3 et SrBr_2 (8/2) NH_3 .

Les conclusions de cette étude sont listées ci-dessous :

- L'écart à l'équilibre $\Delta T_{\text{r-eq}}$ (triangles) reste le paramètre le plus influent : les déviations relatives sur η_I et $w + ex_{\text{cold}}$ varient respectivement de -50,1 à 26,0 % et de -26,7 à 15,0 %. Une modification de la valeur de $\Delta T_{\text{r-eq}}$ provoque un changement dans le trajet thermodynamique du cycle (*Figures 2.10* et *2.11*), pour les phases de charge et de décharge : en effet, ce paramètre gouverne les écarts de température 4-5 et 8-9.

- Les performances sont également très sensibles aux variations du paramètre P_{\max} , en particulier l'exergie utile spécifique $w + \text{ex}_{\text{cold}}$ (en vert) pour laquelle les déviations relatives maximales varient entre 29,3 et 38,3 %. Lorsque la limite P_{\max} est augmentée, l'étage de détente en phase de charge est plus important (ratio de pressions $P_9/P_{9'}$ plus élevé), ce qui conduit à une production de travail mécanique plus grande.
- De façon similaire au mode combiné (section **IV.2**), les variations de la limite technologique P_{\min} (rectangles) dans la gamme retenue n'ont pas d'effet sur le cycle lorsque le sel HTS est CaCl_2 (8/4) NH_3 ou SrCl_2 (8/1) NH_3 . En revanche, si SrBr_2 (8/2) NH_3 est le sel HTS, une baisse des performances est constatée lorsque P_{\min} augmente : les déviations relatives atteignent -11,7 % pour η_I et -8,9 % pour $w + \text{ex}_{\text{cold}}$. Ceci est dû au fait que la valeur nominale de la pression basse $P_4 = P_{\text{low,disch}}$ est plus faible lorsque le sel HTS est SrBr_2 (8/2) NH_3 (comme expliqué en section **IV.2**).
- Pour les autres paramètres étudiés, les déviations relatives obtenues sont plus faibles : elles se situent dans l'intervalle [-13,5 ; 13,5 %].

En complément de cette étude évaluant la sensibilité des performances aux paramètres clés du modèle thermodynamique, les principales sources d'erreur intervenant dans la simulation sont discutées ci-dessous :

- Concernant les erreurs numériques, le solveur intégré dans le logiciel EES utilise une variante de la méthode de Newton [126] pour déterminer une solution numérique du système d'équations algébriques couplées (bilans d'énergie et équations décrivant les transformations thermodynamiques tout au long du cycle). L'algorithme considère que la solution est trouvée lorsque la valeur maximale des résidus relatifs de résolution des équations est inférieure à la tolérance $\varepsilon = 1.10^{-6}$: l'erreur commise est négligeable par rapport aux autres sources possibles d'erreurs.

Concernant les autres sources d'erreurs, parmi les paramètres d'entrée du modèle, les données thermochimiques des sels réactifs (enthalpies et entropies de réaction) sont les plus enclines à apporter des incertitudes. Ces données sont connues avec une bonne précision pour une grande partie des réactifs (en particulier les chlorures métalliques, et dans une moindre mesure les bromures et iodures). A partir des incertitudes expérimentales fournies par Wentworth *et al.* [127], Böhringer [128] et Touzain [125], des calculs de propagation d'incertitudes ont été effectués avec le logiciel EES pour les trois sels réactifs étudiés dans cette section. Les résultats sont rassemblés dans le *Tableau 2.2*. Les incertitudes relatives calculées pour les critères de performance η_I et $w + \text{ex}_{\text{cold}}$ varient respectivement de 5,0 à 20,0 % et de 4,2 à 21,8 %. Les valeurs élevées obtenues pour le sel SrBr_2 (8/2) NH_3 découlent des incertitudes plus importantes sur les données thermochimiques de ce sel.

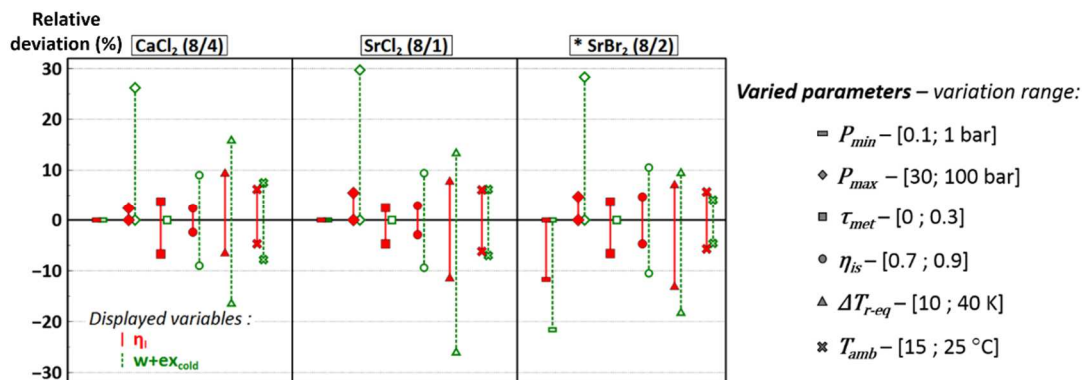


FIGURE 2.31 – Analyse paramétrique pour le mode combiné. Les symboles représentent les déviations relatives extrémales des variables η_I (en rouge) et $w + ex_{cold}$ (en vert) par rapport à leurs valeurs nominales

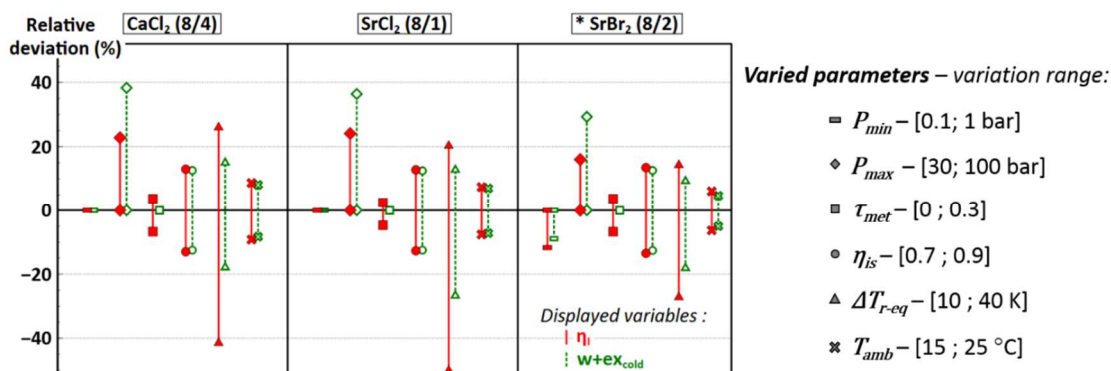


FIGURE 2.32 – Analyse paramétrique pour le mode charge & décharge combinées. Les symboles représentent les déviations relatives extrémales des variables η_I (en rouge) et $w + ex_{cold}$ (en vert) par rapport à leurs valeurs nominales

Incertitudes	$\Delta_r H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r S^0$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Ref.	η_I (-)	$w + ex_{cold}$ (kJ.kgNH ₃ ⁻¹)
CaCl ₂ (8/4)NH ₃	41.0 ± 0.2	134.4 ± 0.6	[127]	0.12 ± 0.006 (5.0 %)	272.1 ± 11.31 (4.2 %)
SrCl ₂ (8/1)NH ₃	41.4 ± 0.4	132.9 ± 1.3	[128]	0.16 ± 0.012 (7.5 %)	308.2 ± 22.68 (7.4 %)
SrBr ₂ (8/2)NH ₃	45.6 ± 1.8	133.6 ± 6.1	[125]	0.21 ± 0.042 (20.0 %)	473.5 ± 103.2 (21.8 %)

TABLEAU 2.2 – Incertitudes sur les données thermochimiques (enthalpies et entropies de réaction) : effets sur les critères de performance η_I et $w + ex_{cold}$ (déviations absolues et relatives par rapport aux valeurs nominales)

En conclusion, il convient de souligner que l'objectif principal de l'analyse thermodynamique est atteint : celle-ci permet d'identifier les gammes de valeurs et les tendances d'évolution des performances énergétiques et exergetiques du cycle hybride thermochimique dans les différentes architectures (modes opératoires et configurations) identifiées.

V. Synthèse des résultats : comparaison des performances des architectures de cycle hybride

Cette section vise à fournir un aperçu synthétique des résultats de l'analyse thermodynamique. A cette fin, les valeurs des principaux critères de performance (rendement énergétique η_I , rendement exergetique η_{ex} , exergie utile spécifique $w + ex_{cold}$ et ratio de production de travail τ_w) sont collectées pour tous les sels réactifs sélectionnés dans les sections **III.1** et **III.2**, puis représentées en fonction de la température de source chaude T_{hot} . Ces graphes permettent, pour une source chaude disponible, de comparer les performances des différents modes et discuter de leurs capacités respectives à réaliser une cogénération de froid et d'électricité. Il est ainsi possible d'identifier les applications les plus pertinentes pour les différentes architectures du cycle hybride thermochimique.

Pour cette synthèse, afin d'introduire une réflexion sur le développement pratique du système, certains sels réactifs ont été éliminés sur des critères de complexité technologique : en particulier ceux contenant du plomb pour des raisons de toxicité, et ceux mettant en jeu une faible stœchiométrie (inférieure à 1 molécule NH_3 échangée) en raison des volumes importants de réactif nécessaires.

V.1 Performances énergétiques et exergetiques

En premier lieu, les températures de source chaude T_{hot} requises lors de la phase de charge sont représentées en fonction des sels réactifs HTS sur la *Figure 2.33*. Ce graphe illustre les différences de température de source chaude entre les modes mettant en jeu une phase de charge isobare (triangles gris : modes simultané et décharge) et ceux qui impliquent une phase de charge anisobare (carrés noirs : modes séparé, combiné et charge & décharge combinées). Dans le cas d'une phase de charge anisobare, les points correspondant aux cycles à résorption et à sorption simple sont superposés.

Ce graphe permettra ainsi de relier l'abscisse des graphes synthétiques de la *Figure 2.34* (relative aux températures T_{hot}) à celles des *Figures 2.12-2.20* et *2.23-2.30* (relatives aux sels réactifs HTS).

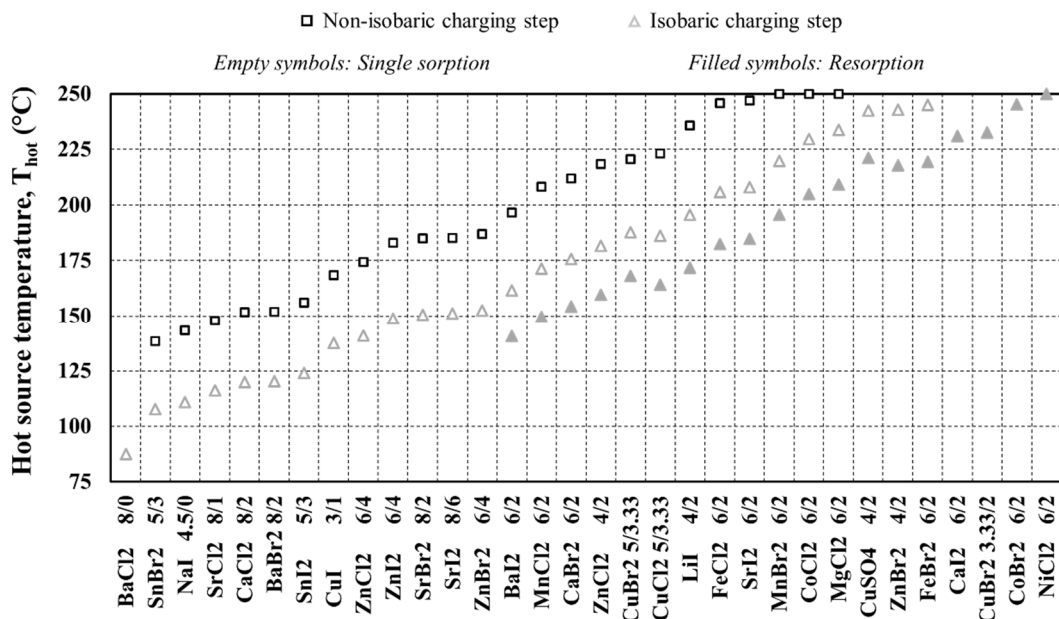


FIGURE 2.33 – Températures de source chaudes T_{hot} requises lors de la phase de charge. Seuls 4 cas sont considérés car, pour un sel réactif HTS donné, T_{hot} ne dépend que de la nature isobare ou anisobare de la phase de charge et de la configuration du cycle (résorption ou sorption simple).

Une analyse comparée des performances énergétiques et exergetiques des différentes architectures de cycle est proposée ci-dessous. Préalablement à cette synthèse, il est rappelé que l'analyse thermodynamique a été réalisée en fixant la production de travail mécanique totale du cycle (à $W = -1$ kWh), les autres quantités d'énergie (notamment la chaleur entrante Q_{hot} et la production de froid Q_{cold}) étant déduites de cette donnée.

La *Figure 2.34* présente l'évolution des rendements énergétiques η_I (*Figure 2.34a*), des rendements exergetiques η_{ex} (*Figure 2.34b*), des exergies utiles spécifiques $w + ex_{cold}$ (*Figure 2.34c*) et des ratios de production de travail τ_w (*Figure 2.34d*) en fonction de la température de source chaude T_{hot} , pour l'ensemble des architectures de cycle étudiées (5 modes opératoires et 2 configurations : résorption et sorption simple).

Ces graphes permettent en premier lieu d'analyser la répartition des modes opératoires selon leurs **températures de source chaude minimales** :

- Le fonctionnement en mode décharge (triangles rouges) est possible pour une température de source T_{hot} supérieure à 87 °C. Cette valeur minimale faible de T_{hot} est due à la nature isobare de la phase de charge.
- Le mode simultané (carrés verts) affiche une valeur minimale assez faible de T_{hot} (107 °C), également grâce à la phase de charge isobare.
- Pour le mode charge & décharge combinées (losanges bruns), qui implique une phase de charge anisobare, la valeur minimale de T_{hot} est 117 °C.

- Enfin, les modes séparé (triangles bleus) et combiné (cercles roses), qui ont une phase de charge anisobare identique, présentent la température de source chaude minimale la plus élevée : 138 °C.

Par ailleurs, les températures minimales de source chaude des cycles à résorption (symboles pleins) sont plus élevées que celles des cycles à sorption simple (symboles vides) : elles valent 141 °C en mode décharge (triangles rouges pleins), 185 °C en mode charge & décharge combinées (losanges bruns pleins) et 212 °C en mode séparé (triangles bleus pleins). La configuration à résorption en mode séparé est donc celle qui nécessite les températures T_{hot} les plus élevées.

Concernant les **rendements énergétiques** η_I (cf. *Figure 2.34a*), les modes à production de froid privilégiée présentent les meilleures performances (valeurs situées entre 0,28 et 0,61), les valeurs les plus faibles étant obtenues pour les modes à production de travail privilégié (au maximum 0,21 à 0,24). Cette différence de performance énergétique est étroitement liée aux ratios de production de travail τ_w (*Figure 2.34d*), qui sont nettement plus faibles pour les modes à production de froid privilégiée (0 à 30 %) que pour les modes à production de travail privilégiée (50 à 100 %) : une proportion plus importante de froid parmi les effets utiles produits est favorable au rendement énergétique.

Pour les modes à production de froid privilégiée, la comparaison des 3 configurations à sorption simple met en évidence des rendements énergétiques généralement plus élevés pour le mode combiné (cercles violets) que pour les modes simultanés (carrés verts) et séparé (triangles bleus vides) : en effet, même si le mode combiné présente des ratios de production de travail mécanique similaires, il cumule les productions de travail mécanique en charge et en décharge.

Pour les modes à production de travail privilégiée (triangles rouges et losanges bruns), on note que le rendement énergétique est légèrement amélioré par le mode charge & décharge combinées, qui implique une production de travail dans les deux phases de fonctionnement. D'autre part, les rendements énergétiques sont plus faibles en résorption (symboles pleins) qu'en sorption simple (symboles vides). Comme expliqué en section **III.2.2**, ceci est dû à la production de travail mécanique plus faible en résorption (car la proximité entre les droites d'équilibre LTE et HTE réduit le ratio de pressions disponible lors de la phase de décharge : cf. droites d'équilibre de sels réactifs proposées en **Annexe G**). Par conséquent, pour privilégier la production de travail, la configuration à résorption semble être une option moins pertinente que celle à sorption simple.

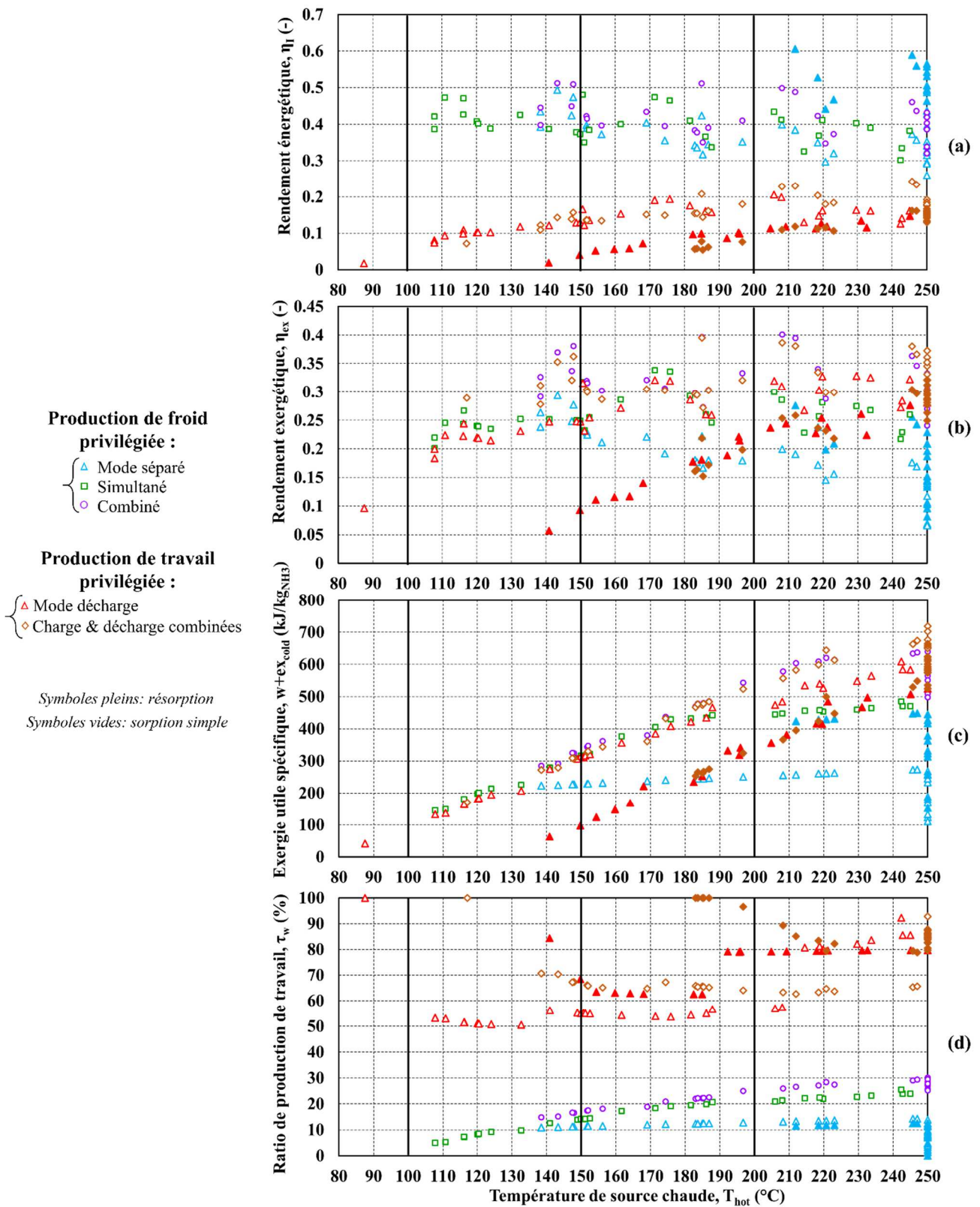


FIGURE 2.34 – Performances des 5 modes du cycle hybride thermo-chimique :
 (a) rendement énergétique, (b) rendement exergetique, (c) exergie utile spécifique et
 (d) ratio de production de travail

Notons que les rendements énergétiques les plus élevés sont atteints par le cycle à résorption en mode séparé (triangles bleus pleins), qui permet une production de froid plus importante que toutes les autres architectures de cycle. Pour ce mode opératoire, la configuration à sorption simple affiche une production de travail mécanique comparable à celle en résorption, mais une plus faible production frigorifique. Par conséquent, ses rendements énergétiques (triangles bleus vides) sont plus faibles.

Concernant les **rendements exergétiques** η_{ex} (cf. *Figure 2.34a*), le mode combiné est le plus performant sur la gamme de températures de source considérée. Toutefois, la tendance croissante observée en fonction de T_{hot} pour les modes à production de travail privilégiée conduit à conjecturer que les rendements exergétiques η_{ex} du mode combiné seront dépassés pour des températures supérieures à $T_{hot,max} = 250$ °C.

Parmi les modes à production de froid privilégiée, les rendements exergétiques plus élevés pour le mode combiné (cercles violets) sont attendus compte-tenu du contenu exergétique supérieur des effets utiles produits (ratio de travail mécanique plus élevé que pour les modes séparé et simultané, cf. *Figure 2.34d*). Toutefois, cette amélioration de la performance exergétique est à mettre en regard d'une complexité plus grande du système (activation de l'expandeur dans chaque phase de fonctionnement, gamme de pressions opératoires très large). A l'inverse, le cycle à résorption en mode séparé (triangles bleus pleins) présente de faibles performances exergétiques car il produit très majoritairement du froid (le ratio de production de travail est inférieur à 15 %).

Pour les modes à production de travail privilégiée, les rendements exergétiques affichent une tendance croissante en fonction de T_{hot} (triangles rouges et losanges bruns sur la *Figure 2.34b*), ce qui semble prévisible d'un point de vue thermodynamique. Toutefois, la forte dispersion des résultats nécessite une analyse plus approfondie. La raison principale de cette dispersion est la forte dépendance des performances exergétiques vis-à-vis des propriétés thermodynamiques des sels réactifs : les grandeurs thermochimiques ($\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$), la stœchiométrie de la réaction et la capacité thermique du sel ont un impact significatif sur la quantité de chaleur entrante du cycle Q_{hot} , et par conséquent sur le rendement exergétique. De plus, la définition de valeurs limites ($T_{hot,max}$ pour la température de source chaude, P_{min} et P_{max} pour les pressions) dans le modèle thermodynamique constitue un autre facteur de dispersion des résultats. En effet, ces bornes opératoires modifient parfois de façon importante le trajet thermodynamique du cycle (étages de détente, températures de sortie des expandeurs) et, par suite, les productions de froid et travail mécanique. Notons qu'un effet de plafonnement est observé à $T_{hot,max}$ sur la *Figure 2.34* : cette température maximale fait apparaître, en ordonnée des graphes, des niveaux de performance très variables correspondant à différentes architectures de cycle et différents réactifs HTS. Cette

analyse de la dispersion des résultats est valable pour l'ensemble des graphes de la *Figure 2.34*.

En conclusion des analyses précédentes, quelques valeurs clés sont indiquées pour T_{hot} , η_I et η_{ex} : d'une part, pour les modes à production de travail privilégiée, la température minimale de source chaude est 87 °C et les rendements énergétique et exergétique maximaux sont respectivement 0,24 et 0,40. D'autre part, pour les modes à production de froid privilégiée, les rendements énergétiques et exergétiques varient respectivement de 0,24 à 0,61 et de 0,06 à 0,40, et la température minimale de source chaude est 107 °C.

Concernant les **exergies utiles spécifiques** $w + ex_{\text{cold}}$ (cf. *Figure 2.34c*), les valeurs les plus élevées sont logiquement atteintes par les modes combiné (cercles violets) et charge & décharge combinées (losanges bruns), qui maximisent le travail mécanique produit en intégrant deux phases de fonctionnement anisobares.

Pour une température de source chaude variant entre 30 et 400 °C, les rendements énergétiques rapportés dans la littérature sur les cycles hybrides thermochimiques hybrides (cf. **Chapitre I**) se situent dans l'intervalle [0,06 ; 0,75], et les rendements exergétiques varient dans l'intervalle [0,12 ; 0,90]. Cependant, une comparaison brute des performances de la littérature avec celles de l'analyse thermodynamique de ce chapitre n'est pas pertinente, car les hypothèses et conditions opératoires (température de production de froid, température du puits de chaleur, pincements de températures, etc.) sont très différentes d'une étude à l'autre.

Pour conclure, un bilan de l'analyse des indicateurs relatifs aux conditions opératoires et performances des 5 modes opératoires du cycle hybride est proposé sur les *Figures 2.35* et *2.36*. Ces tableaux synthétiques montrent que les cinq modes opératoires peuvent satisfaire différents besoins et cibler différentes applications (selon la température de source chaude disponible, la proportion de travail mécanique requise ou encore les besoins en stockage). La présence des gammes de variations de T_{hot} , τ_w et $w + ex_{\text{cold}}$ sur ces tableaux permet, pour chaque architecture de cycle, de rendre compte de la capacité à exploiter une source chaude à basse température et à fournir des effets utiles (froid et travail mécanique) ayant un contenu exergétique important.

Characteristics :	Separated mode		Simultaneous mode	Combined mode
	Resorption cycle	Single sorption cycle		
Valorization of low-grade waste heat	$T_{hot} > 212\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{hot} > 138\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{hot} > 107\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{hot} > 138\text{ }^{\circ}\text{C}$
Proportion of power production	$7.2 < \tau_w < 12.5\%$	$10.9 < \tau_w < 14.3\%$	$4.8 < \tau_w < 25.5\%$	$14.6 < \tau_w < 30.1\%$
Storage of the cold production	<i>Yes</i>	<i>Yes</i>	<i>Yes</i>	<i>Yes</i>
Storage of the power production	<i>No</i>	<i>No</i>	<i>Yes</i>	<i>Yes</i>
Specific exergy output (kJ/kg _{NH3})	$313 < w + ex_{cold} < 448$	$110 < w + ex_{cold} < 464$	$142 < w + ex_{cold} < 485$	$281 < w + ex_{cold} < 640$

Performance level: ■ Good ■ Average ■ Weak

FIGURE 2.35 – Modes à production de froid privilégiée : aperçu synthétique des avantages et limites de chaque mode

Characteristics:	Discharge mode		Combined charge & discharge mode	
	Resorption cycle	Single sorption cycle	Resorption cycle	Single sorption cycle
Valorization of low-grade heat	$T_{hot} > 141\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{hot} > 87\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{hot} > 185\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{hot} > 117\text{ }^{\circ}\text{C}$
Proportion of power production	$\tau_w > 62.5\%$	$\tau_w > 50.3\%$	$\tau_w > 78.3\%$	$\tau_w > 62.7\%$
Storage of power production	<i>Yes</i>	<i>Yes</i>	<i>Yes</i>	<i>Yes</i>
Specific exergy output (kJ/kg _{NH3})	$64 < w + ex_{cold} < 535$	$42 < w + ex_{cold} < 584$	$262 < w + ex_{cold} < 663$	$170 < w + ex_{cold} < 722$

Performance level: ■ Good ■ Average ■ Weak

FIGURE 2.36 – Modes à production de travail privilégiée : aperçu synthétique des avantages et limites de chaque mode

V.2 Performances en termes de stockage d'énergie

Les performances du cycle hybride thermochimique en termes de cogénération de froid et travail mécanique sont convenablement décrites par les indicateurs η_I , η_{ex} , $w + ex_{cold}$ et τ_w . Toutefois, ces indicateurs ne permettent pas de caractériser les performances du cycle en termes de stockage. Un indicateur supplémentaire est donc introduit afin de combler cette lacune : la densité énergétique de stockage (ESD). Définie comme le ratio entre les effets utiles produits durant la phase de décharge (effets utiles « stockés » : W_{disch} et Q_{cold}) et le volume total V_{stor} des composants de stockage du système (réservoirs d'ammoniac et réacteurs), cette grandeur permet de comparer les capacités de stockage des différents modes opératoires du cycle hybride entre eux et avec d'autres procédés de stockage :

$$ESD = \frac{|W_{disch}| + Q_{cold}}{V_{stor}} \quad (2.43)$$

Sur la *Figure 2.37*, la densité de stockage énergétique ESD est représentée en fonction des sels réactifs HTS, car cet indicateur de stockage dépend principalement des caractéristiques du sel réactif (notamment : stœchiométrie de la réaction et volume molaire du sel). On rappelle que la méthodologie choisie pour l'analyse thermodynamique repose sur l'hypothèse $|W| = |W_{dir}| + |W_{disch}| = 1$ kWh.

Pour les modes à production de froid privilégiée, les densités énergétiques de stockage sont bien plus élevées que celles des modes à production de travail privilégiée (jusqu'à 3 fois plus importantes). Parmi eux, le mode simultané affiche les meilleures performances en termes de stockage (ESD varie entre 54 et 164 kWh.m⁻³) : en effet, dans ce mode, tous les effets utiles du cycle (froid et travail mécanique) sont générés durant la phase de décharge, tandis que dans le mode combiné, une partie de l'électricité est produite lors de la phase de charge (donc non comptabilisée dans l'indicateur ESD). A l'inverse, le mode séparé conduit à des densités de stockage faibles car toute la production d'électricité s'effectue lors de la phase de charge.

Pour les modes à production de travail privilégiée, les valeurs basses de la densité énergétique de stockage (inférieures à 70 kWh.m⁻³) s'expliquent par le fait que la quantité de froid produite en phase de décharge est faible (en comparaison avec les modes à production de froid privilégiée).

Par ailleurs, la densité énergétique de stockage prend généralement des valeurs plus élevées pour les cycles à sorption simple (symboles vides) que pour les cycles à résorption (symboles pleins) : en effet, ces derniers mettent en jeu un second réacteur chimique solide/gaz qui occupe un volume plus important que le réservoir d'ammoniac liquide mis en jeu en sorption simple. Le cas du mode séparé est une exception vis-à-vis de cette observation : pour ce mode, les densités de stockage sont plus élevées en résorption qu'en sorption simple. En effet, la production de froid est nettement plus grande en résorption qu'en sorption simple et permet de compenser l'augmentation du volume de stockage.

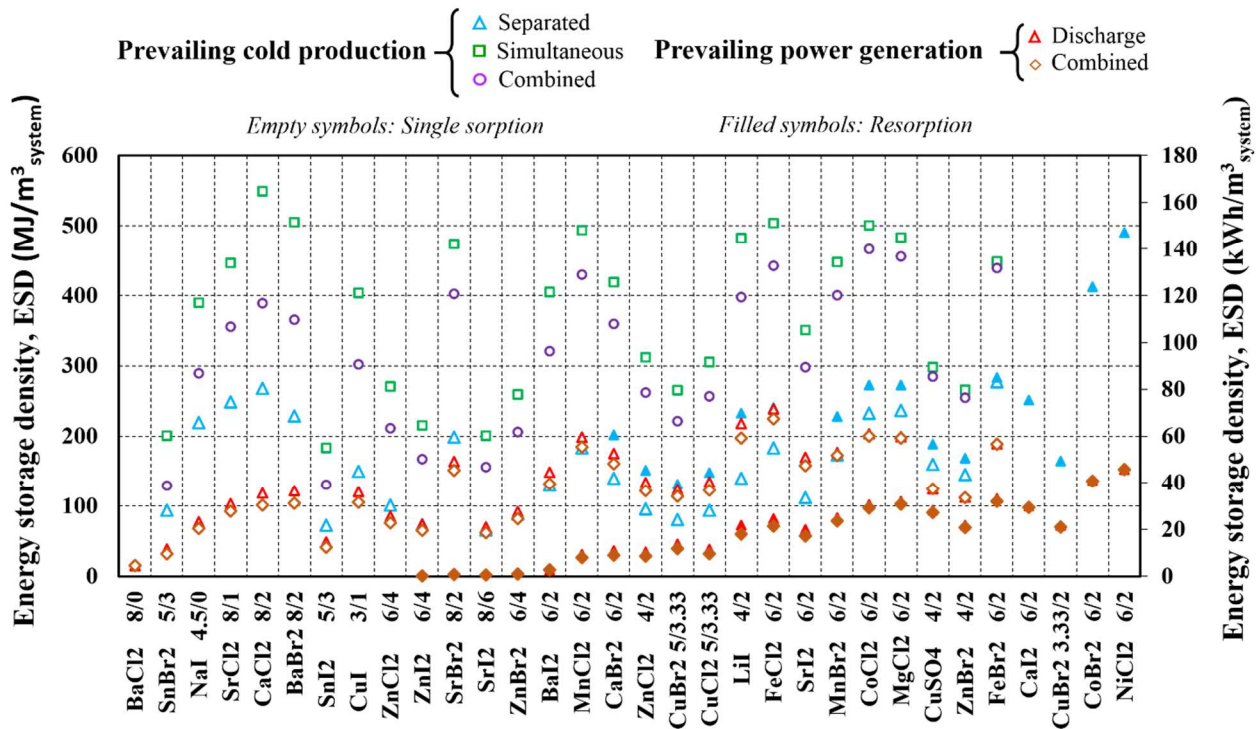


FIGURE 2.37 – Densité de stockage énergétique du cycle thermochimique hybride en fonction des sels réactifs (HTS). Le volume de référence est celui des composants de stockage : volume total des réacteurs (2 pour la résorption, un seul pour la sorption simple) et volume du réservoir d’ammoniac liquide (pour les cycles à sorption simple)

VI. Comparaison de l’hybride avec une association équivalente de procédés commerciaux⁷

Cette section vise à évaluer le potentiel du cycle hybride thermochimique au regard des technologies déjà existantes dans le domaine de l’utilisation de sources de chaleur à basse température pour la cogénération de froid et d’électricité, avec une fonction de stockage d’énergie. Pour ce faire, les performances du cycle hybride thermochimique (présentées et discutées dans les sections **III** à **V**) sont comparées avec celles d’un système dit « alternatif », constitué de deux cycles thermodynamiques monofonctionnels commercialisés et d’un système de stockage d’énergie usuel, qui est capable de produire les mêmes effets utiles que le cycle hybride.

⁷ Les travaux présentés dans cette section ont fait l’objet d’une publication dans le journal *Energy Conversion and Management* [93].

VI.1 Méthodologie

Comme pour le cycle hybride thermochimique, le système alternatif doit être alimenté thermiquement (par une source de chaleur à basse température : $T_{\text{hot}} < T_{\text{hot,max}} = 250 \text{ °C}$), permettre la cogénération de froid et d'électricité, et intégrer une fonction de stockage d'énergie (stockage de la production d'électricité et/ou de la production de froid). Le système alternatif proposé combine plusieurs technologies disponibles commercialement (cf. *Figure 2.38*) :

- Un ORC permettant de convertir la chaleur à basse température en électricité.
- Des batteries électrochimiques assurant le stockage de l'électricité ainsi produite.
- Une machine alimentée électriquement (machine à compression mécanique de vapeur) pour la production de froid.

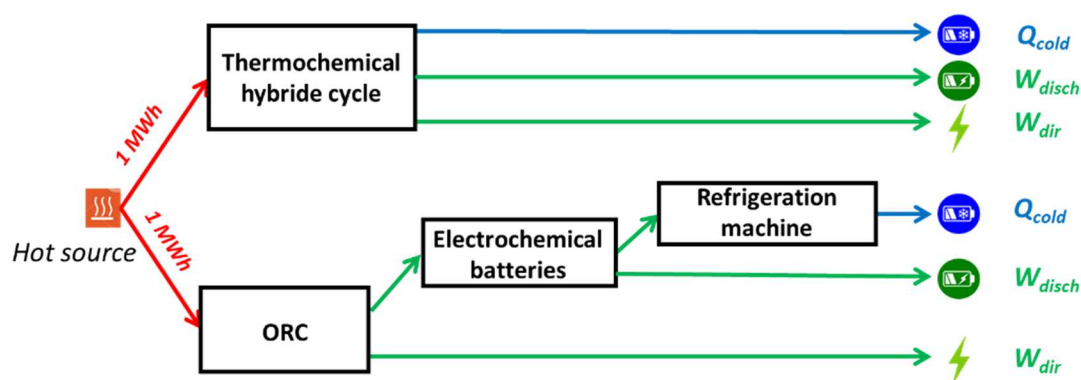


FIGURE 2.38 – Représentation schématique de la chaîne de stockage et conversion de la chaleur pour le cycle hybride thermochimique (en haut) et pour le système alternatif (en bas)

Il convient de souligner que d'autres configurations de système alternatif pourraient être envisagées : en effet, à la place des batteries électrochimiques, il est possible d'utiliser un stockage par chaleur sensible ou latente pour stocker directement l'énergie thermique de la source chaude, en amont de l'ORC. Une telle configuration pourrait être plus avantageuse du point de vue du coût du système alternatif ; toutefois, les aspects économiques n'étant pas abordés dans le cadre de ces travaux, les batteries électrochimiques sont retenues comme moyen de stockage du système alternatif compte-tenu de leur maturité technologique et de leurs bonnes performances énergétiques (fortes densités de stockage et faibles pertes énergétiques par rapport aux stockages sensible et latent).

Un modèle thermodynamique a été développé pour ce système alternatif. Il repose sur les mêmes hypothèses que celles formulées pour le cycle hybride

thermochimique (cf. section **II.1**) et intègre des contraintes additionnelles spécifiques aux ORC et aux machines frigorifiques à compression mécanique de vapeur :

- en sortie de l'évaporateur (pour la machine frigorifique) ou du générateur de vapeur (pour l'ORC), le fluide de travail est surchauffé
- en sortie du condenseur (pour la machine frigorifique et l'ORC), le fluide de travail est sous-refroidi.

Les détails de la modélisation du système alternatif (modélisation de l'ORC, des batteries électrochimiques et de la machine frigorifique) sont présentés en **Annexe E**. Les valeurs des paramètres utilisés pour la simulation sont listées dans le *Tableau 2.3*.

Pour chacun des 5 modes opératoires du cycle hybride thermochimique, les valeurs du ratio de production de travail τ_w (défini par l'Eq. (2.37)) et du ratio de travail mécanique stocké (ratio $\frac{W_{disch}}{W_{dir}+W_{disch}}$) sont recueillies, puis appliquées au système alternatif. La température ambiante et la température de production de froid sont fixées aux mêmes valeurs pour le système alternatif et pour le cycle hybride thermochimique : $T_{amb} = 20 \text{ °C}$ et $T_{cold} = 0 \text{ °C}$.

Cette étude comparative est menée pour 2 cas : $T_{hot} \approx 150 \text{ °C}$ et $T_{hot} \approx 250 \text{ °C}$. Ceci permet de balayer une gamme assez large de sources chaudes à basse température. Les analyses menées dans ce chapitre (synthétisées en section **V**) permettent de sélectionner, pour chacune de ces deux températures de source et pour chaque mode opératoire du cycle hybride thermochimique, le sel réactif jugé le plus prometteur (sur la base de trois indicateurs : le rendement énergétique η_I , le rendement exergetique η_{ex} et la densité de stockage énergétique ESD). Seules les configurations à sorption simple, qui sont les plus innovantes, sont considérées.

ORC			
	Fluide de travail	Isopentane ⁸	
	Rendement isentropique de l'expandeur	0,8	-
	Rendement isentropique de la pompe	0,9	-
	Pincement de température au condenseur	5	K
	Sous-refroidissement au condenseur	5	K
	Pincement de température au générateur	10	K
Batteries électrochimiques			
	Rendement énergétique charge/décharge	0,9	-
	Densité de stockage énergétique	250	KWh.m ⁻³
	Profondeur de décharge [129]	0,5	-
Machine frigorifique à compression mécanique de vapeur			

⁸ Les simulations ont été réalisées avec plusieurs fluides de travail, l'isopentane est celui qui conduit aux meilleures performances pour chacune des températures de source chaude considérées.

	Fluide de travail	R290	
	Rendement isentropique du compresseur	0,7	-
	Pincement de température au condenseur	5	K
	Sous-refroidissement au condenseur	5	K
	Pincement de température à l'évaporateur	5	K
	Surchauffe à l'évaporateur	5	K

TABLEAU 2.3 – Paramètres de simulation pour le système alternatif

VI.2 Résultats et discussions

Les résultats de la comparaison entre le cycle hybride thermochimique et le système alternatif sont exposés sur la *Figure 2.39*, pour les deux températures de source chaude : $T_{\text{hot}} \approx 150 \text{ °C}$ (à gauche) et $T_{\text{hot}} \approx 250 \text{ °C}$ (à droite).

Il convient de souligner qu'un processus de sélection a été effectué pour cette analyse comparative, afin de déterminer les sels réactifs les plus pertinents pour le cycle hybride thermochimique. A l'issue de ce processus, les réactifs sélectionnés sont différents pour les deux températures de source chaude considérées.

Par ailleurs, la *Figure 2.39* regroupe plusieurs indicateurs de performance : les rendements énergétiques η_I (*Figure 2.39a*) et exergétiques η_{ex} (*Figure 2.39b*) et les densités de stockage énergétique ESD (*Figure 2.39c*). Pour chacun de ces indicateurs, une représentation sous forme d'histogramme empilé est adoptée afin de mettre en évidence les contributions de la production de froid Q_{cold} ou Ex_{cold} (aires bleues), de la production de travail mécanique directe W_{dir} (aires vertes hachurées) et de la production de travail stockée W_{disch} (aires vertes pleines).

Comme expliqué en section **V**, les performances du cycle hybride dépendent davantage des propriétés thermodynamiques du sel HTS que de la température de source : ainsi, contrairement à ce qui est observé pour un cycle moteur usuel, les rendements énergétiques η_I du cycle hybride (cf. *Figure 2.39a*) n'augmentent pas nécessairement lorsque T_{hot} augmente. Il en va de même pour les rendements énergétiques du système alternatif, puisque les caractéristiques de ce dernier en termes d'effets utiles produits (ratio de production de travail et ratio de travail mécanique stocké) sont alignées sur celles du cycle hybride.

Pour les modes à production de froid privilégiée, les rendements énergétiques et exergétiques sont plus élevés que ceux du système alternatif, à l'exception du mode séparé pour la température de source $T_{\text{hot}} = 250 \text{ °C}$. A l'inverse, pour les modes à production de travail privilégiée, les rendements du cycle hybride sont légèrement inférieurs à ceux du système alternatif, à l'exception du mode charge & décharge combinées pour la température de source $T_{\text{hot}} = 250 \text{ °C}$.

Conformément aux valeurs des ratios de production de travail τ_w , la contribution de la production de froid dans le rendement énergétique (aires bleues sur la *Figure 2.39a*) est prédominante pour les modes à production de froid privilégiée mais pas pour les modes à production de travail privilégiée. Toutefois, à cause du faible contenu exergétique de la production de froid, la contribution de la production de travail mécanique dans le rendement exergétique (aires vertes sur la *Figure 2.39b*) est prédominante quel que soit le mode opératoire considéré.

Sur la *Figure 2.39b*, on constate que pour une température de source chaude T_{hot} donnée, le remplacement d'une phase de charge isobare par une phase anisobare (passage du mode simultané au mode combiné, ou du mode décharge au mode charge & décharge combinées) implique un changement de sel réactif HTS, ce qui conduit à une augmentation de la production de travail mécanique totale (somme des barres vertes pleine et hachurée) mais à une diminution de la production de travail en phase de décharge (barre verte pleine) : par conséquent, la densité de stockage énergétique (*Figure 2.39c*) diminue.

Enfin, quel que soit le mode opératoire considéré, les densités énergétiques de stockage (*Figure 2.39c*) du cycle hybride sont inférieures à celles du système alternatif, à l'exception du mode décharge pour une température de source $T_{\text{hot}} = 250 \text{ °C}$ qui présente une densité de stockage similaire à celle du système alternatif. Toutefois, ces valeurs faibles doivent être nuancées au regard de différents éléments : les meilleurs rendements énergétiques, l'impact environnemental réduit (meilleure recyclabilité, disponibilité des matières premières) ou encore la durée de vie du système de stockage thermo-chimique (plus élevée que celle des batteries électrochimiques).

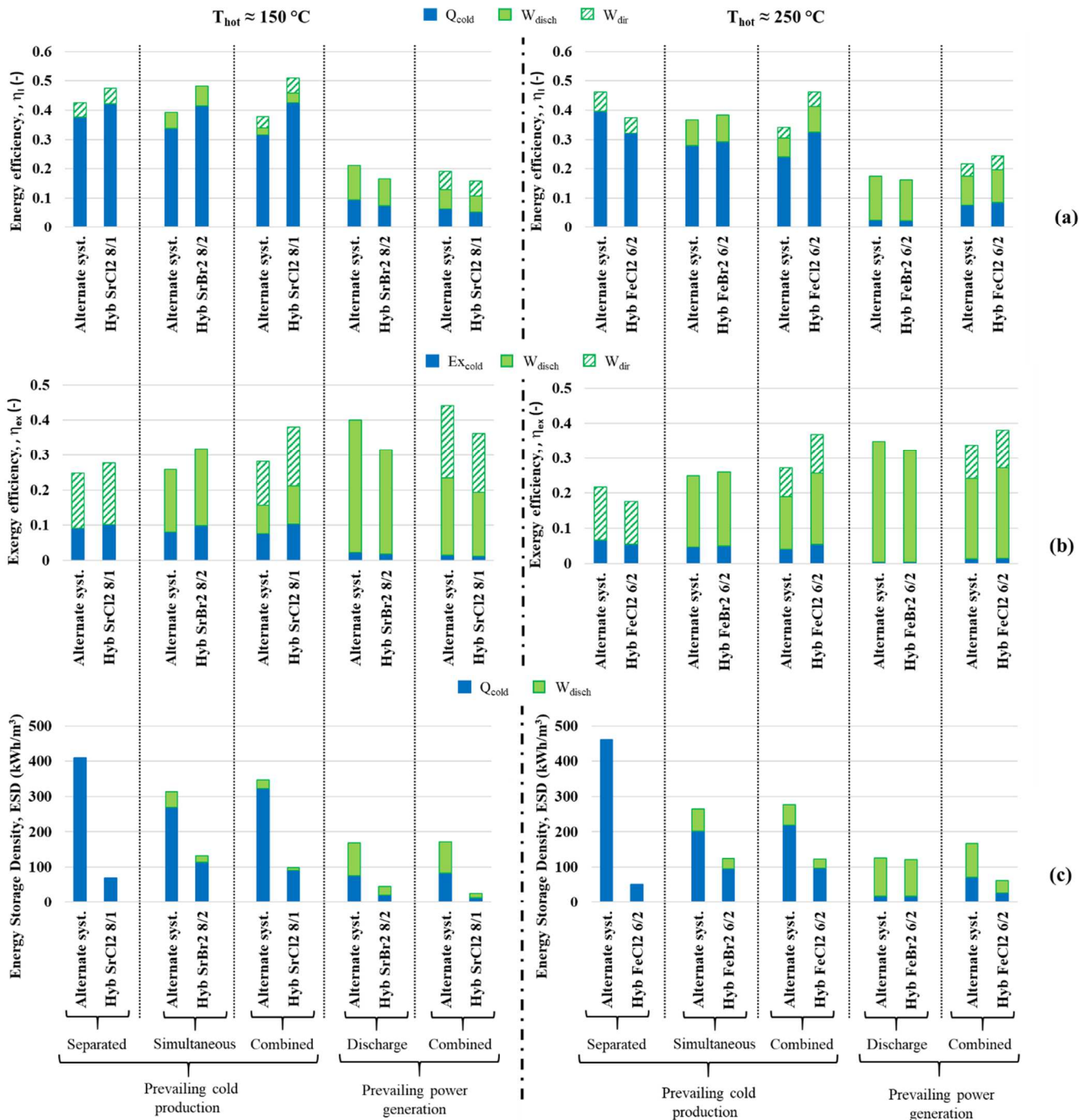


FIGURE 2.39 – Comparaison des performances du cycle hybride thermochimique avec celles du système alternatif (ORC + batteries électrochimiques + machine frigorifique à compression mécanique de vapeur), à ratio de production de travail et ratio de travail mécanique stocké identiques. Deux températures de source chaude sont considérées : 150 °C (à gauche) et 250 °C (à droite).

Conditions opératoires : $T_{amb} = 20\text{ °C}$ et $T_{cold} = 0\text{ °C}$.

(a) Rendements énergétiques, (b) rendements exergétiques et (c) densités de stockage énergétiques

VII. Conclusions

Les travaux de recherche présentés dans ce chapitre ont porté sur l'analyse théorique de nouveaux concepts dans le domaine des cycles hybrides thermochimiques. Ces cycles hybrides présentent 3 fonctionnalités essentielles : (i) ils sont alimentés thermiquement par une source à basse température (par exemple des rejets de chaleur industriels) : entre 100 et 250 °C, (ii) ils permettent le stockage de l'énergie thermique sous forme de potentiel chimique et (iii) ils convertissent cette énergie en froid et/ou en électricité, réalisant ainsi une cogénération dont l'effet utile prédominant peut être le froid ou l'électricité.

5 modes de fonctionnement ont été identifiés pour le cycle hybride thermochimique :

- 3 modes à production de froid privilégiée : le mode séparé (production de travail mécanique lors de la phase de charge, production de froid durant la phase de décharge), le mode simultané (productions de froid et de travail lors de la phase de décharge) et le mode combiné (production de travail dans les deux phases, production de froid lors de la phase de décharge).
- 2 modes à production de travail privilégiée, qui mettent en œuvre une phase de décharge fonctionnant de manière autotherme : le mode décharge (productions de travail et de froid lors de la phase de décharge autotherme) et le mode charge & décharge combinées (production de travail dans les deux phases, production de froid lors de la phase de décharge autotherme).

Parmi ces 5 modes, seul le mode séparé a fait l'objet de quelques études thermodynamiques antérieures [101,110,114], reposant sur un nombre restreint de sels réactifs (moins de 7) et critères de performances (2 critères : un rendement énergétique ou COP, et un rendement exergetique ou « 2nd principe »).

Une vaste analyse thermodynamique a été réalisée afin d'évaluer les performances de ces 5 modes opératoires pour une large gamme de sels réactifs solides mis en œuvre dans le système thermochimique. Elle a démontré la capacité du cycle hybride thermochimique à exploiter des sources de chaleur à basse température, la température minimale nécessaire étant de 87 °C. La proportion de travail mécanique dans les effets utiles produits varie de 0 à 30 % pour les modes à production de froid privilégiée et de 50 à 100 % pour les modes à production de travail privilégiée. Les rendements atteignent des valeurs prometteuses : jusqu'à 0,61 pour le rendement énergétique (en mode séparé) et 0,41 pour le rendement exergetique (en mode combiné). Cette étude a permis de faire ressortir les modes opératoires les plus pertinents selon l'application visée :

- Si le stockage de la production de froid (production déphasée) est recherché et si les besoins en électricité ne requièrent pas de stockage (production directe sur site), alors le mode séparé est le plus pertinent.
- Si le déphasage entre la ressource thermique et les besoins requiert de mettre en place un stockage des productions de froid et d'électricité, et si la proportion de froid est prédominante dans les besoins énergétiques, alors le mode combiné est le plus performant. Cependant, si la production directe d'électricité sur site est inutile, le mode simultané est plus approprié.
- Enfin, si le déphasage ressource/demande nécessite la mise en place d'un stockage des productions de froid et d'électricité et si la proportion d'électricité est prédominante dans les besoins énergétiques, alors les modes décharge et charge & décharge combinées peuvent être les plus adaptés malgré leurs plus faibles rendements énergétiques et exergetiques.

Concernant les capacités de stockage du cycle hybride thermochimique, les modes opératoires les plus intéressants en termes de densité de stockage énergétique sont les modes à production de froid privilégiée, qui atteignent 170 kWh par m³ de stockage (réservoirs d'ammoniac et réacteurs). Notons que cet indicateur de stockage ne prend en compte que les productions d'énergie utile durant la phase de décharge. Certains modes opératoires (modes séparé, combiné et charge & décharge combinées) mettent en jeu une production additionnelle d'électricité lors de la phase de charge.

Enfin, les modes opératoires du cycle hybride thermochimique ont été comparés avec un système alternatif remplissant les mêmes fonctionnalités grâce à une combinaison de plusieurs systèmes commercialisés : un ORC, des batteries électrochimiques et une machine frigorifique à compression mécanique de vapeur. Les résultats de cette étude comparative indiquent que les densités de stockage énergétiques des cycles hybrides sont inférieures à celles du système alternatif, mais les rendements des cycles hybrides peuvent être meilleurs (en particulier pour les modes à production de froid privilégiée). Les architectures de cycle hybride les plus prometteuses sont les modes simultané et combiné : leurs rendements énergétiques améliorent jusqu'à 34 % les valeurs obtenues avec le système alternatif. L'attention est portée sur le fait que les valeurs faibles de la densité énergétique de stockage doivent être pondérées par d'autres critères : ainsi, les impacts environnementaux (recyclabilité, disponibilité des matières premières et durée de vie) sont vraisemblablement moins critiques pour le cycle hybride thermochimique que pour le système alternatif impliquant des batteries électrochimiques. Toutefois, le stockage d'ammoniac (nécessaire pour les configurations à sorption simple du cycle hybride) peut apporter certaines contraintes (notamment en termes de réglementation, de risque et d'acceptabilité sociale).

Pour faire suite à l'analyse thermodynamique large développée dans ce chapitre, une étude dynamique du cycle hybride thermochimique est nécessaire afin

d'approfondir le couplage entre la cinétique de réaction chimique solide/gaz et l'expandeur. A cette fin, quelques sels réactifs prometteurs doivent être sélectionnés à partir des résultats de l'étude thermodynamique et de considérations complémentaires : coût, toxicité, corrosivité et critères généraux de faisabilité technique. Le **Chapitre III** aborde en détail la modélisation, la simulation et l'analyse du comportement dynamique des cycles hybrides thermochimiques.

Chapitre 3

Modélisation, simulation et analyse
du comportement dynamique du
cycle hybride thermochimique

L'analyse thermodynamique du cycle hybride thermochimique, présentée au **Chapitre 2**, a permis de dégager et comparer les gammes de températures opératoires et les fonctionnalités de chacune des architectures (modes et configurations) envisagées. En outre, en s'appuyant sur une base de données thermochimiques contenant un large éventail de sels réactifs, la méthodologie d'analyse a permis d'identifier les plus prometteurs en termes de performances énergétiques et exergetiques globales. Toutefois, compte-tenu de la nature fortement instationnaire des cycles étudiés, mise en évidence dans l'état de l'art du **Chapitre 1** (section **IV.3**), une étude de leur comportement dynamique est indispensable pour compléter l'analyse thermodynamique préalable, avant de pouvoir envisager la réalisation d'une expérimentation.

La première partie de ce chapitre (section **I**) introduit le cadre de l'étude et fournit un rapide tour d'horizon des modèles d'expandeur existants pour compléter l'état de l'art proposé au **Chapitre 1**. Les modèles dynamiques de chaque composant sont ensuite détaillés (section **II**) ; la section **III** aborde le développement de l'outil de simulation du comportement dynamique du cycle complet (couplage des modèles de chaque composant). Les résultats de simulation sont exposés et analysés en section **IV** : résultats « nominaux » et analyses paramétriques pour certains paramètres clés du modèle et pour les méthodes de contrôle de l'expandeur, qui représentent un verrou scientifique majeur et un levier d'optimisation des performances globales du cycle. Enfin, la mise en œuvre expérimentale du procédé (et en particulier son contrôle) est abordée (section **V**) afin de souligner le lien entre l'étude théorique présentée dans cette thèse et le prototype actuellement en cours de développement au laboratoire PROMES.

I. Introduction

I.1 Positionnement de l'étude

Ce chapitre s'attache à décrire l'étude dynamique réalisée, en se focalisant sur l'une des architectures de cycle hybride présentées au **Chapitre 2** : la configuration à sorption simple en mode **simultané** (mode à production de froid privilégiée). Le choix de ce mode opératoire a été guidé par les résultats de l'analyse thermodynamique, qui ont mis en évidence les nombreux avantages de cette architecture, notamment : températures de source chaude plus basses, stockage des deux effets utiles (production de froid et d'électricité), états thermodynamiques aux bornes de fonctionnement de l'expandeur permettant d'exploiter un ratio de pression plus élevé. De plus, la phase

de décharge anisobare de ce mode est commune aux modes combiné, décharge et charge & décharge combinées.

I.2 Etat de l'art des modèles d'expandeur

L'originalité des cycles étudiés réside dans l'insertion d'un expandeur au sein du cycle thermochimique « classique ». Les travaux de Bao *et al.* ([103, 102]) ont démontré, sur les plans théorique et expérimental, que le couplage de cet expandeur avec les autres composants du cycle (notamment le réacteur thermochimique) est un point déterminant pour le comportement dynamique du procédé. En effet, le modèle dynamique et le prototype développés dans ces travaux tendent à indiquer que le maintien d'une puissance mécanique stable à l'arbre de l'organe de détente utilisé (expandeur scroll) est particulièrement difficile. Cependant, aucune stratégie spécifique de contrôle de l'expandeur n'a été envisagée pour tenter de remédier à ce problème.

L'étude du comportement dynamique du cycle hybride thermochimique, présentée dans ce chapitre, ouvre la voie à l'analyse des effets de différentes méthodes de contrôle de l'expandeur sur la dynamique globale du procédé. Dans ce contexte, un état de l'art préliminaire est nécessaire afin de dégager les approches de modélisation existantes pour les expandeurs : c'est l'objet de cette section.

L'expandeur modélisé dans notre étude dynamique (cf. section **II**) est de type volumétrique. Ce choix a été guidé par des considérations pratiques : les expandeurs volumétriques étant adaptés à des applications de petite puissance (cf. **Chapitre 1**, section **II.1.3**), leur utilisation est envisagée dans une future expérimentation à PROMES. Cependant, la modélisation dynamique développée dans ce chapitre n'est pas spécifique à une technologie particulière d'expandeur volumétrique (et un élargissement du modèle au cas des expandeurs cinétiques pourrait être envisagé).

L'ammoniac étant un fluide humide, la présence de gouttelettes de liquide en sortie de détente est à prévoir dans le cycle hybride (cf. **Chapitre 2**). Par conséquent, parmi les expandeurs volumétriques, l'expandeur à piston ne semble pas le plus approprié (risque d'endommagement). L'attention est donc portée dans cette section sur l'expandeur « scroll » (à spirales), qui apparaît comme une option prometteuse pour le développement futur d'un tel cycle hybride.

Un modèle stationnaire semi-empirique d'expandeur scroll a été développé par Lemort *et al.* [134], permettant de décrire le comportement du composant (caractérisation des débit, puissance mécanique, température à l'échappement, pertes thermiques et mécaniques, fuites) à partir de 8 paramètres. Dans ce modèle, la transformation subie par le fluide à son passage dans l'organe de détente est découpée comme suit :

- Perte de charge adiabatique à l'aspiration.

- Refroidissement isobare à l'aspiration.
- Détente isentropique.
- Détente isochore.
- Mélange adiabatique du débit principal et du débit de fuite.
- Refroidissement ou échauffement isobare à l'échappement.

Ce modèle, validé à partir d'un banc expérimental comportant un expandeur scroll intégré dans un ORC, a permis de montrer que les principaux facteurs de dégradation des performances de l'expandeur sont les fuites internes, la perte de charge à l'aspiration et les pertes mécaniques.

Les travaux de Ayachi *et al.* [130] ont porté sur un expandeur scroll hermétique, construit à partir d'un compresseur scroll. A partir des résultats issus d'un banc d'essai (puissance mécanique, vitesse de rotation, rendement global), un modèle stationnaire semi-empirique a été développé, s'appuyant également sur une segmentation de l'écoulement du fluide à travers l'expandeur en plusieurs zones. Ce modèle a mis en évidence l'impact significatif des phénomènes de détente incomplète (« over-expansion ») ou excessive (« under-expansion ») du fluide sur les performances de l'expandeur (dégradation du rendement isentropique).

Enfin, Mendoza *et al.* [132] ont réalisé un modèle stationnaire semi-empirique d'expandeur scroll, pour lequel les paramètres ont été identifiés expérimentalement dans 2 cas : sous air et sous ammoniac. L'approche choisie est similaire à celles de Lemort *et al.* [134] et Ayachi *et al.* [130] (écoulement du fluide découpé en plusieurs zones correspondant chacune à une transformation thermodynamique différente).

Les trois modèles stationnaires semi-empiriques mentionnés ci-dessus offrent l'avantage d'une complexité modérée et d'un nombre restreint de paramètres. Toutefois, la détermination de certains paramètres requiert des mesures expérimentales.

Plus récemment, Ma *et al.* [131] ont proposé un modèle dynamique détaillé d'expandeur scroll. Celui-ci comporte :

- Un bilan d'énergie sur le fluide contenu dans l'expandeur.
- Les équations de mouvement de la spirale jouant le rôle de rotor.
- Une modélisation du contrôle du débit de fluide par des vannes à l'aspiration et à l'échappement de l'expandeur.
- Les équations décrivant la géométrie des spirales.
- Une modélisation des zones de fuites entre les spirales.
- Une modélisation de la génératrice couplée à l'expandeur (relations entre couple, intensité, vitesse de rotation et force électromotrice).

Le modèle a été validé avec une très bonne adéquation à partir de résultats expérimentaux provenant de différentes sources. Cependant, compte-tenu de son

niveau de complexité élevé, un tel modèle requiert la connaissance de nombreux paramètres dont certains ne sont pas accessibles à la mesure, ce qui peut introduire de nombreuses hypothèses.

Dans l'approche de modélisation développée dans ce chapitre, un modèle « système » d'expandeur volumétrique est suffisant : le choix s'est porté sur une modélisation stationnaire reposant sur des paramètres de performance globale : rendements isentropique et volumétrique. En effet, l'objectif de l'étude est d'abord d'analyser les effets du couplage entre les composants du cycle, ce qui ne requiert pas la connaissance de l'état du fluide de travail dans les différentes zones des composants. Les résultats théoriques et expérimentaux obtenus avec l'ammoniac par Mendoza *et al.* [132] (notamment les performances globales : rendements isentropique et volumétrique) nous fourniront des ordres de grandeur pour la simulation du comportement de l'expandeur volumétrique (modèle détaillé plus bas : cf. section II.7).

II. Modélisation du comportement dynamique des composants

Pour modéliser le comportement dynamique des composants du cycle, plusieurs approches sont envisageables :

- L'approche dite « nodale » (ou « 0D »), dans laquelle les variables internes d'un composant (variables d'état thermodynamique et autres variables caractérisant le composant : avancement de réaction, température de paroi, concentration, etc.) sont supposées uniformes au sein de ce composant. Elle ne permet pas de capturer les phénomènes de transfert à une échelle micro- ou mésoscopique ; cependant, les effets de ces phénomènes à l'échelle macroscopique sont décrits avec une précision convenable, et le modèle possède l'avantage de la simplicité (absence de variables d'espace).
- Les approches « spatiales » (1D, 2D ou 3D), qui décrivent les variables internes d'un composant sous la forme de champs. Outre la dimension temporelle, une ou plusieurs dimensions spatiales sont ainsi prises en compte, ce qui complexifie le modèle. Toutefois, cette complexité permet un gain de précision et une description plus fine des phénomènes de transfert.

Dans le prolongement de l'analyse thermodynamique (stationnaire), l'objectif principal de l'étude dynamique est d'approfondir le fonctionnement du procédé complet et en particulier les interactions entre ses composants. Dans cet objectif, l'approche nodale a été utilisée car elle apparaît comme la plus adaptée. En effet, elle est suffisante pour cette échelle d'étude et permet de limiter le nombre de paramètres des modèles (en

comparaison avec certains modèles très complexes, pour lesquels les paramètres sont difficiles à identifier et peuvent donc nuire à l'interprétation des résultats).

II.1 Définitions : paramètres, variables internes, variables de couplage

Afin qu'ils ne soient pas rattachés à une configuration physique unique (géométrie, agencement et composition des composants), les modèles dynamiques ont été développés en cherchant à minimiser le nombre de paramètres extensifs qu'ils font intervenir. Pour ce faire :

- Les grandeurs extensives (masses, surfaces, débits, volumes, ...) ont été rapportées à un volume de référence V_{ref} caractéristique du composant (composite réactif, chambre d'aspiration de l'expandeur, ...), qui joue le rôle de grandeur dimensionnante pour ce composant. Ces grandeurs extensives spécifiques au volume de référence du composant seront surmontées d'un « tilde » : $\tilde{Y} = \frac{Y}{V_{ref}}$.
- A l'échelle du procédé complet, c'est le volume de composite réactif présent dans le réacteur ($V_{comp} = V_{solid} + V_{porous}$ cf. *Figure 3.2*) qui est choisi comme grandeur dimensionnante de référence : ainsi, les débits de fluide entre composants seront rapportés au volume de référence V_{comp} et notés $q = \frac{\dot{m}}{V_{comp}}$ (voir plus bas).

Pour chaque composant, le modèle de comportement dynamique est caractérisé par :

- Un vecteur de **paramètres** \vec{p} , contenant les paramètres physiques du modèle (grandeurs constantes propres au composant : coefficients d'échange thermique ou coefficients cinétiques, compacités, porosités, masses volumiques apparentes, ...)
- Un vecteur de **variables internes** $\vec{x}(t)$, contenant des grandeurs variant dans le temps, choisies pour caractériser l'état du composant à chaque instant (état thermodynamique du fluide contenu dans le composant, avancement de réaction, débit de condensation/vaporisation, température de paroi, ...).
- Un vecteur de **variables de couplage massique** $\vec{q}(t) = \begin{pmatrix} q^{in}(t) \\ q^{out}(t) \end{pmatrix}$, qui contient les débits-masse entrant et sortant du composant à l'instant t , rapportés au volume V_{comp} : $q^{in} = \frac{\dot{m}^{in}}{V_{comp}}$ et $q^{out} = \frac{\dot{m}^{out}}{V_{comp}}$.
- Un vecteur de **variables de couplage thermodynamique** $\vec{x}_q(t) = \begin{pmatrix} \vec{x}_q^{in}(t) \\ \vec{x}_q^{out}(t) \end{pmatrix}$, qui contient les états thermodynamiques des fluides entrant et

sortant du composant à l'instant t : $\overline{\mathbf{x}}_q^{in}(t) = (T^{in}, P^{in}, \rho^{in}, h^{in}, s^{in})$ et $\overline{\mathbf{x}}_q^{out}(t) = (T^{out}, P^{out}, \rho^{out}, h^{out}, s^{out})$. La notation choisie, $\overline{\mathbf{x}}_q$, fait référence aux vecteurs d'état $\vec{\mathbf{x}}$ et de couplage massique $\vec{\mathbf{q}}$ pour mettre en évidence le fait qu'il s'agit d'un état thermodynamique transporté entre composants.

II.2 Hypothèses générales des modèles

Les hypothèses générales utilisées pour l'ensemble des modèles « composant » sont les suivantes :

- Chacun des composants échange de la chaleur uniquement avec la source ou le puits de chaleur auquel il est connecté (*i.e.* on néglige les pertes et apports de chaleur par l'environnement).
- La chaîne de composants est supposée parfaitement étanche, de sorte que la phase gazeuse est constituée uniquement d'ammoniac.
- Le comportement de l'ammoniac gazeux est assimilé à celui d'un gaz parfait diatomique, de capacités thermiques $c_{p,g}$ et $c_{v,g}$ constantes (cf. *Tableau 3.10*).
- La capacité thermique à pression constante de l'ammoniac liquide ($c_1 = c_{p,l} \approx c_{v,l}$) est supposée égale à celle de l'ammoniac gazeux (*i.e.* $c_1 = c_{p,g}$, cf. *Tableau 3.10*), ce qui implique que les enthalpie et entropie de changement de phase sont indépendantes de la température. Cette hypothèse peut sembler forte d'un point de vue thermodynamique (la valeur de c_1 est en réalité 2 fois plus élevée que celle de $c_{p,g}$) ; elle est cependant raisonnable pour notre niveau d'analyse car les chaleurs sensibles sont négligeables devant les enthalpies des transformations endo- et exothermiques mises en jeu dans le cycle (réactions chimiques solide/gaz et condensation/vaporisation du fluide).
- L'ammoniac liquide est supposé incompressible et indilatable, de sorte que sa masse volumique ρ_l est constante.
- Concernant les échangeurs de chaleur, on considère que le fluide caloporteur n'est pas limitant (*i.e.* il possède le débit calorifique le plus élevé et ne « limite » donc pas le transfert de chaleur : cf. **Annexe H**, section **H.1.2** sur la définition de l'efficacité d'échangeur). Cette hypothèse est souvent largement vérifiée, elle est toutefois moins évidente pour les composants mettant en jeu un changement de phase (condenseur, évaporateur).

Les paragraphes qui suivent s'attachent à recenser, pour chaque composant du cycle, les vecteurs de variables internes et les équations du modèle. Les composants modélisés sont représentés sur la *Figure 3.1* (encadrés en noir) :

- Réacteur thermo-chimique (cf. Section **II.3**).
- Condenseur (cf. Section **II.4**).
- Évaporateur (cf. Section **II.5**).

- Réservoir de liquide (cf. Section II.6).
- Expandeur scroll (cf. Section II.7).
- Surchauffeur (cf. Section II.8).
- Jonction massique entre composants (cf. Section II.9).

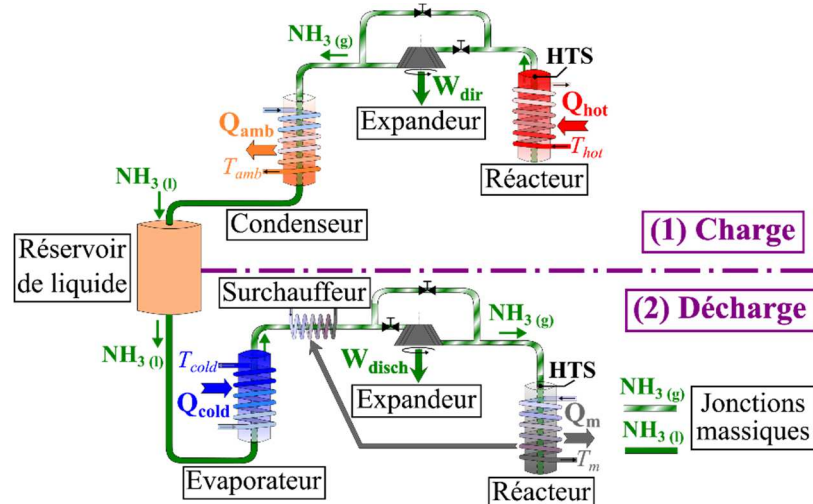


FIGURE 3.1 – Schéma de la chaîne de composants du cycle hybride thermo-chimique (la phase de décharge autotherme n'est pas représentée ici, mais les composants mis en jeu sont identiques)

II.3 Réacteur thermo-chimique

Le réacteur (composant de droite sur la *Figure 3.1*) est un composant clé du procédé. Selon la phase de fonctionnement du cycle, il est amené à consommer ou évacuer de la chaleur ainsi que de l'ammoniac gazeux. En effet :

- Lors de la phase de charge (en haut sur la *Figure 3.1*), le réacteur est ouvert et connecté thermiquement avec la source chaude à T_{hot} . La réaction endothermique de décomposition du sel réactif solide a lieu, elle génère de l'ammoniac gazeux.
- Lors de la phase de décharge (en bas sur la *Figure 3.1*), le réacteur ouvert est en contact avec le puits de chaleur à la température T_m . Il reçoit de l'ammoniac gazeux, qui est consommé par la réaction de synthèse exothermique du sel réactif ; la chaleur de synthèse est évacuée à la température T_m .
- Lors des phases de transition entre la charge et la décharge, le réacteur est fermé : il n'échange que de la chaleur (avec la source chaude à T_{hot} s'il s'agit de la transition décharge \rightarrow charge, avec le puits de chaleur à T_m s'il s'agit de la transition charge \rightarrow décharge).

Par conséquent, la modélisation du comportement dynamique du réacteur doit tenir compte des flux (entrants et sortants) de chaleur et de masse gazeuse, ainsi que de la cinétique des réactions chimiques solide/gaz (décomposition et synthèse).

Le modèle développé est homogène (*i.e.* les températures des phases solide et gazeuse sont supposées identiques), il repose principalement sur les équations de bilan (énergie et masse) et sur une loi cinétique pour la réaction chimique solide/gaz.

Notons que la formulation choisie est générale : les bilans sont réalisés en système ouvert, ils impliquent à la fois les flux de gaz entrant ($q_g^{in}(t)$) et sortant ($q_g^{out}(t)$). Toutefois, comme expliqué ci-dessus, le réacteur est :

- Soit un composant générateur de vapeur (lors de la phase de charge : dans ce cas, $q_g^{out} \neq 0$ et $q_g^{in} = 0$).
- Soit un composant consommateur de vapeur (lors de la décharge : dans ce cas, $q_g^{in} \neq 0$ et $q_g^{out} = 0$).
- Soit fermé (lors des phases de transition : dans ce cas, $q_g^{out} = 0$ et $q_g^{in} = 0$).

Le réacteur thermochimique et sa paroi sont représentés schématiquement sur la *Figure 3.2*. Ces schémas mettent en évidence les variables internes du composant « réacteur », listées dans le *Tableau 3.1*.

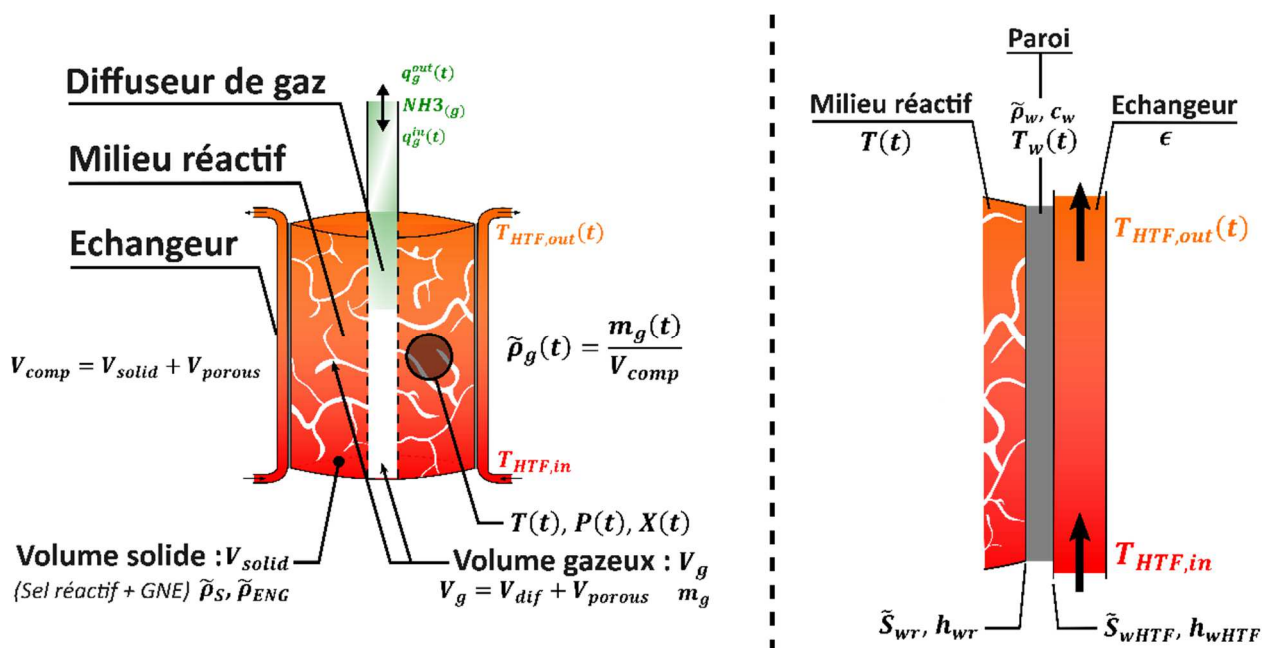


FIGURE 3.2 – A gauche : schéma du réacteur thermochimique. A droite : focus sur la paroi du réacteur

Les équations du modèle nodal exprimées en grandeurs spécifiques volumiques (avec pour référence le volume du composite réactif V_{comp}) sont listées ci-dessous, et commentées par la suite. Elles font intervenir les variables internes (variables

dépendant du temps, définies au *Tableau 3.1*), ainsi que les paramètres du modèle de réacteur (grandeurs constantes définies en section **III.4**, *Tableau 3.6*). Notons que l'obtention de ces équations est détaillée en **Annexe H** (section **H.2**)

1. Bilan d'énergie dans le réacteur :

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{eq}(X, \tilde{\rho}_g) \cdot \frac{dT(t)}{dt} &= h_{wr} \cdot \tilde{S}_{wr} \cdot (T_w(t) - T(t)) \\ &+ \frac{\nu \cdot \tilde{\rho}_S}{M_S} \cdot (\Delta_r H^0 - R \cdot T(t)) \cdot \frac{dX(t)}{dt} \\ &+ q_g^{in}(t) \cdot \left(\frac{R \cdot T(t)}{M_{NH_3}} - c_{p,g} \cdot (T(t) - T^{in}(t)) \right) \\ &- q_g^{out}(t) \cdot \frac{R \cdot T(t)}{M_{NH_3}} \end{aligned} \quad (3.1)$$

où $\tilde{C}_{eq}(X, \tilde{\rho}_g) = \tilde{\rho}_{ENG} \cdot c_{ENG} + \frac{\tilde{\rho}_S}{M_S} \cdot (1 - X) \cdot \bar{c}_{Sp} + \frac{\tilde{\rho}_S}{M_S} \cdot X \cdot \bar{c}_{Sr} + \frac{\tilde{\rho}_g}{M_{NH_3}} \cdot \bar{c}_{v,g}$
et $\bar{c}_{Sp} = \bar{c}_S + N_0 \cdot \bar{c}_{p,g}$, $\bar{c}_{Sr} = \bar{c}_S + (N_0 + \nu) \cdot \bar{c}_{p,g}$.

2. Bilan de masse sur la phase gazeuse du réacteur :

$$\frac{1}{M_{NH_3}} \cdot \frac{d\tilde{\rho}_g(t)}{dt} = -\nu \cdot \frac{\tilde{\rho}_S}{M_S} \cdot \frac{dX(t)}{dt} + \frac{1}{M_{NH_3}} \cdot q_g^{in}(t) - \frac{1}{M_{NH_3}} \cdot q_g^{out}(t) \quad (3.2)$$

3. Cinétique de la réaction chimique solide/gaz :

- En décomposition,

$$\frac{dX(t)}{dt} = K_{cin,D} \cdot X(t) \cdot \frac{P(t) - P_{eq}(T(t))}{P(t)} \quad (3.3a)$$

- En synthèse,

$$\frac{dX(t)}{dt} = K_{cin,S} \cdot (1 - X(t)) \cdot \frac{P(t) - P_{eq}(T(t))}{P(t)} \quad (3.3b)$$

, où $P_{eq}(T) = P^0 \cdot e^{-\frac{\Delta_r H^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta_r S^0}{R}}$.

4. Equation d'état décrivant le comportement du gaz (modèle du gaz parfait) :

$$P(t) \cdot \left(\varepsilon_{comp} + \frac{\varepsilon_r}{1 - \varepsilon_r} \right) = \frac{1}{M_{NH_3}} \cdot \tilde{\rho}_g(t) \cdot R \cdot T(t) \quad (3.4)$$

5. Bilan d'énergie sur la paroi :

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_w \cdot c_w \cdot \frac{dT_w(t)}{dt} = & -h_{wHTF} \cdot \tilde{S}_{wHTF} \cdot \frac{\epsilon}{\ln(1-\epsilon)} \cdot (T_{HTF,in} - T_w(t)) \\ & - h_{wr} \cdot \tau_{HX} \cdot \tilde{S}_{w,HTF} \cdot (T_w(t) - T(t)) \end{aligned} \quad (3.5)$$

6. Efficacité de l'échangeur :

$$T_{HTF,in} - T_{HTF,out}(t) = \epsilon \cdot (T_{HTF,in} - T_w(t)) \quad (3.6)$$

Cette liste met en évidence le socle du modèle (caractérisant les phénomènes internes au réacteur), constitué des équations de bilan en système ouvert (3.1) et (3.2), de la loi cinétique (3.3) et de l'équation d'état du gaz (3.4). A ces équations de base s'ajoutent les équations (3.5) et (3.6) qui décrivent l'échange thermique entre le milieu réactif et le milieu extérieur (évolution de la paroi et du fluide caloporteur de l'échangeur).

L'équation (3.1) est un développement du bilan d'énergie en système ouvert. Son obtention est détaillée dans l'**Annexe H** (section **H.2.1**). Le membre de gauche contient la contribution sensible (*i.e.* liée à une variation de température) de la variation d'énergie interne volumique : $\tilde{C}_{eq}(X, \tilde{\rho}_g) \cdot \frac{dT(t)}{dt}$. Concernant le membre de droite, certains termes prennent des formes peu usuelles, car le taux de variation de l'énergie interne du réacteur a été remplacé par son expression en fonction des variables T , X , $\tilde{\rho}_g$, q_g^{in} et q_g^{out} afin de regrouper les contributions en q_g^{in} , q_g^{out} et $\frac{dX}{dt}$. Les différents termes sont décrits ci-dessous :

- Le terme $h_{wr} \cdot \tilde{S}_{wr} \cdot (T_w(t) - T(t))$ correspond à la puissance thermique volumique échangée par convection et conduction à travers la paroi.
- Le terme $\frac{v \cdot \tilde{\rho}_s}{M_s} \cdot (\Delta_r H^0 - R \cdot T(t)) \cdot \frac{dX(t)}{dt}$ est la variation d'énergie interne volumique liée à la réaction chimique. Notons que l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^0$ est diminuée du terme $R \cdot T(t)$, qui correspond à la différence entre l'enthalpie et l'énergie interne molaires du gaz parfait. Bien que sa contribution soit faible ($R \cdot T \approx 3 \cdot 10^3$ J.mol⁻¹ lorsque $T = 400$ K, à comparer avec $\Delta_r H^0 \approx 3 \cdot 10^4$ à $7 \cdot 10^4$ J.mol⁻¹ pour les ammoniacates), ce terme est conservé dans un souci de cohérence thermodynamique du modèle.
- Le terme $q_g^{in}(t) \cdot \left(\frac{R \cdot T(t)}{M_{NH_3}} - c_{p,g} \cdot (T(t) - T^{in}(t)) \right)$ est la différence entre le débit enthalpique entrant ($q_g^{in}(t) \cdot h^{in}(t)$) et la variation d'énergie interne volumique du réacteur liée à l'entrée de masse gazeuse ($q_g^{in}(t) \cdot u(t)$).
- De même, le terme $-q_g^{out}(t) \cdot \frac{R \cdot T(t)}{M_{NH_3}}$ est la différence entre le débit enthalpique sortant ($q_g^{out}(t) \cdot h^{out}(t)$) et la variation d'énergie interne volumique du réacteur liée à la sortie de masse gazeuse ($q_g^{out}(t) \cdot u(t)$). Comme l'état

thermodynamique du gaz sortant ($\overline{\mathbf{x}_g^{out}}$) est supposé identique à celui du gaz dans le réacteur, le terme de chaleur sensible du débit enthalpique sortant $q_g^{out}(t) \cdot c_{p,g} \cdot (T - T^{out})$ s'annule.

Notons que lors des phases de fonctionnement où le réacteur est ouvert (phases de charge et décharge du cycle), ces équations doivent être complétées par une équation de couplage massique permettant de déterminer le débit-masse entrant (q_g^{in}) ou sortant (q_g^{out}) du réacteur. Celle-ci sera fournie par le modèle de jonction massique décrit en Section II.9.

Variable interne	Description
T	Température à l'intérieur du réacteur (K)
P	Pression dans le ciel gazeux : diffuseur et volume poreux du composite réactif (Pa)
X	Taux de conversion global de la réaction, appelé pour simplifier « avancement ». $X = 0$ lorsque le sel réactif est pauvre, $X = 1$ lorsqu'il est riche
$\tilde{\rho}_g$	Masse d'ammoniac totale dans le réacteur par unité de volume du composite ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
T_w	Température de la paroi du réacteur (K)
$T_{HTF,out}$	Température du fluide caloporteur en sortie de l'échangeur (K)

TABLEAU 3.1 – Variables internes du modèle de réacteur thermochimique

II.4 Condenseur

Le condenseur est un composant actif uniquement en phase de charge (cf. *Figure 3.1*). Lors de cette phase, il échange de la chaleur (issue de la condensation du gaz) avec le puits de chaleur à T_{amb} , du gaz avec le réacteur thermochimique et du liquide avec le réservoir.

De façon analogue au réacteur, le modèle du condenseur s'appuie sur les bilans d'énergie et de masse en système ouvert. Par ailleurs, ce modèle intègre une description de la cinétique de changement de phase gaz/liquide, ce qui est peu usuel dans l'étude des systèmes thermochimiques (on considère souvent ce composant à l'équilibre thermodynamique, tandis que le réacteur chimique solide/gaz détermine la cinétique).

Ce choix a été guidé par des considérations numériques : en effet, le fait d'imposer l'équilibre thermodynamique d'un composant est une contrainte forte qui peut induire d'importantes fluctuations voire des instabilités numériques.

Comme pour le réacteur thermochimique, afin de réduire le nombre de paramètres extensifs des modèles (cf. Section II.1), les équations du modèle de condenseur ont été rapportées à son volume interne total $V_{cond} = V_l + V_g$ (cf. Figure 3.3). De plus, comme le volume de composite réactif V_{comp} est choisi comme la grandeur dimensionnante du procédé, on introduit le paramètre adimensionnel $\tau_{cond/comp} = \frac{V_{cond}}{V_{comp}}$ (cf. Tableau 3.10). Une représentation schématique du condenseur est proposée sur la Figure 3.3, et les variables internes du modèle de condenseur sont répertoriées dans le Tableau 3.2.

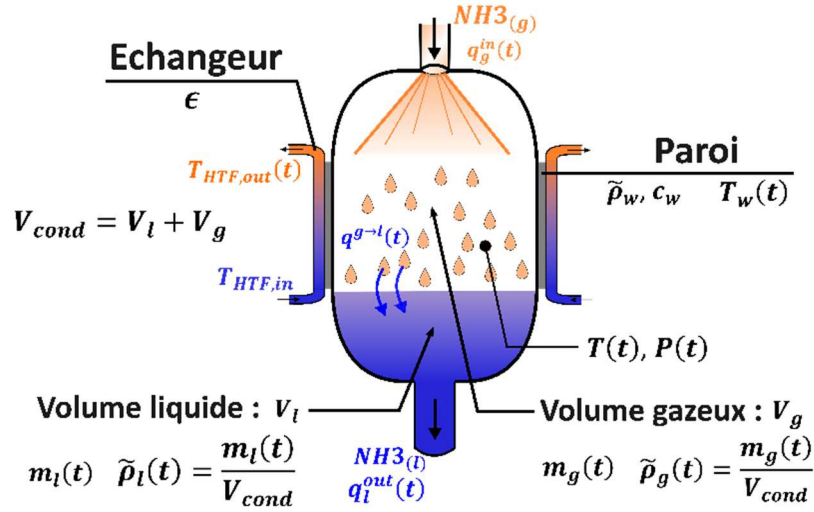


FIGURE 3.3 – Schéma du condenseur modélisé

Les équations constitutives du modèle de condenseur (impliquant les variables internes définies au Tableau 3.2 et les paramètres du Tableau 3.7), dont l'obtention est exposée en **Annexe H** (section H.3), sont les suivantes :

1. Bilan d'énergie sur le condenseur (phases gazeuse et liquide) :

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{eq}(\tilde{\rho}_g, \tilde{\rho}_l) \cdot \frac{dT(t)}{dt} = & h_{wc} \cdot \tilde{S}_{wc} \cdot (T_w(t) - T(t)) \\ & - \frac{1}{M_{NH_3}} \cdot q^{g \rightarrow l}(t) \cdot (\overline{\Delta h}_{cond}^0 + R \cdot T(t)) \\ & + \frac{q_g^{in}(t)}{\tau_{cond/comp}} \cdot \left[\frac{R \cdot T(t)}{M_{NH_3}} - c_{p,g} \cdot (T(t) - T^{in}(t)) \right] \\ & - \frac{q_l^{out}(t)}{\tau_{cond/comp}} \cdot \frac{R \cdot T(t)}{M_{NH_3}} \end{aligned} \quad (3.7)$$

, où $\tilde{C}_{eq}(\tilde{\rho}_g, \tilde{\rho}_l) = \tilde{\rho}_g \cdot c_{v,g} + \tilde{\rho}_l \cdot c_l$.

2. Bilan de masse sur la phase gazeuse :

$$\frac{d\tilde{\rho}_g(t)}{dt} = \frac{q_g^{in}(t)}{\tau_{cond/comp}} - q^{g \rightarrow l}(t) \quad (3.8)$$

3. Bilan de masse sur la phase liquide :

$$\frac{d\tilde{\rho}_l(t)}{dt} = q^{g \rightarrow l}(t) - \frac{q_l^{out}(t)}{\tau_{cond/comp}} \quad (3.9)$$

4. Cinétique du changement de phase gaz/liquide :

$$q^{g \rightarrow l}(t) = \tilde{K}_{cin,c} \cdot \frac{P(t) - P_{sat}(T(t))}{P(t)} \quad (3.10)$$

$$, \text{ où } P_{sat}(T) = P^0 \cdot e^{\frac{\bar{h}_{cond}^0}{R \cdot T} - \frac{\Delta s_{cond}^0}{R}}.$$

5. Equation d'état pour le gaz contenu dans le condenseur (gaz parfait) :

$$P(t) \cdot x_g(t) = \frac{1}{M_{NH_3}} \cdot \tilde{\rho}_g(t) \cdot R \cdot T(t) \quad (3.11)$$

6. Bilan d'énergie sur la paroi du condenseur :

$$\tilde{\rho}_w \cdot c_w \cdot \frac{dT_w(t)}{dt} = h_{wc} \cdot \tau_{HX} \cdot \tilde{S}_{wHTF} \cdot (T(t) - T_w(t)) - \frac{\epsilon}{\ln(1 - \epsilon)} \cdot h_{wHTF} \cdot \tilde{S}_{wHTF} \cdot (T_{HTF,in} - T_w(t)) \quad (3.12)$$

7. Efficacité de l'échangeur thermique paroi/fluide caloporteur :

$$T_{HTF,in} - T_{HTF,out}(t) = \epsilon \cdot (T_{HTF,in} - T_w(t)) \quad (3.13)$$

8. Débit d'évacuation vers le réservoir tampon (contrôle du niveau de liquide) :

$$\frac{q_l^{out}(t)}{\tau_{cond/comp}} = q^{g \rightarrow l}(t) \quad (3.14)$$

9. Calcul de la fraction du condenseur occupée par l'ammoniac gazeux :

$$x_g(t) = 1 - \frac{\tilde{\rho}_l(t)}{\rho_l} \quad (3.15)$$

L'attention est portée sur le fait que le débit de condensation $q^{g \rightarrow l}(t)$ est une variable interne du condenseur, donc rapportée au volume V_{cond} ($q^{g \rightarrow l} = \frac{\dot{m}^{g \rightarrow l}}{V_{\text{cond}}}$: cf. *Tableau 3.2*), tandis que les débits de gaz entrant $q_g^{\text{in}}(t)$ et de liquide sortant $q_l^{\text{out}}(t)$ sont des variables de couplage massique du modèle, donc rapportées au volume de composite réactif V_{comp} ($q_g^{\text{in}}(t) = \frac{\dot{m}_g^{\text{in}}(t)}{V_{\text{comp}}}$ et $q_l^{\text{out}}(t) = \frac{\dot{m}_l^{\text{out}}(t)}{V_{\text{comp}}}$: cf. section **II.1**).

Comme pour le modèle de réacteur thermochimique (Section II.3), la liste ci-dessus fait apparaître les équations fondamentales qui servent de base au modèle de condenseur : les équations générales de bilan en système ouvert (3.7) à (3.9), la loi cinétique (3.10), l'équation d'état du gaz (3.11) et les équations (3.12) et (3.13) caractérisant l'échange de chaleur avec le milieu extérieur (paroi et échangeur de chaleur). Toutefois, quelques points d'attention spécifiques au modèle de condenseur sont à noter :

- L'Equation (3.14) est nécessaire pour la mise en œuvre d'un contrôle du niveau de liquide dans le condenseur (par un flotteur par exemple.). Elle implique une annulation du second membre de l'équation de bilan de masse sur la phase liquide (3.9), de sorte que $\tilde{\rho}_l(t) = C^{te} = \tilde{\rho}_l(0)$. Les deux équations (3.9) et (3.14) sont tout de même intégrées de façon distincte dans le modèle, afin de conserver sa généralité (cela permettrait par exemple d'envisager un niveau de liquide variable).
- Le modèle introduit la variable interne $x_g(t)$, qui est la fraction volumique de la phase gazeuse (cf. *Tableau 3.3*). Cette variable est utilisée pour définir les quantités de gaz et liquide initialement présents dans le condenseur (car la fraction volumique initiale en phase gazeuse est plus facile à estimer que la masse initiale de gaz ou de liquide). L'Equation (3.15) explicite le lien entre les variables internes $x_g(t)$ et $\tilde{\rho}_l(t)$. Compte-tenu de la remarque précédente sur le contrôle du niveau de liquide ($\tilde{\rho}_l(t) = C^{te}$), il vient : $x_g(t) = C^{te} = x_g^{\text{ini}}$.

L'analyse du bilan d'énergie en système ouvert (3.7) est analogue à celle de l'équation (3.1) pour le réacteur thermochimique. A la place de l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^0$, on voit apparaître la chaleur latente de condensation $\overline{\Delta h}_{\text{cond}}^0$ (négative, car il s'agit d'une transformation exothermique) ; le débit de condensation se substitue au taux de variation d'avancement (plus précisément, le terme $\frac{-q^{g \rightarrow l}(t)}{M_{\text{NH}_3}}$ est l'analogue du terme $\frac{v \cdot \tilde{\rho}_S}{M_S} \cdot \frac{dX(t)}{dt}$). Enfin, l'annulation du terme de chaleur sensible à la sortie du condenseur $\frac{q_l^{\text{out}}(t)}{\tau_{\text{cond/comp}}} \cdot c_{p,g} \cdot (T(t) - T^{\text{out}}(t))$ résulte de 2 hypothèses :

- L'état thermodynamique du liquide sortant ($\overrightarrow{x}_q^{\text{out}}$) est supposé identique à celui du liquide dans le condenseur.

- Les capacités thermiques isobares du gaz et du liquide sont supposées égales : $c_{p,g} = c_l$ (la chaleur latente de condensation est indépendante de la température : $\overline{\Delta h}_{cond}(T) = \overline{\Delta h}_{cond}^0$).

Variable interne	Description
T	Température à l'intérieur du condenseur (K)
P	Pression de la phase gazeuse (Pa)
x_g	Fraction volumique du condenseur occupée par la phase gazeuse : $x_g = \frac{V_g}{V_{cond}}$
$\tilde{\rho}_g$	Masse d'ammoniac gazeux par unité de volume du condenseur ($kg.m^{-3}$)
$\tilde{\rho}_l$	Masse d'ammoniac liquide par unité de volume du condenseur ($kg.m^{-3}$)
$q^{g \rightarrow l}$	Débit massique de condensation de l'ammoniac par unité de volume du condenseur ($kg.s^{-1}.m^{-3}$) : $q^{g \rightarrow l} = \frac{\dot{m}^{g \rightarrow l}}{V_{cond}}$
T_w	Température de la paroi du condenseur (K)
$T_{HTF,out}$	Température du fluide caloporteur en sortie de l'échangeur (K)

TABLEAU 3.2 – Variables internes du modèle de condenseur

II.5 Évaporateur

De façon symétrique au condenseur, l'évaporateur est un composant actif uniquement en phase de décharge (cf. *Figure 3.1*). Lors de cette phase, il est connecté à la chaîne de composants du cycle (notamment le réservoir de liquide en amont et le réacteur thermochimique en aval) ; il échange de la chaleur avec la source froide à T_{cold} , du gaz avec le réacteur thermochimique et du liquide avec le réservoir.

Les équations du modèle d'évaporateur, similaires à celles du modèle de condenseur, sont rapportées à son volume interne total $V_{evap} = V_g + V_l$ (cf. *Figure 3.4*), et on introduit comme paramètre le ratio $\tau_{evap/comp} = \frac{V_{evap}}{V_{comp}}$. Les variables internes

du modèle d'évaporateur sont listées dans le *Tableau 3.3*, et les paramètres sont listés au *Tableau 3.8* (cf. section III.4).

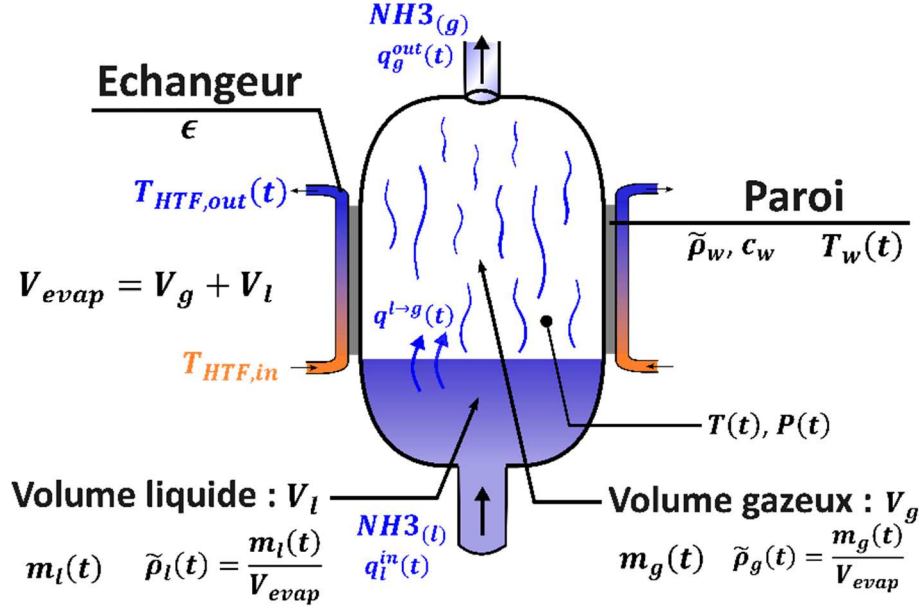


FIGURE 3.4 – Schéma de l'évaporateur modélisé

1. Bilan d'énergie sur l'évaporateur (phases gazeuse et liquide) :

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{eq}(\tilde{\rho}_g, \tilde{\rho}_l) \cdot \frac{dT(t)}{dt} &= h_{we} \cdot \tau_{HX} \cdot \tilde{S}_{wHTF} \cdot (T_w(t) - T(t)) \\ &\quad - \frac{1}{M_{NH_3}} \cdot q^{l \rightarrow g}(t) \cdot (\Delta \bar{h}_{vap}^0 - R \cdot T(t)) \\ &\quad + \frac{q_l^{in}(t)}{\tau_{evap/comp}} \cdot [c_l \cdot (T^{in}(t) - T(t))] \\ &\quad - \frac{q_g^{out}(t)}{\tau_{evap/comp}} \cdot \frac{R \cdot T(t)}{M_{NH_3}} \end{aligned} \quad (3.16)$$

, où $\tilde{C}_{eq}(\tilde{\rho}_g, \tilde{\rho}_l) = \tilde{\rho}_g \cdot c_{v,g} + \tilde{\rho}_l \cdot c_l$.

2. Bilan de masse sur la phase gazeuse :

$$\frac{d\tilde{\rho}_g(t)}{dt} = q^{l \rightarrow g}(t) - \frac{q_g^{out}(t)}{\tau_{evap/comp}} \quad (3.17)$$

3. Bilan de masse sur la phase liquide :

$$\frac{d\tilde{\rho}_l(t)}{dt} = \frac{q_l^{in}(t)}{\tau_{evap/comp}} - q^{l \rightarrow g}(t) \quad (3.18)$$

4. Cinétique du changement de phase liquide/gaz :

$$q^{l \rightarrow g}(t) = \tilde{K}_{cin,v} \cdot \frac{P_{sat}(T(t)) - P(t)}{P(t)} \quad (3.19)$$

$$, \text{ où } P_{sat}(T) = P^0 \cdot e^{\frac{-\Delta \bar{h}_{vap}^0}{RT} + \frac{\Delta \bar{s}_{vap}^0}{R}}.$$

5. Equation d'état pour le gaz contenu dans l'évaporateur (gaz parfait) :

$$P(t) \cdot (1 - x_l(t)) = \frac{1}{M_{NH_3}} \cdot \tilde{\rho}_g(t) \cdot R \cdot T(t) \quad (3.20)$$

6. Bilan d'énergie sur la paroi de l'évaporateur :

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_w \cdot c_w \cdot \frac{dT_w(t)}{dt} = & h_{we} \cdot \tau_{HX} \cdot \tilde{S}_{wHTF} \cdot (T(t) - T_w(t)) \\ & - \frac{\epsilon}{\ln(1 - \epsilon)} \cdot h_{wHTF} \cdot \tilde{S}_{wHTF} \cdot (T_{HTF,in} - T_w(t)) \end{aligned} \quad (3.21)$$

7. Efficacité de l'échangeur thermique paroi/fluide caloporteur :

$$T_{HTF,in} - T_{HTF,out}(t) = \epsilon \cdot (T_{HTF,in} - T_w(t)) \quad (3.22)$$

8. Débit entrant depuis le réservoir tampon (contrôle du niveau de liquide) :

$$\frac{q_l^{in}(t)}{\tau_{evap/comp}} = q^{l \rightarrow g}(t) \quad (3.23)$$

9. Calcul de la fraction de l'évaporateur occupée par l'ammoniac liquide :

$$x_l(t) = \frac{\tilde{\rho}_l(t)}{\rho_l} \quad (3.24)$$

Les évaporateurs usuels étant noyés, la vapeur générée sort dans son état saturé. Par conséquent, un surchauffeur pourra être mis en place en aval de l'évaporateur si nécessaire, notamment lorsque cette vapeur générée doit ensuite être détendue dans l'expandeur. Le modèle de surchauffeur est présenté en section **II.8**.

Enfin, par analogie avec le modèle de condenseur, l'attention est portée sur le fait que l'équation de contrôle du niveau de liquide (3.23) conduit à l'annulation du membre de droite de l'équation de bilan de masse (3.18), d'où $\tilde{\rho}_l(t) = C^{te} = \tilde{\rho}_l(0)$. De plus, l'équation (3.24) fournit simplement le lien entre la fraction volumique de liquide dans

l'évaporateur, $x_l(t)$, et la variable $\tilde{\rho}_l(t)$. La valeur $x_l(0) = x_l^{ini} = 0,8$ (cf. *Tableau 3.8*) est choisie pour initialiser les variables $\tilde{\rho}_l$ et $\tilde{\rho}_g$.

Variable interne	Description
T	Température à l'intérieur de l'évaporateur (K)
P	Pression partielle d'ammoniac dans l'évaporateur (Pa)
x_l	Fraction volumique de l'évaporateur occupée par la phase liquide : $x_l = \frac{V_l}{V_{evap}}$
$\tilde{\rho}_l$	Masse d'ammoniac liquide par unité de volume de l'évaporateur ($kg.m^{-3}$)
$\tilde{\rho}_g$	Masse d'ammoniac gazeux par unité de volume de l'évaporateur ($kg.m^{-3}$)
$q^{l \rightarrow g}$	Débit massique de vaporisation de l'ammoniac par unité de volume de l'évaporateur ($kg.s^{-1}.m^{-3}$)
T_w	Température de la paroi de l'évaporateur (K)
$T_{HTF,out}$	Température du fluide caloporteur en sortie de l'échangeur (K)

TABLEAU 3.3 – Variables internes du modèle d'évaporateur

II.6 Réservoir de liquide

Le réservoir de liquide contient un mélange d'ammoniac en phases gazeuse et liquide, proche des conditions de saturation à température ambiante. Lors de la phase de charge, il reçoit de l'ammoniac liquide provenant du condenseur ; en décharge, il évacue de l'ammoniac liquide vers l'évaporateur (cf. *Figure 3.1*). Ainsi, la quantité de liquide qu'il contient est amenée à varier, de façon à réguler les niveaux de liquide dans le condenseur (en phase de charge) et dans l'évaporateur (en phase de décharge).

Par ailleurs, le réservoir échange de la chaleur avec son environnement à T_{amb} et pourra, selon la phase de fonctionnement (remplissage ou vidange) et ses conditions

opératoires, être le siège de processus de condensation ou de vaporisation, qui doivent donc être modélisés.

Les variables internes choisies pour caractériser l'état du réservoir, représenté schématiquement sur la *Figure 3.5*, sont listées dans le *Tableau 3.4*.

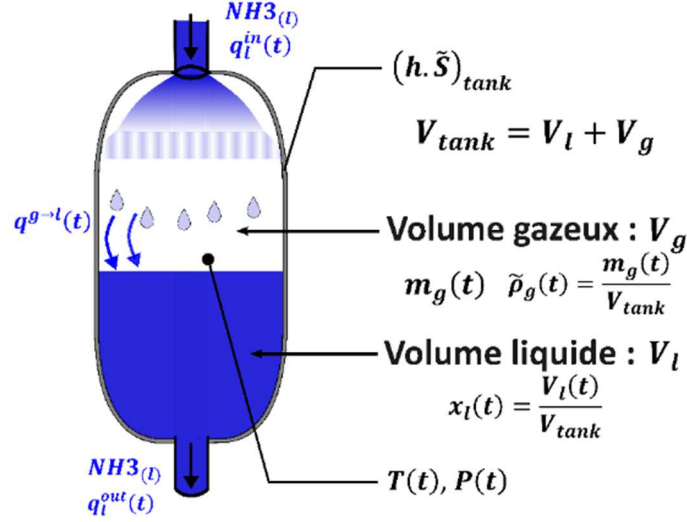


FIGURE 3.5 – Schéma du réservoir de liquide modélisé

Les équations modélisant le comportement dynamique du réservoir, dont l'obtention est détaillée en **Annexe H** (section **H.4**), sont les suivantes :

1. Bilan d'énergie sur le réservoir (phases gazeuse et liquide) :

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{eq}(\tilde{\rho}_g, x_l) \cdot \frac{dT(t)}{dt} &= (h\tilde{S})_{tank} \cdot (T_{amb} - T(t)) \\ &+ \frac{1}{\tau_{tank/comp}} \cdot q_l^{in}(t) \cdot [c_l \cdot (T^{in}(t) - T(t))] \\ &- \frac{q^{g \rightarrow l}(t)}{M_{NH_3}} \cdot (\Delta h_{cond}^0 + R \cdot T(t)) \end{aligned} \quad (3.25)$$

, où $\tilde{C}_{eq}(\tilde{\rho}_g, x_l) = \tilde{\rho}_g \cdot c_{v,g} + \rho_l \cdot x_l \cdot c_l$.

2. Bilan de masse sur la phase liquide :

$$\rho_l \cdot \frac{dx_l(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_{tank/comp}} \cdot (q_l^{in}(t) - q_l^{out}(t)) + q^{g \rightarrow l}(t) \quad (3.26)$$

3. Bilan de masse sur la phase gazeuse :

$$\frac{d\tilde{\rho}_g(t)}{dt} = -q^{g \rightarrow l}(t) \quad (3.27)$$

4. Cinétique du changement de phase gaz/liquide :

$$q^{g \rightarrow l}(t) = \tilde{K}_{cin,c} \cdot \frac{P(t) - P_{sat}(T(t))}{P(t)} \quad (3.28)$$

, où $P_{sat}(T) = P^0 \cdot e^{\frac{\Delta h_{cond}^0}{R.T} - \frac{\Delta s_{cond}^0}{R}}$.

5. Equation d'état pour le gaz contenu dans le réservoir (gaz parfait) :

$$P(t) \cdot (1 - x_l(t)) = \frac{1}{M_{NH3}} \cdot \tilde{\rho}_g(t) \cdot R \cdot T(t) \quad (3.29)$$

Variable interne	Description
T	Température à l'intérieur du réservoir (K)
P	Pression partielle d'ammoniac dans le réservoir (Pa)
x_l	Fraction volumique du réservoir occupée par la phase liquide : $x_l = \frac{V_l}{V_{tank}}$
$\tilde{\rho}_g$	Masse d'ammoniac gazeux par unité de volume du réservoir ($kg \cdot m^{-3}$)
$q^{g \rightarrow l}$	Débit massique de condensation de l'ammoniac par unité de volume de réservoir ($kg \cdot s^{-1} \cdot m^{-3}$). Remarque : lorsqu'un processus de vaporisation se produit, $q^{g \rightarrow l}$ prend des valeurs négatives

TABLEAU 3.4 – Variables internes du modèle de réservoir

II.7 Expandeur volumétrique

Le rôle de l'expandeur est d'exploiter le travail de détente fourni par le fluide lorsque celui-ci le traverse. Contrairement aux composants précédents, l'expandeur n'est pas modélisé comme un volume dans lequel le fluide possède des variables d'état thermodynamique (température, pression, enthalpie et entropie massiques) uniformes, transposées à l'état thermodynamique de sortie du composant. Ici, le changement d'état thermodynamique du fluide est supposé avoir lieu de façon continue dans tout l'espace offert par le composant. Contrairement aux modèles semi-empiriques

développés dans les travaux [130] et [132], le modèle d'expandeur proposé ici ne permet donc pas d'accéder à des variables d'état thermodynamique à l'intérieur du composant (par exemple dans les zones d'aspiration et d'échappement), toutefois il possède l'avantage de la simplicité et du nombre restreint de paramètres à connaître (listés au *Tableau 3.9*).

La seconde spécificité du modèle d'expandeur est son approche quasi-stationnaire : les termes d'accumulation des équations de bilan en système ouvert (taux de variation d'énergie interne, taux de variation de la masse gazeuse contenue dans l'expandeur) sont négligés devant les autres contributions, car la masse thermique et le volume de fluide sont supposés très faibles par rapport à ceux des autres composants du procédé.

L'approche de modélisation choisie repose sur l'hypothèse que le fluide entrant dans l'expandeur est divisé en deux flux à la traversée du composant (cf. *Figure 3.6*) :

- Le premier, dit « efficace » (exposant « eff »), est le flux responsable de la production de travail mécanique utile. La transformation thermodynamique subie par le fluide dans l'écoulement « efficace » est une détente anisentropique, caractérisée par un rendement isentropique fixe η_{is} (défini au *Tableau 3.9*)
- Le second, dit « de fuite » (exposant « leak »), est la partie de l'écoulement qui ne produit aucun travail mécanique utile. Ce flux correspond aux fuites qui sont observées dans l'expandeur volumétrique (par exemple entre les spirales fixe et orbitante pour un expandeur scroll). Dans cette zone de l'expandeur, le fluide subit une détente isenthalpique. La proportion de fluide entrant qui rejoint le débit de fuite est caractérisée par un rendement volumétrique fixe η_v (défini au *Tableau 3.9*)

L'état thermodynamique du fluide en sortie du composant résulte du mélange de ces deux flux. Notons que les phénomènes de sur-détente (ratio volumique de détente inférieur au ratio volumique interne de la machine) ou sous-détente (ratio volumique de détente supérieur au ratio volumique interne de la machine) sont négligés dans cette première approche. Un schéma de l'expandeur est proposé sur la *Figure 3.6*, où les variables internes du modèle (cf. *Tableau 3.5*) sont mises en évidence.

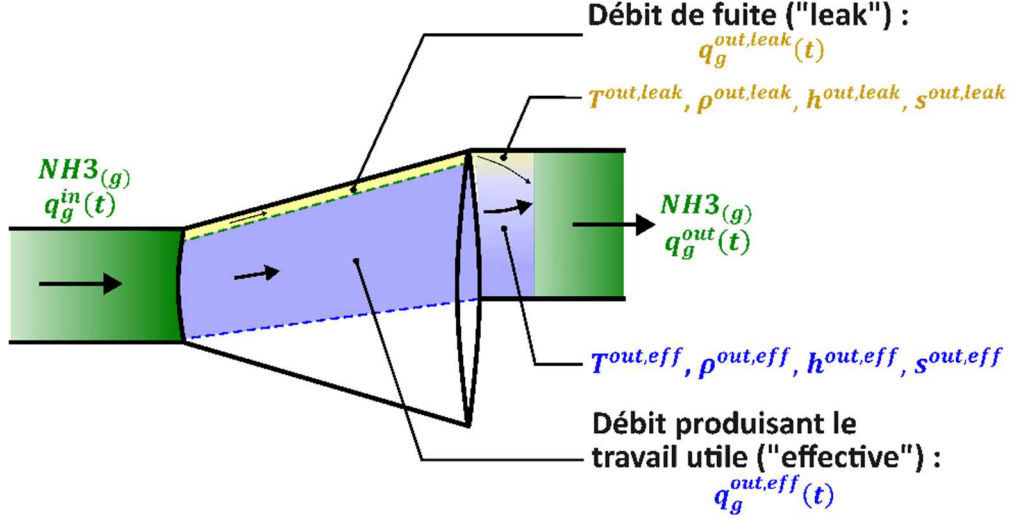


FIGURE 3.6 – Schéma de l'expandeur volumétrique modélisé

Les équations utilisées pour calculer l'état thermodynamique du fluide sortant (\overline{x}_q^{out}) à partir de celui du fluide entrant (\overline{x}_q^{in}) sont listées ci-dessous. L'obtention de ces équations est détaillée en **Annexe H** (section **H.5**).

1. Partie du flux produisant le travail mécanique utile (débit efficace, exposant « eff » : cf. *Figure 3.6*) :

$$\frac{\rho^{in}(t)}{\rho^{out,eff}(t)} = (1 - \eta_{is}) \cdot \left(\frac{p^{in}(t)}{p^{out}(t)} \right) + \eta_{is} \cdot \left(\frac{p^{in}(t)}{p^{out}(t)} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \quad (3.30)$$

$$p^{out}(t) = \rho^{out,eff}(t) \cdot \frac{R}{M_{NH_3}} \cdot T^{out,eff}(t) \quad (3.31)$$

$$h^{out,eff}(t) = h^{in}(t) + c_{p,g} \cdot (T^{out,eff}(t) - T^{in}(t)) \quad (3.32)$$

$$s^{out,eff}(t) = s^{in}(t) + c_{p,g} \cdot \ln \left(\frac{T^{out,eff}(t)}{T^{in}(t)} \right) - \frac{R}{M_{NH_3}} \cdot \ln \left(\frac{p^{out}(t)}{p^{in}(t)} \right) \quad (3.33)$$

2. Partie du flux ne produisant aucun travail mécanique utile (débit de fuite, exposant « leak ») : cf. *Figure 3.6* :

$$h^{out,leak}(t) = h^{in}(t) \quad (3.34)$$

$$T^{out,leak}(t) = T^{in}(t) \quad (3.35)$$

$$p^{out}(t) = \rho^{out,leak}(t) \cdot \frac{R}{M_{NH_3}} \cdot T^{out,leak}(t) \quad (3.36)$$

$$s^{out,leak}(t) = s^{in}(t) + c_{p,g} \cdot \ln\left(\frac{T^{out,leak}(t)}{T^{in}(t)}\right) - \frac{R}{M_{NH_3}} \cdot \ln\left(\frac{P^{out}(t)}{P^{in}(t)}\right) \quad (3.37)$$

3. Flux recombiné en sortie :

$$\frac{1}{\rho^{out}(t)} = \frac{1}{(1 - \eta_v) \cdot \rho^{out,leak}(t) + \eta_v \cdot \rho^{out,eff}(t)} \quad (3.38)$$

$$T^{out}(t) = \frac{P^{out}(t) \cdot M_{NH_3}}{\rho^{out}(t) \cdot R} \quad (3.39)$$

$$h^{out}(t) = h^{in}(t) + c_{p,g} \cdot (T^{out}(t) - T^{in}(t)) \quad (3.40)$$

$$s^{out}(t) = s^{in}(t) + c_{p,g} \cdot \ln\left(\frac{T^{out}(t)}{T^{in}(t)}\right) - \frac{R}{M_{NH_3}} \cdot \ln\left(\frac{P^{out}(t)}{P^{in}(t)}\right) \quad (3.41)$$

4. Bilan de masse (on suppose qu'il n'y a ni pertes vers l'extérieur ni entrées depuis l'extérieur) :

$$q_g^{out}(t) = q_g^{in}(t) \quad (3.42)$$

5. Bilan d'énergie en système ouvert (donnant la puissance mécanique à l'arbre de l'expandeur) :

$$\dot{W}(t) = \eta_v \cdot \frac{\rho^{out,eff}(t)}{\rho^{out}(t)} \cdot q_g^{in}(t) \cdot V_{comp} \cdot (h^{out,eff}(t) - h^{in}(t)) \quad (3.43)$$

6. Calcul de la vitesse de rotation de l'expandeur :

$$\omega(t) = \frac{2\pi \cdot q_g^{in}(t)}{\tau_{exp/comp} \cdot \rho^{in}(t)} \quad (3.44)$$

Dans ces équations, les rendements isentropique η_{is} et volumétrique η_v sont définis comme suit :

$$\eta_{is} = \frac{h^{in} - h^{out,eff}}{h^{in} - h_{is}^{out,eff}}$$

et

$$\eta_v = \frac{q_g^{out,eff}}{q_g^{out}} \cdot \frac{\rho^{out}}{\rho^{out,eff}}$$

Il convient de noter que l'expression (3.30), permettant de calculer la masse volumique $\rho^{out,eff}$ du fluide en sortie de la zone « efficace », résulte de plusieurs équations (cf. **Annexe H**, section **H.5.1**) : la loi de Laplace (reliant les pressions et masses volumiques pour une détente isentropique), l'équation d'état (3.31) et la définition du rendement isentropique ci-dessus.

Variable interne	Description
\dot{W}	Puissance mécanique à l'arbre de l'expandeur (W). Remarque : \dot{W} est comptée algébriquement reçue, donc $\dot{W} < 0$ lorsqu'il s'agit d'une puissance mécanique produite
ω	Vitesse de rotation de l'expandeur ($rad.s^{-1}$)
$T^{out,eff}$	Température de sortie du fluide dans la zone « efficace » (K)
$\rho^{out,eff}$	Masse volumique de sortie du fluide dans la zone « efficace » ($kg.m^{-3}$)
$h^{out,eff}$	Enthalpie massique de sortie du fluide dans la zone « efficace » ($J.kg^{-1}$)
$s^{out,eff}$	Entropie massique de sortie du fluide dans la zone « efficace » ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
$T^{out,leak}$	Température de sortie du fluide dans la zone « de fuite » (K)
$\rho^{out,leak}$	Masse volumique de sortie du fluide dans la zone « de fuite » ($kg.m^{-3}$)
$h^{out,leak}$	Enthalpie massique de sortie du fluide dans la zone « de fuite » ($J.kg^{-1}$)
$s^{out,leak}$	Entropie massique de sortie du fluide dans la zone « de fuite » ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)

TABLEAU 3.5 – Variables internes du modèle d'expandeur

Enfin, une **équation de contrôle** précisant le pilotage de l'expandeur vient s'ajouter au système d'équations (3.30)-(3.44) : cette équation de contrôle jouera un rôle très important pour la maîtrise du comportement dynamique du système complet, elle sera détaillée dans le cadre de la description du couplage des modèles en section **III.4**.

II.8 Surchauffeur

Le surchauffeur est utilisé lors de la phase de décharge du cycle hybride pour surchauffer la vapeur saturée sortant de l'évaporateur, en amont de l'expandeur (cf. *Figure 3.1*). Pour ce faire, un couplage thermique est réalisé avec le réacteur : une

partie de la chaleur de synthèse issue du réacteur est injectée au niveau du surchauffeur.

A l'instar du modèle d'expandeur, le modèle choisi pour le surchauffeur (composant schématisé sur la *Figure 3.7*) est quasi-stationnaire (les variations d'énergie interne et de masse gazeuse en son sein sont négligées), ce qui est justifié par la faible masse thermique de ce composant et la très faible masse de fluide de travail qu'il contient (gaz). Ce modèle a pour objectif de déterminer l'état thermodynamique du fluide sortant (\overline{x}_q^{out}), connaissant celui du fluide entrant (\overline{x}_q^{in}).

Notons que le surchauffeur est caractérisé par deux variables internes : la puissance thermique échangée (avec le fluide caloporteur) \dot{Q} et la température d'entrée du fluide caloporteur $T_{HTF,in}$.

Par ailleurs, pour réaliser le couplage thermique avec le réacteur en phase de synthèse exothermique, dans le modèle du procédé global, la variable interne $T_{HTF,in}(t)$ du surchauffeur en aval de l'évaporateur sera prise égale à la variable interne $T_{HTF,out}(t)$ du réacteur thermochimique.

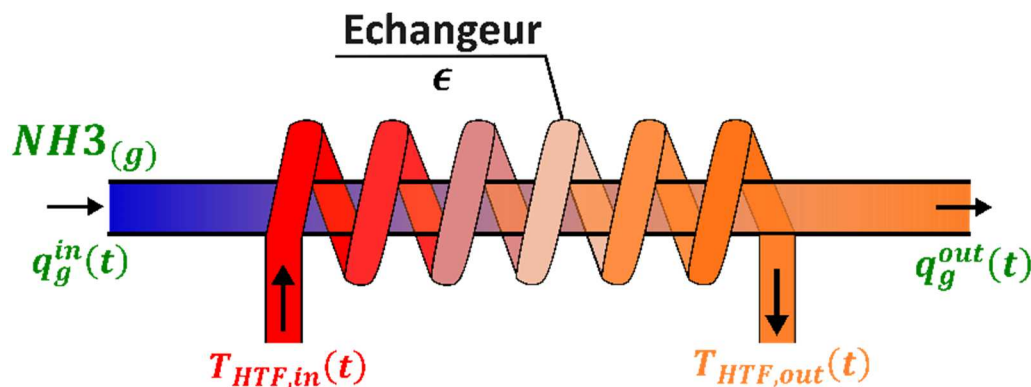


FIGURE 3.7 – Schéma de l'échangeur de chaleur monophasique modélisé

Les équations utilisées sont les suivantes :

1. Efficacité de l'échangeur thermique :

$$T^{out}(t) = T^{in}(t) + \epsilon \cdot (T_{HTF,in}(t) - T^{in}(t)) \quad (3.45)$$

2. Détermination des autres variables d'état thermodynamique en sortie (variables de couplage thermodynamique) :

$$p^{out}(t) = p^{in}(t) \quad (3.46)$$

$$\rho^{out}(t) = \frac{p^{out}(t) \cdot M_{NH3}}{R \cdot T^{out}(t)} \quad (3.47)$$

$$h^{out}(t) = h^{in}(t) + c_{p,g} \cdot (T^{out}(t) - T^{in}(t)) \quad (3.48)$$

$$s^{out}(t) = s^{in}(t) + c_{p,g} \cdot \ln\left(\frac{T^{out}(t)}{T^{in}(t)}\right) - \frac{R}{M_{NH_3}} \cdot \ln\left(\frac{P^{out}(t)}{P^{in}(t)}\right) \quad (3.49)$$

3. Bilan de masse (on suppose qu'il n'y a ni fuites vers l'extérieur ni entrées depuis l'extérieur) :

$$q_g^{out}(t) = q_g^{in}(t) \quad (3.50)$$

4. Bilan d'énergie en système ouvert :

$$\dot{Q}(t) = q_g^{in}(t) \cdot V_{comp} \cdot (h^{out}(t) - h^{in}(t)) \quad (3.51)$$

II.9 Jonction massique

Pour que le modèle dynamique global du procédé soit complet, il doit comporter autant d'inconnues que d'équations. Or, la mise en commun des équations de chacun des modèles précédents (cf. sections **II.3** à **II.8**) montre qu'un degré de liberté subsiste pour chaque phase de fonctionnement du cycle. Ceci traduit le fait qu'une équation de connexion entre composants (permettant, d'un point de vue physique, de déterminer le débit-masse de fluide traversant la chaîne de composants) fait défaut.

Les pertes de charge n'étant pas significatives dans le procédé, une approche possible pour combler cette lacune est d'imposer l'égalité des pressions entre 2 composants (réacteur et condenseur pour une phase de charge isobare, réacteur et entrée de l'expandeur pour une phase de charge anisobare, ...). Toutefois, l'implémentation d'une contrainte aussi « brutale » fait naître des discontinuités dans la solution numérique, voire une instabilité du schéma numérique. En conséquence, pour éviter ces aléas numériques, la structure du modèle dynamique global du procédé est enrichie par des composants précisant la liaison massique entre certains composants clés.

Ces jonctions permettent d'exprimer le fait que les différences de pression sont les forces motrices des flux de gaz inter-composants. Le modèle de jonction massique (représentée schématiquement sur la *Figure 3.8*) est donc celui d'un élément de type canalisation : il relie le débit-masse traversant l'élément à la différence de pression à ses bornes. Comme pour l'expandeur et le surchauffeur, ce modèle est quasi-stationnaire. Il s'appuie sur une relation de type « perte de charge » et requiert l'introduction d'un seul paramètre noté $\tilde{K}_{head-loss}$ (défini en section **III.4**).

Enfin, ce modèle ne possède pas de variables internes car sa finalité est uniquement d'implémenter une relation (flux – force motrice) entre des variables de couplage

(débit-masse et états thermodynamique en entrée/sortie), et la jonction massique est considérée comme un élément passif du procédé en termes énergétiques (pas d'échanges de chaleur ni de travail mécanique avec l'extérieur). Les équations caractérisant la jonction sont :

1. Bilan d'énergie en système ouvert, en régime stationnaire (équation de Bernoulli : cf. **Annexe H**, section **H.6**) :

$$q_g^{in}(t) = \sqrt{\frac{P^{in}(t) - P^{out}(t)}{\tilde{K}_{head-loss}}} \quad (3.52)$$

2. Bilan de masse (on suppose qu'il n'y a ni fuites vers l'extérieur ni entrées depuis l'extérieur) :

$$q_g^{out}(t) = q_g^{in}(t) \quad (3.53)$$

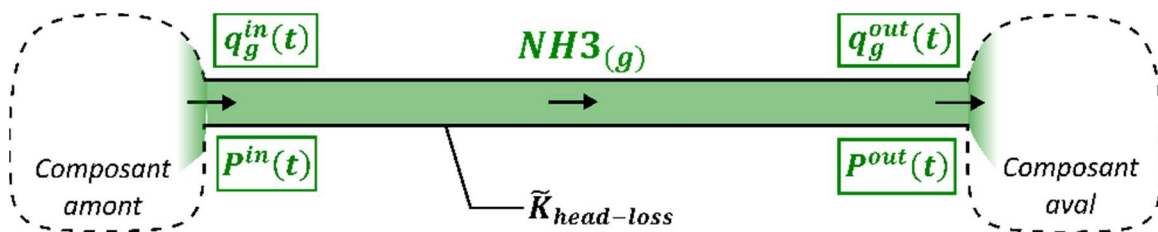


FIGURE 3.8 – Schéma de la jonction massique modélisée

III. Développement du modèle de cycle complet à partir des modèles « composant »

Dans cette section, le couplage des différents modèles de comportement dynamique individuels des composants présentés en section **II** est abordé. D'un point de vue pratique, il correspond à la connexion des différents composants entre eux. L'implémentation numérique du couplage sera présentée en section **III.1**, puis les différentes architectures de cycle implémentées (correspondant aux modes opératoires présentés en **Chapitre 2**) seront décrites aux sections **III.2** et **III.3**. Enfin, la section **III.4** introduira les méthodes de contrôle implémentées pour l'expandeur afin de gérer l'antagonisme entre la cinétique de réaction chimique solide/gaz et la production de travail mécanique à l'arbre de l'expandeur.

III.1 Développement de l’outil de simulation

D’un point de vue théorique, la mise au point du couplage des composants est immédiate : il s’agit simplement, pour chaque connexion entre un composant amont i et un composant aval j , d’ajouter aux équations de la section **II** (Equations (3.1) à (3.53)) un jeu d’équations traduisant l’égalité des variables de couplage (thermodynamiques et massiques) en sortie du composant i et en entrée du composant j : $\overrightarrow{(x_q^{in})}_j(t) = \overrightarrow{(x_q^{out})}_i(t)$ et $(q^{in})_j(t) = (q^{out})_i(t)$. Notant N_c le nombre de composants du cycle considéré, on obtient ainsi un système d’équations différentielles non linéaires d’inconnues $\left(\overrightarrow{x}_i(t), \overrightarrow{q}_i(t), \overrightarrow{(x_q)}_i(t) \right)_{1 \leq i \leq N_c}$.

L’attention est portée sur le fait que les jonctions massiques ne se substituent pas au couplage inter-composants décrit ci-dessus : dans l’approche de modélisation choisie, ces jonctions sont des composants à part entière.

D’un point de vue numérique, l’implémentation du modèle global peut se faire de deux façons : soit par l’utilisation d’un solveur numérique existant capable de traiter le système d’équations différentielles, soit par le développement d’un solveur utilisant une discrétisation temporelle (méthode des différences finies), à l’aide d’un langage de programmation tel que Scilab, Python ou encore des langages compilés comme FORTRAN ou C++.

L’avantage majeur de la seconde approche est le contrôle de l’utilisateur sur la méthode qu’il souhaite implémenter, ainsi que sur l’interprétation et la correction des erreurs qui peuvent apparaître. En outre, cette approche permet (selon le langage de programmation) de réaliser un code de calcul exploitable par d’autres utilisateurs sans nécessiter l’usage d’un logiciel payant. C’est donc l’approche qui a été choisie pour le développement du modèle numérique. Le langage de programmation utilisé, Python, est un langage orienté objet bien plus rapide à prendre en main que des langages compilés. Ce langage a permis de développer le code de façon la plus modulaire possible (affectation d’une classe à chaque modèle de composant, affectation d’un module à la définition des paramètres, etc.), afin de permettre la simulation des différents modes opératoires (par un changement de la chaîne de composants) ou encore l’implémentation de nouveaux modèles de composants (par exemple des modèles 1D, 2D, ...). Sa structure est présentée en **Annexe I**.

Enfin, le schéma numérique implémenté est un schéma d’Euler explicite. Bien qu’il soit consistant (*i.e.* la solution numérique tend vers la solution exacte du système d’équations différentielles lorsque le pas de temps de calcul tend vers 0), sa stabilité est largement tributaire du pas de temps choisi, à l’inverse du schéma implicite (inconditionnellement stable). Toutefois, compte-tenu des nombreuses non-linéarités

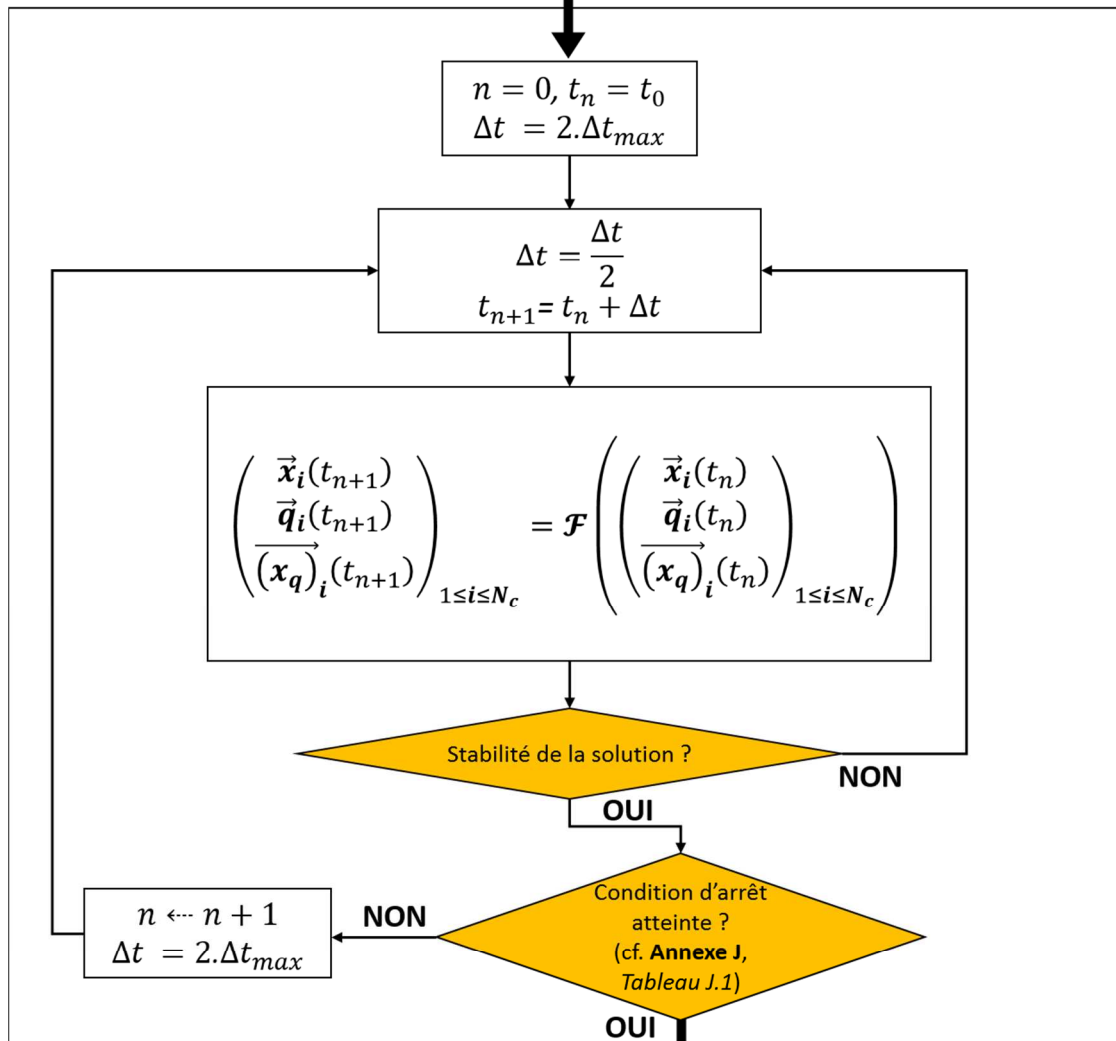
du système d'équations, l'implémentation d'un schéma implicite s'avèrerait complexe et coûteuse en temps de calcul.

Pour pallier les instabilités du schéma numérique pouvant apparaître en cours de simulation, un pas de temps variable a été implémenté. L'algorithme de calcul est synthétisé sur la *Figure 3.9*.

Initialisation par l'utilisateur :

Inputs :

- Mode opératoire (parmi les 5 présentés au **Chapitre 2**).
- Phase de fonctionnement (charge / décharge / cycle complet).
- Conditions initiales des composants $\left(\vec{x}_i(t_0), \vec{q}_i(t_0), \overrightarrow{(x_q)}_i(t_0) \right)_{1 \leq i \leq N_c}$.
- Paramètres des modèles « composant » $(\vec{p}_i)_{1 \leq i \leq N_c}$.
- Paramètres globaux (V_{comp} , Δt_{max} , T_{amb} , T_{cold} , T_{hot} , sel réactif, ...)
- Condition d'arrêt (cf. **Annexe J**, Tableau J.1).
- Méthode de contrôle de l'expandeur (cf. section III.4)



Fin de la simulation

Outputs :

- Ligne temporelle $\vec{t} = (t_n)_{0 \leq n \leq N_t}$
- Variables internes et de couplage $\left\{ \left(\vec{x}_i(t_n), \vec{q}_i(t_n), \overrightarrow{(x_q)}_i(t_n) \right)_{1 \leq i \leq N_c} \right\}_{0 \leq n \leq N_t}$

FIGURE 3.9 – Algorithme général de l'outil de simulation développé

III.2 Modes à production de froid privilégiée

Comme illustré sur la *Figure 3.9*, l'une des principales données d'entrée de l'outil de simulation est le mode opératoire choisi. Dans le prolongement de l'analyse thermodynamique (**Chapitre 2**), 5 modes opératoires sont implémentés. Parmi eux, 3 modes correspondent à une production de froid privilégiée :

- Le mode simultané.
- Le mode séparé.
- Le mode combiné.

Dans cette section, la structure numérique du modèle de cycle complet est présentée pour chacun des modes à production de froid privilégiée. De façon analogue, la section suivante abordera les modes à production de travail mécanique privilégiée.

Le mode simultané est le mode opératoire le plus innovant, il permet notamment le stockage de la production de travail mécanique. Pour ce mode, la structure du modèle de cycle complet est schématisée sur la *Figure 3.10*. Cet organigramme met en évidence le report des variables de couplage (massiques et thermodynamiques) depuis la sortie d'un composant (q^{out} , $(\vec{x}_q)^{out}$) vers l'entrée du composant suivant (q^{in} , $(\vec{x}_q)^{in}$), ainsi que les puissances thermiques et mécaniques échangées par les divers composants au cours du cycle.

Notons que la phase de décharge de ce mode opératoire est caractérisée par l'utilisation d'une partie de la chaleur de synthèse du réacteur pour surchauffer la vapeur saturée sortant de l'évaporateur : ainsi, le circuit caloporteur du réacteur (fluide sortant à la température $T_{HTF,out}$) est connecté au surchauffeur. Il est également à noter que la production de froid additionnelle en sortie d'expandeur (prise en compte dans l'analyse thermodynamique du **Chapitre 2**) n'est pas valorisée en première approche dans ce modèle global.

Le couplage des composants selon **le mode séparé** est schématisé sur la *Figure 3.11*. Contrairement au mode simultané, l'expandeur est mis en œuvre lors de la phase de charge.

Enfin, la *Figure 3.12* illustre la chaîne de composants implémentée pour le **mode combiné** : les phases de fonctionnement anisobares des 2 modes opératoires précédents (phase de décharge du mode simultané et phase de charge du mode séparé) sont combinées afin d'augmenter la production de travail mécanique.

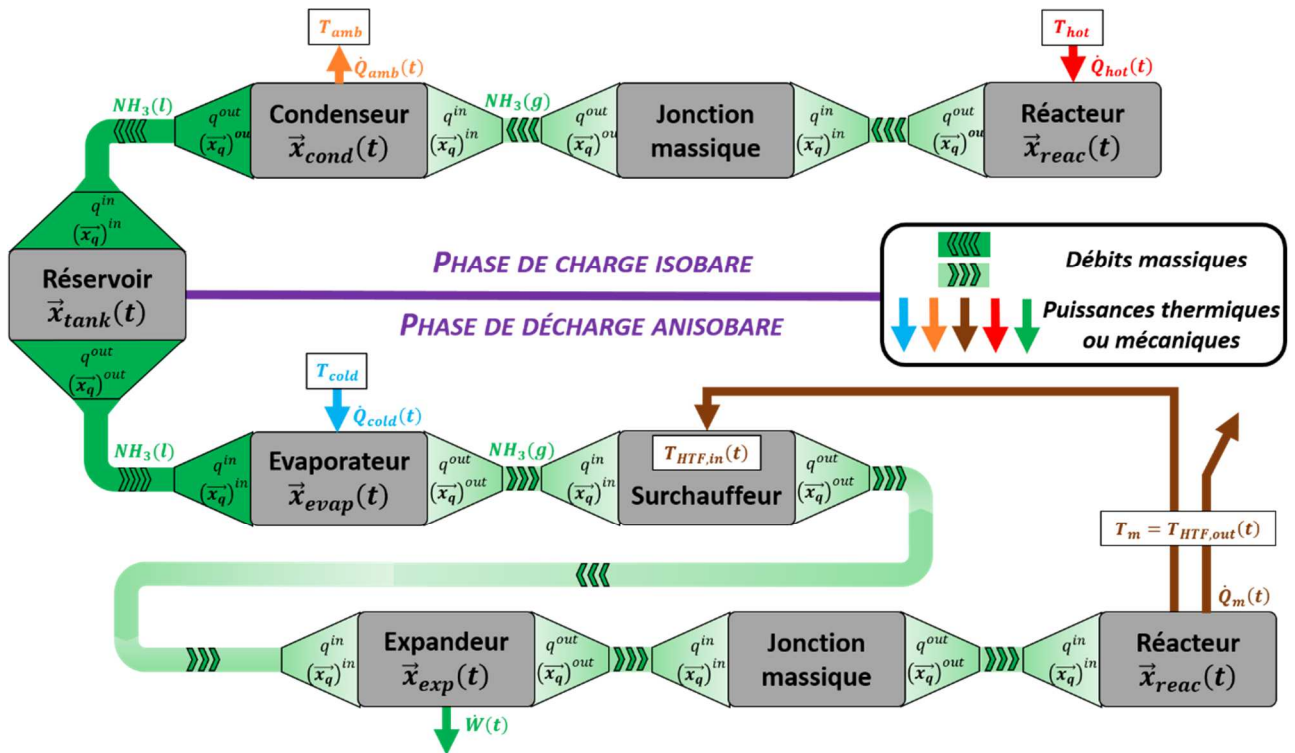


FIGURE 3.10 – Mode simultané : organigramme synthétisant le couplage des modèles « composant ». A chaque pas de temps, l'algorithme calcule les variables internes et de couplage de chaque composant à partir de celles du pas de temps précédent

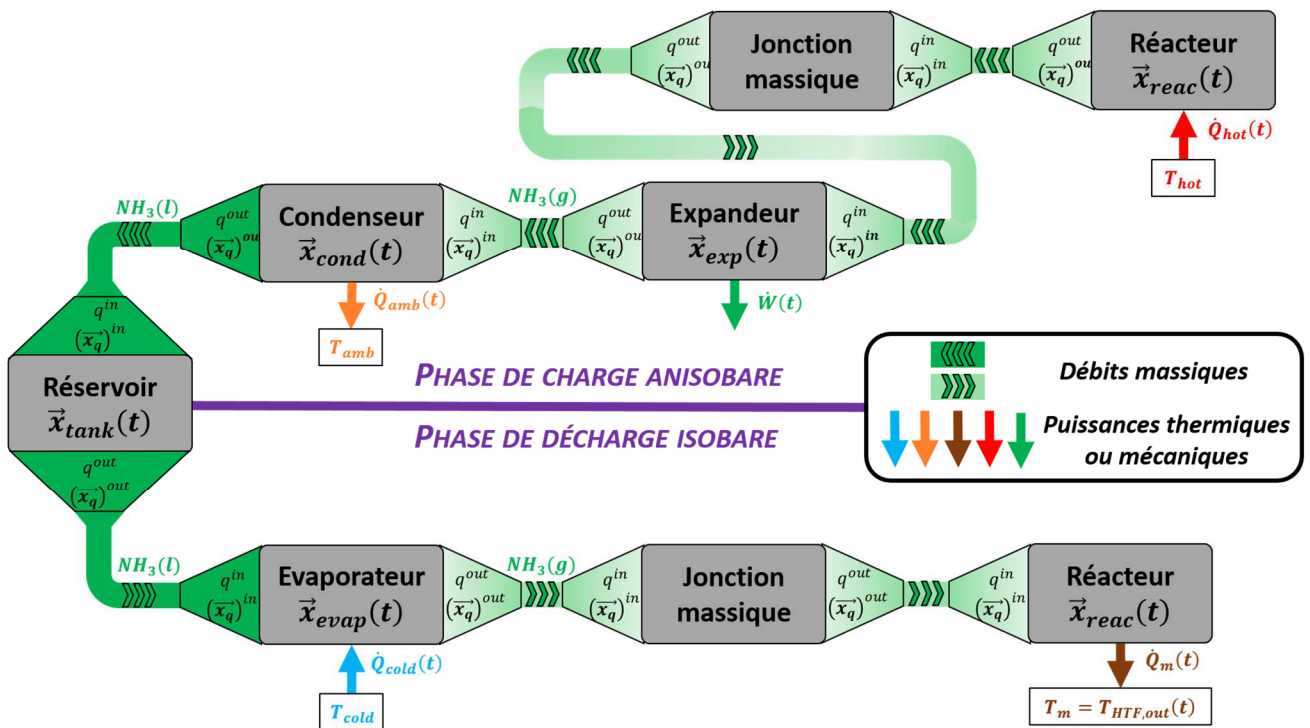


FIGURE 3.11 – Mode séparé : organigramme synthétisant le couplage des modèles « composant ».

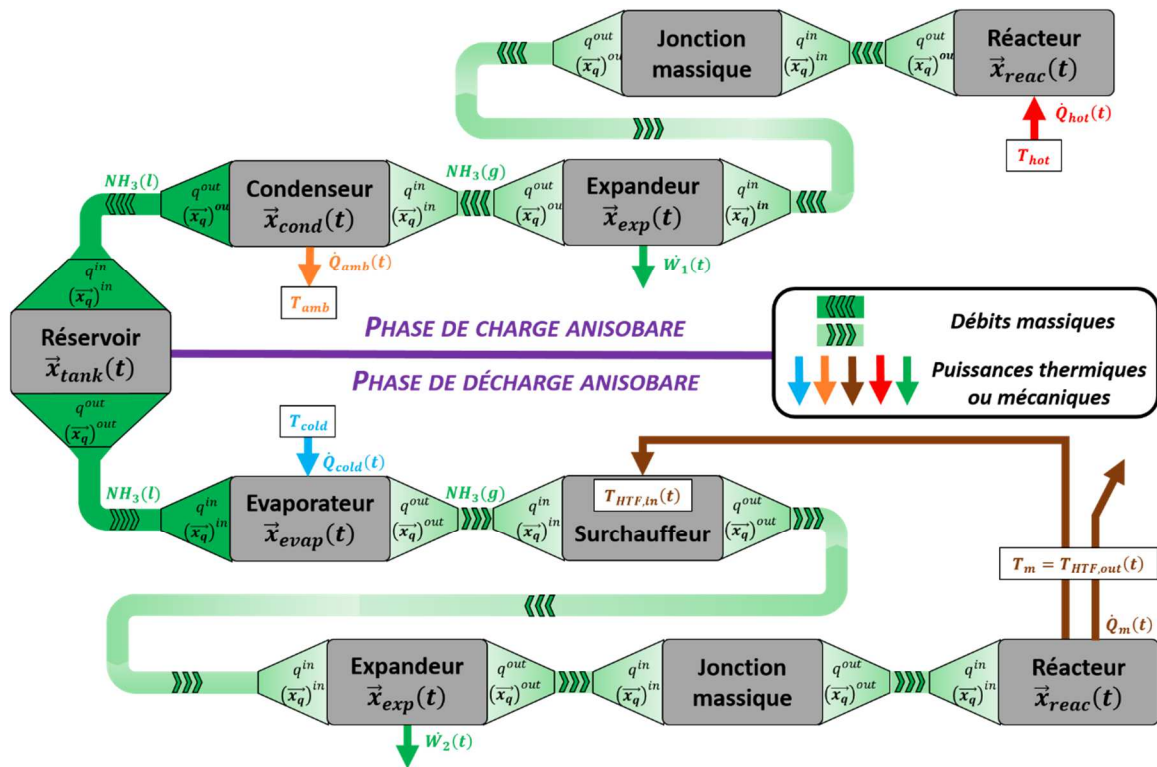


FIGURE 3.12 – Mode combiné : organigramme synthétisant le couplage des modèles « composant ».

III.3 Modes à production de travail mécanique privilégiée

Parmi les 5 modes opératoires présentés au **Chapitre 2**, 2 modes privilégient la production de travail mécanique, grâce à une phase de décharge dite « autotherme » :

- Le mode décharge.
- Le mode charge & décharge combinées.

Les chaînes de composants correspondant à ces deux modes sont présentées sur les *Figures 3.13* et *3.14*. Les phases de charge isobare et anisobare sont identiques à celles des modes simultanée et séparée, présentés dans la section précédente. L'originalité de ces deux modes réside dans le comportement autotherme de la phase de décharge : ce comportement est obtenu en connectant thermiquement le réacteur thermo-chimique à l'évaporateur, afin que la chaleur issue de la synthèse du réacteur permette la vaporisation du liquide contenu dans l'évaporateur (cf. **Chapitre 2**, section **I.3.1**). D'un point de vue numérique, ce comportement est obtenu en imposant l'égalité entre la température de sortie du circuit caloporteur du réacteur et celle d'entrée des circuits caloporteurs de l'évaporateur et du surchauffeur, comme illustré sur les *Figures 3.13* et *3.14*.

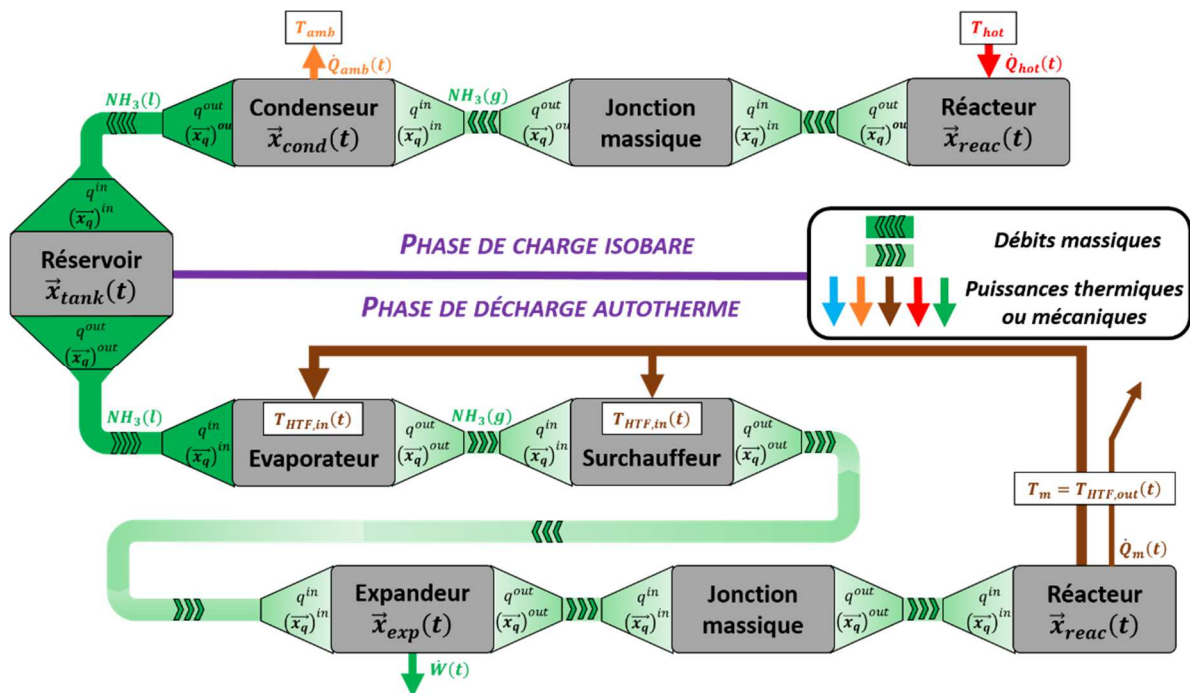


FIGURE 3.13 – Mode décharge : organigramme synthétisant le couplage des modèles « composant ».

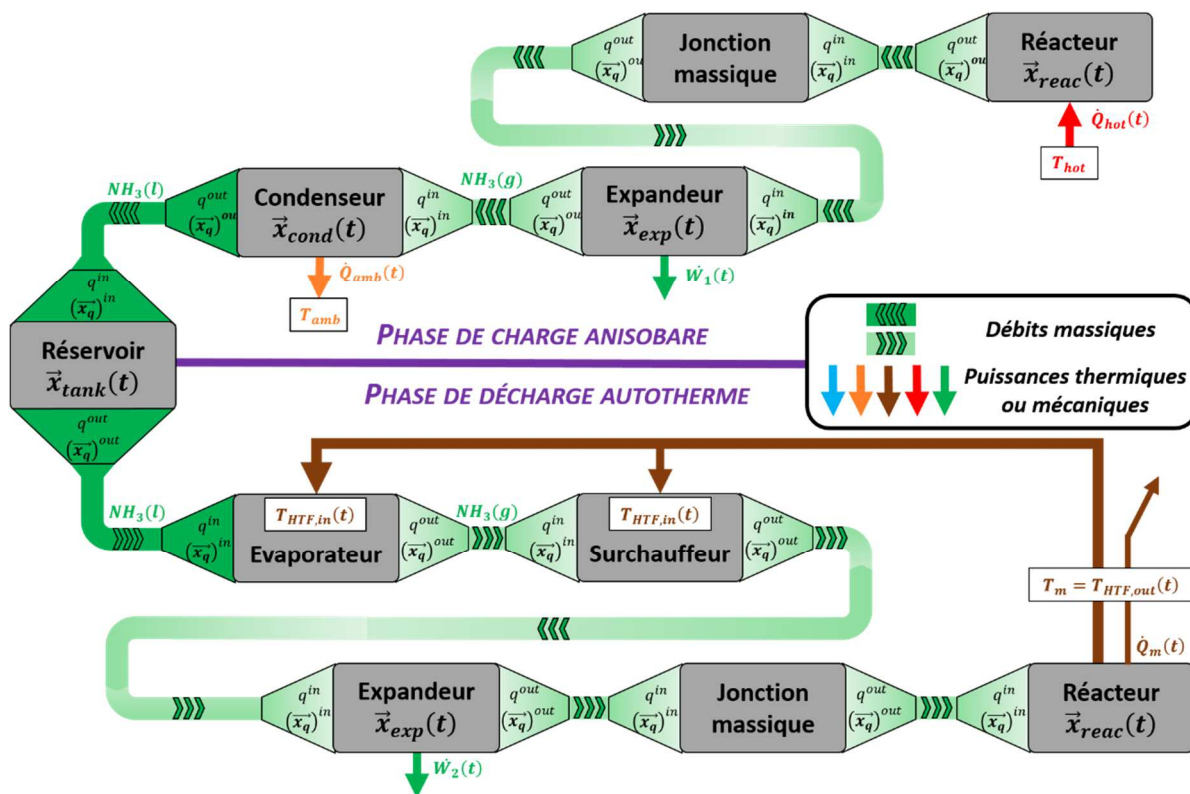


FIGURE 3.14 – Mode charge & décharge combinées : organigramme synthétisant le couplage des modèles « composant ».

III.4 Contrôle de l'expandeur

Dans chacune des chaînes de composants schématisées sur les *Figures 3.10 à 3.14*, les verrous scientifiques majeurs se situent au niveau du couplage Expandeur / Jonction massique / Réacteur.

En effet, d'une part, la cinétique de changement de phase (au condenseur et à l'évaporateur) est bien plus efficace que la cinétique de réaction chimique solide/gaz au réacteur, donc le condenseur et l'évaporateur sont généralement non limitants dans la dynamique du procédé.

D'autre part, du côté du réacteur, la pression de fonctionnement conditionne directement la cinétique de réaction (cf. Equations (3.3a) et (3.3b)) et, par suite, le débit-masse de gaz entrant ou sortant. En effet : une variation de la pression de contrainte du réacteur impacte son écart à l'équilibre (la température du puits de chaleur étant fixée) et donc sa **cinétique de réaction** (cf. *Figure 3.15*). En outre, comme le réacteur est relié à l'une des bornes (amont ou aval) de l'expandeur par l'intermédiaire de la jonction massique (cf. Equation (3.52)), cette pression conditionne également le **ratio de pressions** aux bornes de l'expandeur et donc la puissance mécanique produite (cf. Equations (3.30) et (3.43)).

Dans le cycle hybride étudié, ces deux effets entrent en compétition : cet antagonisme est illustré schématiquement sur la *Figure 3.15*. Si la pression d'échappement de l'expandeur (pression de couplage expandeur/réacteur) varie, on assiste :

- Soit à une augmentation du ratio de pressions R_P aux bornes de l'expandeur (déplacement de la pression $P_{low,A}$ vers la pression $P_{low,C}$), mais une dégradation de la cinétique de réaction au réacteur (diminution de l'écart à l'équilibre ΔT_{eq} qui induit une diminution du débit-masse de gaz).
- Soit à une diminution du ratio de pressions R_P aux bornes de l'expandeur (déplacement de la pression $P_{low,C}$ vers la pression $P_{low,A}$), mais une amélioration de la cinétique de réaction chimique au réacteur (augmentation de l'écart à l'équilibre ΔT_{eq} qui implique une augmentation du débit-masse de gaz entrant).

Comme évoqué plus haut, cet antagonisme est un verrou scientifique important qui nécessite de s'attarder sur le pilotage de l'expandeur.

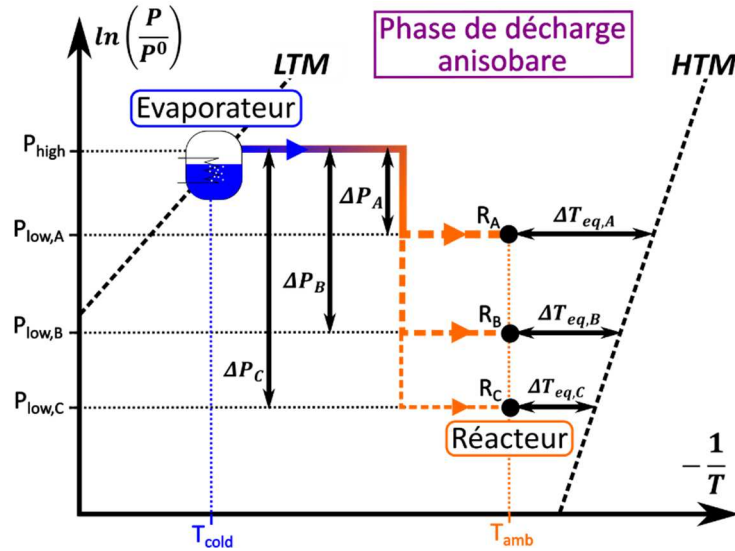


FIGURE 3.15 – Antagonisme entre le rapport de détente et la cinétique de réaction chimique : illustration sur un diagramme de Clausius-Clapeyron avec 3 pressions basses différentes (réacteurs R_A , R_B et R_C). Pour simplifier, les pincements d'échange thermique avec la source et le puits de chaleur sont négligés

Lors de la description du modèle d'expandeur (section II.7), la question de l'équation de contrôle a été laissée en suspens. Cette équation doit venir s'ajouter au système d'équations (3.30)-(3.44) afin de définir de quelle façon l'organe de détente est piloté. L'introduction de ce pilotage traduit le fait que l'expandeur sera connecté à une génératrice électrique, située hors des frontières d'étude du procédé, dont la charge électrique pourra être ajustée afin d'agir sur certaines variables du composant (vitesse de rotation, couple mécanique). La section VI aborde l'implémentation pratique des méthodes de contrôle de l'expandeur.

En première approche, nous considérons que le pilotage (ou contrôle) consistera à maintenir constante l'une des grandeurs caractéristiques de l'expandeur lors de son fonctionnement. Ainsi, l'utilisateur doit choisir une grandeur de contrôle qui sera fixée à la valeur de consigne qu'il indiquera. Les grandeurs de contrôle envisagées sont :

1. La pression d'échappement ou d'aspiration, selon la position du couplage avec le réacteur (on pilote l'expandeur de façon à assurer $P^{out}(t) = P_{cons}^{out} = C^{te}$ si le réacteur est couplé à l'échappement de l'expandeur ou $P^{in}(t) = P_{cons}^{in} = C^{te}$ si le réacteur est couplé à l'admission de l'expandeur).
2. La vitesse de rotation (on pilote l'expandeur de façon à assurer $\omega(t) = \omega_{cons} = C^{te}$).
3. La puissance mécanique (on pilote l'expandeur de façon à assurer $\dot{W}(t) = \dot{W}_{cons} = C^{te}$).

Notons que d'un point de vue numérique, le maintien de la grandeur choisie à sa valeur de consigne sera réalisé de façon exacte (en intégrant l'une des 3 équations de consigne ci-dessus dans le jeu d'équations (3.30) – (3.44)).

Chacune des 3 lois de contrôle définies ci-dessus aura un impact différent sur le couplage entre l'expandeur et le réacteur : par exemple, dans le cas où la grandeur de contrôle est la pression, le choix de la valeur de consigne détermine si le ratio de pressions aux bornes de l'expandeur est « favorisé » au détriment de la cinétique de réaction chimique solide/gaz (ce qui implique des durées de fonctionnement élevées : cas R_C sur la *Fig. 3.15*) ou si, à l'inverse, le ratio de pressions de l'expandeur est « pénalisé » pour améliorer la cinétique de réaction chimique (ce qui réduit la durée de fonctionnement : cas R_A sur la *Fig. 3.15*). Si la grandeur de contrôle choisie est la vitesse de rotation, la valeur de consigne détermine le débit de gaz circulant dans la chaîne de composants : dans ce cas, la pression de couplage entre l'expandeur et le réacteur varie au cours du temps (par exemple entre les points R_A et R_C sur la *Fig. 3.15*) afin de maintenir un débit de gaz constant dans la chaîne de composants, et la durée de fonctionnement est directement liée à la valeur de consigne.

Une étude de l'influence des différentes méthodes de contrôle de l'expandeur est proposée en section **V.2.2**, sous forme d'analyse paramétrique. Des éléments concernant l'implémentation pratique de ces méthodes de contrôle seront présentés en section **VI**.

IV. Valeurs des paramètres de la simulation

Cette section présente les paramètres utilisés dans les modèles dynamiques des composants décrits en section **II** : significations et valeurs numériques choisies. Ces valeurs ont été choisies en s'appuyant sur la littérature scientifique ou sur des données fabricant lorsque nécessaire. Certaines valeurs sont conditionnées par l'expérimentation envisagée à PROMES :

- Pour le réacteur thermochimique, la configuration technique est celle indiquée par Coldway (cf. **Annexe J**) et le sel réactif choisi est $\text{CaCl}_2(8/4)\text{NH}_3$. Les paramètres de simulation sont regroupés dans le *Tableau 3.6*.
- Le condenseur et l'évaporateur sont des échangeurs à plaques. Leurs paramètres de simulation sont listés dans les *Tableaux 3.7* et *3.8*.
- L'expandeur volumétrique choisi est de type « scroll » (modèle *Airsquared E15H022A-SH*). Les valeurs de ses rendements isentropique et volumétrique sont données dans le *Tableau 3.9*.

Paramètre Unité	Valeur choisie	Description	Justification/source
h_{wHTF} $W.m^{-2}.K^{-1}$	1000	Coefficient d'échange thermique paroi/fluide caloporteur	Echange thermique entre un liquide en mouvement et une paroi solide
\tilde{S}_{wHTF} $m^2.m^{-3}$	37,5	Surface d'échange paroi/fluide caloporteur rapportée au volume de composite : $\tilde{S}_{wHTF} = \frac{S_{wHTF}}{V_{comp}}$	Calculé sur la configuration de réacteur décrite en Annexe J
ϵ -	0,7	Efficacité de l'échange thermique paroi/fluide caloporteur	Ordre de grandeur d'une efficacité d'échangeur thermique
$T_{HTF,in}$ K	$T_{hot} = 381,15$ (charge) $T_m = 293,15$ (décharge)	Température d'entrée du fluide caloporteur	Issu des résultats de l'analyse thermodynamique pour $CaCl_2$ (8/4)
h_{wr} $W.m^{-2}.K^{-1}$	100	Coefficient d'échange thermique paroi/lit réactif	Ordre de grandeur observé lors des expériences menées à PROMES
τ_{HX} -	1	Ratio des surfaces d'échange (paroi/lit réactif) et (paroi/fluide caloporteur) : $\tau_{HX} = \frac{\tilde{S}_{wr}}{\tilde{S}_{wHTF}}$	Configuration de réacteur de type « tubes calandre » avec une épaisseur de tube réacteur négligeable
$\tilde{\rho}_w$ $kg.m^{-3}$	592	Masse de paroi rapportée au volume du composite réactif : $\tilde{\rho}_w = \frac{m_w}{V_{comp}}$	Calculé sur la configuration présentée en Annexe J
c_w $J.kg^{-1}.K^{-1}$	502	Capacité thermique massique de l'acier inoxydable	Source : [135]
$\tilde{\rho}_{ENG}$ $kg.m^{-3}$	50	Masse volumique apparente du Graphite Naturel Expansé (GNE) dans le composite.	Source : [133]
c_{ENG} $J.kg^{-1}.K^{-1}$	710	Capacité thermique massique du GNE.	Source : [80]
$\tilde{\rho}_s$ $kg.m^{-3}$	450	Masse volumique apparente du sel réactif dans le composite.	Valeur donnée dans [80] pour $MnCl_2$ (6/2), ajustement réalisé pour $CaCl_2$ (8/4) NH_3 avec une porosité moyenne de 50 % sur un cycle

\bar{c}_S $J.mol^{-1}.K^{-1}$	70	Capacité thermique molaire du sel anhydre $CaCl_2$	Valeur utilisée pour l'analyse thermodynamique (Source : [136])
M_S $kg.mol^{-1}$	0,11098	Masse molaire de $CaCl_2$	-
N_0 -	4	Stoechiométrie du sel pauvre (nombre de molécules d'ammoniac dans la molécule de sel pauvre)	-
ν -	4	Stoechiométrie d'échange de la réaction	-
$K_{cin,D}$ s^{-1}	0,003	Constante cinétique de la réaction de décomposition du sel réactif $CaCl_2 (8/4)NH_3$	Source : [80] (identifié expérimentalement avec $MnCl_2 (6/2)NH_3$)
$K_{cin,S}$ s^{-1}	0,003	Constante cinétique de la réaction de synthèse du sel réactif $CaCl_2 (8/4)NH_3$	Source : [80] (identifié expérimentalement avec $MnCl_2 (6/2)NH_3$)
ΔX_{max} -	0,9	Plage de variations de l'avancement de réaction NB : il s'agit d'un maximum. En effet, selon les conditions de simulation, la plage d'avancement effectivement explorée ΔX peut être inférieure à ΔX_{max}	Ordre de grandeur réaliste de la plage d'avancement explorée en pratique à PROMES.
$\Delta_r H^0$ $J.mol^{-1}$	41013	Enthalpie de réaction du sel $CaCl_2 (8/4)NH_3$	Valeur utilisée pour l'analyse thermodynamique (Source : [127])
$\Delta_r S^0$ $J.mol^{-1}.K^{-1}$	134,38	Entropie de réaction du sel $CaCl_2 (8/4)NH_3$	Valeur utilisée pour l'analyse thermodynamique (Source : [127])
ε_{comp} -	0,5	Porosité du composite réactif : $\varepsilon_{comp} = \frac{V_{porous}}{V_{comp}} = \frac{V_{porous}}{V_{solid} + V_{porous}}$	Ordre de grandeur estimé pour l'expérimentation
ε_r -	0,03	Fraction de vide dans le réacteur : $\varepsilon_r = \frac{V_{dif}}{V_{comp} + V_{dif}}$	Calculé sur la configuration présentée en Annexe J

TABLEAU 3.6 – Paramètres du modèle de réacteur thermochimique

Paramètre <i>Unité</i>	Valeur choisie	Description	Justification/source
$T_{HTF,in}$ <i>K</i>	$T_{amb} = 293,15$	Température d'entrée du fluide caloporteur	Puits de chaleur, identique à l'analyse thermodynamique
ϵ -	0,7	Efficacité de l'échange thermique paroi/fluide caloporteur	Ordre de grandeur d'une efficacité d'échangeur thermique
h_{wHTF} <i>W.m⁻².K⁻¹</i>	1000	Coefficient d'échange thermique paroi/fluide caloporteur	Echange thermique entre une paroi solide et un liquide en écoulement
\tilde{S}_{wHTF} <i>m².m⁻³</i>	500	Surface d'échange paroi/fluide caloporteur rapportée au volume du condenseur : $\tilde{S}_{wHTF} = \frac{S_{wHTF}}{V_{cond}}$	Ordre de grandeur de la compacité d'un échangeur à plaques
h_{wc} <i>W.m⁻².K⁻¹</i>	8000	Coefficient d'échange thermique paroi/intérieur du condenseur	Ordre de grandeur pour l'échange thermique entre une paroi solide et un gaz en condensation
τ_{HX} -	1	Ratio des surfaces d'échange (paroi/fluide caloporteur) et (paroi/intérieur du condenseur)	Configuration de type « échangeur à plaques »
$\tilde{\rho}_w$ <i>kg.m⁻³</i>	8000	masse de paroi rapportée au volume du condenseur	Calculé pour un condenseur à plaques de compacité 500 m ² .m ⁻³ et plaques en acier inoxydable d'épaisseur 2 mm
$\tilde{K}_{cin,c}$ <i>kg.s⁻¹.m⁻³</i>	4	Coefficient cinétique de condensation de l'ammoniac	Déterminé numériquement pour que la cinétique de changement de phase ne soit pas limitante
$\overline{\Delta h}_{cond}^0$ <i>J.mol⁻¹</i>	-23366	Chaleur latente standard de condensation de l'ammoniac	Source : base de données REFPROP [137]
$\overline{\Delta s}_{cond}^0$ <i>J.mol⁻¹.K⁻¹</i>	-97,59	Entropie molaire standard de condensation de l'ammoniac	Source : base de données REFPROP [137]
x_g^{ini} -	0,9	Fraction volumique du condenseur occupée par la phase gazeuse	Paramètre de pilotage

TABLEAU 3.7 – Paramètres du modèle de condenseur

Paramètre <i>Unité</i>	Valeur choisie	Description	Justification/source
$T_{HTF,in}$ K	$T_{cold} = 273,15$	Température d'entrée du fluide caloporteur	Source froide, identique à l'analyse thermodynamique
ϵ -	0,7	Efficacité de l'échange paroi/fluide caloporteur	Ordre de grandeur d'une efficacité d'échangeur thermique
h_{wHTF} $W.m^{-2}.K^{-1}$	1000	Coefficient d'échange thermique paroi/fluide caloporteur	Echange thermique entre une paroi solide et un liquide en écoulement
\tilde{S}_{wHTF} $m^2.m^{-3}$	500	Surface d'échange paroi/fluide caloporteur rapportée au volume d'évaporateur : $\tilde{S}_{wHTF} = \frac{S_{wHTF}}{V_{evap}}$	Ordre de grandeur de la compacité d'un échangeur à plaques
h_{wc} $W.m^{-2}.K^{-1}$	8000	Coefficient d'échange thermique paroi/intérieur de l'évaporateur	Echange thermique entre une paroi solide et un fluide en changement de phase liquide/vapeur
τ_{HX} -	1	Ratio des surfaces d'échange (paroi/fluide caloporteur) et (intérieur de l'évaporateur/paroi)	Configuration de type « échangeur à plaques »
$\tilde{\rho}_w$ $kg.m^{-3}$	8000	Masse de paroi rapportée au volume de l'évaporateur	Source : calcul pour un évaporateur à plaques de compacité $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ et plaques en acier inoxydable d'épaisseur 2 mm
$\tilde{K}_{cin,v}$ $kg.s^{-1}.m^{-3}$	4	Coefficient cinétique de vaporisation de l'ammoniac	Déterminé numériquement pour que la cinétique de changement de phase ne soit pas limitante dans le procédé
$\overline{\Delta h}_{vap}^0$ $J.mol^{-1}$	23366	Chaleur latente standard de vaporisation de l'ammoniac	Source : base de données REFPROP [137]
$\overline{\Delta S}_{vap}^0$ $J.mol^{-1}.K^{-1}$	97,59	Entropie molaire standard de vaporisation de l'ammoniac	Source : base de données REFPROP [137]
x_l^{ini} -	0,8	Fraction volumique initiale de liquide dans l'évaporateur	Estimation

TABLEAU 3.8 – Paramètres du modèle d'évaporateur

Paramètre	Valeur choisie	Description	Justification/source
η_{is} -	0,80	Rendement isentropique de l'expandeur	Identique à celui choisi pour l'analyse thermodynamique
η_v -	0,70	Rendement volumétrique de l'expandeur	Ordre de grandeur du rendement volumétrique d'un expandeur scroll utilisé sous ammoniac. Source : [132]

TABLEAU 3.9 – Paramètres du modèle d'expandeur

Concernant le réservoir de liquide, le modèle de comportement dynamique est régi par 2 paramètres principaux :

- Le coefficient d'échange global $(h\tilde{S})_{tank}$. Sa valeur nominale est prise à $1000 W.K^{-1}$, obtenue en considérant un coefficient d'échange thermique conducto-convectif avec l'air ambiant $h = 50 W.m^{-2}.K^{-1}$ et une compacité $\tilde{S} = 20 m^2.m^{-3}$.
- La plage de variation de la fraction volumique de liquide Δx_l . Sa valeur nominale est prise à 0,8 (occupation du réservoir par l'ammoniac liquide : entre 10 et 90 % du volume total).

Le modèle de surchauffeur, quant à lui, nécessite l'intervention d'un seul paramètre : l'efficacité d'échangeur ϵ . Cette efficacité est fixée à $\epsilon = 0,7$, comme pour le réacteur thermochimique, le condenseur et l'évaporateur (*Tableaux 3.6 à 3.8*).

Pour le modèle de jonction massique, le seul paramètre est le coefficient de perte de charge $\tilde{K}_{head-loss}$. Ce paramètre a été déterminé numériquement de façon à obtenir une perte de charge usuelle pour un circuit de machine thermique (de l'ordre de 0,01 à 0,2 bar entre 2 composants) : $\tilde{K}_{head-loss} = 10^7 m^5.kg^{-1}$.

Enfin, le *Tableau 3.10* et l'**Annexe J** (*Tableau J.1*) contiennent les paramètres globaux du modèle développé. Sous la dénomination « paramètres globaux », sont regroupés tous les paramètres nécessaires au modèle de cycle complet mais qui ne sont pas propres à l'un des modèles « composant » présentés dans les sections **II.3** à **II.9** :

- Paramètres de simulation (par exemple le pas de temps de calcul).
- Paramètres de dimensionnement (volume de composite réactif et ratios de volume des composants).
- Conditions opératoires (températures des sources et puits de chaleur, critères d'ouverture du réacteur à la fin des phases de transition).
- Données thermodynamiques (propriétés de l'ammoniac gazeux et liquide, enthalpie et entropie massiques de référence).

Dans un souci de clarté, seuls les paramètres de dimensionnement et les conditions opératoires sont listés dans le *Tableau 3.10*.

	Paramètre <i>Unité</i>	Valeur choisie	Description	Justification de la valeur choisie
Paramètres de dimensionnement du procédé	V_{comp} m^3	0,19	Volume de composite réactif	Valeur issue de l'analyse thermodynamique pour $CaCl_2$ (8/4) NH_3 en mode simultané
	$\tau_{cond/comp}$ -	0,2	Ratio entre le volume du condenseur et le volume de composite : $\tau_{cond/comp} = \frac{V_{cond}}{V_{comp}}$	Valeur estimée pour pouvoir évacuer la chaleur de condensation (puissance d'environ 10 kW) avec un pincement de température de 1 K lorsque l'écart à l'équilibre du réacteur est de 0,5 bar (cf. Annexe J , section J.3)
	$\tau_{evap/comp}$ -	0,2	Ratio entre le volume de l'évaporateur et le volume de composite : $\tau_{evap/comp} = \frac{V_{evap}}{V_{comp}}$	Estimation analogue à celle du ratio $\tau_{cond/comp}$
	$\tau_{tank/comp}$ -	0,5	Ratio entre le volume du réservoir de liquide et le volume de composite : $\tau_{tank/comp} = \frac{V_{tank}}{V_{comp}}$	Valeur calculée pour que la fraction volumique de liquide du réservoir varie sur la plage Δx_l (cf. Annexe J , section J.3)
	$\tau_{exp/comp}$ -	$7,6 \cdot 10^{-5}$	Ratio entre le volume balayé par l'expandeur et le volume de composite : $\tau_{exp/comp} = \frac{V_{swept}}{V_{comp}}$	Calculé à partir des caractéristiques de l'expandeur scroll choisi pour l'expérimentation et du volume de composite défini plus haut : $V_{swept} = 14,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{tr}^{-1}$ et $V_{comp} = 0,19 \text{ m}^3$
Conditions opératoires	T_{amb} K	293,15	Température ambiante	Valeur identique à celle de l'analyse thermodynamique
	T_{cold} K	273,15	Température de production de froid	Valeur cible de production de froid de l'analyse thermodynamique
	T_{hot} K	381,15	Température de source chaude	Valeur issue des résultats de l'analyse thermodynamique pour $CaCl_2$ (8/4) NH_3 en mode simultané : cf. Chapitre 2 , section III.1.2

TABLEAU 3.10 – Principaux paramètres globaux de la modélisation du cycle hybride thermo-chimique

V. Résultats de l'étude dynamique

L'analyse thermodynamique des architectures de cycle hybride thermo-chimique, présentée au **Chapitre 2**, a permis d'identifier les avantages et faiblesses de chacun des 5 modes opératoires proposés. Outre les applications proposées (selon les températures de source chaude requises et la proportion de travail mécanique produite), certains modes et sels réactifs sont apparus comme plus prometteurs que d'autres (notamment en termes de fonctionnalités et performances du cycle).

Ainsi, le mode simultané a été choisi comme référence (cas d'étude « nominal ») pour l'analyse du comportement dynamique du cycle hybride. Notons que c'est aussi le mode qui a été choisi pour l'expérimentation en cours de développement au laboratoire PROMES. Le sel réactif choisi dans le cas « nominal » est $\text{CaCl}_2 (8/4)\text{NH}_3$, en raison de ses bonnes performances énergétiques et exergétiques (cf. analyse thermodynamique) et de la température de source assez basse qu'il requiert (108 °C en mode simultané).

Cette section mettra donc l'accent sur les résultats de l'étude dynamique du mode simultané mettant en œuvre le sel réactif $\text{CaCl}_2 (8/4)\text{NH}_3$: résultats nominaux (sections **V.1.1** et **V.1.2**), analyses paramétriques pour quelques paramètres clés (section **V.2.1**) et pour le contrôle de l'expandeur (section **V.2.2**). Les principaux résultats obtenus pour les autres modes à production de froid privilégiée (modes séparé et combiné) et pour deux autres sels réactifs ($\text{SrCl}_2 (8/1)\text{NH}_3$ et $\text{SrBr}_2 (8/2)\text{NH}_3$) seront ensuite présentés succinctement (section **V.3**).

V.1 Mode simultané

L'analyse du cas $\text{CaCl}_2 (8/4)\text{NH}_3$ détaillée ici est suffisante pour mettre en évidence les tendances générales du comportement dynamique (conditions opératoires, débits, puissances thermiques et mécaniques, ...). Cependant, une comparaison avec les caractéristiques principales et performances globales du cycle utilisant $\text{SrCl}_2 (8/1)\text{NH}_3$ et $\text{SrBr}_2 (8/2)\text{NH}_3$ est proposée en section **V.3**.

Cette section présente le cas d'étude choisi comme « nominal » : pour ce cas nominal, le contrôle de l'expandeur lors de la phase de décharge anisobare (cf. section **V.1.2**) est un contrôle de la pression d'échappement, et la valeur de consigne de cette pression est extraite des résultats de l'analyse thermodynamique.

Concernant la méthodologie adoptée pour la simulation, notons qu'à la fin de chaque phase active (charge isobare et décharge anisobare), les composants sont déconnectés et ramenés à leur état initial (*i.e.* dans les conditions d'équilibre thermodynamique à $T_{\text{amb}} = 20 \text{ °C}$, ou à $T_{\text{cold}} = 0 \text{ °C}$ pour l'évaporateur).

V.1.1 Phase de charge isobare

Les *Figures 3.16* et *3.17* présentent les conditions de fonctionnement (températures, pressions, avancement de réaction) de 3 composants (réacteur, condenseur et réservoir) lors des 3 premières phases de fonctionnement du cycle :

1. Transition état ambiant \rightarrow phase de charge (réacteur fermé, connecté à la source chaude à T_{hot}).
2. Phase de charge isobare (réacteur ouvert, connecté à la source chaude à T_{hot} : réaction de décomposition du sel réactif).
3. Transition phase de charge \rightarrow état ambiant (réacteur à nouveau fermé, connecté au puits de chaleur à T_{amb}).

Dans les conditions de simulation choisies, ces phases se terminent respectivement à 10 min, 138 min et 208 min.

Les conditions opératoires du **réacteur** (*Figure 3.16*) amènent aux observations suivantes :

- Tout au long de la phase de transition 1 (montée en pression et température), le réacteur étant fermé, il ne subit que la contrainte de puissance thermique imposée par la source chaude. Par conséquent, la pression s'ajuste à l'augmentation de la température, selon l'équation de bilan de masse (3.2), la cinétique de réaction (3.3a) et l'équation d'état du gaz (3.4), de sorte qu'il reste au voisinage de l'équilibre thermodynamique de la réaction solide/gaz.
- Au début de la phase de charge isobare (phase 2), le réacteur est connecté au condenseur et l'écart à l'équilibre thermodynamique de réaction qui lui est imposé est environ égal à l'écart en pression des 2 composants juste avant la connexion : $\Delta P_{\text{min,ch}} = 0,5$ bar (paramètre défini en **Annexe J**, *Tableau J.1*). En effet, le condenseur « impose » sa pression (la cinétique de condensation étant beaucoup plus efficace que celle de la réaction solide/gaz) et la perte de charge entre les deux composants (dans la jonction massique) est faible. Du fait de cet écart à l'équilibre important, le terme lié à l'endothermicité de la réaction dans le bilan d'énergie (3.1) devient comparable au terme d'échange thermique à la paroi, mais de signe opposé. D'où la stabilisation de la température du réacteur (à environ 83 °C), ainsi que de sa pression (à environ 9,3 bar). La stabilisation des conditions opératoires du réacteur correspond à un écart à l'équilibre de réaction d'environ 23 K par rapport au fluide caloporteur. Enfin, au cours de cette réaction, l'écart à l'équilibre ($P_{eq}(T) - P$) augmente, compensant l'affaiblissement de la cinétique en fin de réaction dû à la diminution du terme $(1 - X(t))$ dans l'équation (3.3a). Ainsi, la vitesse

globale de la réaction (taux de variation de l'avancement $\frac{dX}{dt}$) reste sensiblement constante.

- La phase de transition 3 correspond au retour à l'état ambiant du procédé, tous les composants étant déconnectés. Comme la phase de transition 1, il s'agit donc d'une étape en système fermé. La *Figure 3.16* montre que le réacteur rejoint très rapidement la courbe d'équilibre thermodynamique lorsqu'il n'est plus soumis à la contrainte de pression imposée par le condenseur. La descente en température et en pression se fait ensuite de façon symétrique à la transition 1.

L'attention est portée sur le fait que la variation de l'avancement de réaction est quasiment linéaire pendant la phase active (phase 2). Ce comportement est caractéristique d'un régime de fonctionnement où les transferts thermiques sont plus limitants que la cinétique de réaction chimique solide/gaz. Cela signifie que dans l'équation de bilan d'énergie (3.1), le terme qui dirige la dynamique du procédé est le terme $h_{wr} \cdot \tilde{S}_{wr} \cdot (T_w(t) - T(t))$ (puissance thermique que le composite réactif est capable d'échanger avec la paroi). La cinétique de réaction et donc les conditions opératoires (température et pression) du réacteur s'adaptent afin que la puissance thermique issue de la réaction endothermique $\frac{v \cdot \tilde{p}_S}{M_S} \cdot \Delta_r H^0 \cdot \frac{dX(t)}{dt}$ « suive » la contribution du terme d'échange avec la paroi.

Dans les conditions de simulation proposées (cf. *Tableau 3.7*), le **condenseur** est caractérisé par de très bons échanges thermiques ainsi qu'une cinétique de changement de phase efficace, comme l'indique la comparaison avec le réacteur ci-dessous :

- Au condenseur, le terme $h_{wc} \cdot \tilde{S}_{wc}$ (conditionnant la puissance thermique échangée à la paroi) atteint 4,0.106 W.m-3.K-1. Son analogue au niveau du réacteur, $h_{wr} \cdot \tilde{S}_{wr}$, vaut seulement 3,7.103 W.m-3.K-1 . Le condenseur a donc une bien meilleure capacité d'échange thermique que le réacteur.
- Au condenseur, le terme $\tilde{K}_{cin,c}$ (constante cinétique intervenant dans l'Eq. (3.10)) vaut 4 kg.m-3.s-1. On peut considérer que son analogue au niveau du réacteur est $K_{cin,D} \cdot \left(\frac{\tilde{p}_S \cdot M_{NH_3}}{v \cdot M_S \cdot \tau_{cond/comp}} \right) \cdot X(t)$, qui prend des valeurs allant de 0,01 à 0,25 kg.m-3.s-1 sur la plage d'avancement considérée ($0,05 < X < 0,95$). Le rapport de ces deux grandeurs (entre 16 et 400) traduit le fait que la cinétique de condensation est bien meilleure que la cinétique de la réaction chimique solide/gaz.

Sur la *Figure 3.17*, on constate une montée brutale de la température et de la pression du condenseur au moment de sa connexion avec le réacteur (début de la phase 2 : phase de charge isobare). Cette augmentation est rapidement amortie, et on constate

une stabilisation de sa température lorsque le pincement ($T_w(t)-T(t)$) atteint 0,1 K environ : ce pincement suffit à évacuer la puissance thermique générée par la condensation du gaz compte-tenu du dimensionnement choisi (paramètre $\tau_{cond/comp}$). Le condenseur se stabilise à une température d'environ 21 °C et une pression de 9,2 bar. Ces conditions opératoires correspondent à un écart à l'équilibre de changement de phase d'environ 0,4 bar (et 1,7 K par rapport au circuit de fluide caloporteur).

Comme le condenseur, le réservoir de liquide subit une augmentation de température et de pression. Toutefois, celles-ci sont beaucoup moins brutales. Par ailleurs, il est essentiel de noter qu'elles ne créent pas d'écart significatif par rapport à l'équilibre de changement de phase liquide/vapeur de l'ammoniac. Ceci est dû à deux facteurs : tout d'abord, contrairement au condenseur, le réservoir ne reçoit pas un flux de gaz mais de liquide, donc l'augmentation de pression (due ici à la diminution du volume disponible au gaz : x_l passe de 0,1 à 0,9) est moins rapide. Enfin, le liquide entrant est bien moins chaud que le gaz entrant au condenseur, donc la contribution du débit enthalpique entrant est très faible. Finalement, le comportement du réservoir traduit le fait que la condensation en son sein est résiduelle : son rôle est simplement de compenser la légère variation de pression due à la diminution du volume mort.

L'évolution des débits et des puissances thermiques à chaque composant est représentée sur la *Figure 3.18*. Les pics de puissance thermique apparaissant au réacteur au début des 2 phases de transition résultent de la connexion du réacteur avec les boucles thermiques : la source chaude à 108 °C (début de la transition 1) et le puits à la température ambiante de 20 °C (début de la transition 3). Notons que les puissances thermiques obtenues lors de ces pics (jusqu'à 300 ou -300 kW) ne seront pas atteignables en pratique dans une expérimentation : un écrêtage des puissances aura lieu, ce qui allongera les phases de transition réelles.

Enfin, pour la phase de charge isobare, les puissances thermiques se stabilisent autour de -9 kW au condenseur, 15 kW au réacteur et -80 W au réservoir. Après un pic au moment de la connexion des composants entre eux, le débit de gaz circulant entre le réacteur et le condenseur se stabilise lui aussi, autour de 0,006 kg.s⁻¹.

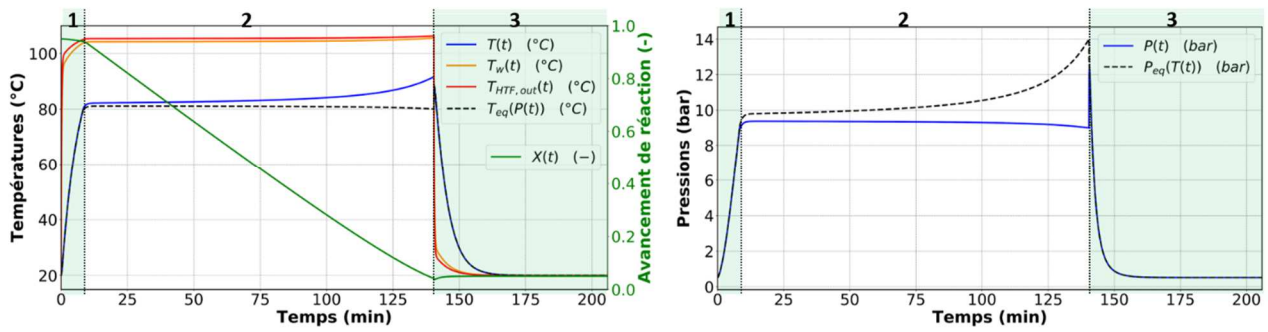


FIGURE 3.16 – Comportement dynamique du réacteur en phase de charge : températures, avancement de réaction (à gauche), pressions (à droite). 1 : transition état ambiant \rightarrow phase de charge (réacteur fermé), 2 : phase de charge isobare (réacteur ouvert), 3 : transition phase de charge \rightarrow état ambiant (réacteur fermé)

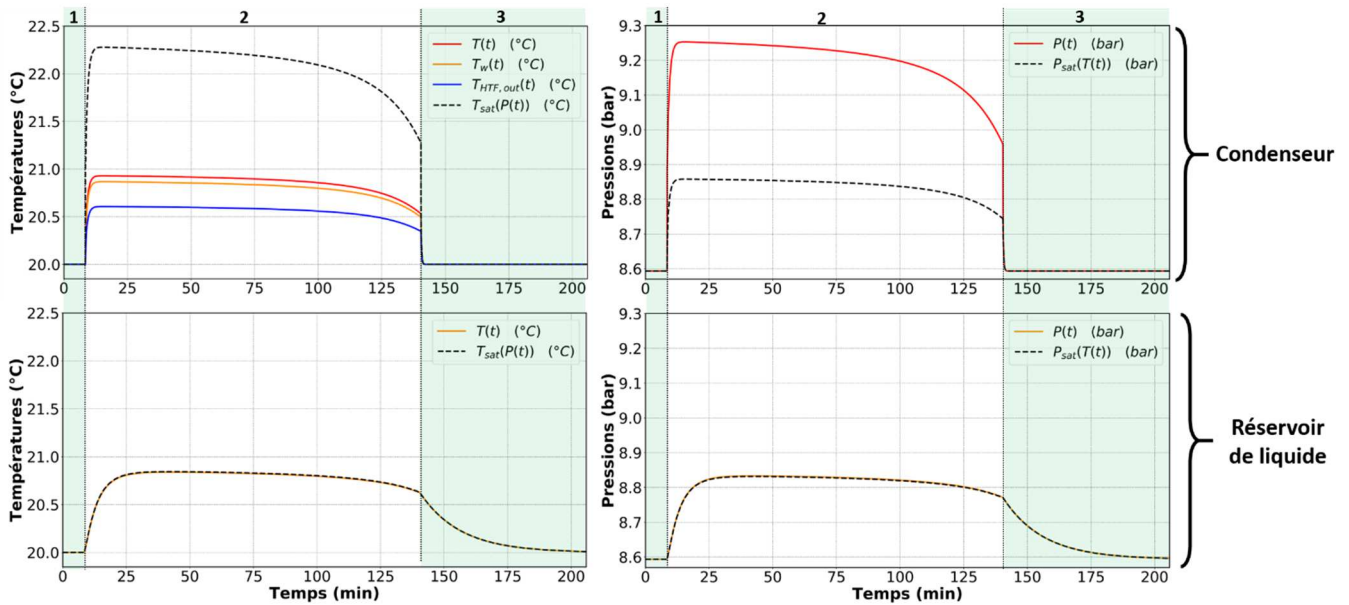


FIGURE 3.17 - Comportement dynamique du condenseur et du réservoir en phase de charge : températures (à gauche) et pressions (à droite)

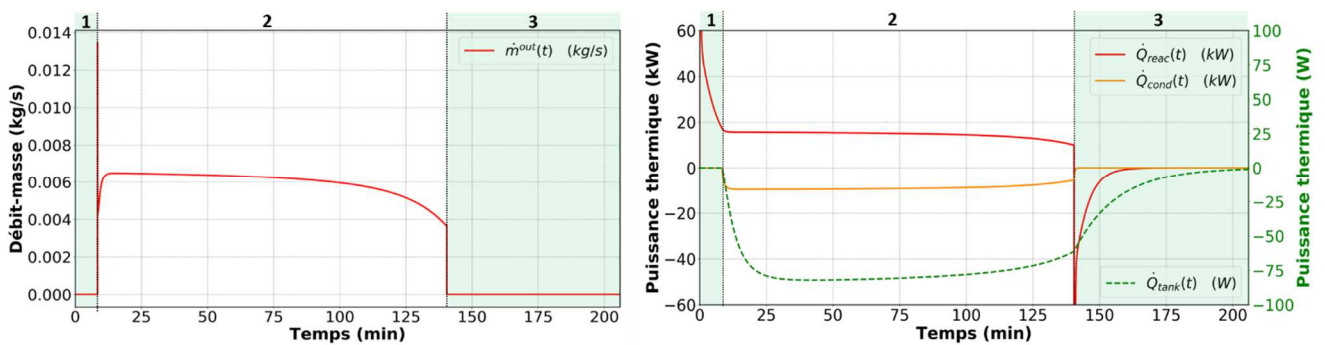


FIGURE 3.18 – Comportement dynamique du cycle en phase de charge : débit de gaz sortant du réacteur (à gauche) et puissances thermiques échangées (à droite)

V.1.2 Phase de décharge anisobare

Rappelons que les résultats présentés dans cette section sont obtenus dans le cas nominal de contrôle de l'expandeur, *i.e.* lorsque la pression d'échappement de l'expandeur est fixée à la valeur de consigne $P_{cons}^{out} = 1,9 \text{ bar}$, issue de l'analyse thermodynamique du mode simultané pour $\text{CaCl}_2 (8/4)\text{NH}_3$ (cf. **Chapitre 2**).

Les *Figures 3.19* et *3.20* présentent le comportement dynamique de 4 composants (réacteur, évaporateur, réservoir et expandeur) lors de la phase de décharge anisobare : températures, avancement de réaction (*Fig. 3.19*) et pressions (*Fig. 3.20*). Les graphes font apparaître deux phases de fonctionnement, consécutives aux 3 précédentes phases (décrites en section **V.1.1**) :

4. Phase de décharge anisobare (réacteur ouvert, connecté au puits de chaleur à T_{amb} : réaction de synthèse).
5. Transition phase de décharge \rightarrow état ambiant (réacteur fermé, connecté au puits de chaleur à T_{amb}).

Dans les conditions de simulation choisies, ces phases se terminent respectivement à 347 min et 395 min.

Au niveau du **réacteur**, la variation de l'avancement de réaction (phase 4, cf. *Figure 3.19*) est quasiment linéaire, comme lors de la phase de charge isobare (cf. *Fig. 3.16*). De plus, les conditions de fonctionnement (températures et pressions) varient assez peu pendant une grande partie de la décharge. Cependant, le début et la fin de cette phase sont tous deux caractérisés par de fortes variations des conditions opératoires et une inflexion de la pente de la courbe d'avancement, qu'il convient d'analyser :

- Au début de la phase de décharge (*i.e.* dès la connexion de la chaîne de composants {réservoir – évaporateur – surchauffeur – expandeur – jonction massique – réacteur}, cf. *Fig. 3.10*), l'entrée d'ammoniac gazeux dans le réacteur provoque une augmentation rapide de sa pression (cf. *Figure 3.20*). Sa température augmente également (cf. *Figure 3.19*) sous l'effet de 2 facteurs : le démarrage de la réaction de synthèse fortement exothermique (lié à l'écart à l'équilibre : $P - P_{eq}(T)$) et le débit enthalpique entrant. Après cette courte phase transitoire (quelques minutes), la température et la pression du réacteur se stabilisent autour de 42 °C et 1,9 bar, respectivement. L'échange thermique à la paroi compense alors l'effet exothermique de la réaction de synthèse et le débit enthalpique entrant, l'écart à l'équilibre de réaction est d'environ 21 K par rapport au circuit de fluide caloporteur (cf. *Fig. 3.19*) et 0,1 bar (cf. *Fig. 3.20*).
- Lorsque l'avancement de réaction atteint 0,7 (à $t = 310$ min environ), on assiste à une diminution progressive de la température du réacteur (*Fig. 3.19* :

T diminue jusqu'à atteindre 35 °C), et donc à l'augmentation de l'écart à l'équilibre thermodynamique de réaction (*Fig. 3.20* : $P - P_{eq}(T)$ augmente jusqu'à atteindre 0,8 bar). Cette dernière compense partiellement l'affaiblissement de la cinétique en fin de réaction. La vitesse globale de réaction décroît légèrement, ce qui traduit le fait que la cinétique de la réaction chimique solide/gaz devient plus limitante dans le procédé à la fin de la décharge.

Concernant l'**évaporateur**, sa température passe de 0 à -2 °C lors des premières minutes de la phase de décharge. Cette légère baisse est la conséquence d'un effet d'aspiration du gaz depuis l'évaporateur vers l'expandeur et le réacteur. Les phénomènes physiques mis en jeu sont décrits ci-dessous :

- La forte différence de pression initiale entre l'échappement de l'expandeur et le réacteur ($P_{exp}^{out} = 1,9 \text{ bar}$ et $P_{reac} = 0,5 \text{ bar}$ au début de la décharge) induit un pic de débit, visible sur la *Figure 3.21*.
- Du fait de ce pic de débit, la pression au sein de l'évaporateur baisse brutalement (de 4 bar à 3,6 bar : cf. *Fig. 3.20*) et sa température diminue également (contribution du débit enthalpique sortant dans le bilan d'énergie (3.16)).
- La diminution de la pression crée un écart important par rapport à l'équilibre de saturation (environ 0,3 bar), de sorte que la vaporisation, fortement endothermique, débute en provoquant une baisse de température.
- Enfin, lorsque la température de l'évaporateur atteint -2 °C, l'échange thermique important à la paroi et la diminution du débit contribuent à ramener l'évaporateur à une température de -0,8 °C. L'écart à l'équilibre thermodynamique de changement de phase est alors stabilisé à 0,2 bar et 1,2 K par rapport au fluide caloporteur.

Dans le **réservoir de liquide**, comme lors de la phase de charge isobare, les conditions de fonctionnement (température et pression) restent très proches des conditions de saturation. Elles baissent très légèrement, principalement à cause de la vaporisation résiduelle du liquide.

Enfin, on constate une forte baisse de température du fluide à la traversée de l'**expandeur** : le gaz entre à une température d'environ 15 °C (température de sortie du surchauffeur) et ressort à -16 °C. Il existe donc bien un potentiel de production de froid additionnel en sortie de l'expandeur, comme indiqué lors de l'analyse thermodynamique du cycle hybride. Sur ce point, le modèle de comportement dynamique du cycle pourrait être amélioré afin d'intégrer un échangeur supplémentaire permettant d'exploiter cette production de froid en sortie d'expandeur.

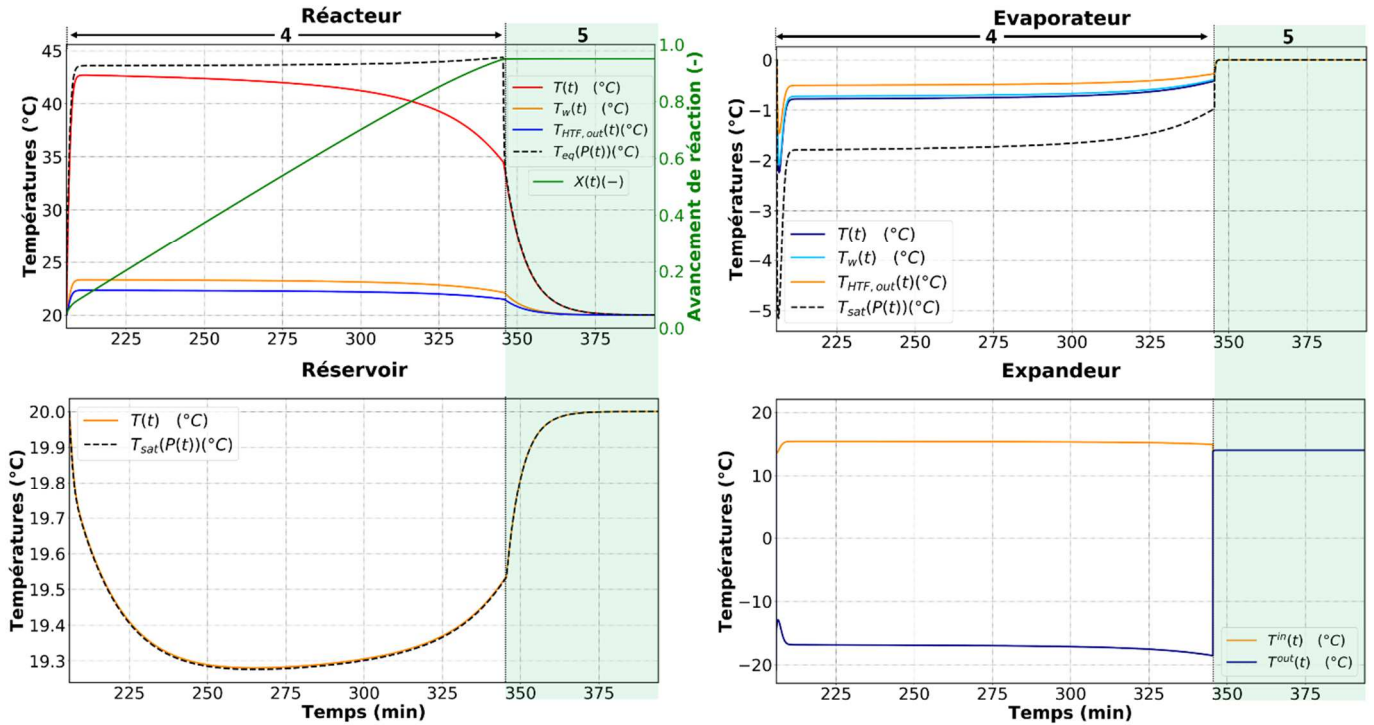


FIGURE 3.19 – Comportement dynamique des composants (réacteur, évaporateur, réservoir et expandeur) en phase de décharge : températures et avancement de réaction. 4 : phase de décharge anisobare (réacteur ouvert), 5 : transition phase de décharge \rightarrow état ambiant (réacteur fermé)

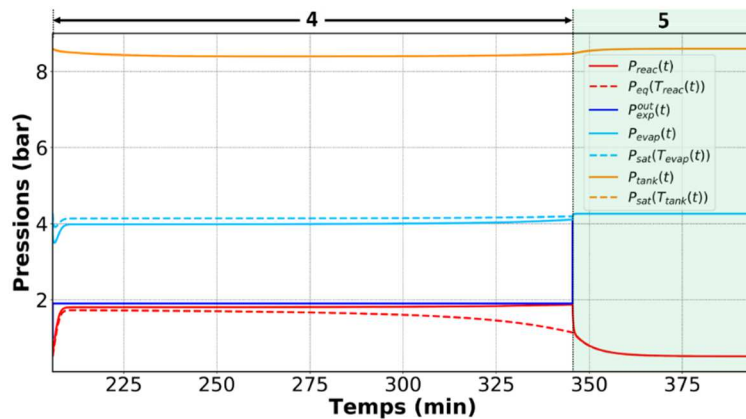


FIGURE 3.20 – Comportement dynamique des composants (réacteur, évaporateur, réservoir et expandeur) en phase de décharge : pressions de fonctionnement

L'évolution temporelle du débit-masse de gaz circulant dans la chaîne de composants évaporateur – surchauffeur – expandeur – réacteur est représentée sur la *Figure 3.21* (en haut à gauche). La vitesse de rotation de l'expandeur, également tracée sur ce graphe, suit une tendance analogue au débit-masse. En effet : le débit-masse de gaz entrant dans l'expandeur $\dot{m}^{in}(t)$ est proportionnel au produit $\omega(t) \cdot \rho^{in}(t)$ (cf.

Equation (3.44)), et la masse volumique $\rho^{in}(t)$ varie très peu au cours du procédé puisque la température du gaz en sortie du surchauffeur reste sensiblement la même.

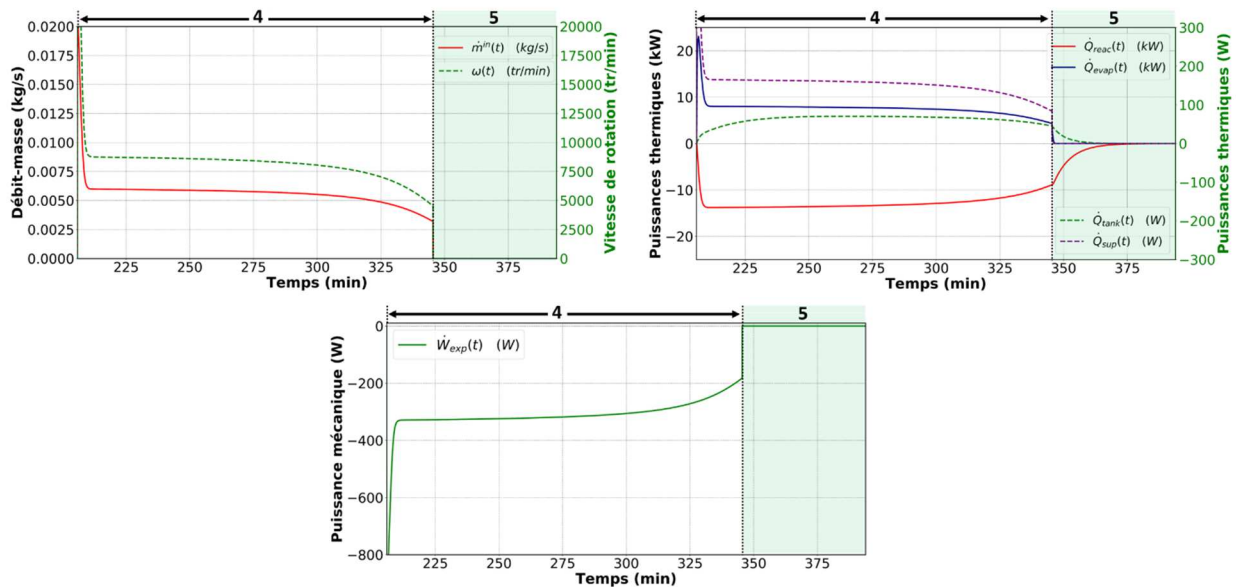


FIGURE 3.21 – Comportement dynamique du cycle en phase de décharge : débit de gaz entrant au réacteur, vitesse de rotation de l’expandeur (en haut à gauche), puissances thermiques (en haut à droite) et puissance mécanique (en bas)

Une attention particulière est portée sur la vitesse de rotation de l’expandeur : celle-ci varie pour adapter le débit de gaz à la capacité de sorption du réacteur, de façon à maintenir la pression de couplage expandeur – réacteur constante (P_{exp}^{out} est fixé à $P_{cons}^{out} = 1,9 \text{ bar}$). Ainsi, elle diminue tout au long de la phase de décharge, parallèlement à la diminution de la cinétique de réaction solide/gaz

Notons que cette vitesse de rotation s’établit à une valeur très élevée (environ $8500 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$) au cours de la phase de décharge. Dans le cadre de l’expérimentation prévue, cette vitesse ne sera pas atteignable avec l’expandeur scroll choisi (vitesse de rotation maximale de $3600 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ pour une puissance nominale de 1 kW). L’analyse paramétrique relative aux différents contrôles de l’expandeur, proposée plus bas (section V.1.4), permettra de définir des conditions de fonctionnement plus réalistes, notamment en mettant en place un contrôle de la vitesse de rotation.

La Figure 3.21 introduit également les puissances thermiques échangées par les différents composants au cours de la phase de décharge (en haut à droite). Concernant l’évaporateur, on observe un pic de puissance (à environ 23 kW) lors des premières minutes de fonctionnement, lié à la chute de température initiale. La puissance thermique se stabilise ensuite à 8 kW. Concernant le réacteur, la puissance thermique moyenne échangée lors de la décharge est de -13 kW. Enfin, le réservoir de liquide et

le surchauffeur contribuent de façon résiduelle au bilan d'énergie du cycle : les puissances thermiques correspondantes sont d'environ 60 W et 150 W, respectivement.

La puissance mécanique à l'arbre de l'expandeur, représentée sur la *Figure 3.21* (en bas), est caractérisée par un pic au début de la décharge (\dot{W}_{exp} atteint -900 W). Ce dernier résulte du pic de débit et du fort ratio de pression initiaux. La puissance mécanique s'établit ensuite à environ -310 W.

V.2 Analyses paramétriques

Les comportements dynamiques analysés en section **V.1.1** (phase de charge isobare) et **V.1.2** (phase de décharge anisobare) ont été obtenus dans le cas dit « nominal », dont les caractéristiques sont indiquées ci-dessous :

- Paramètres des modèles « composant » : valeurs définies en section **IV** (cf. *Tableaux 3.6 à 3.9*).
- Paramètres du modèle global : valeurs du *Tableau 3.10*.
- Contrôle de l'expandeur : la pression d'échappement est fixée à la valeur de consigne $P_{exp}^{out} = 1,9 \text{ bar}$, issue de l'analyse thermodynamique pour $\text{CaCl}_2(8/4)\text{NH}_3$.

Pour compléter cette analyse, 2 études paramétriques semblent essentielles : l'une porte les **paramètres clés** du modèle (paramètres identifiés comme susceptibles de s'écarter de leur valeur nominale selon la configuration et les conditions de fonctionnement des composants, notamment l'expandeur et le réacteur) et l'autre sur le **contrôle** de l'expandeur (afin d'évaluer les effets des différentes stratégies de pilotage de l'expandeur sur la gestion de l'antagonisme expandeur/réacteur mis en évidence en section **III.4**). Les résultats de ces deux études sont présentés respectivement dans les sections **V.2.1** et **V.2.2** ci-dessous.

V.2.1 Paramètres clés du modèle

Les paramètres sélectionnés dans cette étude paramétrique et les gammes de valeurs choisies sont listés ci-dessous (en gras : valeurs nominales) :

- Paramètres relatifs à la thermique du réacteur :
 - Masse de paroi du réacteur (rapportée au volume de composite) : $\tilde{\rho}_w \in \{300 ; \mathbf{592} ; 1200 \text{ kg.m}^{-3}\}$.
 - Coefficient d'échange thermique entre le lit réactif et la paroi du réacteur : $h_{wr} \in \{50 ; \mathbf{100} ; 200 ; 300 \text{ W.m}^{-2}.K^{-1}\}$.
- Paramètre relatif à la cinétique de réaction :
 - Coefficient cinétique de synthèse : $K_{cin,S} \in \{3.10^{-4} ; \mathbf{3.10}^{-3} ; 3.10^{-2} \text{ s}^{-1}\}$.
- Caractéristiques de l'expandeur :
 - Rendement volumétrique de l'expandeur : $\eta_v \in \{0,5 ; \mathbf{0,7} ; 0,9\}$.

- Ratio entre les volumes de la chambre d'aspiration de l'expandeur et du composite : $\tau_{exp/comp} \in \{3,8.10^{-5} ; 7,6.10^{-5} ; 1,52.10^{-4}\}$.

Le *Tableau 3.11* regroupe les effets des paramètres étudiés sur les performances globales du cycle : rendements énergétique η_I et exergetique η_{ex} , ratio de production de travail τ_w . Les principales quantités d'énergie échangées sont également indiquées : chaleur entrante Q_{hot} et effets utiles (froid Q_{cold} , travail mécanique $|W|$). Dans les gammes choisies (considérées comme réalistes), les paramètres ont un impact modéré sur les performances globales du cycle (η_I et η_{ex} s'écartent au maximum de $\pm 0,01$ et $\pm 0,02$, respectivement, par rapport à leurs valeurs nominales).

Paramètre	Valeurs	η_I (-)	η_{ex} (-)	τ_w (%)	Q_{hot} (MJ)	Q_{cold} (MJ)	$ W $ (MJ)
$h_{wr} (W.m^{-2}.K^{-1})$	50	0,487	0,234	4,07	135,16	63,13	2,68
	100	0,484	0,230	3,96	135,87	63,11	2,60
	200	0,480	0,226	3,81	136,62	63,08	2,50
	300	0,478	0,223	3,73	137,03	63,06	2,44
$\tilde{\rho}_w (kg.m^{-3})$	300	0,492	0,234	3,96	133,48	63,11	2,60
	592	0,484	0,230	3,96	135,87	63,11	2,60
	1200	0,467	0,222	3,96	140,83	63,11	2,60
$K_{cin,s} (kg.m^{-3}.s^{-1})$	0,0003	0,485	0,233	4,10	135,87	63,17	2,70
	0,003	0,484	0,230	3,96	135,87	63,11	2,60
	0,03	0,483	0,229	3,93	135,87	63,05	2,58
η_v (-)	0,5	0,479	0,209	2,95	135,87	63,11	1,92
	0,7	0,484	0,230	3,96	135,87	63,11	2,60
	0,9	0,488	0,251	4,88	135,87	63,11	3,24

TABLEAU 3.11 – Analyse paramétrique pour quelques paramètres clés du modèle de comportement dynamique (mode opératoire choisi : mode simultané).

En gras : cas nominal

Comme attendu, la modification du rendement volumétrique η_v impacte uniquement la production de travail mécanique. Sur la gamme de valeurs choisies, cet impact est

plus important que celui des autres paramètres (η_I et η_{ex} varient respectivement de 0,48 à 0,49 et de 0,21 à 0,25). Cette observation suggère que le modèle d'expandeur développé (cf. section **II.7**) pourrait être amélioré en implémentant un rendement volumétrique (et/ou isentropique) variable, afin de tenir compte des fluctuations de celui-ci avec la vitesse de rotation et le rapport de pressions aux bornes de l'expandeur.

Le paramètre de dimensionnement $\tau_{exp/comp}$ n'est pas listé dans le tableau car il n'a aucun effet sur les performances globales du cycle dans les conditions de contrôle choisies pour l'expandeur. Du point de vue du comportement dynamique, ce paramètre agit uniquement sur la vitesse de rotation de l'expandeur. Ceci est dû à deux facteurs :

- D'une part, $\tau_{exp/comp}$ est relié à la vitesse de rotation de l'expandeur et au débit de gaz (par l'intermédiaire de l'Eq. (3.44)).
- D'autre part, la pression d'échappement P_{exp}^{out} est fixée (grandeur de contrôle), et le débit de gaz est calculé à travers la jonction massique expandeur/réacteur à partir de la différence de pressions ($P_{exp}^{out} - P_{reac}$) (cf. Equation (3.52)).

Par conséquent, lorsque le ratio $\tau_{exp/comp}$ est modifié, le débit de gaz reste inchangé et c'est la vitesse de rotation de l'expandeur qui s'adapte pour maintenir ce débit. Cette observation n'est valable que lorsque la grandeur de contrôle de l'expandeur est sa pression d'échappement ; si la vitesse de rotation était fixée, une modification de la valeur de $\tau_{exp/comp}$ aurait un impact sur le débit et vraisemblablement sur les performances globales du cycle. Il convient donc de souligner que la sensibilité des performances aux paramètres du modèle dépend du contrôle choisi pour l'expandeur. Les effets des différentes méthodes de contrôle de l'expandeur sur la dynamique et les performances du cycle seront approfondis en section **V.2.2**.

On constate que l'amélioration du coefficient d'échange h_{wr} est préjudiciable aux performances énergétique et exergetique du cycle : en effet, l'augmentation de h_{wr} accélère la dynamique du procédé, ce qui implique des conditions de fonctionnement des composants (réacteur, condenseur, évaporateur) plus éloignées de leurs équilibres thermodynamiques. Il s'ensuit notamment une diminution du travail mécanique produit $|W|$, car l'expandeur est soumis à un ratio de pressions plus faible (diminution de la pression de l'évaporateur).

Concernant la masse de paroi du réacteur, on observe une baisse des performances lorsque $\tilde{\rho}_w$ augmente, du fait de l'augmentation de la quantité de chaleur à apporter Q_{hot} (masse thermique du réacteur plus importante).

Enfin, le coefficient cinétique de synthèse $K_{cin,S}$ est le paramètre ayant l'impact le moins marqué sur les performances. On note une légère diminution des rendements η_I et η_{ex} lorsque $K_{cin,S}$ augmente, liée à la diminution du travail mécanique produit. En effet : lorsque $K_{cin,S}$ augmente, la phase de décharge devient plus courte avec un débit

de gaz plus important, ce qui implique une baisse de la pression de l'évaporateur et donc du ratio de pressions à l'expandeur.

Cependant, le paramètre $K_{cin,S}$ a une influence forte sur le comportement dynamique (illustrée sur les *Figures 3.22* et *3.23*). Lorsque $K_{cin,S}$ augmente, l'évolution de l'avancement de réaction tend à devenir linéaire (cf. *Figure 3.22*), signe que les transferts thermiques au réacteur deviennent plus limitants dans la dynamique du procédé. De plus, l'écart à l'équilibre thermodynamique de réaction ($P_{eq}(T_{reac}) - P_{reac}$) (qui est maximal en fin de décharge) diminue lorsque $K_{cin,S}$ augmente, en lien avec la loi cinétique (3.3b). On constate logiquement que la durée de la phase diminue lorsque $K_{cin,S}$ augmente : en effet, la cinétique et donc le débit-masse de gaz augmentent (cf. *Figure 3.23*). Cela induit une augmentation de la puissance thermique à l'évaporateur et mécanique à l'expandeur.

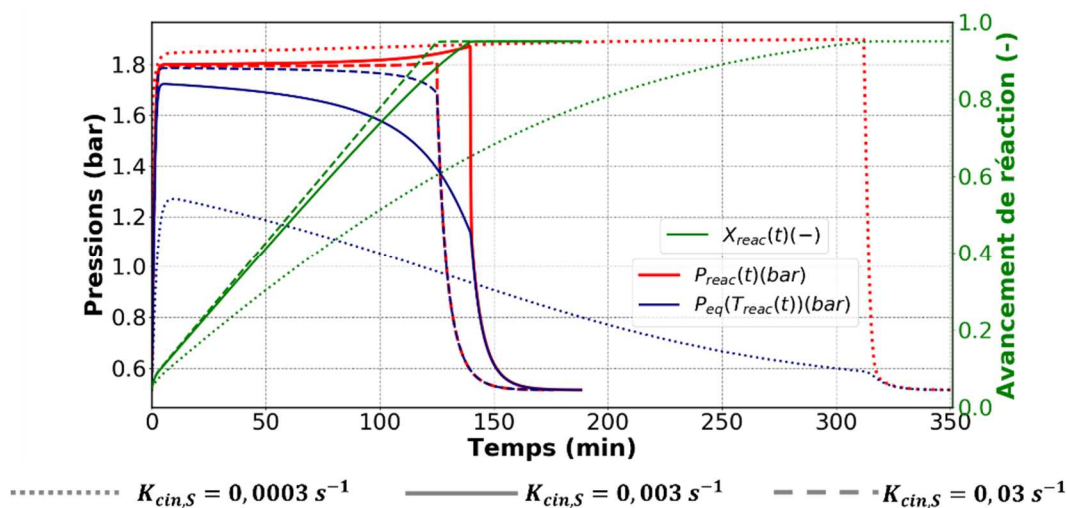


FIGURE 3 .22 – Analyse paramétrique – paramètre $K_{cin,S}$: pressions et avancement du réacteur en phase de décharge pour 3 valeurs différentes de $K_{cin,S}$ (cas d'étude : mode simultané, contrôle de la pression d'échappement de l'expandeur)

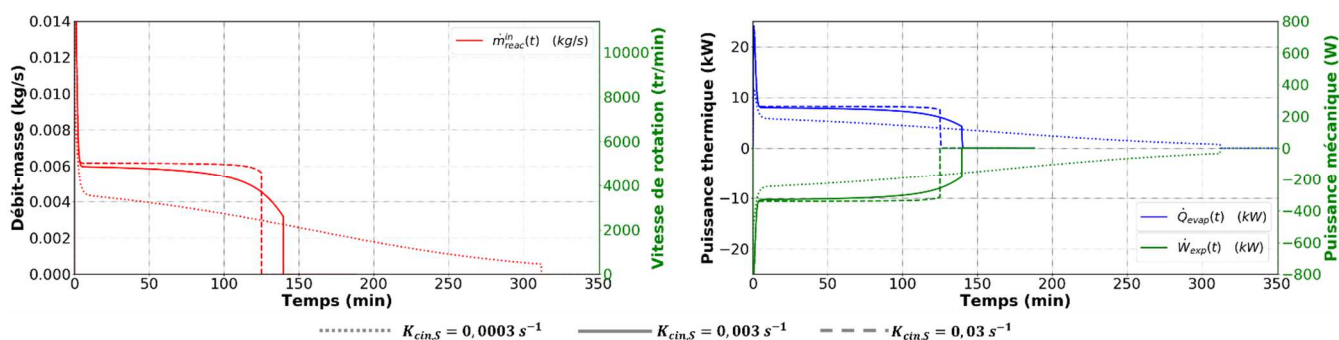


FIGURE 3 .23 – Analyse paramétrique – paramètre $K_{cin,S}$: débit-masse de gaz et effets utiles produits (puissances) lors de la phase de décharge pour 3 valeurs différentes de $K_{cin,S}$ (cas d'étude : mode simultané, contrôle de la pression d'échappement de l'expandeur)

Des figures complémentaires illustrant l'influence des paramètres h_{wr} et $K_{cin,S}$ sur la dynamique du procédé sont proposées en **Annexe K**.

V.2.2 Contrôle de l'expandeur : influence de la valeur de consigne

Comme évoqué dans la section **II.7** et détaillé dans la section **III.4**, la particularité du modèle de procédé global développé est de permettre à l'utilisateur de choisir le mode de pilotage de l'expandeur. Plus précisément, 3 stratégies de contrôle ont été implémentées pour ce composant :

1. Contrôle de la pression d'échappement à une valeur de consigne P_{cons}^{out} .
2. Contrôle de la vitesse de rotation à une valeur de consigne ω_{cons} .
3. Contrôle de la puissance mécanique à une valeur de consigne \dot{W}_{cons} .

Pour mettre en œuvre la stratégie de contrôle, l'outil de simulation intègre l'une des 3 équations définies en section **III.4**.

L'attention est portée sur le fait que ces équations de contrôle constituent une contrainte de fonctionnement du procédé, qui est plus ou moins forte selon la stratégie de contrôle et la valeur de consigne indiquée. Il est donc possible que le contrôle (maintien de la grandeur de contrôle à sa valeur de consigne) soit trop contraignant pour être satisfait jusqu'au critère d'arrêt de la phase de décharge, qui s'exprime ainsi : $\Delta X = \Delta X_{max}$ (*i.e.* la plage d'avancement de la réaction de synthèse doit atteindre la valeur ΔX_{max} , cf. *Tableau 3.6*)⁹. Dans ce cas, la phase de décharge est stoppée dès que la grandeur de contrôle ne peut plus être maintenue à sa valeur de consigne. La plage d'avancement explorée ΔX est alors inférieure à ΔX_{max} .

Dans cette section, l'influence de la valeur de consigne sur le comportement dynamique et les performances globales du cycle est étudiée pour chacun des 3 contrôles. Cette étude paramétrique permettra de déterminer quelles stratégies de pilotage de l'expandeur pourraient être mises en œuvre dans la phase de décharge du procédé réel, selon les objectifs fixés (notamment en termes de performances, durée du procédé et contraintes d'application : site isolé, autoconsommation ou injection sur un réseau de l'électricité produite, ...).

V.2.2.i Contrôle de la pression d'échappement

On rappelle que, lors de la phase de décharge anisobare du cycle hybride, la pression d'échappement de l'expandeur est également la pression de couplage entre les deux composants clés du procédé : l'expandeur et le réacteur.

⁹ Notons que l'outil de simulation permet de préciser d'autres critères d'arrêt (notamment la durée de la phase ou du cycle complet : cf. **Annexe J**), mais $\Delta X = \Delta X_{max}$ est le critère généralement utilisé.

L'étude paramétrique présentée dans cette section porte sur la plage suivante de valeurs de consigne pour la pression d'échappement de l'expandeur (P_{cons}^{out}) : [0,52 ; 3,2 bar]. Cette gamme a été choisie de façon à rester dans les bornes de pression résultant des deux équilibres thermodynamiques mis en jeu (LTE et HTE, cf. **Chapitre 2**) :

- La borne haute est la pression de saturation de l'ammoniac à la température de la source froide : $P_{sat}(T_{cold}) = 4,26$ bar.
- La borne basse est la pression d'équilibre de la réaction solide/gaz à la température du puits ambiant : $P_{eq}(T_{amb}) = 0,51$ bar.

Sur cet intervalle des pressions P_{cons}^{out} , 50 simulations ont été réalisées. Il est à noter que, pour chacune de ces simulations, l'équation de contrôle $P_{exp}^{out} = P_{cons}^{out}$ est vérifiée jusqu'à ce que le critère d'arrêt $\Delta X = \Delta X_{max}$ soit atteint.

La durée de la phase de décharge et le travail mécanique produit $|W|$ sont présentés en fonction de P_{cons}^{out} sur la *Figure 3.24* (en haut). La durée de la décharge décroît avec P_{cons}^{out} , selon un profil hyperbolique. Elle tend vers $+\infty$ lorsque la pression d'échappement de consigne tend vers la pression d'équilibre $P_{eq}(T_{amb}) = 0,51$ bar, pour laquelle la cinétique de réaction solide/gaz devient nulle. La durée minimale, obtenue pour la borne haute $P_{cons}^{out} = 3,2$ bar, est de 1h37. En parallèle, le travail mécanique $|W|$ à l'arbre de l'expandeur diminue de 6,4 à 0,7 MJ. Cette diminution du travail mécanique produit $|W|$ résulte de la diminution du ratio de pression aux bornes de l'expandeur.

Ces observations montrent que la minimisation de la durée de la décharge (donc la maximisation des puissances thermiques à l'évaporateur et au réacteur) et la maximisation du travail mécanique produit sont deux objectifs conduisant à des valeurs de consigne de P_{cons}^{out} radicalement différentes : le premier objectif préconise une valeur haute de P_{cons}^{out} , tandis que le second impose de choisir la valeur la plus basse possible.

Ces résultats quantifient l'antagonisme de comportement des deux composants clés couplés, le réacteur et l'expandeur, présenté de manière schématique en *Figure 3.15*.

La puissance mécanique moyenne produite pendant la phase de décharge (ratio $|\dot{W}_{mean}| = \frac{|W|}{\Delta t_{disch}}$), représentée en fonction de P_{cons}^{out} sur la *Figure 3.24* (en bas à gauche), est un bon indicateur pour mettre en évidence cet antagonisme entre les deux objectifs mentionnés ci-dessus. On constate l'existence d'un optimum pour cet indicateur : la puissance mécanique moyenne est maximale lorsque $P_{cons}^{out} = 1,5$ bar, elle vaut alors 330 W. Enfin, elle tend vers 0 lorsque P_{cons}^{out} tend vers l'une des bornes $P_{eq}(T_{amb}) = 0,51$ bar ($\Delta t_{disch} \rightarrow +\infty$) et $P_{sat}(T_{cold}) = 4,26$ bar ($W \rightarrow 0$).

La *Figure 3.24* présente également l'évolution du ratio de production de travail mécanique τ_w en fonction de P_{cons}^{out} (en bas à droite). Compte-tenu de la diminution du travail mécanique produit $|W|$ avec P_{cons}^{out} , ce ratio diminue (de 9,2 à 1,1 %). Notons

que la production de froid Q_{cold} (non représentée ici) varie très peu avec $P_{\text{cons}}^{\text{out}}$. En effet, la masse d'ammoniac cyclée étant identique pour chaque simulation, la part latente du terme Q_{cold} ne change pas avec $P_{\text{cons}}^{\text{out}}$. Seule sa part sensible subit de légères variations, liées aux changements de conditions opératoires (température) de l'évaporateur, mais ces variations sont négligeables devant la chaleur latente mise en jeu.

La *Figure 3.25* introduit **l'évolution des performances globales** du cycle en fonction de $P_{\text{cons}}^{\text{out}}$: rendement énergétique η_I (en haut à gauche), rendement exergetique η_{ex} (en haut à droite) et densité de stockage énergétique ESD (en bas).

La décroissance de ces trois indicateurs avec $P_{\text{cons}}^{\text{out}}$ est cohérente avec les analyses précédentes : en effet, parmi les effets utiles produits, le travail mécanique $|W|$ diminue et la production de froid Q_{cold} reste sensiblement constante lorsque $P_{\text{cons}}^{\text{out}}$ augmente. Par ailleurs, la quantité de chaleur apportée en phase de charge Q_{hot} et le volume des éléments de stockage V_{stor} sont les mêmes quelle que soit la pression de consigne $P_{\text{cons}}^{\text{out}}$ choisie.

D'après la *Figure 3.25*, sur la plage $[0,52 ; 3,2 \text{ bar}]$:

- Le rendement 1^{er} principe varie entre 0,47 et 0,52 (déviations relatives par rapport à la valeur nominale $\eta_I = 0,49$ obtenue pour $P_{\text{cons}}^{\text{out}} = 1,9 \text{ bar}$: -4,1 à 6,1 %).
- Le rendement exergetique varie entre 0,17 et 0,35 (déviations relatives par rapport à la valeur nominale $\eta_{\text{ex}} = 0,23$ pour $P_{\text{cons}}^{\text{out}} = 1,9 \text{ bar}$: -26,1 à 52,2 %).
- La densité de stockage énergétique varie entre 228 et 250 MJ.m⁻³ (déviations relatives par rapport à la valeur nominale $ESD = 236 \text{ MJ.m}^{-3}$ pour $P_{\text{cons}}^{\text{out}} = 1,9 \text{ bar}$: -3,4 à 5,9 %).

On notera que l'indicateur η_{ex} est celui qui présente la plus forte sensibilité à la valeur de consigne $P_{\text{cons}}^{\text{out}}$. Ceci est lié au fait que $P_{\text{cons}}^{\text{out}}$ n'a d'influence majeure que sur le travail mécanique produit (par l'intermédiaire du ratio de pressions aux bornes de l'expandeur), qui a davantage de poids dans l'indicateur exergetique η_{ex} que dans les indicateurs énergétiques η_I et ESD .

Afin d'approfondir cette analyse, les comportements dynamiques du cycle en phase de décharge sont comparés pour 3 valeurs de la consigne, situées au maximum de la puissance mécanique moyenne et de part et d'autre de ce maximum. Ces valeurs de consigne sont matérialisées par des lignes verticales rouges sur les *Figures 3.24* et *3.25* : $P_{\text{cons}}^{\text{out}} = 0,8 \text{ bar}$ (courbes tiretées), $1,5 \text{ bar}$ (courbes pointillées, correspond à l'optimum *Figure 3.25*) et $2,7 \text{ bar}$ (courbes pleines).

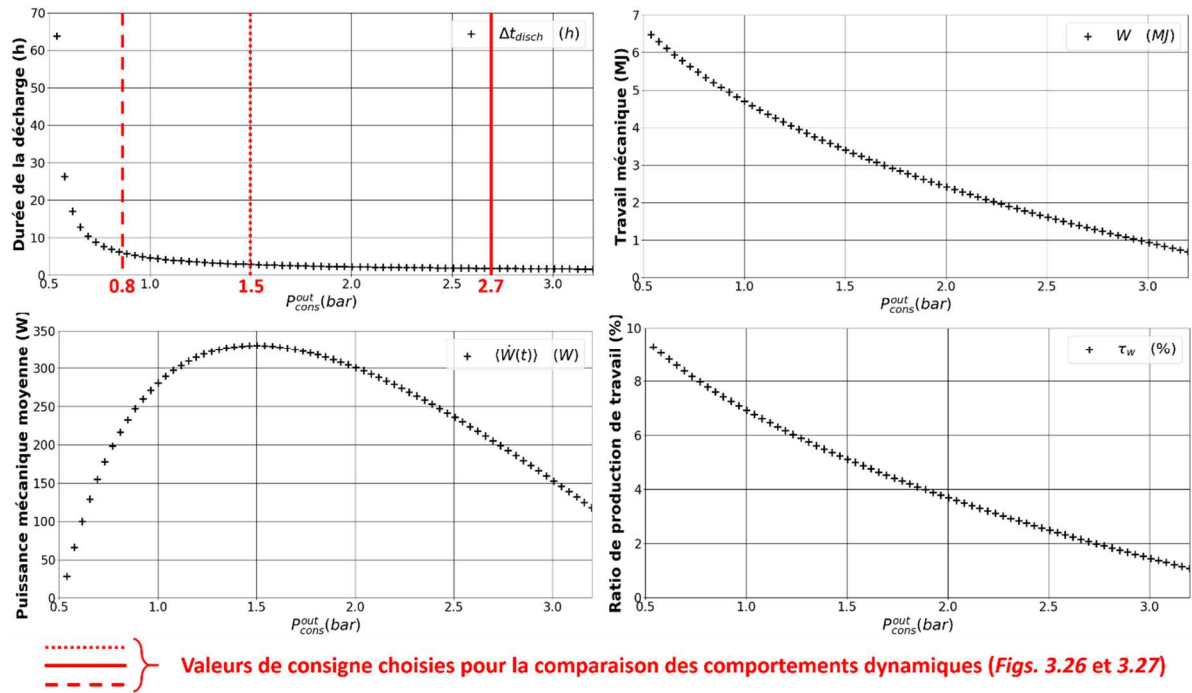


FIGURE 3.24 – Analyse paramétrique relative au contrôle de la pression d'échappement de l'expandeur : caractéristiques de la phase de décharge (durée, travail mécanique produit, puissance mécanique moyenne et ratio de production de travail) en fonction de la valeur de consigne P_{cons}^{out}

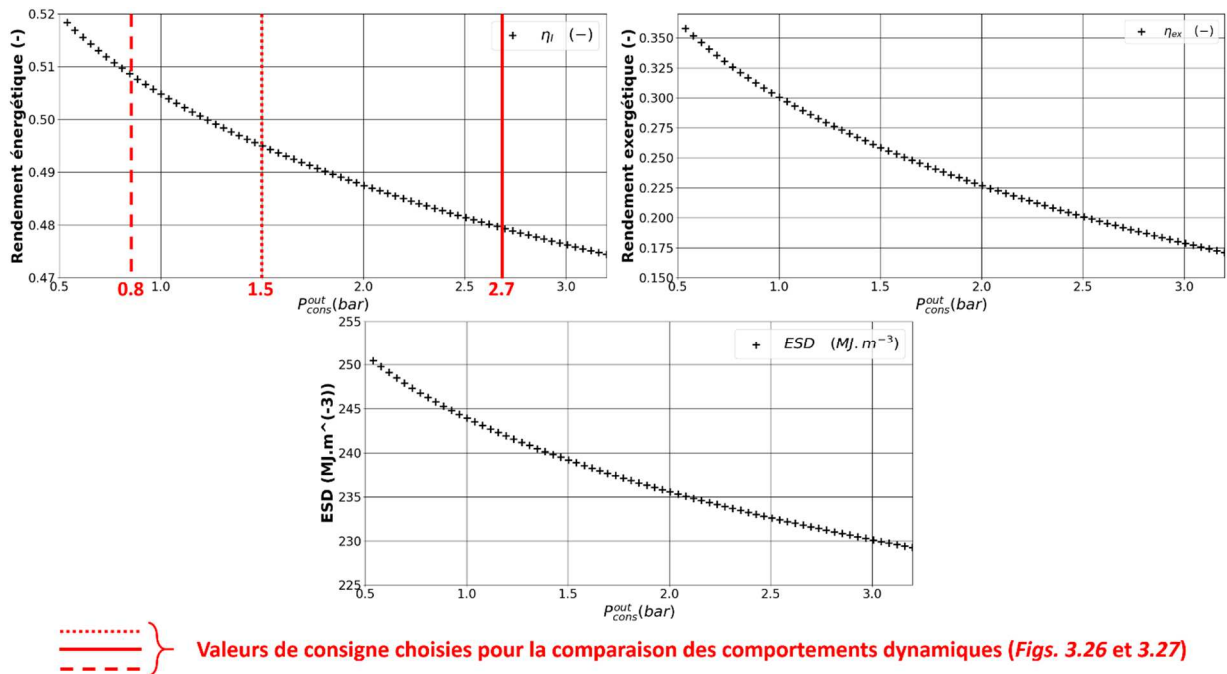


FIGURE 3.25 – Analyse paramétrique relative au contrôle de la pression d'échappement de l'expandeur : performances énergétiques et exergetiques du cycle (rendements η_I et η_{ex} , densité de stockage énergétique ESD) en fonction de la valeur de consigne P_{cons}^{out}

Ces comparaisons sont présentées sur les *Figures 3.26* (conditions opératoires) et *3.27* (débits-masse, vitesses de rotation de l'expandeur et puissances mécaniques).

Comme observé en section **V.1.2** (phase de décharge nominale), les fluctuations dans la dynamique du procédé se manifestent principalement au début de la phase de décharge. On constate qu'elles sont d'autant plus marquées que la valeur de consigne P_{cons}^{out} est élevée.

Concernant les conditions opératoires (températures et pressions des principaux composants, cf. *Fig. 3.26*) :

- Lorsque $P_{cons}^{out} = 0,8 \text{ bar}$, le réacteur reste à une température (27 °C) voisine de celle du puits de chaleur tout au long de la décharge. Lorsque $P_{cons}^{out} = 1,5 \text{ bar}$, sa température augmente fortement (jusqu'à atteindre 38 °C durant les premières minutes), et elle atteint 51 °C lorsque $P_{cons}^{out} = 2,7 \text{ bar}$, du fait de l'évolution correspondante de la température d'équilibre thermodynamique de réaction $T_{eq}(P_{reac})$.
- Il est à noter que la température de sortie de l'expandeur T_{exp}^{out} diminue lorsque P_{cons}^{out} diminue, jusqu'à -38°C pour $P_{cons}^{out} = 0,8 \text{ bar}$. Ceci illustre le potentiel de production additionnelle de froid en sortie de l'expandeur (non pris en compte dans le modèle développé). Cet élément contribuera vraisemblablement à l'amélioration des performances du cycle (en particulier énergétiques : η_I et ESD) lorsque P_{cons}^{out} diminue.
- Comme au réacteur, on observe une fluctuation rapide de la température de l'évaporateur (non représentée ici) au début de la phase de décharge (baisse de -0,1 à -3 °C selon la valeur de P_{cons}^{out}). Celle-ci est due à la vaporisation endothermique, liée à l'effet d'aspiration du gaz par le réacteur au moment de la connexion des composants. Elle est d'autant plus importante que la valeur de P_{cons}^{out} est élevée (débit d'aspiration du gaz plus important).

L'analyse du débit-masse de gaz traversant l'expandeur (à gauche sur la *Figure 3.27*) vient compléter celle des conditions opératoires :

- Tout d'abord, l'évolution temporelle du débit-masse doit être interprétée au regard des courbes de pression (*Figure 3.26*) car il est calculé au niveau de la jonction massique, à partir de la différence entre la pression d'échappement de l'expandeur $P_{exp}^{out} = P_{cons}^{out}$ et celle du réacteur P_{reac} (via l'équation (3.52)). Ainsi, au début de la décharge, un pic classique de débit apparaît, d'autant plus haut que la pression de consigne est élevée.
- Le débit de gaz s'établit ensuite à une valeur d'autant plus élevée que la pression P_{cons}^{out} est élevée (0,002 kg.s⁻¹ lorsque $P_{cons}^{out} = 0,8 \text{ bar}$, 0,005 kg.s⁻¹ lorsque $P_{cons}^{out} = 1,5 \text{ bar}$ et 0,008 kg.s⁻¹ pour $P_{cons}^{out} = 2,7 \text{ bar}$), puisque l'augmentation de cette pression induit un écart à l'équilibre plus grand donc une cinétique de réaction plus efficace.

Enfin, outre le pic initial de puissance (corrélé au pic de débit évoqué plus haut), les évolutions temporelles de la puissance mécanique aux bornes de l'expandeur (à droite sur la *Figure 3.27*) rendent compte de l'antagonisme entre la cinétique de la réaction et le ratio de pressions de l'expandeur (illustré sur la *Figure 3.15*). En effet : bien que le débit-masse moyen lors de la phase de décharge augmente avec P_{cons}^{out} , le ratio de pressions aux bornes de l'expandeur, quant à lui, diminue avec P_{cons}^{out} . La puissance mécanique dépendant directement de ces deux éléments (notamment par l'intermédiaire de l'équation (3.43)), il n'est pas trivial de prédire quelle valeur de P_{cons}^{out} permettra d'obtenir la puissance moyenne la plus élevée. L'existence d'un optimum a été démontrée en *Fig. 3.24*, le comportement dynamique correspondant est représenté par les courbes vertes sur la *Figure 3.27*. On constate effectivement que la puissance mécanique moyenne maintenue pendant la décharge est plus élevée lorsque $P_{cons}^{out} = 1,5 \text{ bar}$ ($|\dot{W}_{mean}| \approx 330 \text{ W}$) que lorsque $P_{cons}^{out} = 0,8 \text{ bar}$ ($|\dot{W}_{mean}| \approx 220 \text{ W}$) ou $P_{cons}^{out} = 2,7 \text{ bar}$ ($|\dot{W}_{mean}| \approx 200 \text{ W}$).

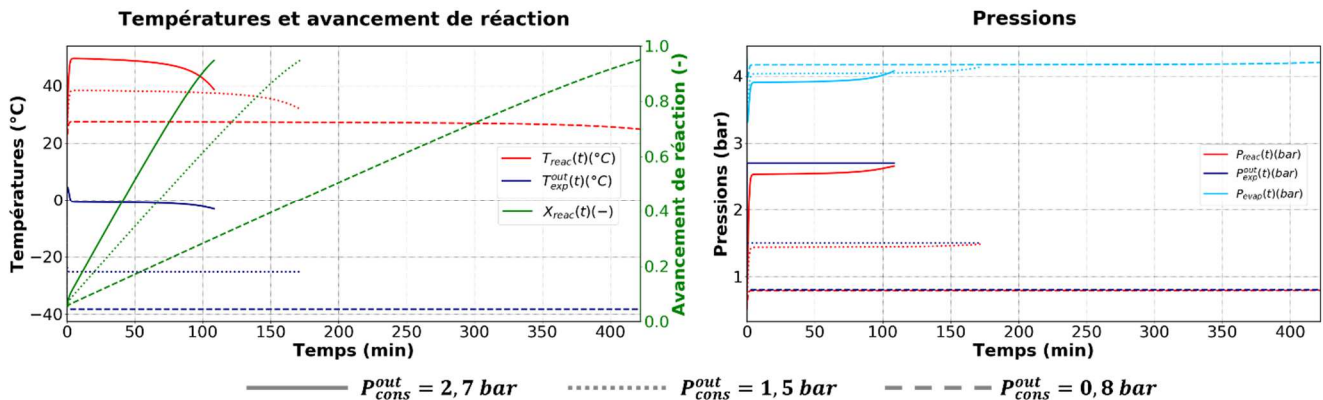


FIGURE 3.26 – Analyse paramétrique relative au contrôle de la pression d'échappement de l'expandeur : conditions de fonctionnement (températures, pressions) des principaux composants pour 3 valeurs différentes de la consigne P_{cons}^{out}

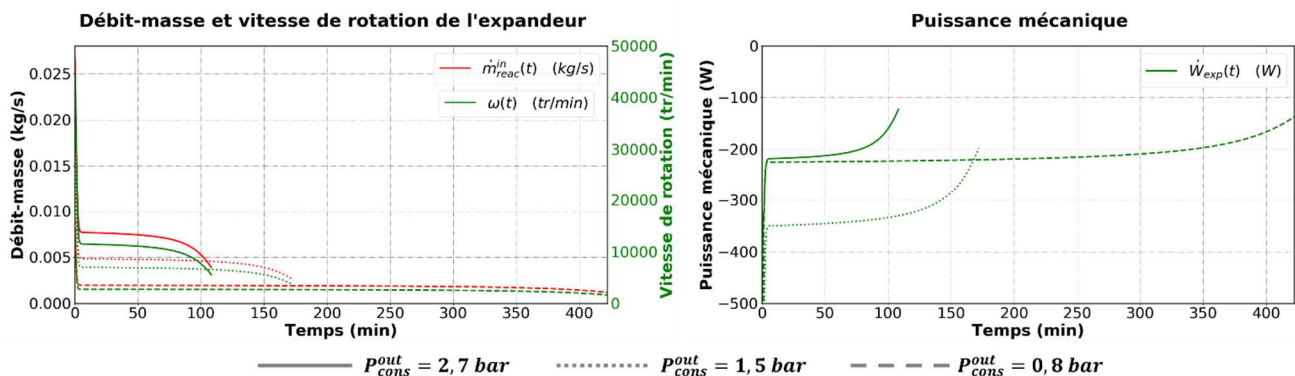


FIGURE 3.27 – Analyse paramétrique relative au contrôle de la pression d'échappement de l'expandeur : évolution temporelle du débit-masse, de la vitesse de rotation de l'expandeur (à gauche) et de la puissance mécanique (à droite) pour 3 valeurs différentes de la consigne P_{cons}^{out}

De manière générale, lorsque la valeur de consigne P_{cons}^{out} tend vers la pression d'équilibre du réacteur à sa température de contrainte $P_{eq}(T_{amb}) = 0,51$ bar, on observe une atténuation de la dynamique du procédé, le réacteur étant dans des conditions plus proches de l'équilibre thermique avec le puits de chaleur et de l'équilibre thermodynamique de la réaction solide/gaz. Ainsi, la réaction est certes plus lente (cf. *Figures 3.26* et *3.27*), mais la qualité thermodynamique du cycle est améliorée, ce qui s'accompagne d'une amélioration des indicateurs de performance (cf. *Figure 3.25*) : en effet, les irréversibilités liées à la fois aux transferts dans le réacteur et à l'échange thermique avec le puits à T_{amb} sont moins importantes.

V.2.2.ii Contrôle de la vitesse de rotation

La plage de variation choisie pour la consigne de la vitesse de rotation de l'expandeur ω_{cons} est [500 ; 15000 tr.min⁻¹]. Ces bornes ont été ajustées afin que la durée de la phase de décharge varie dans une gamme proche de celle de l'étude précédente sur le contrôle de la pression d'échappement (section **V.2.2.i**). Ceci permettra une comparaison appropriée (à durées égales de la phase de décharge) des comportements dynamiques des composants pour ces deux contrôles. Notons toutefois que l'intervalle [500 ; 15000 tr.min⁻¹] n'est pas réaliste dans le cadre de l'expérimentation envisagée, car l'expandeur scroll utilisé a une vitesse de rotation maximale de 3600 tr.min⁻¹.

Comme précédemment, 50 simulations de cycle complet ont été réalisées en faisant varier ω_{cons} sur l'intervalle choisi.

La *Figure 3.28* rassemble différentes caractéristiques de la phase de décharge du cycle en fonction de ω_{cons} : la durée de la décharge Δt_{disch} , le travail mécanique total produit $|W|$ (en haut), la puissance mécanique moyenne $|\dot{W}_{mean}| = \frac{|W|}{\Delta t_{disch}}$ et la plage de variation de l'avancement de réaction ΔX (en bas).

Sur cette figure, on constate une décroissance hyperbolique de la durée de décharge Δt_{disch} , analogue à celle de la *Figure 3.24*. Cette tendance est attendue : en effet, le débit-masse de gaz est sensiblement proportionnel à la vitesse de rotation de l'expandeur, car le débit volumique l'est (expandeur volumétrique) et les variations de la masse volumique du gaz en entrée de l'expandeur sont négligeables. Ainsi, aux valeurs élevées de ω_{cons} , le débit-masse de gaz est plus élevé donc la décharge est de durée plus courte. Par ailleurs, lorsque ω_{cons} augmente, le travail mécanique $|W|$ diminue de 6,3 à 0,3 MJ. Cette tendance sera analysée à l'aide des courbes de comportement dynamique proposées plus bas (*Figures 3.30* et *3.31*).

Les évolutions de Δt_{disch} et $|W|$ en fonction de la valeur de consigne étant analogues à celles observées dans le cas du contrôle de la pression d'échappement (*Fig. 3.24*), on retrouve un optimum pour la puissance mécanique moyenne $|\dot{W}_{mean}|$: celle-ci

augmente de 50 à 330 W sur la plage [500; 6700 tr.min⁻¹], puis diminue de 330 à 130 W sur la plage [6700; 13800 tr.min⁻¹], avant d'augmenter à nouveau, de façon très brusque, lorsque ω_{cons} dépasse 13800 tr.min⁻¹. En prolongeant la plage étudiée ($\omega_{cons} > 15000 \text{ tr. min}^{-1}$), on constate que les valeurs de $|\dot{W}_{mean}|$ dépassent le maximum de 330 W. Toutefois, ce comportement doit être nuancé : en effet, la *Figure 3.28* nous indique que la plage de variation de l'avancement de réaction ΔX (en bas à droite) n'est égale à $\Delta X_{max} = 0,9$ que lorsque $\omega_{cons} < 6700 \text{ tr. min}^{-1}$. Au-delà, l'avancement parcouru ΔX chute, d'abord très progressivement puis brusquement (à partir de $\omega_{cons} = 12000 \text{ tr. min}^{-1}$) jusqu'à atteindre 0,2. Ceci signifie qu'il est impossible de réaliser la réaction de synthèse sur la totalité de la plage d'avancement ΔX_{max} tout en maintenant la vitesse de rotation à sa consigne ω_{cons} : la cinétique de la réaction chimique solide/gaz ne permet plus d'absorber un débit de gaz suffisant.

Notons que l'optimum de puissance mécanique moyenne observé sur la *Figure 3.28* est du même ordre de grandeur que celui issu du contrôle de la pression d'échappement : environ 330 W. Par ailleurs, la valeur de consigne à cet optimum, $\omega_{cons} = 6700 \text{ tr. min}^{-1}$, semble être la valeur « seuil » au-delà de laquelle la plage d'avancement explorée diminue ($\Delta X < \Delta X_{max}$). Ces deux observations semblent indiquer qu'il n'est pas possible de dépasser l'optimum $|\dot{W}_{mean}| = 330 \text{ W}$ lors d'une phase de décharge explorant la totalité de la plage d'avancement ΔX_{max} .

L'évolution des indicateurs de performance η_I , η_{ex} et ESD en fonction de ω_{cons} est représentée sur la *Figure 3.29*. De façon analogue au contrôle de la pression d'échappement, ces 3 indicateurs diminuent avec ω_{cons} , à cause de la diminution du travail mécanique produit. On constate une accélération de la dégradation des performances énergétiques (η_I et ESD) lorsque ω_{cons} dépasse la valeur de $12000 \text{ tr. min}^{-1}$, qui résulte de la diminution de la production de froid (non représentée ici) consécutive à celle de ΔX .

Les *Figures 3.30* et *3.31* présentent le comportement dynamique du cycle en phase de décharge pour les 3 valeurs de la consigne matérialisées par des lignes verticales rouges sur les *Figures 3.28* et *3.29* : à l'optimum ($\omega_{cons} = 6700 \text{ tr. min}^{-1}$) et de part et d'autre de cet optimum. Pour analyser ces figures, il convient de noter au préalable que le débit-masse de gaz est sensiblement proportionnel à la vitesse de rotation de l'expandeur, car les variations de la masse volumique du gaz en entrée de l'expandeur sont négligeables. Dès lors, imposer une vitesse de rotation ω_{cons} revient à imposer un débit-masse de gaz entrant au réacteur : il s'agit d'un « forçage » massique du réacteur.

Les tendances qui se dégagent de ces figures sont les mêmes pour les 3 valeurs de la consigne :

- Au début de la phase de décharge, on assiste à une montée en pression du réacteur due au « forçage » massique de ce dernier. Cette montée en pression est d'autant plus importante que la valeur de ω_{cons} est élevée : en effet, elle induit un écart à l'équilibre du réacteur qui conditionne la cinétique de réaction et donc le débit de gaz que le réacteur est capable de traiter. Ainsi, la pression à laquelle le réacteur se stabilise augmente lorsque le débit de gaz imposé par la consigne augmente (P_{reac} monte de 0,7 à 1,4 bar lorsque ω_{cons} passe de 2400 à 6700 $tr.min^{-1}$). En conséquence, la température d'équilibre $T_{eq}(P_{reac})$ et donc la température du réacteur augmentent : T_{reac} s'établit respectivement à 26° pour $\omega_{cons} = 2400 \text{ tr.min}^{-1}$ et 38° pour $\omega_{cons} = 6700 \text{ tr.min}^{-1}$.
- Une fois stabilisées, les conditions de fonctionnement (températures et pressions) varient assez peu pendant une grande partie de la décharge.
- A la fin de la phase de décharge (fin de la réaction de synthèse), on constate une augmentation rapide de la pression du réacteur : celle-ci permet de compenser l'affaiblissement de la cinétique en fin de réaction (diminution du terme $(1-X)$ dans l'Equation (3.3b)) en augmentant l'écart à l'équilibre, et ainsi de maintenir le débit-masse de gaz imposé. Cette augmentation de pression s'accompagne d'une baisse de la puissance mécanique, car le ratio de pressions aux bornes de l'expandeur se réduit.

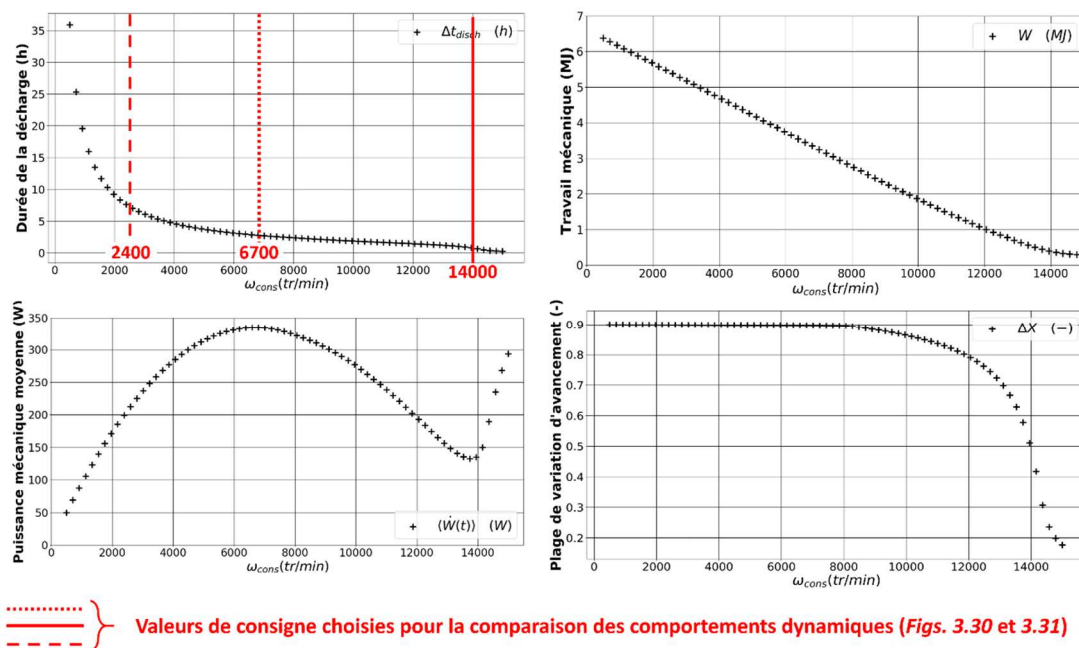


FIGURE 3.28 – Analyse paramétrique relative au contrôle de la vitesse de rotation de l'expandeur : caractéristiques de la phase de décharge (durée, travail mécanique produit, puissance mécanique moyenne et plage de variation de l'avancement de réaction) en fonction de la valeur de consigne ω_{cons}

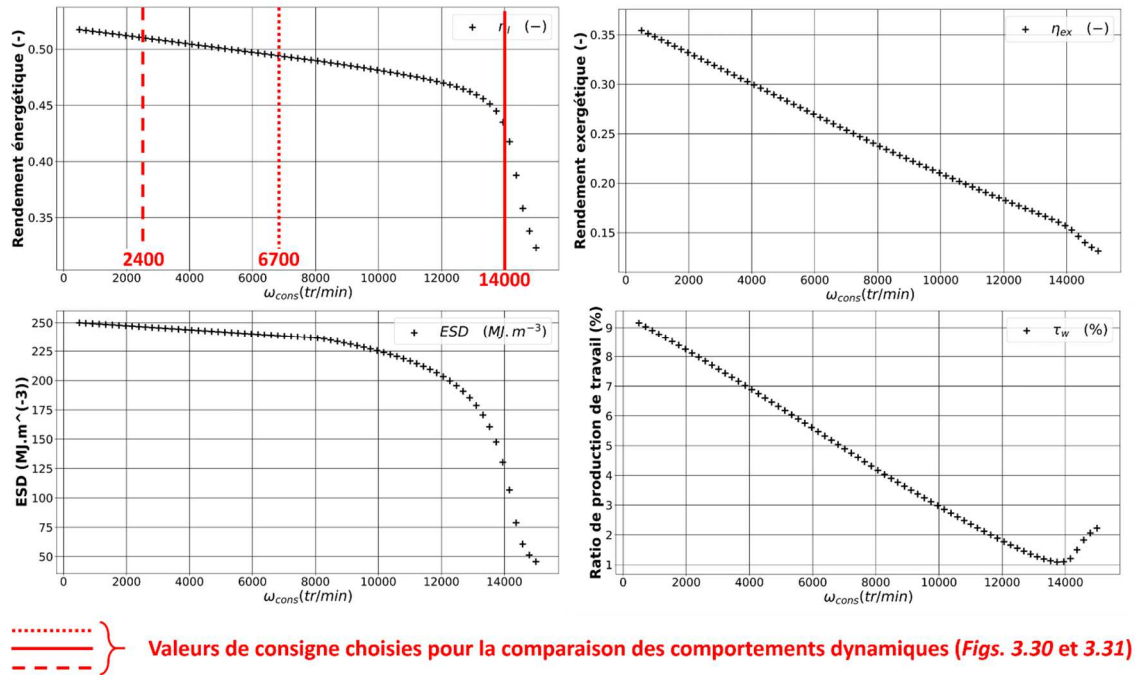


FIGURE 3.29 – Analyse paramétrique relative au contrôle de la vitesse de rotation de l’expandeur : performances énergétiques et exergetiques du cycle (rendements η_I et η_{ex} , densité de stockage énergétique ESD) et ratio de production de travail mécanique en fonction de la valeur de consigne ω_{cons}

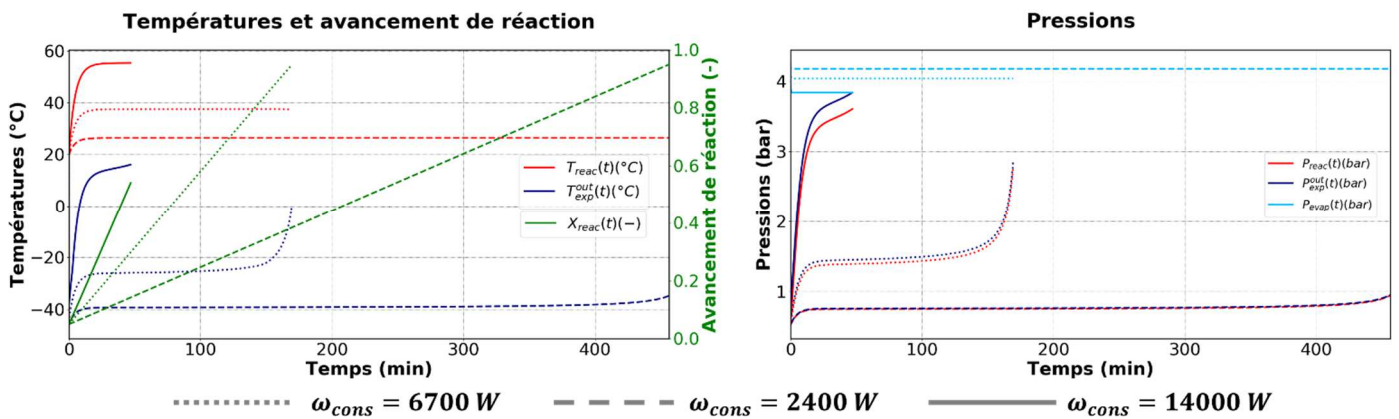


FIGURE 3.30 – Analyse paramétrique relative au contrôle de la vitesse de rotation de l’expandeur : conditions de fonctionnement (températures, pressions) des principaux composants pour 3 valeurs différentes de la consigne ω_{cons}

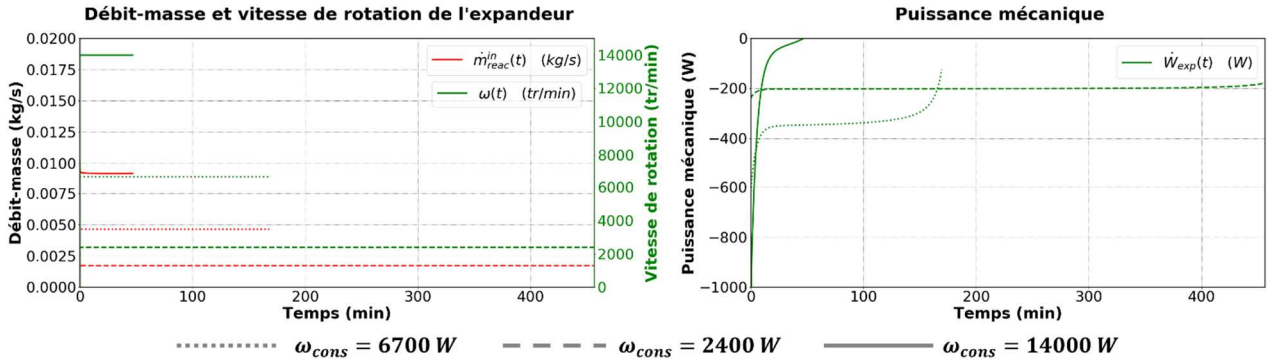


FIGURE 3.31 – Analyse paramétrique relative au contrôle de la vitesse de rotation de l’expandeur : évolution temporelle du débit-masse, de la vitesse de rotation de l’expandeur et de la puissance mécanique pour 3 valeurs différentes de la consigne ω_{cons}

V.2.2.iii Contrôle de la puissance mécanique

La plage de variation étudiée pour la consigne de la puissance mécanique à l’arbre de l’expandeur $|\dot{W}_{cons}|$ est [50 ; 1000 W]. La borne supérieure de cet intervalle a été choisie afin d’évaluer les caractéristiques (conditions de fonctionnement et performances globales) de l’expérimentation si l’on envisage de faire fonctionner l’expandeur scroll à sa puissance mécanique nominale : 1 kW. Enfin, comme pour l’étude du contrôle de la vitesse de rotation (section V.2.2.ii), la borne inférieure a été ajustée afin que les durées de décharge obtenues coïncident avec celles de l’analyse paramétrique relative au contrôle de la pression d’échappement (cf. section V.2.2.i).

La Figure 3.32 présente l’évolution de la durée de la phase de décharge Δt_{disch} , du travail mécanique produit $|W|$ (en haut), de la puissance mécanique moyenne $|\dot{W}_{mean}|$ et de la plage de variation de l’avancement de réaction ΔX (en bas), en fonction de la consigne de puissance $|\dot{W}_{cons}|$. Comme la puissance mécanique instantanée à l’arbre de l’expandeur $\dot{W}(t)$ est fixée à \dot{W}_{cons} pendant toute la durée de la phase de décharge, la courbe représentant la valeur moyenne de la puissance mécanique (en bas à gauche) est sans surprise une droite bissectrice : $|\dot{W}_{mean}| = |\dot{W}_{cons}|$. Les courbes de durée et de travail mécanique (en haut), quant à elles, sont caractérisées par un changement brusque de tendance aux alentours de $|\dot{W}_{cons}| = 400 W$:

- Dans la zone $|\dot{W}_{cons}| < 400 W$, on assiste à une diminution rapide de la durée de décharge et une inflexion de la production de travail mécanique (qui passe de 6,2 à 0,5 MJ lorsque $|\dot{W}_{cons}|$ passe de 50 à 400 W).
- Lorsque $|\dot{W}_{cons}| > 400 W$, la phase de décharge est très courte (de durée inférieure à 30 min) et la production de travail mécanique durant cette phase $|W|$ est très faible (inférieure à 0,5 MJ).

Ces changements de tendance révèlent une information essentielle sur le déroulement de la réaction de synthèse lorsque l'utilisateur choisit de maintenir une puissance mécanique constante à l'arbre de l'expandeur. En effet, l'évolution de la plage de variation de l'avancement de réaction ΔX en fonction de $|\dot{W}_{cons}|$ (en bas à droite sur la *Figure 3.32*) montre que :

- Lorsque $|\dot{W}_{cons}| < 270 W$, on a $\Delta X = \Delta X_{max} = 0,9$: la réaction de synthèse est effectuée sur la totalité de la plage ΔX_{max} , en assurant la puissance mécanique de consigne. On retrouve pour cette puissance mécanique maximale (270 W) une valeur proche de l'optimum obtenu dans les analyses paramétriques relatives au contrôle de la pression d'échappement (*Figure 3.24*, à $P_{cons}^{out} = 1,5 bar$) et de la vitesse de rotation (*Figure 3.25*, à $\omega_{cons} = 6700 tr.min^{-1}$).
- L'intervalle $270 < |\dot{W}_{cons}| < 400 W$ correspond à une zone de transition, où la plage de variation d'avancement ΔX diminue rapidement (de ΔX_{max} à 0,1 environ).
- Lorsque $|\dot{W}_{cons}| > 400 W$, la réaction de synthèse est très partielle par rapport à la plage ΔX_{max} visée : ΔX est inférieur à 0,1. Cela signifie qu'il est impossible de réaliser la réaction de synthèse sur la totalité de la plage ΔX_{max} tout en maintenant la puissance de consigne $|\dot{W}_{cons}|$ demandée. La phase de décharge s'arrête donc prématurément, lorsque la pression du réacteur ne permet plus d'assurer à la fois un débit de gaz (lié à la cinétique de réaction solide/gaz) et un ratio de pressions aux bornes de l'expandeur suffisants pour maintenir la puissance mécanique de consigne.

Sur la *Figure 3.33*, on constate une inflexion des performances globales du cycle (rendements η_I et η_{ex} , densité énergétique de stockage ESD) à $|\dot{W}_{cons}| = 270 W$. Elle résulte à la fois de l'inflexion du travail mécanique total $|W|$ (qui passe de 5 à 0,5 MJ) et de celle de la production de froid Q_{cold} (qui passe de 63 à 7 MJ environ, courbe non représentée ici), dues à la forte diminution de la valeur de ΔX .

Les *Figures 3.34* et *3.35* introduisent le comportement dynamique de 3 composants (évaporateur, expandeur et réacteur) lors de la phase de décharge, pour les 3 valeurs de puissance de consigne suivantes : $|\dot{W}_{cons}| = 400 W$ (courbes tiretées), $|\dot{W}_{cons}| = 330 W$ (courbes pointillées) et $|\dot{W}_{cons}| = 100 W$ (courbes pleines).

Les tendances générales sont identiques pour chacune des 3 valeurs de consigne, elles peuvent être interprétées au regard de trois éléments clés de la modélisation :

- Les équations (3.43) et (3.30), qui indiquent que la puissance mécanique instantanée à l'arbre de l'**expandeur** est conditionnée par le débit-masse de gaz le traversant et le ratio de pressions à ses bornes : $\dot{W} = f_1 \left(\dot{m}_{reac}^{in}, \frac{P_{evap}}{P_{exp}} \right)$.

- L'équation (3.52), qui indique que le débit-masse de gaz traversant la **jonction massique** est calculé à partir de la différence entre la pression d'échappement de l'expandeur et celle du réacteur ($P_{exp}^{out} - P_{reac}$) : $\dot{m}_{reac}^{in} = f_2(P_{exp}^{out} - P_{reac})$.
- Les équations (3.2) et (3.3b), qui traduisent le fait que la capacité du **réacteur** à consommer le débit-masse de gaz entrant dépend de son écart à l'équilibre thermodynamique de réaction solide/gaz, $\frac{P_{reac} - P_{eq}(T_{reac})}{P_{reac}}$.

Au début de la phase de décharge, comme les pressions de l'évaporateur et du réacteur sont très éloignées (respectivement $P_{sat}(T_{cold}) = 4,26$ bar et $P_{eq}(T_{amb}) = 0,51$ bar), le ratio de pressions aux bornes de l'expandeur est élevé : $R_p = 8,4$. Par conséquent, le débit-masse de gaz nécessaire pour garantir la puissance mécanique $|\dot{W}_{cons}|$ est relativement faible.

Au fur et à mesure que la réaction de synthèse progresse, la pression du réacteur monte afin de maintenir un écart à l'équilibre thermodynamique et donc une cinétique de réaction suffisants, mais cette montée en pression progressive tend à diminuer le ratio de pression aux bornes de l'expandeur. Afin de maintenir $|\dot{W}(t)| = |\dot{W}_{cons}|$ malgré la baisse du ratio de pressions, le débit de gaz traversant l'expandeur doit augmenter, d'où l'augmentation de la vitesse de rotation de l'expandeur. A la fin de la décharge, cette dernière atteint 1000 tr.min⁻¹ pour $|\dot{W}_{cons}| = 100$ W et 18000 tr.min⁻¹ pour $|\dot{W}_{cons}| = 330$ W. Notons que l'accroissement du débit-masse et de la vitesse de rotation en fin de décharge est beaucoup moins marqué pour $|\dot{W}_{cons}| = 100$ W (courbes pleines) : ceci est dû au fait que l'on parvient à assurer $|\dot{W}(t)| = |\dot{W}_{cons}|$ jusqu'à la fin de la réaction de synthèse (*i.e.* $\Delta X = \Delta X_{max}$), contrairement aux cas $|\dot{W}_{cons}| = 330$ W et $|\dot{W}_{cons}| = 400$ W.

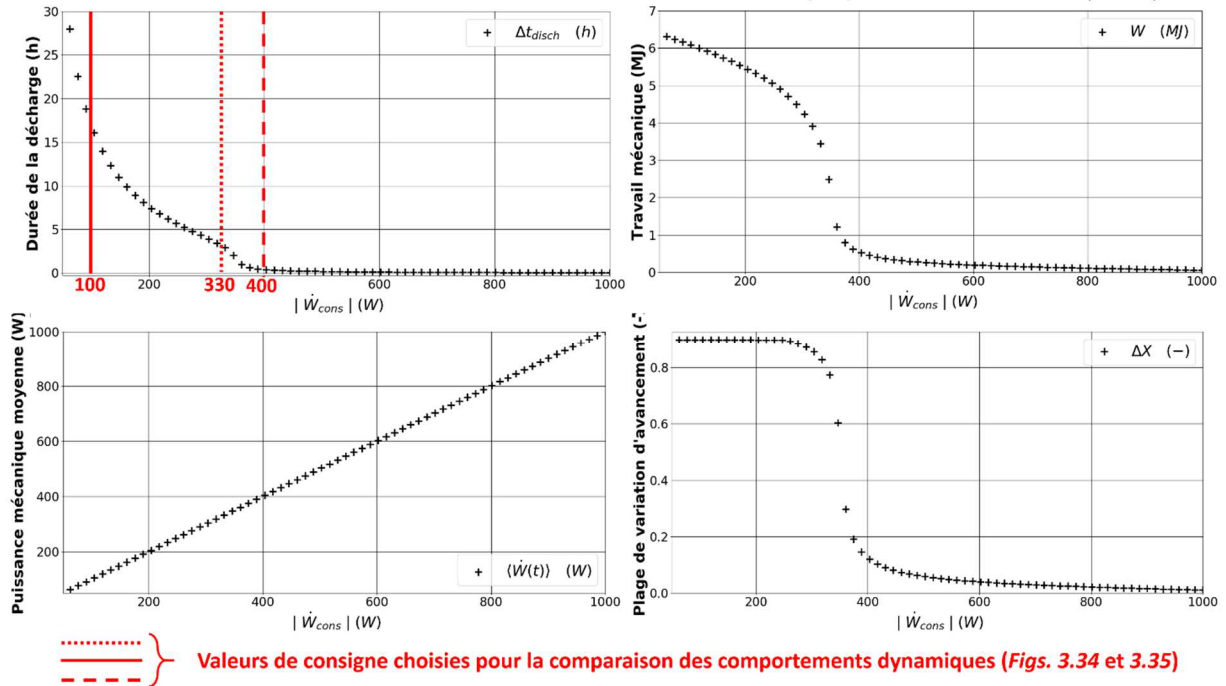


FIGURE 3.32 – Analyse paramétrique relative au contrôle de la puissance mécanique à l’expandeur : caractéristiques de la phase de décharge (durée, travail mécanique produit, puissance mécanique moyenne et plage de variation de l’avancement de réaction) en fonction de la valeur absolue de la consigne $|\dot{W}_{cons}|$

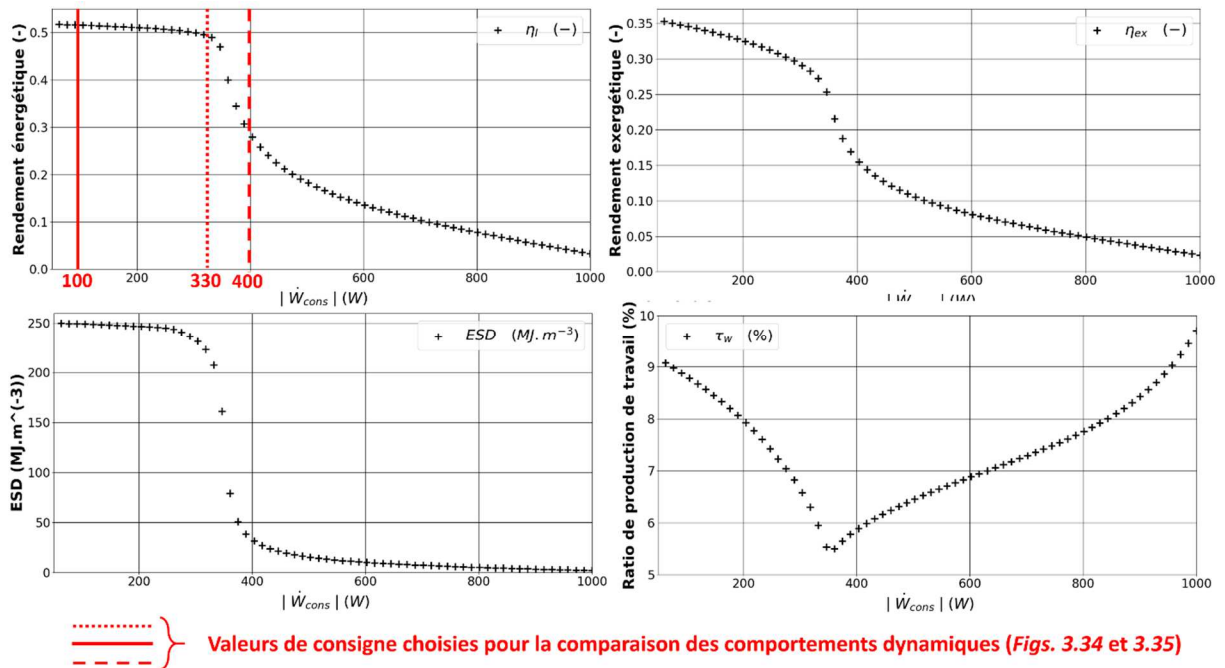


FIGURE 3.33 – Analyse paramétrique relative au contrôle de la puissance mécanique à l’expandeur : performances énergétiques et exergetiques du cycle (rendements η_l et η_{ex} , densité de stockage énergétique ESD) en fonction de la valeur absolue de la consigne $|\dot{W}_{cons}|$

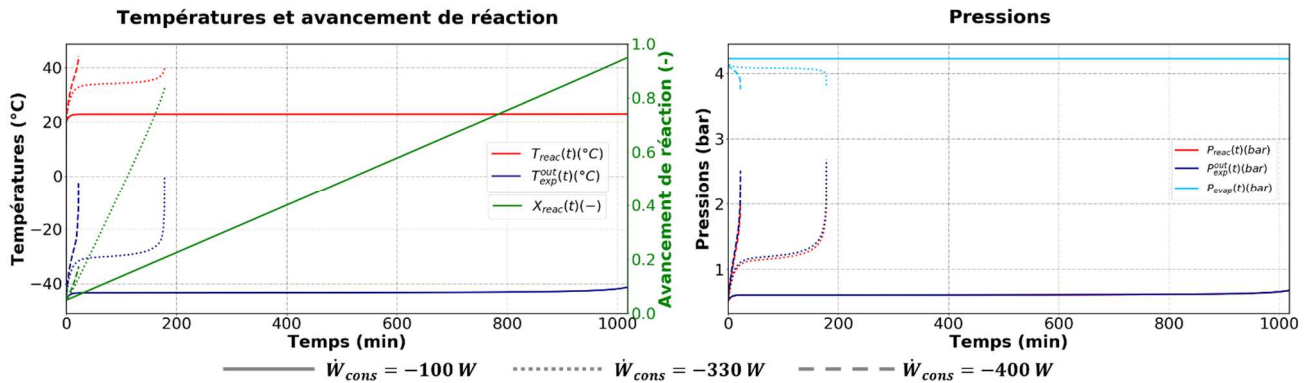


FIGURE 3.34 – Analyse paramétrique relative au contrôle de la puissance mécanique à l’expandeur : conditions de fonctionnement (températures, pressions) des principaux composants pour 3 valeurs différentes de la consigne \dot{W}_{cons}

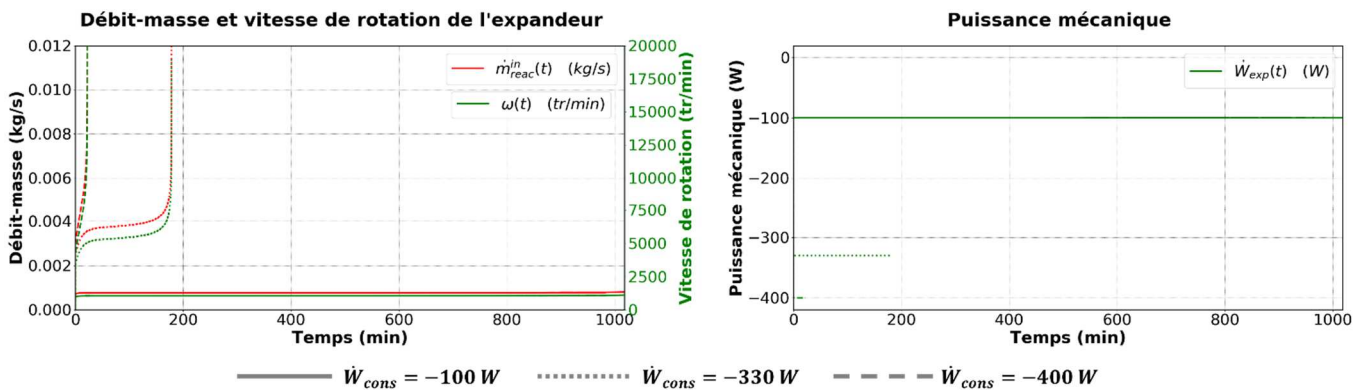


FIGURE 3.35 – Analyse paramétrique relative au contrôle de la puissance mécanique à l’expandeur : évolution temporelle du débit-masse, de la vitesse de rotation de l’expandeur et de la puissance mécanique pour 3 valeurs différentes de la consigne \dot{W}_{cons}

V.3 Autres modes opératoires et sels réactifs

Parmi les sels considérés dans l’analyse thermodynamique, 3 ont été sélectionnés pour l’étude du comportement dynamique du cycle hybride : CaCl_2 (8/4) NH_3 (utilisé comme cas de référence dans les sections **V.1** et **V.2**), SrCl_2 (8/1) NH_3 et SrBr_2 (8/2) NH_3 . Les critères déterminants de ce choix sont leurs bonnes performances énergétiques et exergetiques et les températures de source réparties sur la gamme de température cible (respectivement 108, 116 et 151 °C en mode simultané), mais également la faisabilité technique d’une expérimentation exploitant ces sels réactifs (sels bien connus au laboratoire).

En complément des résultats « nominaux » présentés en section **V.1** (mode simultané impliquant le sel réactif $\text{CaCl}_2 (8/4)\text{NH}_3$), cette section introduit les principaux résultats de simulation du comportement dynamique pour les autres modes opératoires à production de froid privilégiée (modes séparé et combiné), qui ont également été implémentés dans l’outil de simulation (cf. *Figures 3.11* et *3.12*), et pour les deux autres sels réactifs mentionnés ci-dessus : $\text{SrCl}_2 (8/1)\text{NH}_3$ et $\text{SrBr}_2 (8/2)\text{NH}_3$.

Pour plus de lisibilité, les comportements dynamiques obtenus pour les différents modes et sels réactifs ne sont pas présentés ici. Cette section s’attache à commenter les performances globales obtenues par l’étude dynamique et propose une comparaison avec les résultats de l’analyse thermodynamique.

Le *Tableau 3.12* regroupe les performances du cycle hybride (rendements énergétiques η_I et exergétiques η_{ex} , ratios de production de travail τ_w) issues de la simulation dynamique, pour les 3 modes à production de froid privilégiée et les 3 sels réactifs mentionnés ci-dessus. Les résultats issus de l’analyse thermodynamique sont également précisés en italique. Concernant les grandeurs extensives Q_{hot} , Q_{cold} , $|W_{ch}|$ et $|W_{disch}|$ (colonnes de droite), il convient de noter que la grandeur dimensionnante commune aux études stationnaire et dynamique est le volume de composite réactif V_{comp} (issu des résultats de l’analyse thermodynamique pour $|W| = |W_{ch}| + |W_{disch}| = 1 \text{ kWh}$: cf. **Chapitre 2**, section **II.2**).

Malgré quelques écarts sur les valeurs des indicateurs η_I , η_{ex} et τ_w (expliqués ci-dessous), ce tableau de synthèse atteste de la concordance entre les résultats de l’étude dynamique et ceux de l’analyse thermodynamique. On constate notamment que les deux études s’accordent sur le fait que le mode combiné est le plus performant sur les plans énergétique et exergétique.

Pour les 3 modes et sels réactifs listés dans le tableau, les valeurs des indicateurs η_{ex} et τ_w obtenues par l’étude dynamique sont plus faibles que celles issues de l’analyse thermodynamique (en italique). En effet : même si l’analyse thermodynamique et le modèle dynamique décrivent les performances de l’expandeur au moyen d’un même rendement isentropique fixe ($\eta_{is} = 0,8$), le modèle dynamique intègre en outre un rendement volumétrique ($\eta_v = 0,7$), ce qui réduit la production de travail mécanique (comme illustré par l’étude paramétrique développée en section **V.2.1**) et dégrade donc les performances exergétiques du cycle.

Pour les sels réactifs $\text{CaCl}_2 (8/4)\text{NH}_3$ et $\text{SrCl}_2 (8/1)\text{NH}_3$, les rendements énergétiques issus de la simulation dynamique sont légèrement supérieurs à ceux de l’analyse thermodynamique. Cette différence provient du fait que l’évaluation de la masse thermique du réacteur (et donc de la chaleur Q_{hot} à apporter en phase de charge) a été majorée dans l’analyse thermodynamique (ratio $\tau_{met} = 0,1$) par rapport au cas d’étude

choisi pour la simulation dynamique ($\tilde{\rho}_w = 592 \text{ kg.m}^{-3}$: cf. *Tableau 3.6* et configuration de réacteur décrite en **Annexe J**).

Sel réactif	Mode	η_I (-)	η_{ex} (-)	τ_w (%)	Q_{hot} (MJ)	Q_{cold} (MJ)	$ W_{ch} $ (MJ)	$ W_{disch} $ (MJ)
CaCl ₂ (8/4)NH ₃	Séparé	0,46	0,24	8,0	62,4	26,5	2,3	0
	<i>Analyse thermo</i>	<i>0,44</i>	<i>0,26</i>	<i>10,9</i>	<i>75,1</i>	<i>29,4</i>	<i>3,6</i>	<i>0</i>
	Simultané	0,48	0,23	4,0	135,9	63,1	0	2,6
	<i>Analyse thermo</i>	<i>0,42</i>	<i>0,22</i>	<i>5,0</i>	<i>171,4</i>	<i>68,4</i>	<i>0</i>	<i>3,6</i>
	Combiné	0,48	0,30	11,3	46,8	20,0	1,7	0,8
SrCl ₂ (8/1)NH ₃	<i>Analyse thermo</i>	<i>0,48</i>	<i>0,28</i>	<i>11,2</i>	<i>67,0</i>	<i>28,5</i>	<i>3,6</i>	<i>0</i>
	Simultané	0,51	0,26	5,4	58,74	28,48	0	1,6
	<i>Analyse thermo</i>	<i>0,47</i>	<i>0,27</i>	<i>7,2</i>	<i>106,4</i>	<i>46,4</i>	<i>0</i>	<i>3,6</i>
	Combiné	0,52	0,33	12,7	26,74	12,21	1,1	0,7
	<i>Analyse thermo</i>	<i>0,51</i>	<i>0,38</i>	<i>16,6</i>	<i>42,5</i>	<i>18,1</i>	<i>2,2</i>	<i>1,4</i>
SrBr ₂ (8/2)NH ₃	Séparé	0,41	0,18	8,9	30,1	11,1	1,1	0
	<i>Analyse thermo</i>	<i>0,42</i>	<i>0,22</i>	<i>12,4</i>	<i>69,1</i>	<i>25,4</i>	<i>3,6</i>	<i>0</i>
	Simultané	0,45	0,26	11,0	22,2	8,9	0	1,1
	<i>Analyse thermo</i>	<i>0,48</i>	<i>0,32</i>	<i>14,0</i>	<i>53,6</i>	<i>22,1</i>	<i>0</i>	<i>3,6</i>
	Combiné	0,45	0,30	18,1	13,8	5,1	0,5	0,6
<i>Analyse thermo</i>	<i>0,51</i>	<i>0,40</i>	<i>22,2</i>	<i>31,8</i>	<i>12,6</i>	<i>1,5</i>	<i>2,1</i>	

TABLEAU 3.12 – Performances globales du cycle hybride obtenues par l'étude dynamique et par l'analyse stationnaire (en italique). Pour les grandeurs extensives (colonnes de droite), la grandeur dimensionnante commune est le volume de composite (issu des résultats de l'analyse thermodynamique pour $|W| = 1 \text{ kWh}$)

A l'inverse, pour le sel réactif SrBr₂ (8/2)NH₃, l'étude dynamique conduit à des rendements énergétiques plus faibles que l'analyse thermodynamique. Ceci est vraisemblablement dû au fait que le modèle dynamique ne tient pas compte de la production additionnelle de froid en sortie d'expandeur lors de la phase de décharge,

qui représente une part plus importante de la production totale de froid pour le réactif $\text{SrBr}_2(8/2)\text{NH}_3$ que pour les deux autres réactifs.

VI. Méthodes de contrôle du fonctionnement dynamique du cycle

Comme évoqué au début de la section **IV**, certaines des conditions de simulation du comportement dynamique ont été choisies en lien avec l'expérimentation actuellement développée au laboratoire PROMES. Bien que l'outil de simulation permette d'anticiper le comportement dynamique global du procédé et apporte des éléments de dimensionnement (ordres de grandeur des débits, puissances thermiques et mécaniques, vitesse de rotation de l'expandeur selon le volume de composite réactif), de nombreux points de mise en œuvre pratique du cycle se détachent des conclusions de la simulation numérique.

C'est notamment le cas du contrôle de l'expandeur : contrairement à ce qui a été implémenté dans l'outil de simulation, la grandeur de contrôle choisie (pression d'échappement, vitesse de rotation ou puissance mécanique) ne pourra pas, en pratique, être fixée rigoureusement à sa valeur de consigne tout au long du procédé. Cette section s'attache à expliciter les éléments (capteurs, électronique de puissance, actionneurs) mis en jeu pour assurer la régulation autour d'une valeur de consigne, pour chacune des trois grandeurs dont le contrôle est envisagé.

La *Figure 3.36* propose une implémentation pratique de la régulation. Elle fait apparaître les principaux composants nécessaires à la mise en œuvre d'une boucle de régulation autour de l'expandeur :

- Du côté de l'expandeur (partie gauche du schéma), différents **capteurs** permettent un suivi des grandeurs que l'on souhaite réguler autour d'une valeur de consigne (grandeurs de contrôle) : des manomètres pour les mesures de pression aux bornes de l'expandeur, un tachymètre/couplemètre pour mesurer la vitesse de rotation et le couple à l'arbre de l'expandeur.
- Du côté des sorties électriques (partie droite du schéma), plusieurs **actionneurs** permettent d'agir de façon indirecte sur le fonctionnement de l'expandeur situé en amont : il s'agit des composants de l'électronique de puissance (notamment le hacheur : ajustement du rapport cyclique α) et de la charge électrique contrôlable (par exemple une résistance variable).

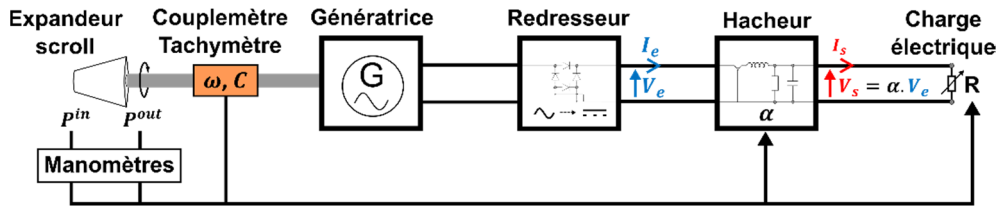


FIGURE 3.36 – Schéma d’une chaîne de régulation possible pour le contrôle de l’expandeur

Cette chaîne (capteurs/actionneurs) jouera un rôle fondamental dans le **contrôle** de l’expérimentation : en effet, elle permet d’envisager la réalisation pratique des trois types de contrôle proposés plus haut pour l’expandeur scroll (cf. Section **III.4**). Notons que les actionneurs sont situés au niveau de la charge électrique active (en aval de la génératrice), donc en dehors du procédé : il s’agit d’un contrôle externe (et indirect) de la grandeur que l’on cherche à maintenir à sa valeur de consigne. Concernant ce contrôle :

- Le(s) capteur(s) à mettre en œuvre est (sont) déterminé(s) par la grandeur de contrôle choisie par l’utilisateur (manomètre s’il s’agit de réguler l’une des pressions aux bornes de l’expandeur, tachymètre s’il s’agit de réguler la vitesse de rotation ou la puissance mécanique à l’arbre de l’expandeur).
- Une fois la grandeur de contrôle choisie (et les capteurs pertinents identifiés), il faut déterminer les actionneurs à mettre en œuvre pour réguler cette grandeur autour de sa valeur de consigne. Pour ce faire, il est important de souligner les deux effets suivants :
 - Une variation de la tension aux bornes de la charge électrique (qui peut être effectuée en modifiant le rapport cyclique α du hacheur par exemple) entraînera une variation de la vitesse de rotation de la génératrice.
 - Une variation de l’intensité traversant la charge électrique (qui peut être effectuée en modifiant la valeur de la charge résistive R par exemple) entraînera une variation du couple mécanique à l’arbre de la génératrice.

Ainsi, il est important de noter que :

- La régulation de la vitesse de rotation de l’expandeur s’appuiera sur une régulation du courant traversant la charge (action sur le couple mécanique permettant d’accélérer ou de freiner la génératrice).
- La régulation de la pression d’échappement de l’expandeur s’appuiera sur une régulation de la tension aux bornes de la charge (action sur la vitesse de rotation permettant de modifier le débit de gaz et donc la pression du réacteur).
- La régulation de la puissance mécanique à l’arbre de l’expandeur devra être réalisée en utilisant les deux types d’actionneurs (action sur l’intensité et sur la tension).

VII. Conclusions

Dans ce chapitre, une étude théorique du comportement dynamique du cycle hybride thermochimique a été proposée. Cette étude vient compléter l'analyse thermodynamique réalisée (détaillée au **Chapitre 2**), dans le but d'approfondir les effets du couplage des composants (en particulier l'expandeur et le réacteur) sur la dynamique du procédé.

L'étude est construite autour d'une **modélisation** du procédé, qui a été effectuée en deux étapes :

- Dans un premier temps, des modèles de comportement dynamique ont été développés pour chacun des composants du cycle hybride. L'objectif étant d'examiner l'impact du couplage des composants à l'échelle du procédé global, l'approche de modélisation identifiée comme la plus pertinente est l'approche « nodale » (ou « 0D ») : chaque composant est décrit par des variables internes (température, pression, avancement, ...) uniformes, vérifiant les équations de la thermodynamique macroscopique (bilans de masse et d'énergie, loi cinétique, équation d'état).
- Dans un second temps, les modèles « composant » ont été connectés entre eux par l'intermédiaire de variables de couplage (débits et états thermodynamiques du fluide entrant et sortant de chaque composant), de façon à établir le modèle dynamique du procédé global.

L'antagonisme de comportement entre l'expandeur et le réacteur a été identifié comme un verrou scientifique majeur dans le fonctionnement du cycle hybride thermochimique. Pour approfondir cet antagonisme, la modélisation développée intègre trois stratégies possibles de **contrôle** de l'expandeur :

- Contrôle de la pression de couplage expandeur/réacteur (échappement ou aspiration de l'expandeur, selon le mode) à une valeur de consigne fixe.
- Contrôle de la vitesse de rotation de l'expandeur à une valeur de consigne fixe.
- Contrôle de la puissance mécanique à l'arbre de l'expandeur à une valeur de consigne fixe.

A partir de cette modélisation, un **outil de simulation** numérique a été réalisé. L'implémentation numérique du couplage des composants a été effectuée pour chacun des 5 modes opératoires du cycle hybride présentés au **Chapitre 2** (correspondant à différents agencements des modèles « composant ») ; toutefois, pour l'analyse des résultats de simulation, seul le mode simultané (identifié comme le plus innovant et prometteur) a été approfondi. Par ailleurs, les conditions de simulation ont été choisies

en cohérence avec les caractéristiques de l'expérimentation en cours de développement à PROMES.

L'analyse des **résultats** de simulation a permis de vérifier la cohérence du comportement dynamique des composants (écarts aux équilibres thermodynamiques, débits, puissances thermiques et mécanique) vis-à-vis des phénomènes physiques mis en jeu dans ce système thermochimique hybride. Par ailleurs, elle montre que les principales fluctuations dans la dynamique du procédé apparaissent au début et à la fin des phases actives (charge et décharge).

Une analyse paramétrique a été effectuée sur les paramètres clés du modèle dynamique (paramètres thermodynamiques, thermiques, cinétiques et de dimensionnement). Les résultats indiquent que les valeurs de ces paramètres ont une influence modérée sur les performances globales du cycle ; néanmoins, la constante cinétique de la réaction chimique solide/gaz impacte fortement la dynamique du procédé.

Une seconde étude paramétrique a été menée afin d'évaluer les effets des 3 stratégies de contrôle de l'expandeur sur le comportement dynamique et les performances du cycle. Cette étude conduit aux conclusions suivantes :

- L'antagonisme entre l'expandeur et le réacteur se traduit par l'existence d'un optimum pour la puissance mécanique moyenne produite lors de la phase de décharge du mode simultané (identifié à 330 W dans les conditions de simulation choisies, *i.e.* pour un volume de composite réactif de 0,19 m³). Cet optimum est réalisé pour les valeurs de consigne $P_{cons}^{out} = 1,5 \text{ bar}$ (cas d'un contrôle de la pression d'échappement de l'expandeur) et $\omega_{cons} = 6700 \text{ tr. min}^{-1}$ (cas d'un contrôle de la vitesse de rotation de l'expandeur). Ce résultat est un élément crucial pour lever le verrou scientifique de la gestion du couplage expandeur/réacteur.
- De part et d'autre de cet optimum, le choix de la valeur de consigne de la grandeur contrôlée (pression d'échappement, vitesse de rotation ou puissance mécanique de l'expandeur) conduit soit à une phase de décharge plus longue (associée à une amélioration de la qualité thermodynamique et donc des performances globales du cycle), soit à une phase de décharge plus courte (associée à une dégradation de la qualité et des performances thermodynamiques du cycle : augmentation des irréversibilités).

Enfin, dans l'optique du pilotage de l'expérimentation, l'implémentation pratique des méthodes de contrôle modélisées a été abordée. Ces méthodes reposent sur une boucle de régulation mettant en jeu des capteurs (manomètres, tachymètre, couplemètre) et actionneurs (électronique de puissance). D'un point de vue pratique, la vitesse de rotation de l'expandeur semble être la grandeur la plus commode à contrôler.

Conclusion et perspectives

Dans une perspective d'amélioration de l'efficacité énergétique des procédés, la valorisation de sources de chaleur à basse température (*i.e.* inférieure à 250 °C : par exemple certains rejets thermiques industriels) et le stockage d'énergie sont deux axes de recherche pertinents. A la croisée de ces deux thématiques, ces travaux de thèse ont porté sur l'étude de procédés thermochimiques dits « hybrides » permettant, d'une part, le stockage d'énergie thermique à basse température et, d'autre part, la cogénération de froid et d'électricité.

Dans un premier temps, un travail de recherche bibliographique a été réalisé afin d'apporter un éclairage sur l'état actuel de la recherche scientifique dans le domaine de la **valorisation des sources de chaleur à basse température**. Ce travail a permis de vérifier l'existence d'une ressource thermique à basse température importante et la pertinence des systèmes de stockage pour valoriser au mieux cette ressource. Les cycles thermodynamiques à sorption et les ORC ont ensuite été identifiés comme les procédés les plus performants et technologiquement matures pour produire, respectivement, du froid et de l'électricité à partir d'une source chaude à basse température. Dès lors, l'hybridation de ces deux procédés semble être une perspective prometteuse pour la cogénération de froid et d'électricité ; l'attention a été portée sur le cas des cycles hybrides thermochimiques à ammoniac, qui combinent les fonctionnalités de production de froid et d'électricité avec une capacité intrinsèque de stockage de l'énergie thermique. De plus, ces procédés sont connus pour opérer sur une large gamme de conditions opératoires.

Un état de l'art de ces **cycles hybrides** a été réalisé. Il a démontré leurs performances encourageantes et a également mis en évidence certaines limites dans la littérature scientifique portant sur ces procédés, notamment : le nombre restreint de sels réactifs et d'architectures de cycle étudiées jusqu'à présent, l'absence d'évaluation des performances en termes de stockage, le nombre limité de travaux expérimentaux et également la rareté des études sur le comportement dynamique du cycle. Une attention particulière mérite d'être portée sur ce dernier point : en effet, les quelques études dynamiques relevées dans la littérature signalent la présence d'un verrou scientifique majeur au niveau du couplage entre l'organe de détente (désigné par le terme « expandeur ») et le réacteur chimique solide/gaz, qui requiert d'être approfondi pour parvenir à un fonctionnement satisfaisant du système.

Dans un deuxième temps, prenant acte des limites évoquées ci-dessus, une vaste analyse thermodynamique (en régime stationnaire) a été effectuée dans l'objectif d'évaluer les performances de plusieurs architectures de cycle hybride thermochimique à ammoniac (nommées « modes opératoires ») pour un large panel de sels réactifs. 5

modes opératoires ont été identifiés et répartis en deux groupes, selon l'effet utile privilégié : les modes à production de froid privilégiée (au nombre de 3 : modes **séparé**, **simultané** et **combiné**) et les modes à production de travail mécanique privilégiée (comprenant les modes **décharge** et **charge & décharge combinées**).

L'analyse thermodynamique a démontré la capacité du cycle hybride à exploiter des sources de chaleur à basse température, la température minimale nécessaire étant inférieure à 90 °C. La proportion de travail mécanique dans les effets utiles produits varie de 0 à 30 % pour les modes à production de froid privilégiée et de 50 à 100 % pour les modes à production de travail privilégiée. Les performances énergétiques et exergétiques sont prometteuses : le rendement énergétique atteint une valeur maximale de 0,61 (obtenue en mode séparé) et le rendement exergétique maximal est 0,41 (en mode combiné). L'identification précise et quantifiée des caractéristiques des différents modes opératoires (températures de source chaude requises, proportion de travail mécanique produit, effets utiles stockés) a permis de faire ressortir les applications les plus pertinentes pour chacun d'entre eux. En termes de capacités de stockage de l'énergie thermique entrante, les densités énergétiques de stockage (rapportées au volume total des composants assurant le stockage : réservoirs d'ammoniac et réacteurs) atteignent un maximum de 170 kWh.m⁻³.

Les performances des différents modes opératoires du cycle hybride ont été comparées avec celles d'un système dit « alternatif », combinant plusieurs procédés commercialisés pour offrir les mêmes fonctionnalités : un ORC, des batteries électrochimiques et une machine frigorifique à compression mécanique de vapeur. Bien que leurs densités énergétiques de stockage soient plus faibles, les architectures de cycle hybride (en particulier les modes à production de froid privilégiée) présentent de meilleurs rendements : ainsi, les modes simultané et combiné ont un rendement énergétique 34 % supérieur à celui du système alternatif. Les faibles densités de stockage obtenues pour le cycle hybride thermochimique doivent être pondérées par d'autres critères importants, notamment l'impact environnemental du procédé : ainsi, du point de vue de la recyclabilité, de la durée de vie ou encore de la disponibilité des matières premières, le cycle hybride est vraisemblablement un meilleur choix que le système alternatif mettant en jeu des batteries électrochimiques. Toutefois, la gestion du stockage de l'ammoniac peut apporter certaines contraintes en termes de réglementation, de risques ou encore d'acceptabilité sociale.

Enfin, l'analyse thermodynamique a été enrichie par une **étude du comportement dynamique** du cycle hybride thermochimique, visant à approfondir les phénomènes de couplage entre les composants sur la dynamique du procédé. Cette étude s'articule autour de trois éléments : la modélisation du procédé, le développement d'un outil de simulation sur la base de cette modélisation et enfin l'analyse et discussion des résultats de simulation.

Concernant la modélisation du comportement dynamique du procédé, l'approche « nodale » (ou « 0D ») a été identifiée comme la plus pertinente à l'échelle d'étude considérée. En utilisant cette approche, des modèles dynamiques ont été développés pour chacun des composants du cycle. Ces modèles « composant » ont ensuite été connectés entre eux par l'intermédiaire de variables de couplage (débits et états thermodynamiques du fluide entrant et sortant de chaque composant) afin d'établir le modèle de cycle complet. Afin d'approfondir les stratégies de gestion du couplage expandeur/réacteur, identifiées comme un verrou scientifique majeur du système hybride, trois méthodes de **contrôle** de l'expandeur ont été introduites dans la modélisation du procédé, consistant à maintenir l'une des trois grandeurs de contrôle suivantes à une valeur de consigne fixe : la pression de couplage expandeur/réacteur (échappement ou aspiration de l'expandeur, selon le mode), la vitesse de rotation de l'expandeur ou la puissance mécanique produite.

A partir des travaux de modélisation, un outil de **simulation** numérique du comportement dynamique du cycle a été développé, implémentant les 5 architectures de cycle étudiées. Les conditions de simulation ont été choisies en lien avec les caractéristiques de la preuve de concept expérimentale actuellement en cours de développement au laboratoire CNRS-PROMES dans le cadre d'un projet de prématuration soutenu par le CNRS.

Les résultats de simulation ont été analysés pour le mode simultané, qui est apparu comme le plus prometteur lors de l'étude thermodynamique du cycle hybride. En l'absence de validation expérimentale, cette analyse a d'abord permis de vérifier la cohérence du comportement dynamique des composants (écarts aux équilibres thermodynamiques, débits, puissances thermiques et mécanique) vis-à-vis des phénomènes physiques mis en jeu. Les résultats de simulation indiquent que malgré des fluctuations classiques au début et à la fin des phases actives (charge et décharge), le système peut opérer en état stabilisé sur une large gamme d'avancement de la réaction. En l'absence d'expérimentation pour identifier les paramètres du modèle, certains d'entre eux ont été fixés à partir de la bibliographie ou de l'expérience de PROMES sur les systèmes thermochimiques. Afin de s'assurer de la pertinence des résultats, une analyse paramétrique a été menée pour certains de ces paramètres clés. Cette étude a montré que ces paramètres ont des impacts modérés sur les performances globales du procédé, mais peuvent influencer fortement sa dynamique (c'est notamment le cas de la constante cinétique de réaction chimique solide/gaz).

De plus, cet outil numérique a permis d'approfondir la question du contrôle du couplage expandeur/réacteur. Les effets des trois méthodes de contrôle de l'expandeur (notamment le choix de la valeur de consigne de la grandeur contrôlée) sur la dynamique et les performances du cycle ont été analysés. Cette étude a mis en évidence clairement et quantifié l'antagonisme entre l'expandeur et le réacteur, et elle a

démontré l'existence d'un optimum pour la puissance mécanique moyenne produite lors de la phase de décharge en mode simultané. Ce résultat est un élément crucial pour lever le verrou scientifique de la gestion du couplage expandeur/réacteur.

Enfin, dans l'optique du pilotage de la preuve de concept expérimentale, l'implémentation pratique des méthodes de contrôle modélisées a été abordée. Ces méthodes reposent sur une boucle de régulation mettant en jeu des capteurs (manomètres, tachymètre, couplemètre) et actionneurs (électronique de puissance). D'un point de vue pratique, la vitesse de rotation de l'expandeur semble être la grandeur la plus commode à contrôler.

La thématique des cycles hybrides à sorption présente encore beaucoup de voies à explorer. A l'issue de l'analyse thermodynamique qui a été réalisée, il serait par exemple intéressant d'approfondir les aspects exergetiques et entropiques du cycle hybride, afin d'identifier et de chercher à réduire les sources de dégradation de la qualité thermodynamique du procédé (irréversibilités apparaissant dans les composants). D'autres configurations de cycle peuvent également être envisagées, ciblant des applications différentes : production de froid à d'autres températures (congélation ou climatisation), cogénération de chaleur et d'électricité par exemple. Enfin, la discussion des modes de fonctionnement du cycle hybride thermochimique pourrait être prolongée sur d'autres aspects, environnementaux et économiques par exemple : pour ce faire, il serait intéressant d'introduire des indicateurs de performance complémentaires (par exemple liés aux coûts du système pour la discussion de la complexité et des aspects économiques).

L'étude dynamique réalisée autour du cycle hybride thermochimique est également porteuse de nombreuses perspectives. Dans un premier temps, de nouveaux développements de l'outil de simulation sont prévus afin d'améliorer son adéquation avec les conditions réelles de fonctionnement du procédé : implémentation de limites techniques (par exemple la vitesse de rotation maximale de l'expandeur), prise en compte des fluctuations de température du puits et de la source de chaleur. Dans un deuxième temps, une amélioration de la finesse des modèles de comportement dynamique du réacteur et de l'expandeur (composants clés de l'hybridation) est envisagée. Il peut s'agir, pour le réacteur, de développer un modèle 1D afin de rendre compte des problématiques de transferts de masse dans le lit réactif (modèle à front raide de réaction par exemple) ; pour l'expandeur, l'une des améliorations prévues consiste à prendre en compte les variations des rendements isentropique et volumétrique en fonction de la vitesse de rotation, ainsi que les phénomènes de sur- et sous-détente. Enfin, la comparaison des résultats issus de l'étude dynamique avec les quelques résultats présents dans la littérature (portant sur le mode séparé) constitue une perspective importante de ces travaux.

Bibliographie

- [1] Roskilly AP, Yan J. Sustainable thermal energy management. *Applied Energy* 2017;249–50.
- [2] ADEME, La chaleur fatale. ISBN : 979-1-02970-895-4, septembre 2017.
- [3] Ammar Y, Joyce S, Norman R, Wang Y, Roskilly AP. Low grade thermal energy sources and uses from the process industry in the UK. *App. Energy* 2012;89:3-20.
- [4] Holmgren K. Role of a district-heating network as a user of waste-heat supply from various sources – the case of Göteborg. *Applied Energy* 2006;83:1351-67.
- [5] Grohnheit PE, Mortensen B. Competition in the market for space heating. District heating as the infrastructure for competition among fuels and technologies. *Energy Policy* 2003;31:817-26.
- [6] Wang RZ, Xu ZY, Hu B, Du S, Pan QW, Jiang L, Wang LW. Heat pumps for efficient low grade heat uses: from concept to application. *Thermal Science and Engineering* 2019;27:1-15.
- [7] Kalina AI. Combined cycle and waste heat recovery power systems based on a novel thermodynamic energy cycle utilizing low-temperature heat for power generation. In: *Proceedings of the 1983 Joint Power Generation Conference: GT Papers*. Indianapolis, Indiana, USA. September 25–29, 1983. ASME
- [8] Walnum HT, Ladam Y, Neksa P, Andresen T. Off-design operation of ORC and CO₂ power production cycles for low temperature surplus heat recovery. In: *Proceedings of the 9th International Conference on Sustainable Energy Technologies*. Shanghai, 24-27 August 2010.
- [9] Solanki R, Galindo A, Markides CN. Dynamic modelling of a two-phase thermofluidic oscillator for efficient low grade heat utilization: Effect of fluid inertia. *Applied Energy* 2012;89:156–63.
- [10] Gou X, Xiao H, Yang S. Modeling, experimental study and optimization on low-temperature waste heat thermoelectric generator system. *App. Energy* 2010;87:3131-6.
- [11] Lu Y, Roskilly AP, Ma C. A techno-economic case study using heat-driven absorption refrigeration technology in UK industry. In: *Proceedings of the 1st International Conference on Sustainable Energy and Resource use in food chains, ICSEF 2017*. 19-20 April 2017, Berkshire, UK.
- [12] Lamp P, Schweigler C, Ziegler F. Opportunities for sorption cooling using low grade heat. *Applied Thermal Engineering* 1998;18:755-64.

- [13] Perier-Muzet M. Modélisation et simulation dynamique d'un réfrigérateur thermoacoustique solaire. *Thèse de doctorat*, 2012.
- [14] Gude VG, Nirmalakhandan N. Desalination Using Low-Grade Heat Sources. *Journal of Energy Engineering ASCE* 2008;95-101.
- [15] Narayan GP, Sharqawy MH, Summers EK, Lienhard JH, Zubair SM, Antar MA. The potential of solar-driven humidification-dehumidification desalination for small-scale decentralized water production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2010;14.4:1187-201.
- [16] Ling-Chin J, Bao H, Ma Z, Taylor W, Roskilly AP. State-of-the-Art Technologies on Low-Grade Heat Recovery and Utilization in Industry. In: Al-Bahadly IH, editor. *Energy Conversion: Current Technologies and Future Trends; 2018, p. 55-73*.
- [17] ADEME, Etude de valorisation du stockage thermique et du power-to-heat. *Rapport d'étude*, novembre 2016.
- [18] Alva G, Lin Y, Fang G. An overview of thermal energy storage systems. *Energy* 2018;144:341-78.
- [19] Stutz B, Le Pierrès N, Kuznik F, Johannes K, Palomo del Barrio E, Bedecarrats J, Gibout S, Marty P, Zalewski L, Soto J, Mazet N, Olives R, Bezian J, Minh D. Storage of thermal solar energy. *Comptes Rendus Physique* 2017;18,Issues 7–8:401-14.
- [20] Nazir H, Batool M, Osorio F, Isaza-Ruiz M, Xu X, Vignarooban K, Phelan P, Inamuddin, Kannan A. Recent developments in phase change materials for energy storage applications: A review. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2019;129:491-523.
- [21] Aydin D, Casey SP, Riffat S. The latest advancements on thermochemical heat storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015;41:356-67.
- [22] Zhang H, Baeyens J, Caceres G, Degrève J, Lv Y. Thermal energy storage: Recent developments and practical aspects. *Progress in Energy and Combustion Science* 2016;53:1-40.
- [23] Quoilin S, Lemort V. The organic Rankine cycle: thermodynamics, applications and optimization. *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)©, Mechanical Engineering*, 2011.
- [24] Lecompte S, Huisseune H, Van den Broek M, Vanslambrouck B, De Paepe M. Review of organic Rankine cycle (ORC) architectures for waste heat recovery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015;47:448–6.
- [25] Dai Y, Wang J, Gao L. Parametric optimization and comparative study of organic Rankine cycle (ORC) for low grade waste heat recovery. *Energy Conversion and Management* 2009;50:576–82.

- [26] Hung TC, Shai TY, Wang SK. A review of organic Rankine cycles (ORCs) for the recovery of low-grade waste heat. *Energy* 1997;7:661-7.
- [27] Nguyen TQ, Slawnwhite JD, Boulama KG. Power generation from residual industrial heat. *Energy Conversion and Management* 2010;51:2220-9.
- [28] Lu Y, Roskilly AP, Jiang L, Yu X. Working fluid selection for a small-scale organic Rankine cycle recovering engine waste heat. *Energy Procedia* 2017;123:346-52.
- [29] Lu Y, Roskilly AP, Smallbone A, Yu X, Wang Y. Design and parametric study of an Organic Rankine cycle using a scroll expander for engine waste heat recovery. *Energy Procedia* 2017;105:1420-5.
- [30] Lu Y, Roskilly AP, Yu X, Tang K, Jiang L, Smallbone A, Chen L, Wang Y. Parametric study for small scale engine coolant and exhaust heat recovery system using different Organic Rankine cycle layouts. *App. Thermal Engineering* 2017;127:1252-66.
- [31] Öhman H. Implementation and evaluation of low temperature waste heat recovery power cycle using NH₃ in an organic Rankine cycle. In: *Sustainable development in energy, water and environment systems*, 2011, Croatia, SDEWS-11, 25-29 September.
- [32] Dong L, Liu H, Riffat S. Development of small-scale and micro-scale biomass-fuelled CHP systems – A literature review. *App. Thermal Eng.* 2009;29:2119-26.
- [33] Obernberger I. Biomass CHP Plant Based on an ORC Process – Realized EU Demonstration Project in Admont/Austria, in *Meeting of IEA Bioenergy, TASK 19 “Biomass Combustion”*, 6-8th December 2000.
- [34] Yamada N, Watanabe M, Hoshi A. Experiment on pumpless Rankine-type cycle with scroll expander. *Energy* 2013;49:137-45.
- [35] Jiang L, Lu HT, Wang LW, Gao P, Zhu FQ, Wang RZ, Roskilly AP. Investigation on a small-scale pumpless Organic Rankine Cycle (ORC) system driven by the low temperature heat source. *Applied Energy* 2017;195:478-86.
- [36] Weiß A. Volumetric expander versus turbine – which is the better choice for small ORC plants? In: *Proceedings of the 3rd International Seminar on ORC Power Systems*, October 12-14, 2015, Brussels, Belgium.
- [37] Lemort V, Guillaume L, Legros A, Declaye S, Quoilin S. A comparison of piston, screw and scroll expanders for small-scale Rankine cycle systems. In: *Proceedings of the 3rd International Conference on Microgeneration and Related Technologies*, 2013.
- [38] Imran M, Usman M, Park B, Lee D. Volumetric expanders for low grade heat and waste heat recovery applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016;57:1090-109.

- [39] Lemort V, Legros A. Organic Rankine Cycle (ORC) Power Systems. Technologies and Applications. Chapter 12: Positive displacement expanders for Organic Rankine Cycle systems, 2017, pp. 361-96.
- [40] Lemort V, Guillaume L, Legros A, Declaye S, Quoilin S. A comparison of piston, screw and scroll expanders for small-scale Rankine cycle systems. In: *Proceedings of the 3rd International Conference on Microgeneration and Related Technologies*, 2013.
- [41] Talluri L, Dumont O, Manfrida G, Lemort V, Fiaschi D. Geometry and performance assessment of Tesla turbines for ORC. *5th International Seminar on ORC Power Systems*, September 9-11, 2019, Athens, Greece.
- [42] Zhang X, He M, Zhang Y. A review of research on the Kalina cycle. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012;16:5309-18.
- [43] Karimi MN, Dutta A, Kaushik A, Bansal H, Haque SZ. A review of organic Rankine, Kalina and Goswami cycles. *International Journal of Engineering Technology, Management and Applied Sciences* 2015;3:2349-4476 (Special Issue).
- [44] Lloyd CC. A low temperature differential Stirling engine for power generation. *Master thesis*, University of Canterbury, 2009.
- [45] Nobes DS, Hunt AJ. Power Generation From Low Temperature Sources Utilizing A Stirling Engine. *Report*, Department of Mechanical Engineering, University of Alberta, Canada. March 2018.
- [46] Wang K, Sanders SR, Dubey S, Choo FH, Duan F. Stirling cycle engines for recovering low and moderate temperature heat: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016;62:89–108.
- [47] Kolin I, Koscak-Kolin S, Golub M. Geothermal electricity production by means of the low temperature difference Stirling engine. In: *Proceedings World Geothermal Congress*, Kyushu - Tohoku, Japan, May 28 - June 10, 2000.
- [48] Smith L, Nuel B, Weaver SP, Berkower S, Weaver SC, Gross B. 25 kW Low-Temperature Stirling Engine for Heat Recovery, Solar, and Biomass Applications. *Cool Energy*, Inc, 5541 Central Avenue, Boulder CO 80301.
- [49] <https://www.marlow.com/resources/thermoelectric-energy-harvesting/seebeck-effect>
- [50] Lan S, Yang Z, Chen R, Stobart R. A dynamic model for thermoelectric generator applied to vehicle waste heat recovery. *Applied Energy* 2018;210:327–38.
- [51] Rana S, Orr B, Iqbal A, Ding LC, Akbarzadeh A, Date A. Modelling and optimization of low-temperature waste heat thermoelectric generator system. *Energy Procedia* 2017;110:196–201.
- [52] Rana S, Iqbal A, Date A, Akbarzadeh A. Power generation from low grade waste heat using thermoelectric generator. *E3S Web of Conferences* 64. ICPRE 2018.

- [53] Hamil AE. Modeling, Optimizing and Testing Thermoelectric Generators for Liquid-to-Liquid Low Grade Waste Heat Recovery. *Master's Thesis 759, Western Michigan University* 2016.
- [54] Jin T, Huang J, Feng Y, Yang R, Tang K, Radebaugh R. Thermoacoustic prime movers and refrigerators: Thermally powered engines without moving components. *Energy* 2015;93:828-53.
- [55] Shi L, Yu Z, Jaworski AJ. Application of laser-based instrumentation for measurement of time-resolved temperature and velocity fields in the thermoacoustic system. *International Journal of Thermal Sciences* 2010;49:1688-701.
- [56] Mumith JA, Makatsoris C, Karayiannis TG. Design of a thermoacoustic heat engine for low temperature waste heat recovery in food manufacturing. A thermoacoustic device for heat recovery. *Applied Thermal Engineering* 2014;65:588-96.
- [57] Ruziewicz A, Kruse A, Gnutek Z. Thermodynamic analysis of a thermoacoustic travelling wave engine. *Journal of Mechanical and Energy Engineering* 2018;2:67-74.
- [58] De Blok K. Novel 4-stage traveling wave thermoacoustic power generator. In: *Proceedings of ASME 2010 3rd Joint US-European Fluids Engineering Summer Meeting and 8th International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels*. August 2-4, 2010, Montreal, Canada.
- [59] Yang R, Meir A, Ramon GZ. Theoretical performance characteristics of a travelling-wave phase-change thermoacoustic engine for low-grade heat recovery. *Applied Energy* 2020;261:114377.
- [60] Kousksou T, Bruel P, Jamil A, El Rhafiki T, Zeraouli Y. Energy storage: applications and challenges. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2014;120:59–80.
- [61] Elvas MC, Peres IM, Carvalho S. Making science cooler: Carré's apparatus. In: *Proceedings of the 4th International Conference of the ESHS*, Barcelona, 18-20 November 2010. Barcelona: SCHCT-IEC, p. 441.
- [62] Srihirin P, Aphornratana S, Chungpaibulpatana S. A review of absorption refrigeration technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2001;5:343–72.
- [63] Lamp P, Schweigler C, Ziegler F. Opportunities for sorption cooling using low-grade heat. *Applied Thermal Engineering* 1998;18:755-64.
- [64] Kalogirou S, Florides G, Tassou S, Wrobel L. Design and Construction of a Lithium Bromide Water Absorption Refrigerator. In: *Proceedings of the Napoli 2001 World Congress*, Napoli, 15-18 September 2001.
- [65] Lu Y, Roskilly AP, Ma C. A techno-economic case study using heat driven absorption refrigeration technology in UK industry. *Energy Procedia* 2017;123:173–9.

- [66] Ariyadi HF. Thermodynamic study on absorption refrigeration systems using ammonia/ionic liquid working pairs. *Doctoral thesis*, 2016.
- [67] Yadav R, Sharma M. Analytical Study of Ammonia-Water (NH₃-H₂O) Vapor Adsorption Refrigeration System Based On Solar Energy. *Imperial Journal of Interdisciplinary Research (IJIR)* 2016;2.11:1245-1250.
- [68] Sun J, Fu L, Zhang S. Review of working fluids of absorption cycles. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012;16:1899–906.
- [69] Wang K, Abdelaziz O, Kisari P, Vineyard EA. State-of-the-art review on crystallization control technologies for water/LiBr adsorption heat pumps. *International Journal of Refrigeration* 2011;34:1325-37.
- [70] Ziegler F. State of the art in sorption heat pumping and cooling technologies. *International Journal of Refrigeration* 2002;25:450-9.
- [71] Ziegler F. Recent developments and future prospects of sorption heat pump systems. *International Journal of Thermal Science* 1999;38:191-208.
- [72] Elsheniti MB, Elsamni OA, Al-dadah RK, Mahmoud S, Elsayed E, Saleh K. Adsorption Refrigeration Technologies. In: *Ghenai C, Salameh T, editors. Sustainable air conditioning systems*. 2018. p. 71–95.
- [73] Henning H. Solar assisted air conditioning of buildings – An overview. *Applied Thermal Engineering* 2007;27:1734-49.
- [74] Jakob U, Mittelbach W. Development and investigation of a compact silica gel/water adsorption chiller integrated in solar cooling systems. In: *VII Minsk International Seminar “Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators, Power Sources”*. Minsk, Belarus, 2008. pp. 8-11.
- [75] Wu W, Zhang H, Sun D. Mathematical simulation and experimental study of a modified zeolite 13X–water adsorption refrigeration module. *Applied Thermal Engineering* 2009;29:645-51.
- [76] Solmus I, Kaftanoglu B, Yamali C, Baker D. Experimental investigation of a natural zeolite–water adsorption cooling unit. *Applied Energy* 2011;88:4206–13.
- [77] Pons M, Szarzynski S. An adsorption cooling system with heat-regeneration: experimental and numerical study. In: *Proceedings of the International Sorption Heat Pump Conference*, March 24-26, 1999, Munich, Germany.
- [78] Cerkenik B, Poredos A, Ziegler F. Influence of adsorption cycle limitations on the system performance. *International Journal of Refrigeration* 2001;24:475-85.
- [79] Stitou D, Mazet N, Mauran S. Experimental investigation of a solid/gas thermochemical storage process for solar air-conditioning. *Energy* 2012;41:261-70.

- [80] Pubill A. Procédé thermochimique de production de froid de forte puissance pour application mobile. Etude et caractérisation de la dynamique du système. *Thèse de doctorat*, 2017.
- [81] Wang LW, Wang RZ, Oliveira RG. A review on adsorption working pairs for refrigeration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2009;13:518–34.
- [82] Izhvanov LA, Solovey AI, Frolov VP, Shanin YI. Metal hydride heat pump – new type of heat converter. *Int. J. Hydrogen Energy* 1996;21:1033-8.
- [83] Block T, Schmücker M. Metal oxides for thermochemical energy storage: A comparison of several metal oxide systems. *Solar Energy* 2016;126:195–207.
- [84] Michel B. Procédé thermochimique pour le stockage intersaisonnier de l'énergie solaire : modélisation multi-échelles et expérimentation d'un prototype sous air humide. *Thèse de doctorat*, 2012.
- [85] Martinez-Tejeda F, Pilatowsky I, Best R, Meza-Cruz O, Gomez VH, Cadenas E, Romero RJ. Experimental barium chloride-ammonia cooling cycle study at low generation temperatures. *Applied Thermal Engineering* 2018;141:751–61.
- [86] Wu S, Li TX, Yan T, Wang RZ. Experimental investigation on a thermochemical sorption refrigeration prototype using EG/SrCl₂ – NH₃ working pair. *International Journal of Refrigeration* 2018;88:8-15.
- [87] Société Coldway : www.coldway.com.
- [88] Jaworski A, Mao X. Development of thermoacoustic devices for power generation and refrigeration. In: *Proceedings IMechE Part A: Journal of Power and Energy* 227(7) 762-82, 2013.
- [89] Perier-Muzet M. Modélisation et simulation dynamique d'un réfrigérateur thermoacoustique solaire. *Thèse de doctorat*, 2012.
- [90] Alcock A, Tartibu L, Jen T. Design and construction of a thermoacoustically driven thermoacoustic refrigerator. In: *Proceedings of the 2017 International Conference on the Industrial and Commercial Use of Energy (ICUE)*, 2017.
- [91] Xu J, Luo E, Hochgreb S. Study on a heat-driven thermoacoustic refrigerator for low-grade heat recovery. *Applied Energy* 2020;271:115167.
- [92] Ayou DS. Combined absorption power and refrigeration systems driven by low and mid-grade heat sources. *Thèse de doctorat*, 2014.
- [93] Godefroy A, Perier-Muzet M, Neveu P, Mazet N. Hybrid thermochemical cycles for low-grade heat storage and conversion into cold and/or power. *Energy Conversion and Management* 2020;255:113347.

- [94] Ziegler F, Jahnke A, Karow M. Re-evaluation of the Honigmann-process: thermo-chemical heat store for the supply of electricity and refrigeration. In: *Vortrag und Proc. of the Heat Powered Cycles Conference*, Berlin, 2009.
- [95] Jahnke A, Strenge L, Fleßner C, Wolf N, Jungnickel T, Ziegler F. First cycle simulations of the Honigmann process with LiBr/H₂O and NaOH/H₂O as working fluid pairs as a thermochemical energy storage. *International Journal of Low-Carbon Technologies* 2013;8:i55-i61.
- [96] Xu F, Goswami DY, Bhagwat SS. A combined power / cooling cycle. *Energy* 2000;25:233-46.
- [97] Hasan AA, Goswami DY, Vijayaraghavan S. First and second law analysis of a new power and refrigeration thermodynamic cycle using a solar heat source. *Solar Energy* 2002;73:385-93.
- [98] Tamm G, Goswami DY, Lu S, Hasan AA. Theoretical and experimental investigation of an ammonia-water power and refrigeration thermodynamic cycle. *Solar Energy* 2004;76:217-28.
- [99] Ayou DS, Bruno JC, Saravanan R, Coronas A. An overview of combined absorption power and cooling cycles. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2013;21:728-48.
- [100] Ventas R, Lecuona A, Vereda C, Rodriguez-Hidalgo MC. Performance analysis of an absorption double-effect cycle for power and cold generation using ammonia/lithium nitrate. *Applied Thermal Engineering* 2017;115:256-66.
- [101] Wang L, Ziegler F, Roskilly AP, Wang R, Wang Y. A resorption cycle for the cogeneration of electricity and refrigeration. *Applied Energy* 2013;106:56-64.
- [102] Bao H, Wang Y, Charalambous C, Lu Z, Wang L, Wang R, Roskilly AP. Chemisorption cooling and electric power cogeneration system driven by low grade heat. *Energy* 2014;72:590-8.
- [103] Bao H, Wang Y, Roskilly AP. Modelling of a chemisorption refrigeration and power cogeneration system. *Applied Energy* 2014;119:351-62.
- [104] Bao H, Ma Z, Roskilly AP. An optimised chemisorption cycle for power generation using low grade heat. *Applied Energy* 2017;186:251-61.
- [105] Bao H, Ma Z, Roskilly AP. Chemisorption power generation driven by low grade heat – Theoretical analysis and comparison with pumpless ORC. *Applied Energy* 2017;186:282-90.
- [106] Bao H, Ma Z, Roskilly AP. A chemisorption power generation cycle with multi-stage expansion driven by low grade heat. *Energy Conversion and Management* 2017;150:956-65.

- [107] Lu Y, Roskilly AP, Wang Y, Wang L. Study of a novel dual-source chemisorption power generation system using scroll expander. *Energy Procedia* 2017;105:921-26.
- [108] Lu Y, Roskilly AP, Tang K, Wang Y, Jiang L, Yuan Y, *et al.* Investigation and performance study of a dual-source chemisorption power generation cycle using scroll expander. *Applied Energy* 2017;204:979-93.
- [109] Lu Y, Bao H, Yuan Y, Wang Y, Wang L, Roskilly AP. Optimisation of a novel resorption cogeneration using mass and heat recovery. *Energy Proc.* 2014;61:1103-6.
- [110] Lu Y, Wang Y, Bao H, Yuan Y, Wang L, Roskilly AP. Analysis of an optimal resorption cogeneration using mass and heat recovery processes. *Applied Energy* 2015;160:892-901.
- [111] Lu Y, Wang Y, Wang L, Yuan Y, Liu Z, Roskilly AP. Experimental investigation of a scroll expander for power generation part of a resorption cogeneration. *Energy Procedia* 2015;75:1027-32.
- [112] Jiang L, Wang LW, Liu CZ, Wang RZ. Experimental study on a resorption system for power and refrigeration cogeneration. *Energy* 2016;97:182-90.
- [113] Jiang L, Lu YJ, Roskilly AP, Wang RZ, Wang LW, Tang K. Exploration of ammonia resorption cycle for power generation by using novel composite sorbent. *Applied Energy* 2018;215:457-67.
- [114] Jiang L, Roskilly AP, Wang RZ, Wang LW. Analysis on innovative resorption cycle for power and refrigeration cogeneration. *Applied Energy* 2018;218:10-21.
- [115] Godefroy A, Perier-Muzet M, Mazet N. Analyse comparative de cycles hybrides innovants impliquant des procédés à sorption, pour le stockage d'énergie thermique, la production de froid et/ou de travail mécanique. *Congrès Français de Thermique*, mai 2018.
- [116] N. Zhang, N. Lior, Development of a novel combined absorption cycle for power generation and refrigeration, *Journal of Energy Resources Technology* Vol. 129, ASME Transactions, 254-265 (2007).
- [117] N. Zhang, N. Lior, Methodology for thermal design of novel combined refrigeration / power binary fluid systems. *International Journal of Refrigeration* 30, 1072-1085 (2007).
- [118] W. Han, Q. Chen, L. Sun, S. Ma, T. Zhao, D. Zheng, H. Jin, Experimental studies on a combined refrigeration / power generation system activated by low-grade heat, *Energy* 74, 59-66 (2014).
- [119] J. Hua, Y. Chen, Y. Wang, A.P. Roskilly., Thermodynamic analysis of ammonia-water power / chilling cogeneration cycle with low-grade waste heat, *App. Thermal Engineering* 64, 483-490 (2014).

- [120] L. Jiang, L.W. Wang, X.F. Zhang, C.Z. Liu, R.Z. Wang, Performance prediction on a resorption cogeneration cycle for power and refrigeration with energy storage, *Ren. Energy* 83, 1250-1259 (2015).
- [121] S. Vijayaraghavan, D.Y. Goswami, On evaluating efficiency of a combined power and cooling cycle, *Proceedings of IMECE*, 287-295 (2002).
- [122] Godefroy A, Perier-Muzet M, Mazet N. Thermodynamic analyses on hybrid sorption cycles for low-grade heat storage and cogeneration of power and refrigeration. *Applied Energy* 2019;255.
- [123] Godefroy A, Perier-Muzet M, Mazet N. Novel hybrid thermochemical cycles for low-grade heat storage and autothermal power generation: a thermodynamic study. *Applied Energy* 2020;270.
- [124] Neveu P, Domblides JP, Castaing-Lasvignottes J. Diagrammes thermodynamiques relatifs aux équilibres solide/gaz. In: *Proceedings of the International Ab-sorption Heat Pump Conference*, Montréal, 1996:237-44.
- [125] Touzain P. Thermodynamic values of ammonia-salts reactions for chemical sorption heat pumps. In: *Proceedings of the International Sorption Heat Pump Conference*, Munich, 1999:225-38.
- [126] F-Chart Software: Engineering Software EES: Engineering Equation Solver. <http://www.fchart.com/ees/>
- [127] Wentworth WE, Johnston DW. Chemical heat pumps using a dispersion of a metal salt ammoniate in an inert solvent. *Solar Energy* 1981;26:141-6.
- [128] Böhringer JM. Sur la thermodynamique et la cinétique de l'absorption et la désorption d'ammoniac par le chlorure de strontium. TM-42-80-3, Würenlingen, Switzerland.
- [129] Guena T., Leblanc P. How Depth of Discharge affects the cycle life of Lithium-Metal-Polymer batteries. In: *Proceedings of the Twenty-Eighth International Telecommunications Energy Conference, INTELEC 06*, Providence, RI; 2006:1-8.
- [130] Ayachi F, Ksayer E, Neveu P, Zoughaib A. Experimental investigation and modeling of a hermetic scroll expander. *Applied Energy* 2016;181:256-67.
- [131] Ma Z, Bao H, Roskilly AP. Dynamic modelling and experimental validation of scroll expander for small scale power generation system. *Applied Energy* 2017;186:262-81
- [132] Mendoza LC, Navarro-Esbri J, Carles BJ, Lemort V, Coronas A. Characterization and modeling of a scroll expander with air and ammonia as working fluid. *Applied Thermal Engineering* 2014;70:630-40.

- [133] Boulnois G. Intégration d'un procédé de stockage thermo-chimique à une centrale solaire thermodynamique : de l'expérimentation à l'échelle matériau aux performances énergétiques à l'échelle système. *Thèse de doctorat*, 2016.
- [134] Lemort V, Quoilin S, Cuevas C, Lebrun J. Testing and modeling a scroll expander integrated into an organic Rankine cycle. *App. Thermal Engineering* 2009;29:3094-102.
- [135] <https://www.thermoconcept-sarl.com/base-de-donnees-chaleur-specifique-ou-capacite-thermique/>
- [136] <https://www.lelementarium.fr/product/chlorure-de-calcium/>
- [137] <https://www.nist.gov/srd/refprop>

Annexe A : état de l'art des cycles hybrides à sorption

Un travail de recherche bibliographique a été réalisé sur les cycles hybrides à sorption. Ce travail, qui a fait l'objet d'une communication au congrès de la Société Française de Thermique (SFT) en 2018 [115], est restitué dans cette section.

La synthèse des travaux de recherche bibliographique sur les cycles hybrides à sorption est présentée dans le *Tableau A.1*. Afin de décrire brièvement les cycles répertoriés, la deuxième colonne « Composition du cycle » précise pour chacun d'entre eux l'hybride de référence le plus proche (**Ha**, **Ht(a)** ou **Ht(b)**) puis les éléments qui en diffèrent (cf. légende en bas du tableau) :

- « **Ha** » désigne le cycle hybride à absorption liquide/gaz (cf. *Figure 1.13*).
- « **Ht** » désigne le cycle hybride thermochimique (cf. *Figure 1.14*) :
 - **Ht(a)** pour les cycles dits « à sorption simple » (*i.e.* comportant un seul réacteur chimique solide/gaz et un condenseur/évaporateur du fluide de travail).
 - **Ht(b)** pour les cycles dits « à résorption » (*i.e.* comportant deux réacteurs chimiques solide/gaz mettant en œuvre deux sels réactifs distincts).

Notons que tous les cycles dérivant de l'hybride **Ha** comportent une (des) pompe(s) (cf. *Figure 1.13*). Bien que non précisé dans la colonne "Energies entrantes", le travail fourni par ces pompes est pris en compte dans le calcul des performances. A l'inverse, les cycles dérivant de **Ht** ne comportent pas de pompes.

Le tableau, bien sûr non exhaustif, met cependant en évidence la diversité des hybrides existants. On constate de plus que les cycles sont de complexités très variables, notamment les hybrides à absorption : outre le cycle de Goswami [96,97], plusieurs d'entre eux mettent en œuvre des associations en série ou en parallèle de cycles à absorption et de Rankine, ou des cascades de cycles ayant jusqu'à 5 étages de pression [116,117]. Les hybrides mettant en jeu des procédés thermochimiques présentent des niveaux de complexité moins importants, et sont jusqu'à présent moins développés que les hybrides à absorption.

Réf.	Composition du cycle	Niveaux de pression (bars) (Bornes de l'expandeur)			Energies entrantes **	Fonctionnalités et effets utiles produits			Rejets thermiques	Evaluation des performances				Répartitions des effets utiles produits :		Commentaires - Remarques
		Low	Medium	High		Chaleur - T °C (Min ; Max)	Froid - T °C (Min ; Max)	Stockage		T °C (Min ; Max)	Rendement "1er principe" / COP	Rendement exergetique	Travail	Froid		
									$\tau_w = \frac{W}{W + Q_{ref}}$	$\tau_{ref} = \frac{Q_{ref}}{W + Q_{ref}}$						
[118]	Ha	<u>1,8 - 2</u>	-	<u>8,5 - 10,5</u>	(200 ; 300)	-9	Non	22	$\eta_l = \frac{W + Q_{ref}}{Q_{in} + W_p} = 0,47 - 0,52 *$	$\eta_{ex} = \frac{W + E_{ref}}{E_{in} + W_p} = 0,37 *$	8.04%	92.0%	Expérimental. Production non simultanée de froid et de travail (choix entre 2 modes de fonctionnement). T ₀ : 22 °C			
[96]	Ha - 0 C - 0 E	<u>2</u>	-	<u>30</u>	140	-10	Non	7	$\eta_l = \frac{W + Q_{ref}}{Q_{in}} = 0,24$	$\eta_{ex} = \frac{W + E_{ref}}{E_{in}} = 0,59 *$	73.9%	26.1%	Théorique. Cycle de Goswami original. Production simultanée de froid et de travail. T ₀ : 7 °C			
[97]	Ha - 0 C - 0 E	<u>2</u>	-	<u>20,5 (4 - 54)</u>	127 (57 ; 197)	10	Non	17	$\eta_l = \frac{W + Q_{ref}}{Q_{in}} = 0,18 *$	$\eta_{ex} = \frac{W + E_{ref}}{E_{in}} = 0,62 *$	93.1%	6.90%	Théorique. Cycle de Goswami légèrement modifié. Production simultanée de froid et de travail. T ₀ : 17 °C			
[116]	Ha - 1 B - 2 C - 4 étages de pression	<u>0.24</u>	1,8 - 14	<u>52.4</u>	465	-10	Non	25	$\eta_l = \frac{W + Q_{ref}}{Q_{in}} = 0,28$	$\eta_{ex} = \frac{W + E_{ref}}{E_{in}} = 0,56$	75.0%	25.0%	Théorique. Production simultanée de froid et de travail. T ₀ : 25 °C			
[117]	Ha - 2 A - 1 B - 4 étages de pression	<u>0.85</u>	1,5 - 14	<u>155</u>	465	-15	Non	25	$\eta_l = \frac{W + Q_{ref}}{Q_{in}} = 0,24 - 0,26$	$\eta_{ex} = \frac{W + E_{ref}}{E_{in}} = 0,51 - 0,54$	76,6 - 82,7%	17,3 - 23,4%	Théorique. Production simultanée de froid et de travail. Ajustement possible du ratio (Froid/Travail). T ₀ : 25 °C			
[117]	Ha - 2 A - 2 Exp - 1 B - 5 étages de pression	<u>0.2-0.4</u>	0,4 - 1,6 - 14	<u>76</u>	465	-15	Non	25	$\eta_l = \frac{W + Q_{ref}}{Q_{in}} = 0,28$	$\eta_{ex} = \frac{W + E_{ref}}{E_{in}} = 0,59$	73,9 - 84,6%	15,4 - 26,1%	Théorique. Production simultanée de froid et de travail. Ajustement possible du ratio (Froid/Travail). T ₀ : 25 °C			
[119]	Ha - 0 C - 2 A - 1 B - 3 étages de pression	<u>1.6</u>	4.9	<u>27.4</u>	200	7	Non	25	$\eta_l = \frac{W + Q_{ref}}{Q_{in}} = 0,25 *$	$\eta_{ex} = \frac{W + E_{ref}}{E_{in}} = 0,48$	52.9%	47.1%	Théorique. Production simultanée de froid et de travail. Ajustement possible du ratio (Froid/Travail). T ₀ : 0 °C			
[100]	Ha - 0 Rect - 2 A - 2 G	<u>2,9 - 5,2</u>	-	<u>11,67 - 20,33</u>	150 (85 ; 190)	-5 (-10 ; 5)	Non	30 (10 ; 50)	$\eta_l = \frac{W + Q_{ref}}{Q_{in}} = 0,61 *$	$\eta_{ex} = \frac{W + E_{ref}}{E_{in}} = 0,56 *$	10.3%	89.7%	Théorique. Production simultanée de froid et de travail. Ajustement possible du ratio (Froid/Travail) de 0 à 1			
[94]	Ht(a)	<u>0.3</u>	-	<u>1,9 *</u>	120	NA	Oui	69	$\eta_l = \frac{W}{Q_{in}} = 0,10$	$\eta_{ex} = \frac{W}{E_{in}} = 0,43 *$	NA	NA	Théorique. Couple choisi : H ₂ O / LiBr. La publication englobe cycle thermochimique et à absorption. Production de froid possible mais non décrite ici. T ₀ : 25 °C			
[101]	Ht(b) - 4 R	<u>1 - 6</u>	-	<u>30</u>	150 (100 ; 400) 200 (100 ; 400)	10 (-10 ; 10) 10 (-10 ; 10)	Non	30	(SrCl ₂ / BaCl ₂) $\eta_l = NA$ COP = $\frac{Q_{ref}}{Q_{in}} = 0,70 (0,54 - 0,78)$ (FeCl ₃ / CaCl ₂) $\eta_l = NA$ COP = $\frac{Q_{ref}}{Q_{in}} = 0,57 (0,47 - 0,57)$	$\eta_{ex} = \frac{W + E_{ref}}{E_{in}} = 0,9 (0,80 - 0,90)$ $\eta_{ex} = \frac{W + E_{ref}}{E_{in}} = 0,48 (0,48 - 0,54)$	15,5% * 19,2% *	84,5% * 80,8% *	Théorique. Production simultanée de froid et de travail par 2 systèmes à résorption fonctionnant en opposition de phase : fonctionnement pseudo-continu. T ₀ : 30 °C. Performances très dépendantes du couple de sels réactifs choisis			
[103]	Ht(a) - 2 R - 3 étages de pression	2.9	<u>8.5</u>	<u>24</u>	90 (90 ; 260) 180 (90 ; 260)	-10	Non	20	BaCl ₂ (8-0 NH ₃) $\eta_l = NA$ COP = $\frac{Q_{ref}}{Q_{in}} = 0,57$ MnCl ₂ (6-2 NH ₃) $\eta_l = NA$ COP = $\frac{Q_{ref}}{Q_{in}} = 0,42$	$\eta_{ex} = \frac{W + E_{ref}}{E_{in}} = 0,62$ $\eta_{ex} = \frac{W + E_{ref}}{E_{in}} = 0,28$	16,2% * 19,6% *	83,8% * 80,4% *	Théorique. Production simultanée de froid et de travail. Fonctionnement pseudo-continu grâce aux 2 réacteurs. T ₀ : 20 °C. Performances très dépendantes du sel réactif choisi			
[110]	Ht(b) - 4 R	0.83 0.2	<u>1.44</u> <u>0.37</u>	—	110 (100 ; 300) 180 (100 ; 300)	10	Non	20	(BaCl ₂ / MnCl ₂) $\eta_l = \frac{W + Q_{ref}}{Q_{in}} = 0,89 *$ (SrCl ₂ / NiCl ₂) $\eta_l = \frac{W + Q_{ref}}{Q_{in}} = 0,78 *$	$\eta_{ex} = \frac{W + E_{ref}}{E_{in}} = 0,41 (0,27 - 0,41)$ $\eta_{ex} = \frac{W + E_{ref}}{E_{in}} = 0,33 (0,28 - 0,33)$	10,4 - 20,6% *	89,6 - 79,4% *	Théorique. Production simultanée de froid et de travail par 2 systèmes à résorption fonctionnant en opposition de phase : fonctionnement pseudo-continu. T ₀ : 20 °C. Performances très dépendantes du couple de sels réactifs choisis			
[120]	Ht(b)	<u>1 *</u>	-	<u>6 - 10</u>	130	0 (-10 ; 10)	Oui	30	$\eta_l = \frac{W + Q_{ref}}{Q_{in}} = 0,33 (0,31 - 0,38)$	$\eta_{ex} = \frac{W + E_{ref}}{E_{in} + E_{ORC}} = 0,39 (0,39 - 0,40)$	14,6% *	85,4% *	Théorique. (MnCl ₂ / CaCl ₂). Production déphasée de froid et de travail : fonctionnement pseudo-continu. T ₀ : NA			
[112]	Ht(b)	<u>1</u>	-	<u>7</u>	160 (120 ; 170)	10 (-15 ; 15)	Non	25 (25 ; 35)	$\eta_l = \frac{W + Q_{ref}}{Q_{in}} = 0,42 (0,29 - 0,42)$	$\eta_{ex} = \frac{W + E_{ref}}{E_{in}} = 0,17 (0,12 - 0,17)$	2,91% *	97,1% *	Expérimental. (MnCl ₂ / CaCl ₂). Production déphasée de froid et de travail : fonctionnement pseudo-continu. T ₀ : 25 °C			
[106]	Ht(b) - 2 à 4 Exp	<u>0,04*</u>	-	<u>49*</u>	140 (30 ; 150)	Non	Non	25	$\eta_l = \frac{W}{Q_{in}} = 0,14 (0,07 - 0,15)$	$\eta_{ex} = \frac{W}{E_{in}} = 0,50 (0,25 - 0,54) *$	100%	0%	Théorique. (SrCl ₂ / MnCl ₂). Fonctionnement pseudo-continu. T ₀ : 25 °C. Performances très dépendantes de l'écart à l'équilibre thermo. de réaction			

C >> Condenseur ; E >> Evaporateur ; B >> Boiler (évaporation à très haute température) ; A >> Absorbuer ; G >> Générateur (désorbuer) ; Rect >> Rectifieur ; Exp >> Expandeur ; R >> Réacteur à sorption solide / gaz

* >> Non précisé explicitement dans la publication, déduit des données disponibles ; ** >> Bien que non précisé dans la colonne "Energies entrantes", le travail fourni par les pompes éventuelles est pris en compte dans le calcul des performances (W est un travail "net")

TABLEAU A.1 – Aperçu des cycles hybrides mettant en jeu des procédés à sorption

Les cycles hybrides à absorption usuels pour la cogénération de froid et de travail fonctionnent sous des rapports de détente de 2 à 20 (selon la température de source chaude), des pressions basses de l'ordre du bar et des pressions hautes de quelques dizaines de bars. Les études théoriques menées par Zhang et Lior [116,117] proposent des gammes de pression élargies (pressions hautes s'échelonnant de 52,4 à 155 bars et rapports de détente d'environ 200).

Concernant les hybrides thermochimiques, les gammes de pression recensées sont plus restreintes et les rapports de détente vont de 2 à 10 environ. La présence de cascades permet toutefois d'exploiter des différences de pression plus importantes, comme dans l'étude [106].

La problématique des gammes de pression amène la question du choix du type d'expandeur à utiliser. Nous nous intéressons d'abord au cas des variantes de l'hybride **Ha**. En l'absence d'expandeur adapté à la taille du prototype, Han *et al.* [118] ont fait le choix d'utiliser une vanne de détente suivie d'un échangeur de chaleur pour simuler le passage dans un expandeur. Les études théoriques de Goswami [96,97] évoquent l'utilisation d'une turbine, de même que Zhang et Lior [116,117] et Hua *et al.* [119]. Dans les systèmes à absorption, l'usage d'une turbine pour la production de travail semble fréquent ; cependant, les expandeurs volumétriques s'avèrent adaptés aux machines de petite taille, comme le soulignent Ventas *et al.* [100] qui citent tout d'abord l'expandeur à spirales (« scroll »), puis l'expandeur à vis (« screw »), et enfin l'expandeur à piston sur lequel un intérêt croissant est porté.

Les variantes de l'hybride **Ht** sont majoritairement des cycles à résorption, *i.e.* utilisant au moins deux réacteurs chimiques et deux sels réactifs différents. L'organe de détente du système décrit par Wang *et al.* [101] est une turbine ; Lu *et al.* [110] choisissent un expandeur de type scroll, de même que Jiang *et al.* [120,112] qui donnent également une évaluation expérimentale [120] de ses performances (notamment le rendement isentropique) ; l'étude théorique menée par Bao *et al.* [106] met en avant l'importance, lors du choix de la technologie d'expandeur, de l'aspect dynamique des systèmes à résorption (débits de gaz fortement variables du fait de la cinétique de la réaction chimique) et du (des) rapport(s) de pression qu'ils mettent en jeu selon les sels réactifs utilisés. Enfin, l'hybride présenté par Bao *et al.* [103], qui ne dérive pas du cycle à résorption, intègre également un expandeur de type scroll dont une modélisation dynamique est proposée.

L'analyse des gammes de pression et des organes de détente utilisés fait ressortir l'adéquation des turbines avec les systèmes à rapports de détente importants (supérieurs à 7), tandis que les expandeurs volumétriques - et notamment de type « scroll » - sont davantage utilisés dans les machines de plus petite taille, correspondant à des rapports de détente plus faibles (environ 2 à 7). La gamme des températures de source chaude coïncide, pour la majorité des cycles hybrides du

Tableau A.1, avec celle des cycles organiques de Rankine (ORC), *i.e.* 100 à 300 °C. Seules les analyses de Zhang et Lior [116,117] reposent sur une température de source chaude bien supérieure (465 °C), supposée correspondre à des rejets thermiques industriels à haute température (par exemple ceux d'une turbine à gaz).

En ce qui concerne la fonctionnalité de stockage, peu de cycles hybrides l'intègrent. La première étude mettant en avant la capacité des procédés à sorption à fournir un stockage thermo-chimique d'énergie est celle de Jahnke *et al.* [94]. Le cycle décrit, généralisant l'hybride **Ht(a)**, possède la capacité intrinsèque de stocker l'énergie thermique apportée (pour décomposer le sel réactif ou désorber la vapeur présente dans le sorbant) sous forme de potentiel chimique disponible au réacteur ou désorbeur. À l'inverse, la capacité de stockage d'énergie du cycle de Jiang *et al.* [120] n'est pas intrinsèque au procédé puisqu'il s'agit d'un stockage externe par matériau à changement de phase (PCM).

Pour évaluer les performances énergétiques des cycles thermodynamiques hybrides dédiés à la production de froid et de travail mécanique, le critère retenu est le rendement « 1^{er} principe », d'usage courant, défini par l'équation (1.7). En outre, une analyse exergetique des hybrides est requise pour tenir compte de la différence de « qualité » thermodynamique des deux énergies sortantes (travail mécanique et froid). D'où l'utilisation du rendement « exergetique », défini par l'équation (1.8). Notons que ce rendement nécessite l'introduction d'une température de référence T^0 , qui est souvent prise égale à la température ambiante mais variable selon les auteurs (cf. colonne « Commentaires » du *Tableau A.1*).

Sur la base des grandeurs disponibles dans les publications (énergies, ratios froid/travail, rendements), les calculs nécessaires ont été effectués afin de se ramener aux 2 critères de performance précédents pour le *Tableau A.1*. Notons que les expressions peuvent cependant varier légèrement, selon les auteurs et les données fournies. Vijayaraghavan et Goswami [121] ont proposé une analyse des critères d'évaluation des performances pour de tels cycles hybrides.

On constate que les rendements 1^{er} principe des cycles hybrides à absorption varient de 0,18 à 0,61 (moyenne : 0,32), le système le plus performant étant celui proposé par Ventas *et al.* [100] (cycle à absorption double-effet utilisant le couple $\text{NH}_3 / \text{LiNO}_3$). Les rendements exergetiques se situent entre 0,37 et 0,62 (moyenne : 0,54). Le cycle de Goswami [97] a le rendement exergetique le plus élevé, en raison de la forte proportion de travail mécanique qu'il délivre.

En ce qui concerne les hybrides thermo-chimiques, le rendement 1^{er} principe varie de 0,10 à 0,89 (moyenne : 0,44) et le rendement exergetique entre 0,17 et 0,90 (moyenne : 0,44). On observe ici que les valeurs des rendements ou COP sont très fluctuantes d'un

système à l'autre, ce qui s'explique notamment par leur forte dépendance vis-à-vis des sels réactifs utilisés.

L'analyse des performances fait ressortir que les hybrides thermo-chimiques ont généralement un meilleur rendement énergétique mais un moins bon rendement exergetique que les cycles hybrides à absorption. Ceci est cohérent avec la répartition des effets utiles produits dans chaque cas. En effet :

- Hormis [94] et [106] qui sont exclusivement dédiés à la production de travail mécanique, les cycles hybrides à sorption solide/gaz de la littérature sont davantage tournés vers la production de froid (plus de 80% de la production totale).
- A l'inverse, les hybrides à absorption produisent essentiellement du travail mécanique (par exemple, le cycle de Goswami [97] a un très faible effet frigorifique de 6,9%), même si certains d'entre eux permettent l'ajustement des productions de froid et de travail, voire un fonctionnement selon deux modes différents.

La plus faible proportion de travail mécanique produit se répercute dans le cas des systèmes thermo-chimiques, positivement sur le rendement premier principe (moins de conversion d'énergie thermique en travail), mais négativement sur le rendement exergetique (l'énergie thermique ayant un plus faible contenu exergetique que le travail mécanique).

Annexe B : calcul des capacités thermiques molaires des réactifs

Les équations de bilan d'énergie utilisées dans l'analyse thermodynamique (**Chapitre 2**, section **II.2**) font intervenir les capacités thermiques molaires des sels réactifs mis en jeu. Cette section détaille le calcul de ces capacités thermiques. Les indices « an », « p » et « r » se réfèrent respectivement à un réactif anhydre, pauvre (*i.e.* après la réaction de décomposition) et riche (*i.e.* après la réaction de synthèse). Ainsi, l'équation-bilan de la réaction chimique solide/gaz s'écrit :

$$S_p + \nu \cdot NH_3 \rightleftharpoons S_r \quad (\text{B.1})$$

, où

$$S_p \equiv S_{an} \cdot N_0 NH_3$$

et

$$S_r \equiv S_{an} \cdot (N_0 + \nu) NH_3$$

Les capacités thermiques molaires isobares du réactif anhydre et de l'ammoniac gazeux sont connues : $\bar{c}_{S,an} \approx 70 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (approximation raisonnable des capacités thermiques pour le panel de sels d'ammoniac considéré) et $\bar{c}_{p,g} \approx 40 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. A partir de ces deux données ainsi que des coefficients N_0 et ν , les capacités thermiques molaires des sels réactifs pauvre et riche sont calculées :

$$\bar{c}_{S_p} = \bar{c}_{S_{an}} + N_0 \cdot \bar{c}_{p,g} \quad (\text{B.2})$$

$$\bar{c}_{S_r} = \bar{c}_{S_{an}} + (N_0 + \nu) \cdot \bar{c}_{p,g} \quad (\text{B.3})$$

Annexe C : comparaison des performances nominales avec celles du cas d'étude « idéal »

Pour l'analyse thermodynamique du cycle hybride thermochimique (cf. **Chapitre 2**), un jeu de valeurs supposées réalistes a été choisi pour les paramètres clés du modèle (défini en section **II.2** : $\eta_{is} = 0,8$, $\Delta X = 0,8$, $\tau_{met} = 0,1$, $\Delta T_{HX1} = 5$ K, $\Delta T_{HX2} = 10$ K et $\Delta T_{eq} = 20$ K). Les résultats exposés dans la section **III** du **Chapitre 2**, dits « nominaux », sont obtenus à partir de ces valeurs des paramètres. Toutefois, comme les études existantes sur les cycles hybrides thermochimiques s'appuient souvent sur des hypothèses particulièrement optimistes (en particulier pour les pincements de température et écarts aux équilibres thermodynamiques de réaction), les performances nominales obtenues au **Chapitre 2** ne peuvent être comparées de façon équitable avec celles d'autres hybrides thermochimiques existants. Par conséquent, un autre jeu de valeurs a été défini pour les paramètres clés du modèle, correspondant à un cas d'étude dit « idéal » (valeurs idéales des paramètres) : $\eta_{is} = 1$, $\Delta X = 1$, $\tau_{met} = 0$, $\Delta T_{HX1} = 0$ K, $\Delta T_{HX2} = 0$ K et $\Delta T_{eq} = 0$ K. Des simulations ont été réalisées en utilisant ces valeurs. Cette section présente les performances énergétiques et exergétiques du cycle obtenues pour ce cas d'étude « idéal » et propose une comparaison de ces résultats avec les résultats nominaux.

C.1 Modes à production de froid privilégiée

Pour le mode **séparé**, en complément de la *Figure 2.13* (rendements énergétiques et exergétiques du cycle pour les réactifs HTS sélectionnés), les *Tableaux C.1a* et *C.1b* fournissent un aperçu des différences entre les rendements nominaux (η_I , η_{ex}) et les rendements dits « idéaux » ($\eta_{I,perfect}$, $\eta_{ex,perfect}$), calculés à partir des valeurs idéales des paramètres du modèle. Ces tableaux regroupent les valeurs minimales, maximales et moyennes pour les déviations absolues ($\eta_I - \eta_{I,perfect}$) et ($\eta_{ex} - \eta_{ex,perfect}$), ainsi que pour les déviations relatives $\frac{\eta_I - \eta_{I,perfect}}{\eta_{I,perfect}}$ et $\frac{\eta_{ex} - \eta_{ex,perfect}}{\eta_{ex,perfect}}$. On constate un écart significatif en termes de rendements énergétiques (les déviations relatives atteignent -37,5 % en résorption et -30,5 % en sorption simple), et un écart encore plus important pour les rendements exergétiques (les déviations relatives maximales sont -57,6 % en résorption et -45,3 % en sorption simple).

Pour passer du cas d'étude « idéal » au cas nominal, de nombreux paramètres du modèle sont modifiés (η_{is} , ΔX , τ_{met} , ΔT_{HX1} , ΔT_{HX2} et ΔT_{eq}). Parmi ces paramètres, τ_{met} et ΔT_{eq} sont ceux qui ont le plus d'impact sur les performances du cycle hybride : en effet, τ_{met} intervient dans les termes de chaleur sensible des Equations (2.18) (expression de Q_{hot}) et (2.22a) (expression de Q_{cold}), et ΔT_{eq} agit sur

les températures du cycle (paramètre gouvernant notamment les écarts de température 4-5 et 8-9 sur la *Figure 2.2*), ce qui affecte les quantités de chaleur Q_{hot} et Q_{cold} ainsi que le travail mécanique produit W (modification des étages de pression du cycle).

Toutefois, d'autres paramètres, liés aux caractéristiques des sels réactifs et des réactions chimiques solide/gaz, ont également une influence sur l'écart en performances observé entre le cas « idéal » et le cas nominal. En effet, en développant les expressions des rendements η_I (Eq. (2.35)) et η_{ex} ((2.36)) à l'aide des Equations (2.18) à (2.22) (exprimant les quantités d'énergie entrantes et sortantes : Q_{hot} , W , Q_{cold}), on montre que l'écart entre les performances nominales et « parfaites » dépend des capacités thermiques \bar{c}_{HTS} et \bar{c}_{LTS} , des stœchiométries d'échange des réactions chimiques solide/gaz, des enthalpies de réaction des sels LTS et HTS, des masses volumiques des sels réactifs ou encore des paramètres du modèle η_{is} , ΔX , ΔT_{HX1} et ΔT_{eq} .

(a) Résorption		Valeur moyenne	Valeur max.	Valeur min.	CaBr ₂ (6/2)NH ₃
η_I	Déviatiion absolue	- 0,19	- 0,27	- 0,15	- 0,16
	<i>Déviatiion relative</i>	- 28,4 %	- 37,5 %	- 20,5 %	- 20,6 %
η_{ex}	Déviatiion absolue	- 0,19	- 0,23	- 0,17	- 0,18
	<i>Déviatiion relative</i>	- 47,6 %	- 57,6 %	- 39,2 %	- 39,2 %

TABLEAU C.1a – Mode séparé (configuration à résorption) : comparaison entre les rendements nominaux et « idéaux ».

- Déviations absolues : $\eta_I - \eta_{I,perfect}$ et $\eta_{ex} - \eta_{ex,perfect}$

- Déviations relatives : $(\eta_I - \eta_{I,perfect})/\eta_{I,perfect}$ et $(\eta_{ex} - \eta_{ex,perfect})/\eta_{ex,perfect}$

(b) Sorption simple		Valeur moyenne	Valeur max.	Valeur min.	SrCl ₂ (8/1)NH ₃
η_I	Déviatiion absolue	- 0,09	- 0,17	- 0,06	- 0,07
	<i>Déviatiion relative</i>	- 20,2 %	- 30,5 %	- 13,1 %	- 13,1 %
η_{ex}	Déviatiion absolue	- 0,12	- 0,17	- 0,08	- 0,15
	<i>Déviatiion relative</i>	- 37,9 %	- 45,3 %	- 31,4 %	- 34,7 %

TABLEAU C.1b – Mode séparé (configuration à sorption simple) : comparaison entre les rendements nominaux et « idéaux ».

De façon analogue, les *Tableaux C.2* et *C.3* présentent les écarts de performance énergétique et exergetique entre le cas nominal et le cas « idéal », pour les modes **simultané** (*Tableau C.2*) et **combiné** (*Tableau C.3*).

Enfin, sur les *Figures C.1 à C.3*, les rendements énergétiques et exergetiques « idéaux » (symboles vides) et nominaux (symboles pleins) sont représentés en fonction des sels retenus pour chacun des trois modes à production de froid privilégiée (mode séparé, mode simultané et mode combiné).

		Valeur moyenne	Valeur max.	Valeur min.	SrCl ₂ (8/1)NH ₃
η_I	Déviatiion absolue	- 0,15	- 0,25	- 0,10	- 0,18
	<i>Déviatiion relative</i>	- 28,4 %	- 38,8 %	- 20,0 %	- 27,4 %
η_{ex}	Déviatiion absolue	- 0,30	- 0,55	- 0,14	- 0,51
	<i>Déviatiion relative</i>	- 52,5 %	- 72,2 %	- 38,3 %	- 65,7 %

TABLEAU C.2 – Mode simultané (configuration à sorption simple) : comparaison entre les rendements nominaux et « idéaux ».

		Valeur moyenne	Valeur max.	Valeur min.	SrCl ₂ (8/1)NH ₃
η_I	Déviatiion absolue	- 0,17	- 0,27	- 0,12	- 0,20
	<i>Déviatiion relative</i>	- 29,7%	- 39,4%	- 21,3%	- 27,7%
η_{ex}	Déviatiion absolue	- 0,28	- 0,46	- 0,18	- 0,44
	<i>Déviatiion relative</i>	- 47,5%	- 58,9%	- 36,5%	- 53,4%

TABLEAU C.3 – Mode combiné (configuration à sorption simple) : comparaison entre les rendements nominaux et « idéaux ».

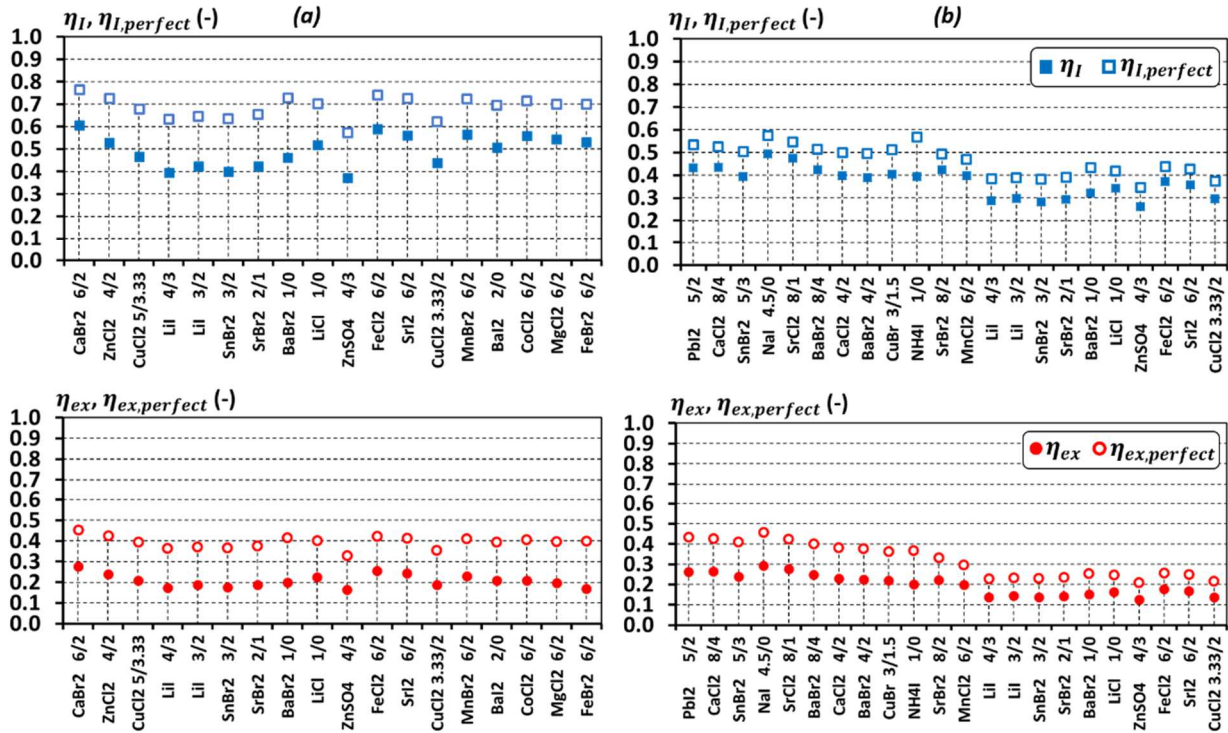


FIGURE C.1 – Mode séparé : rendements énergétiques et exergetiques du cycle hybride pour les réactifs HTS sélectionnés (cas « idéal » et nominal)
 (a) Résorption (b) Sorption simple

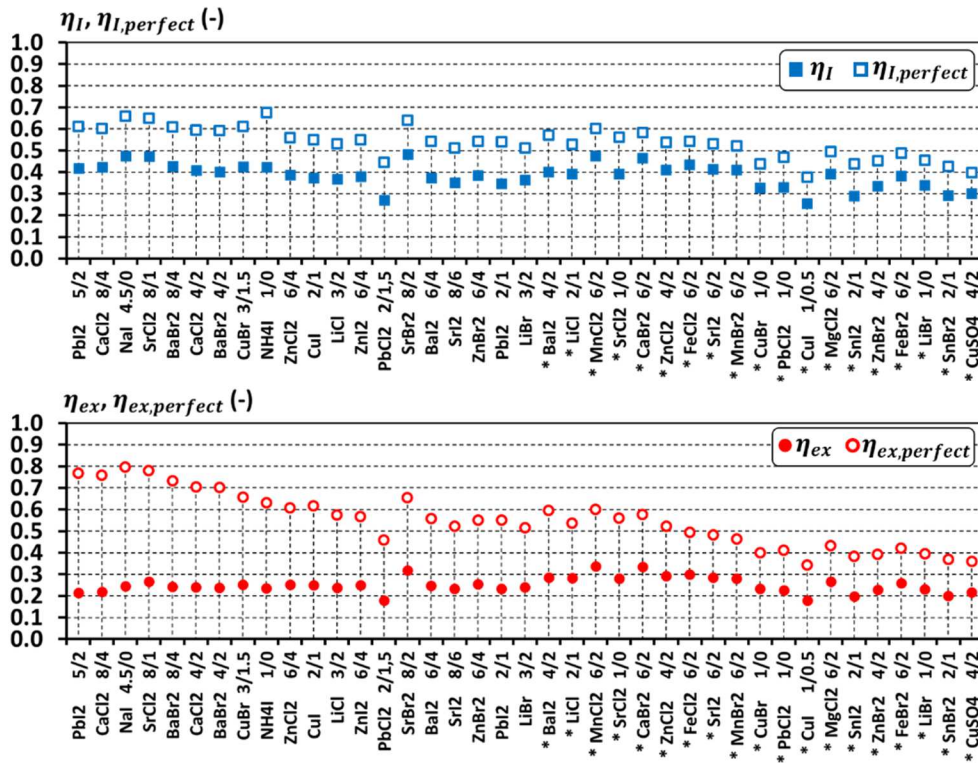


FIGURE C.2 – Mode simultané : rendements énergétiques et exergetiques du cycle hybride pour les réactifs HTS sélectionnés (cas « idéal » et nominal)

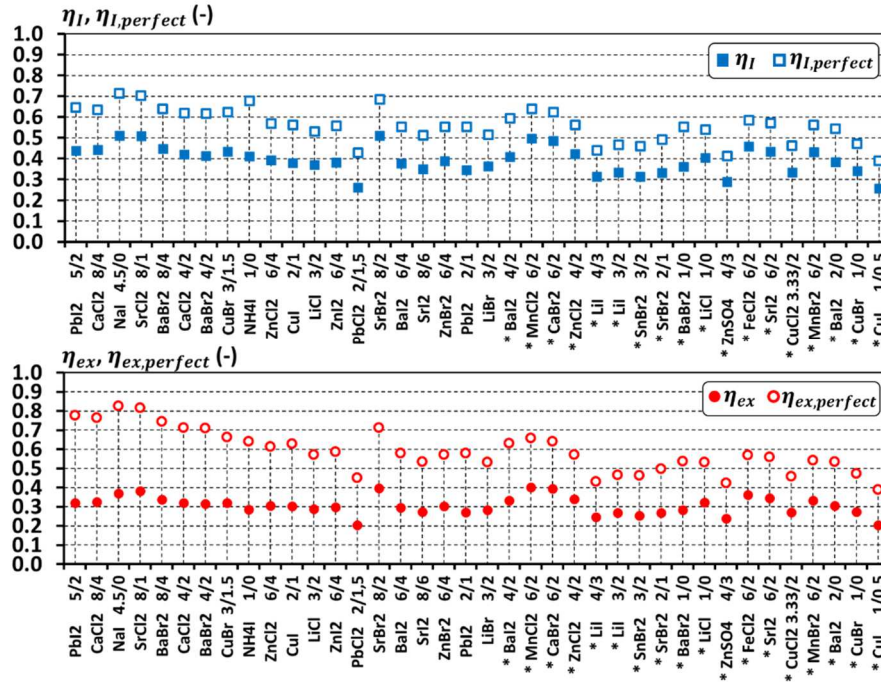


FIGURE C.3 – Mode combiné : rendements énergétiques et exergetiques du cycle hybride pour les réactifs HTS sélectionnés (cas « idéal » et nominal)

C.2 Modes à production de travail privilégiée

La démarche de la section C.1 a également été appliquée pour les modes à production de travail privilégiée. Concernant les déviations absolues ($\eta_I - \eta_{I,perfect}$, $\eta_{ex} - \eta_{ex,perfect}$) et relatives ($(\eta_I - \eta_{I,perfect})/\eta_{I,perfect}$, $(\eta_{ex} - \eta_{ex,perfect})/\eta_{ex,perfect}$), les principaux résultats sont listés ci-dessous :

- En mode décharge, les déviations relatives atteignent des valeurs très élevées : les gammes de déviations relatives sont $[-75,6 ; -34,9 \text{ \%}]$ pour η_I et $[-80,7 ; -39,1 \text{ \%}]$ pour η_{ex} . Les déviations absolues, quant à elles, sont bien plus importantes sur les rendements exergetiques que sur les rendements énergétiques : elles varient de $-0,54$ à $-0,18$ pour η_{ex} et de $-0,20$ à $-0,08$ pour η_I . Ceci est dû au fait que les variations des paramètres ΔT_{HX1} , ΔT_{HX2} et ΔT_{eq} entre le cas nominal et le cas « idéal » modifient fortement la température de source chaude T_{hot} et donc le rendement exergetique η_{ex} (forte variation de l'exergie entrante $Q_{hot} \cdot \left(1 - \frac{T^0}{T_{hot}}\right)$).
- En mode charge & décharge combinées, on constate également une forte sensibilité des performances au jeu de valeurs des paramètres du modèle : les gammes de déviations relatives sont $[-70,9 ; -37,9 \text{ \%}]$ pour η_I et $[-72,6 ; -40,5 \text{ \%}]$ pour η_{ex} . Toutefois, les valeurs maximales de ces déviations relatives sont plus faibles (en valeur absolue) que pour le mode décharge, car les valeurs

minimales de η_I et η_{ex} dans le cas nominal sont plus élevées qu'en mode décharge.

En complément des *Figures 2.25* et *2.29* (rendements nominaux des modes décharge et charge & décharge combinées), les *Figures C.4* et *C.5* présentent les rendements énergétiques et exergetiques du cycle hybride dans les cas « idéal » (symboles vides) et nominal (symboles pleins), pour les modes décharge et charge & décharge combinées. Ces graphes mettent en évidence le potentiel d'amélioration important de la qualité thermodynamique du cycle.

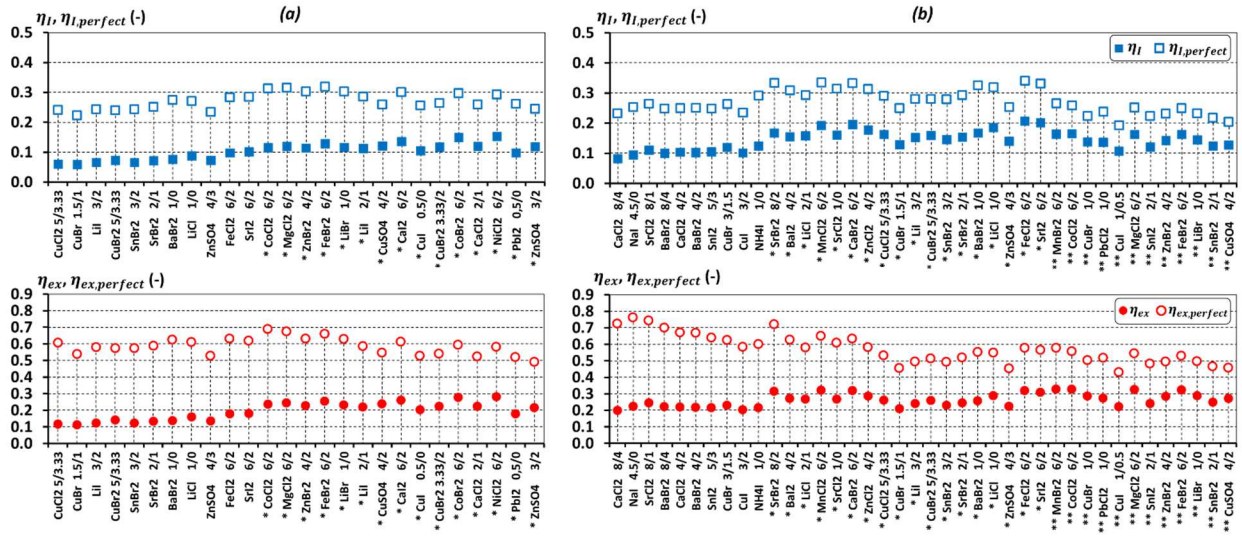


FIGURE C.4 – Mode décharge : rendements énergétiques et exergetiques du cycle hybride pour les réactifs HTS sélectionnés (cas « idéal » et nominal)

(a) Résorption (b) Sorption simple

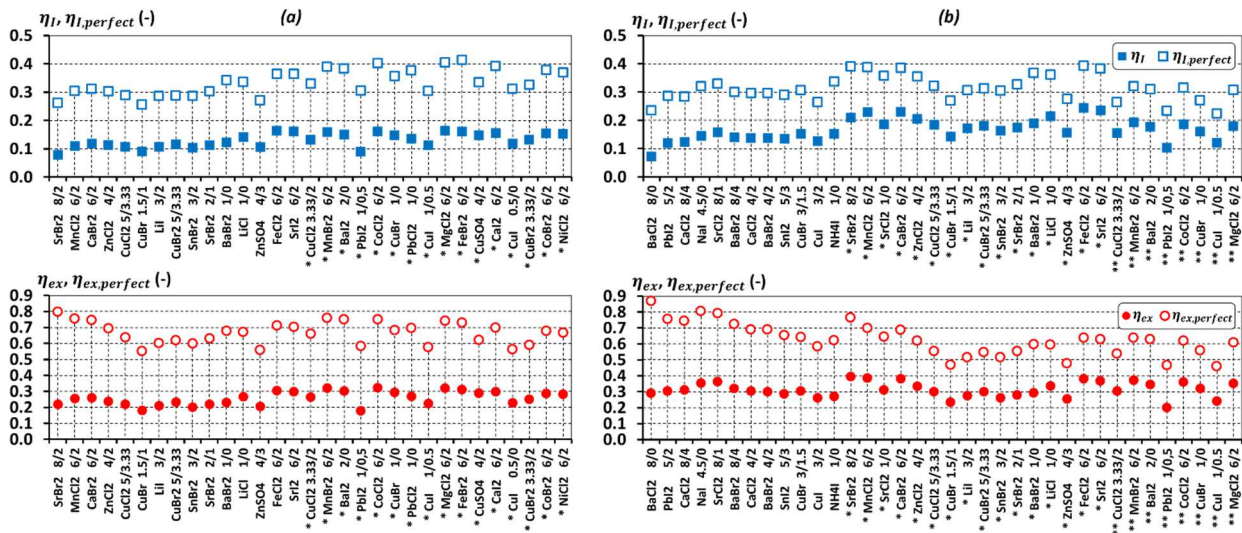


FIGURE C.5 – Mode charge & décharge combinées : rendements énergétiques et exergetiques du cycle hybride pour les sels sélectionnés (cas « idéal » et nominal)

(a) Résorption (b) Sorption simple

Les valeurs élevées des déviations relatives $(\eta_I - \eta_{I,perfect})/\eta_{I,perfect}$ et $(\eta_{ex} - \eta_{ex,perfect})/\eta_{ex,perfect}$ indiquent que les performances du cycle pourraient être grandement améliorées si les valeurs des paramètres s'avèrent plus favorables que dans le cas d'étude nominal : pour parvenir à une telle amélioration, on pourrait par exemple chercher à optimiser les transferts thermiques au niveau des composants afin de réduire les pincements de température. En conclusion, les écarts mis en évidence entre le cas nominal et le cas « idéal » indiquent l'existence d'un fort potentiel d'amélioration de la qualité thermodynamique du cycle hybride thermochimique. Une étude de la distribution des irréversibilités au niveau des composants du cycle permettrait d'approfondir ce résultat.

Annexe D : configurations impliquant plusieurs étages de détente

Comme évoqué au **Chapitre 2** (section **II.2**), pour une même architecture de cycle hybride thermo-chimique, plusieurs configurations techniques ont été envisagées, mettant en jeu plusieurs étages de détente afin de satisfaire la contrainte $R_v < R_{v,max}$. A titre d'exemple, en complément des *Figures 2.4 à 2.7*, les *Figures D.1 à D.4* illustrent une configuration mettant en jeu 2 étages de détente pour les modes simultanés et combinés (trajets thermodynamiques dans le diagramme de Clausius-Clapeyron et le diagramme T-s de l'ammoniac). Par ailleurs, comme en section **II.1** (Equations (2.18) à (2.22)), les équations de bilan d'énergie (D.1) à (D.6) fournissent les expressions des principales énergies entrantes et sortantes pour ces configurations à deux étages de détente.

$$Q_{hot} = n_{NH3,cycled} \cdot \Delta_r H(T_8, P_8) + [V_{met,H} \cdot \rho_{met} \cdot c_{met} + n_{HTS} \cdot \bar{c}_{HTS}] \cdot (T_{10} - T_5) \quad (D.1)$$

$$W = W_{dir} + W_{disch,1} + W_{disch,2} \quad (D.2)$$

où
$$W_{dir} = m_{NH3,cycled} \cdot (h_{10} - h_{10'}) \quad (D.3)$$

et
$$W_{disch,1} = m_{NH3,cycled} \cdot (h_3 - h_{3'}) \quad (D.4)$$

et
$$W_{disch,2} = m_{NH3,cycled} \cdot (h_4 - h_{4'}) \quad (D.5)$$

Pour la production de froid, il vient, selon la configuration ((a) résorption ou (b) sorption simple) :

$$\begin{aligned} Q_{cold} &= n_{NH3,cycled} \cdot \Delta_r H(T_1, P_1) - [V_{met,L} \cdot \rho_{met} \cdot c_{met} + n_{LTS} \cdot \bar{c}_{LTS}] \cdot (T_{13} - T_2) \\ &\quad + m_{NH3,cycled} \cdot (h_{3''} - h_{3'}) + m_{NH3,cycled} \cdot (h_{4''} - h_{4'}) \end{aligned} \quad (D.6a)$$

ou
$$Q_{cold} = n_{NH3,cycled} \cdot L_{vap}(T_1) - m_{NH3,cycled} \cdot c_l \cdot (T_{13} - T_{14}) \\ + m_{NH3,cycled} \cdot (h_{3''} - h_{3'}) + m_{NH3,cycled} \cdot (h_{4''} - h_{4'}) \quad (D.6b)$$

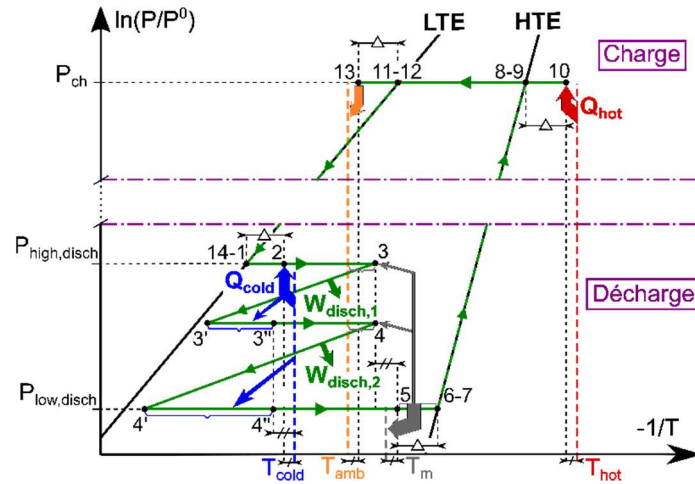


FIGURE D.1 – Cycle hybride thermochimique en mode simultané, avec deux étages de détente lors de la phase de décharge : trajet thermodynamique dans le diagramme de Clausius-Clapeyron

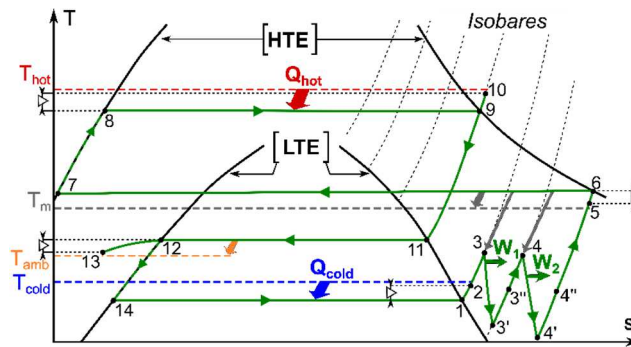


FIGURE D.2 – Cycle hybride thermochimique en mode simultané avec deux étages de détente lors de la phase de décharge : trajet thermodynamique dans le diagramme T-s de l'ammoniac

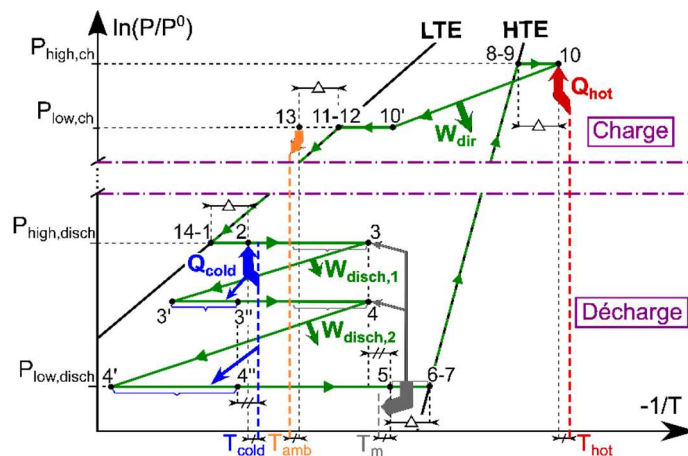


FIGURE D.3 – Cycle hybride thermochimique en mode combiné, avec deux étages de détente lors de la phase de décharge : trajet thermodynamique dans le diagramme de Clausius-Clapeyron

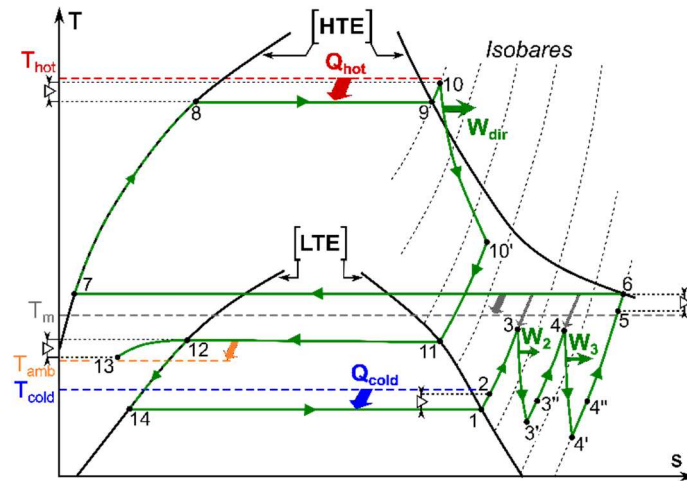


FIGURE D.4 – Cycle hybride thermochimique en mode combiné, avec deux étages de détente lors de la phase de décharge : trajet thermodynamique dans le diagramme T-s de l'ammoniac

Annexe E : modélisation du système alternatif

Le système alternatif est constitué d'un cycle organique de Rankine (ORC), de batteries électrochimiques et d'une machine frigorifique à compression mécanique de vapeur. Les performances thermodynamiques de ce système ont été déterminées à l'aide d'un outil de simulation développé avec le logiciel EES, qui repose sur les équations présentées dans cette section.

Cycle organique de Rankine

Dans l'ORC, le fluide de travail est détendu dans une turbine, ce qui génère un travail mécanique. Il est ensuite condensé et sous-refroidi au sein du condenseur. Le liquide ainsi obtenu est amené à haute pression par une pompe, puis vaporisé et surchauffé au sein de l'évaporateur (grâce à la source de chaleur à basse température). Les composants et les points clés de l'ORC sont présentés sur la *Figure E.1*.

Les pressions basse et haute de l'ORC ($P_{low,ORC}$ et $P_{high,ORC}$) sont respectivement les pressions de saturation à la température de condensation $T_{cond,ORC}$ et à la température de vaporisation $T_{evap,ORC}$:

$$P_{low,ORC} = P_{sat}(T_{cond,ORC}) \quad (E.1)$$

$$P_{high,ORC} = P_{sat}(T_{evap,ORC}) \quad (E.2)$$

Dans ces équations, la température de condensation dépend du sous-refroidissement à la sortie du condenseur $\Delta T_{sub,ORC}$, du pincement de température entre le fluide de travail et le puits de chaleur en sortie du condenseur $\Delta T_{HX,cond,ORC}$, et de la température ambiante T_{amb} :

$$T_{cond,ORC} = T_{amb} + \Delta T_{sub,ORC} + \Delta T_{HX,cond,ORC} \quad (E.3)$$

De façon symétrique, la température de vaporisation dépend de la surchauffe en sortie d'évaporateur $\Delta T_{sup,ORC}$, du pincement de température entre le fluide de travail et la source chaude en sortie de l'évaporateur $\Delta T_{HX,evap,ORC}$, et de la température de source chaude T_{hot} :

$$T_{evap,ORC} = T_{hot} - \Delta T_{sup,ORC} - \Delta T_{HX,evap,ORC} \quad (E.4)$$

La détente du fluide de travail dans l'expandeur et sa pressurisation dans la pompe sont caractérisées par des rendements isentropiques fixes $\eta_{is,exp,ORC}$ et $\eta_{is,pump,ORC}$.

Les états thermodynamiques des points clés de l'ORC (points 1 à 4 sur la *Figure E.1*) sont déterminés à partir des équations listées dans le *Tableau E.1*. Les pertes de charge entre les composants sont négligées.

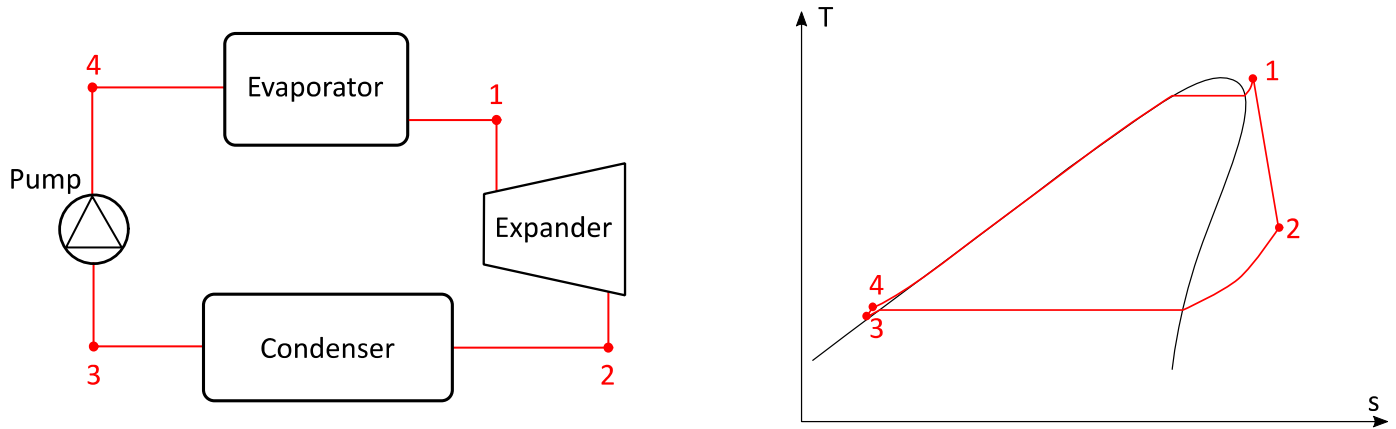


FIGURE E.1 – Modélisation de l'ORC : schéma de fonctionnement (à gauche) et trajet thermodynamique dans un diagramme T-s (à droite), illustrant les composants et points clés du cycle

	P	T	h
1_{ORC}	$P_1 = P_{high,ORC}$	$T_1 = T_{hot} - \Delta T_{HX,evap,ORC}$	$h_1 = h(P_1, T_1)$
2_{ORC}	$P_2 = P_{low,ORC}$	$T_2 = T(P_2, h_2)$	$h_2 = h_1 - \eta_{is,exp,ORC} \cdot (h_1 - h_{2,is})$
3_{ORC}	$P_3 = P_{low,ORC}$	$T_3 = T_{amb} + \Delta T_{HX,cond,ORC}$	$h_3 = h(P_3, T_3)$
4_{ORC}	$P_4 = P_{high,ORC}$	$T_4 = T(P_4, h_4)$	$h_4 = h_3 + \frac{h_{4,is} - h_3}{\eta_{is,pump,ORC}}$

TABLEAU E.1 – Cycle organique de Rankine : équations du modèle

Enfin, le rendement énergétique de l'ORC, η_{ORC} , est calculé comme suit :

$$\eta_{ORC} = \frac{|W_{ORC}|}{Q_{hot,ORC}} = \frac{(h_1 - h_2) - (h_4 - h_3)}{h_1 - h_4} \quad (E.5)$$

Batteries électrochimiques

Le rendement charge/décharge des batteries électrochimiques, η_{Bat} , est défini ainsi :

$$\eta_{Bat} = \frac{|W_{disch}|}{W_{ch}} \quad (E.6)$$

Guena *et al.* [129] ont montré que la profondeur de décharge des batteries électrochimiques est généralement comprise entre 0,5 et 0,8. Par ailleurs, les conclusions de leur étude suggèrent que le cyclage à une profondeur de décharge réduite améliore significativement la durée de vie des batteries : ainsi, la profondeur de décharge constitue un compromis entre le nombre de cycles et la densité de stockage. Comme les systèmes thermochimiques présentent une grande durée de vie, on choisit de fixer la profondeur de décharge des batteries à 0,5 pour le système alternatif, afin de maximiser le nombre de cycles.

Machine frigorifique

La machine frigorifique (représentée schématiquement sur la *Figure E.2*) est une machine à compression mécanique de vapeur, *i.e.* alimentée électriquement. Dans ce cycle thermodynamique, le fluide frigorigène à basse pression est comprimé, puis condensé et sous-refroidi au niveau du condenseur. Le liquide sortant du condenseur traverse une vanne de détente qui le ramène à basse pression ; enfin, il est vaporisé et surchauffé au sein de l'évaporateur, ce qui produit l'effet frigorifique.

Les pressions basse et haute du cycle frigorifique ($P_{low,Ref}$ et $P_{high,Ref}$) sont respectivement les pressions de saturation à la température de vaporisation $T_{evap,Ref}$ et à la température de condensation $T_{cond,Ref}$:

$$P_{low,Ref} = P_{sat}(T_{evap,Ref}) \quad (E.7)$$

$$P_{high,Ref} = P_{sat}(T_{cond,Ref}) \quad (E.8)$$

Dans ces équations, la température de vaporisation dépend de la surchauffe à la sortie de l'évaporateur $\Delta T_{sup,Ref}$, du pincement de température entre le fluide de travail et la source froide en sortie de l'évaporateur $\Delta T_{HX,evap,Ref}$, et de la température de source froide T_{cold} :

$$T_{evap,Ref} = T_{cold} - \Delta T_{sup,Ref} - \Delta T_{HX,evap,Ref} \quad (E.9)$$

De façon symétrique, la température de condensation dépend du sous-refroidissement en sortie du condenseur $\Delta T_{sub,Ref}$, du pincement de température entre le fluide de travail et le puits de chaleur en sortie du condenseur $\Delta T_{HX,cond,Ref}$, et de la température du puits de chaleur T_{amb} :

$$T_{cond,Ref} = T_{amb} + \Delta T_{sub,Ref} + \Delta T_{HX,cond,Ref} \quad (E.10)$$

La compression du fluide de travail dans le compresseur est décrite par un rendement isentropique fixe $\eta_{is,c,Ref}$, et la détente du fluide dans la vanne de détente est supposée isenthalpique.

Les états thermodynamiques des points clés du cycle frigorifique (points 1 à 4 sur la *Figure E.2*) sont déterminés à partir des équations listées dans le *Tableau E.2*.

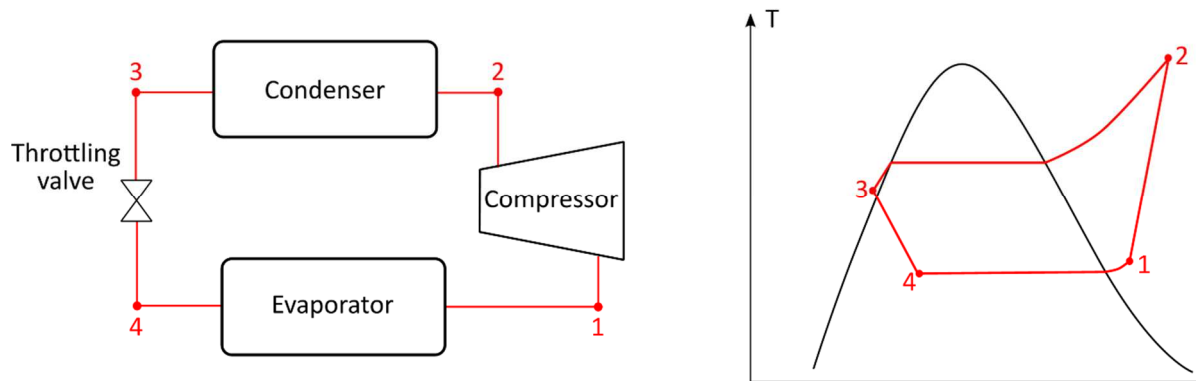


FIGURE E.2 – Modélisation de la machine frigorifique à compression mécanique de vapeur : schéma de fonctionnement (à gauche) et trajet thermodynamique dans un diagramme T-s (à droite), illustrant les composants et points clés du cycle

	P	T	h
1_{Ref}	$P_1 = P_{low,Ref}$	$T_1 = T_{cold} - \Delta T_{HX,evap,Ref}$	$h_1 = h(P_1, T_1)$
2_{Ref}	$P_2 = P_{high,Ref}$	$T_2 = T(P_2, h_2)$	$h_2 = h_1 + \frac{h_{2,is} - h_1}{\eta_{is,c,Ref}}$
3_{Ref}	$P_3 = P_{high,Ref}$	$T_3 = T_{amb} + \Delta T_{HX,cond,Ref}$	$h_3 = h(P_3, T_3)$
4_{Ref}	$P_4 = P_{low,Ref}$	$T_4 = T(P_4, h_4)$	$h_4 = h_3$

TABLEAU E.2 – Machine frigorifique : équations du modèle

Enfin, le COefficient de Performance du cycle frigorifique, COP_{Ref} , est défini par :

$$COP_{Ref} = \frac{Q_{cold,Ref}}{W_{Ref}} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} \quad (E.11)$$

Annexe F : résultats additionnels

F.1 Modes à production de froid privilégiée

Les *Figures F.1 à F.4* présentent les résultats de l'analyse thermodynamique (températures de source chaude T_{hot} , rendements énergétiques η_I et exergétiques η_{ex} , exergies utiles spécifiques $w + ex_{cold}$) en fonction des sels réactifs sélectionnés pour les modes à production de froid privilégiée. Ces graphes mettent en évidence les configurations impliquant un seul étage de détente (symboles vides) et celles mettant en jeu deux étages de détente (symboles pleins).

Notons que les configurations à un seul étage de détente affichent des rendements énergétiques légèrement supérieurs à celles impliquant 2 étages de détente, mais les rendements exergétiques sont légèrement inférieurs. Ces différences sont dues à deux facteurs : (i) l'effet frigorifique produit en sortie de l'expandeur (trajet 3'-3'' sur les *Figures 2.4 à 2.11*) est plus important lorsqu'il n'y a qu'un seul étage de détente, et (ii) les configurations impliquant deux étages de détente délivrent davantage de travail mécanique que celles à un seul étage de détente, d'où leurs meilleurs rendement exergétiques.

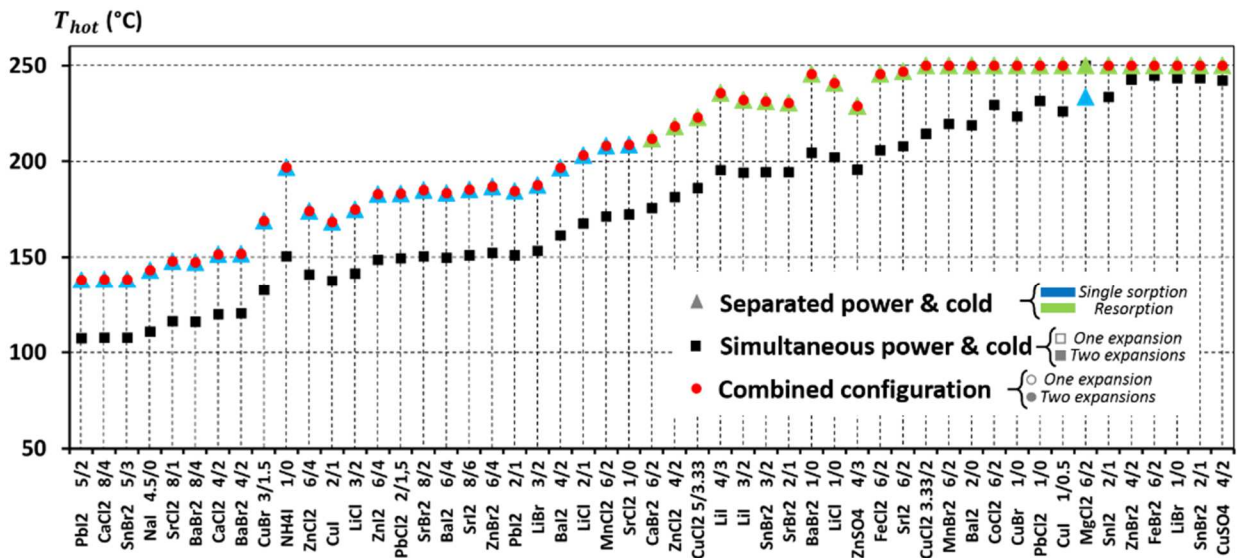


FIGURE F.1 – Températures de source chaude : synthèse de tous les sels HTS sélectionnés pour les modes à production de froid privilégiée

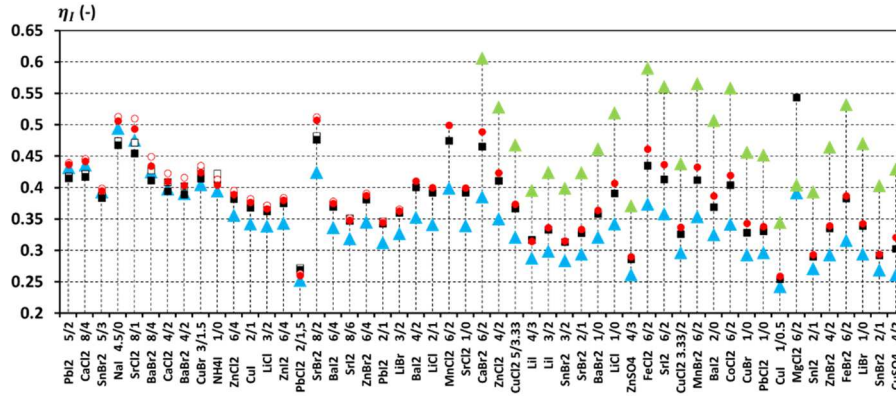


FIGURE F.2 – Rendements énergétiques : synthèse de tous les sels HTS sélectionnés pour les modes à production de froid privilégiée

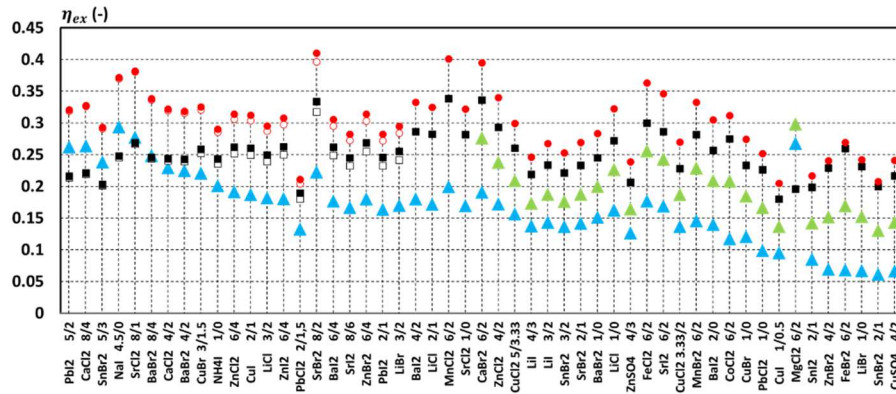


FIGURE F.3 – Rendements exergetiques : synthèse de tous les sels HTS sélectionnés pour les modes à production de froid privilégiée

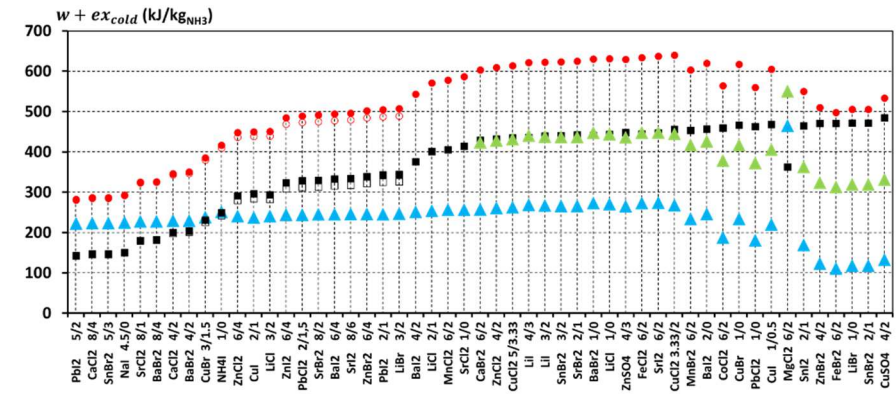


FIGURE F.4 – Exergies utiles spécifiques : synthèse de tous les sels HTS sélectionnés pour les modes à production de froid privilégiée

F.2 Modes à production de travail privilégiée

Comme en section F.1 (pour les modes à production de froid privilégiée), les résultats de l'analyse thermodynamique pour les modes à production de travail privilégiée sont synthétisés sur les *Figures F.5 à F.8*. Notons que pour chaque mode et pour chaque sel réactif HTS, la configuration retenue est celle impliquant le moins d'étages de détente, qui présente une plus grande simplicité technique.

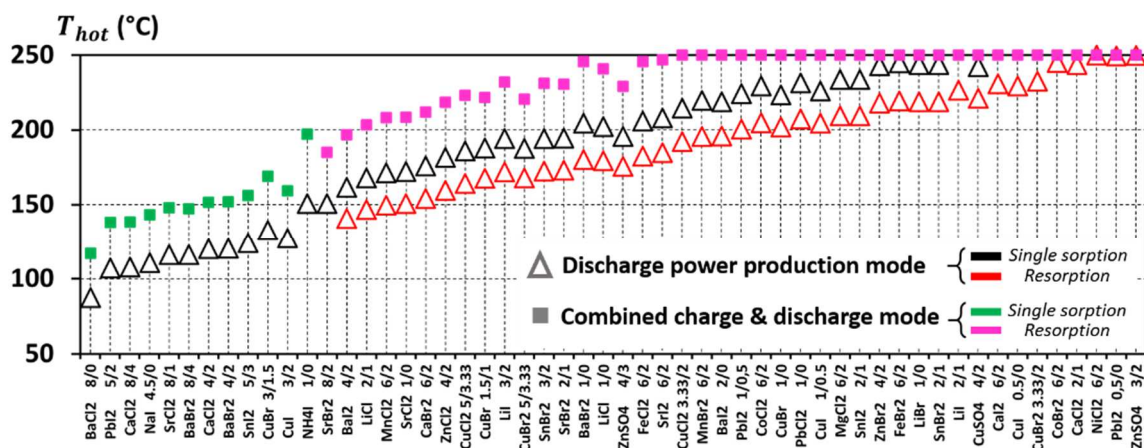


FIGURE F.5 – Températures de source chaude : synthèse de tous les sels HTS sélectionnés pour les modes à production de travail privilégiée

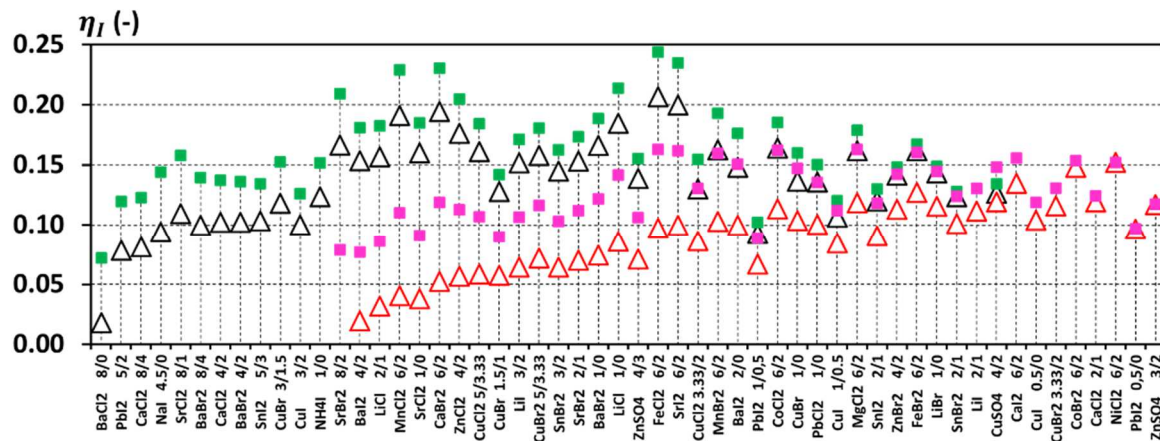


FIGURE F.6 – Rendements énergétiques : synthèse de tous les sels HTS sélectionnés pour les modes à production de travail privilégiée

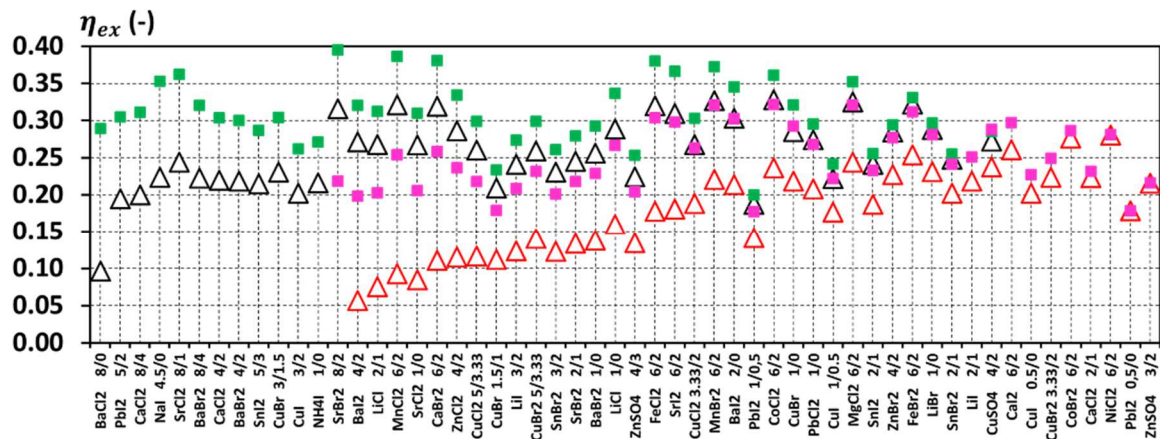


FIGURE F.7 – Rendements exergetiques : synthèse de tous les sels HTS sélectionnés pour les modes à production de travail privilégiée

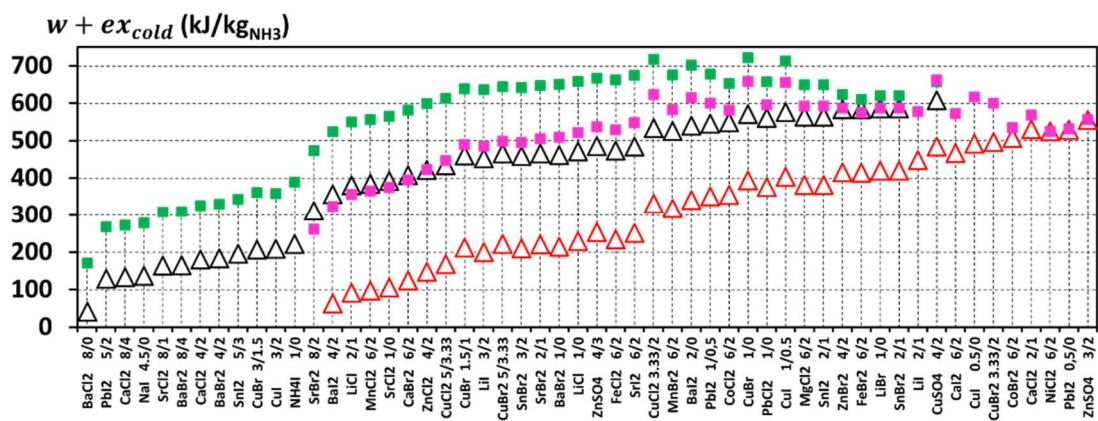


FIGURE F.8 – Exergies utiles spécifiques : synthèse de tous les sels HTS sélectionnés pour les modes à production de travail privilégiée

Annexe G : droites d'équilibre de quelques sels réactifs

La *Figure G.1* est un diagramme de Clausius-Clapeyron sur lequel ont été disposées les droites d'équilibre thermodynamique de réaction de quelques sels réactifs connus, pour la plupart cités dans le document. Cette figure vient en support de certaines analyses du **Chapitre 2**.

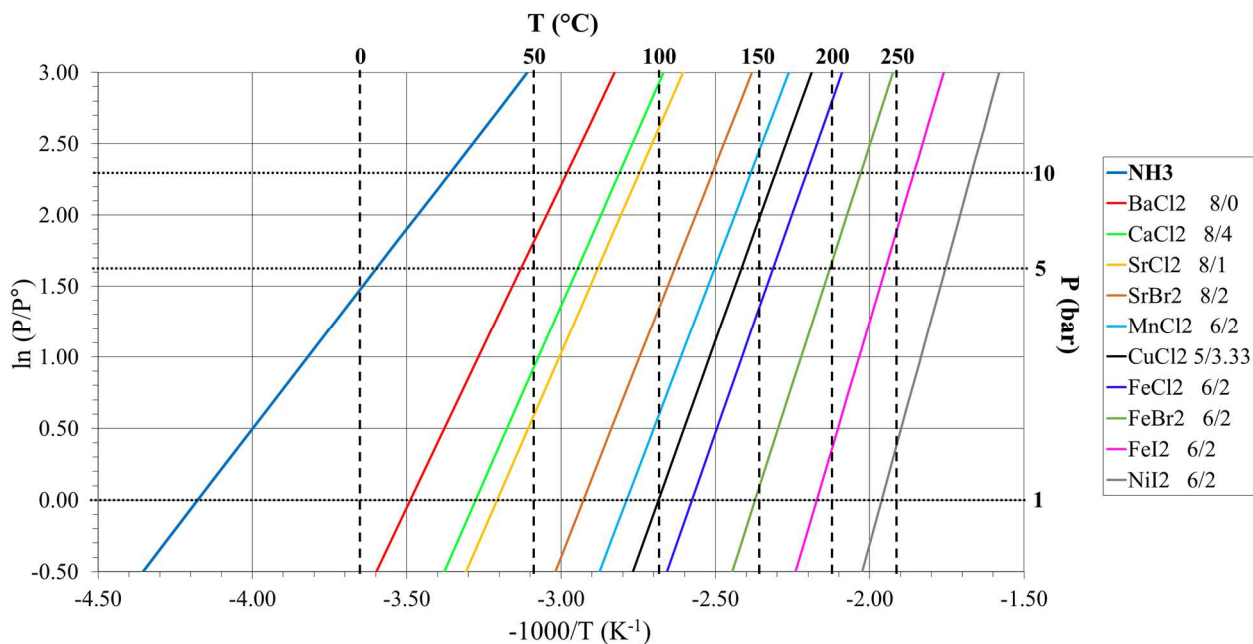


FIGURE G.1 – Droites d'équilibre thermodynamiques de quelques sels d'ammoniac dans un diagramme de Clausius-Clapeyron

Annexe H : modèles de comportement dynamique des composants

Cette section détaille, pour chaque composant, l'obtention des équations du modèle de comportement dynamique (listées au **Chapitre 3**, sections **II.3** à **II.9**).

H.1 Préliminaire : échangeurs de chaleur (bilans d'énergie, notion d'efficacité)

H.1.1 Expressions des champs de température

On étudie dans cette section le cas d'un échangeur à contre-courant, celui de l'échangeur à co-courant ne sera pas traité.

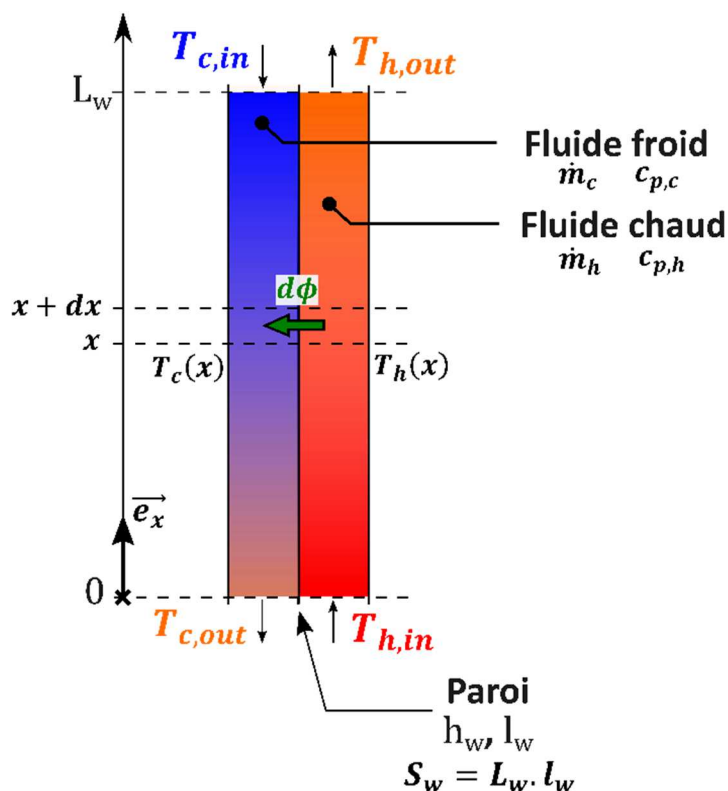


FIGURE H.1 – Echangeur de chaleur à contre-courant : schéma de principe donnant les paramètres et variables d'étude.

Sur la *Figure H.1* est représenté l'échangeur, dans lequel circulent un fluide caloporteur « chaud » (indices « h ») et un fluide « froid » à réchauffer (indices « c »). Dans un souci de simplicité les écoulements sont supposés unidimensionnels suivant \vec{e}_x . De plus, nous nous plaçons en régime stationnaire, de sorte que les différentes grandeurs étudiées

ne dépendent pas du temps et les débits-masse sont indépendants de x (d'après le bilan de masse sur chacun des fluides).

Pour cet échangeur, on cherche à déterminer les champs de température $\mathbf{T}_c(\mathbf{x})$ et $\mathbf{T}_h(\mathbf{x})$. Pour ce faire, on effectue des bilans de puissance sur une tranche d'épaisseur dx de l'échangeur (bilans en systèmes ouverts) :

- Du côté du fluide chaud, $\frac{dU}{dt} = \dot{W} + \dot{Q} + \dot{m}_h \cdot (h_h(x) - h_h(x + dx))$. Comme $\frac{dU}{dt} = 0$ (régime permanent), $\dot{W} = 0$ et $\dot{Q} = -d\phi$, il vient :

$$0 = -d\phi - \dot{m}_h \cdot \frac{dh_h(x)}{dx} \cdot dx = h_w \cdot l_w \cdot dx \cdot (T_c - T_h) - \dot{m}_h \cdot c_{p,h} \frac{dT_h(x)}{dx} \cdot dx$$

$$\frac{dT_h(x)}{dx} = \frac{h_w \cdot l_w}{\dot{m}_h \cdot c_{p,h}} (T_c - T_h) \quad (\text{H.1})$$

- De façon analogue, du côté du fluide froid, $\frac{dU}{dt} = \dot{W} + \dot{Q} + \dot{m}_c \cdot (h_c(x + dx) - h_c(x))$. Comme $\frac{dU}{dt} = 0$ (régime permanent), $\dot{W} = 0$ et $\dot{Q} = d\phi$, il vient :

$$0 = d\phi + \dot{m}_c \cdot \frac{dh_c(x)}{dx} \cdot dx = h_w \cdot l_w \cdot dx \cdot (T_h - T_c) + \dot{m}_c \cdot c_{p,c} \frac{dT_c(x)}{dx} \cdot dx$$

$$\frac{dT_c(x)}{dx} = \frac{h_w \cdot l_w}{\dot{m}_c \cdot c_{p,c}} (T_c - T_h) \quad (\text{H.2})$$

On déduit des équations (H.1) et (H.2) :

$$d(T_h - T_c) = h_w \cdot l_w \cdot \left(\frac{1}{\dot{c}_c} - \frac{1}{\dot{c}_h} \right) \cdot (T_h - T_c) \cdot dx$$

, où l'on a noté $\dot{C}_c = \dot{m}_c \cdot c_{p,c}$ et $\dot{C}_h = \dot{m}_h \cdot c_{p,h}$ les débits calorifiques respectifs des 2 fluides. Puis :

$$T_h(x) - T_c(x) = (T_{h,in} - T_{c,out}) \cdot e^{h_w \cdot l_w \cdot \left(\frac{1}{\dot{c}_c} - \frac{1}{\dot{c}_h} \right) \cdot x} \quad (\text{H.3})$$

En réinjectant (H.3) dans (H.2) et en intégrant par rapport à x , on obtient l'expression de $T_c(x)$:

$$T_c(x) = T_{c,out} + (T_{c,out} - T_{h,in}) \cdot \frac{\dot{C}_h}{\dot{C}_h - \dot{C}_c} \left(e^{h_w \cdot l_w \cdot \left(\frac{1}{\dot{c}_c} - \frac{1}{\dot{c}_h} \right) \cdot x} - 1 \right)$$

D'où :

$$T_{c,in} = T_c(L_w) = T_{c,out} + (T_{c,out} - T_{h,in}) \cdot \frac{\dot{C}_h}{\dot{C}_h - \dot{C}_c} \left(e^{h_w \cdot S_w \cdot \left(\frac{1}{\dot{C}_c} - \frac{1}{\dot{C}_h}\right)} - 1 \right)$$

, ce qui permet de déduire après quelques manipulations algébriques :

$$T_{c,out} = T_{h,in} + \frac{T_{c,in} - T_{h,in}}{1 + \frac{\dot{C}_h}{\dot{C}_h - \dot{C}_c} \cdot \left(e^{h_w \cdot S_w \cdot \left(\frac{1}{\dot{C}_c} - \frac{1}{\dot{C}_h}\right)} - 1 \right)}$$

Ainsi :

$$T_c(x) = T_{h,in} + (T_{c,in} - T_{h,in}) \cdot \frac{1 + \frac{\dot{C}_h}{\dot{C}_h - \dot{C}_c} \cdot \left(e^{h_w \cdot l_w \cdot \left(\frac{1}{\dot{C}_c} - \frac{1}{\dot{C}_h}\right) \cdot x} - 1 \right)}{1 + \frac{\dot{C}_h}{\dot{C}_h - \dot{C}_c} \cdot \left(e^{h_w \cdot S_w \cdot \left(\frac{1}{\dot{C}_c} - \frac{1}{\dot{C}_h}\right)} - 1 \right)} \quad (\text{H.4})$$

Enfin, l'équation (H.3) permet de remonter à l'expression de $T_h(x)$:

$$T_h(x) = T_{h,in} + (T_{c,in} - T_{h,in}) \cdot \frac{\frac{\dot{C}_c}{\dot{C}_h - \dot{C}_c} \cdot \left(e^{h_w \cdot l_w \cdot \left(\frac{1}{\dot{C}_c} - \frac{1}{\dot{C}_h}\right) \cdot x} - 1 \right)}{1 + \frac{\dot{C}_h}{\dot{C}_h - \dot{C}_c} \cdot \left(e^{h_w \cdot S_w \cdot \left(\frac{1}{\dot{C}_c} - \frac{1}{\dot{C}_h}\right)} - 1 \right)} \quad (\text{H.5})$$

H.1.2 Puissance totale transférée par l'échangeur, notion d'efficacité

Pour obtenir la puissance totale transférée du fluide chaud vers le fluide froid en fonction des températures d'entrée/sortie et des grandeurs h_w et L_w , on écrit :

$$d\phi = \frac{1}{\frac{1}{\dot{C}_c} - \frac{1}{\dot{C}_h}} \cdot d(T_h - T_c)$$

et

$$\frac{1}{h_w \cdot l_w} \cdot \frac{d(T_h - T_c)}{(T_h - T_c)} = \left(\frac{1}{\dot{C}_c} - \frac{1}{\dot{C}_h} \right) dx$$

Il vient, par intégration de ces deux expressions :

$$\phi = \dot{Q} = \frac{1}{\frac{1}{\dot{C}_c} - \frac{1}{\dot{C}_h}} \cdot [(T_h - T_c)(L_w) - (T_h - T_c)(0)]$$

et

$$\frac{1}{h_w \cdot l_w} \cdot \ln \left(\frac{(T_h - T_c)(L_w)}{(T_h - T_c)(0)} \right) = \left(\frac{1}{\dot{C}_c} - \frac{1}{\dot{C}_h} \right) \cdot L_w$$

D'où :

$$\phi = \dot{Q} = h_w \cdot S_w \cdot \frac{(T_h - T_c)(L_w) - (T_h - T_c)(0)}{\ln\left(\frac{(T_h - T_c)(L_w)}{(T_h - T_c)(0)}\right)} = h_w \cdot S_w \cdot \Delta T_{log}^{mean} \quad (\text{H.6})$$

, où l'on a défini :

$$\Delta T_{log}^{mean} = \frac{(T_h - T_c)(L_w) - (T_h - T_c)(0)}{\ln\left(\frac{(T_h - T_c)(L_w)}{(T_h - T_c)(0)}\right)} = \frac{(T_{h,out} - T_{c,in}) - (T_{h,in} - T_{c,out})}{\ln\left(\frac{T_{h,out} - T_{c,in}}{T_{h,in} - T_{c,out}}\right)} \quad (\text{H.7})$$

L'efficacité de l'échangeur est définie comme le rapport entre la puissance réellement transférée du fluide chaud vers le fluide froid et celle que l'on aurait pu transférer si l'échangeur était parfait.

$$\epsilon = \frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_{max}}$$

Le flux de chaleur maximal théorique \dot{Q}_{max} est obtenu lorsque le fluide ayant le débit calorifique \dot{C} le plus faible sort à la température d'entrée de l'autre. Ainsi : $\dot{Q}_{max} = (\dot{C} \cdot \Delta T_{in}^{out})_{\dot{C}=\dot{C}_{min}}$.

- Si c'est le fluide chaud qui possède le plus faible débit calorifique (*i.e.* le fluide chaud « commande » le transfert), on obtient l'**efficacité de refroidissement** suivante :

$$\epsilon = \frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_{max}} = \frac{\dot{C}_h \cdot (T_{h,in} - T_{h,out})}{\dot{C}_h \cdot (T_{h,in} - T_{c,in})} = \frac{T_{h,in} - T_{h,out}}{T_{h,in} - T_{c,in}} = \frac{\dot{C}_c \cdot e^{h_w \cdot S_w \cdot \left(\frac{1}{\dot{C}_c} - \frac{1}{\dot{C}_h}\right)} - \dot{C}_c}{\dot{C}_h \cdot e^{h_w \cdot S_w \cdot \left(\frac{1}{\dot{C}_c} - \frac{1}{\dot{C}_h}\right)} - \dot{C}_c} \quad (\text{H.8})$$

- Si c'est le fluide froid qui possède le plus faible débit calorifique (*i.e.* le fluide froid commande le transfert), on obtient l'**efficacité de chauffage** suivante :

$$\epsilon = \frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_{max}} = \frac{\dot{C}_c \cdot (T_{c,out} - T_{c,in})}{\dot{C}_c \cdot (T_{h,in} - T_{c,in})} = \frac{T_{c,out} - T_{c,in}}{T_{h,in} - T_{c,in}} = \frac{\dot{C}_h \cdot e^{h_w \cdot S_w \cdot \left(\frac{1}{\dot{C}_c} - \frac{1}{\dot{C}_h}\right)} - \dot{C}_h}{\dot{C}_h \cdot e^{h_w \cdot S_w \cdot \left(\frac{1}{\dot{C}_c} - \frac{1}{\dot{C}_h}\right)} - \dot{C}_c} \quad (\text{H.9})$$

H.1.3 Cas particulier de l'échange entre un fluide et une paroi solide à température homogène

On peut voir ce cas très particulier comme un cas limite du modèle d'échangeur ci-dessus. Le côté de l'échangeur qui devient une paroi (sans pertes de généralités, on

choisira le côté froid indicé « c ») est équivalent à un fluide dont le débit serait infini (donc $\dot{C}_c \rightarrow +\infty$). Par conséquent, l'expression pertinente de l'efficacité d'échangeur est l'**efficacité de refroidissement** (H.8) ($\dot{C}_h < \dot{C}_c$), dont on prend la limite lorsque $\dot{C}_c \rightarrow +\infty$. Il vient :

$$\epsilon = \frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_{max}} = \frac{e^{h_w \cdot S_w \cdot \left(-\frac{1}{\dot{C}_h}\right)} - 1}{-1} = 1 - e^{\left(-\frac{h_w \cdot S_w}{\dot{C}_h}\right)} \quad (\text{H.10})$$

Remplaçons effectivement le fluide froid par une paroi solide dont la température est supposée homogène (*i.e.* pour laquelle les transferts thermiques par conduction sont supposés non limitants d'un point de vue dynamique). On remplace l'indice « c » par un indice « w » (« wall »). La situation est représentée sur la *Figure H.2*.

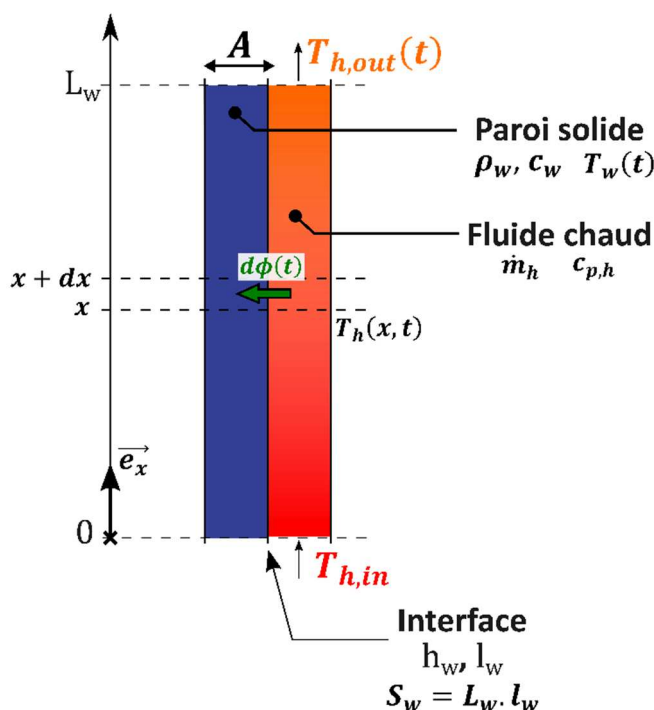


FIGURE H.2 – Echangeur de chaleur en contact avec une paroi solide à température homogène : schéma de principe incluant les paramètres et variables d'intérêt

Intuitivement, on s'attend à observer les phénomènes suivants :

- La température de la paroi augmente au cours du temps jusqu'à atteindre la température d'entrée du fluide chaud aux temps longs : $T_w(t) \xrightarrow{t \rightarrow +\infty} T_{h,in}$.
- La chute de température dans le fluide chaud, le long de l'axe \vec{e}_x , s'atténue au cours du temps au fur et à mesure que la température de la paroi augmente : $T_{h,in}(t) - T_{h,out}(t) \xrightarrow{t \rightarrow +\infty} 0$.

Une démarche analogue à celle menée en section **H.1.1** permet de démontrer les expressions suivantes pour le cas de l'échange thermique paroi solide / fluide caloporteur :

$$T_h(x, t) = T_{h,in} + (T_{h,in} - T_w(0)) \cdot e^{-\frac{h_w \cdot l_w}{\rho_w \cdot c_w \cdot A} \cdot t} \cdot \left(e^{-\frac{h_w \cdot l_w}{c_h} \cdot x} - 1 \right) \quad (\text{H.11})$$

$$T_w(t) = T_{h,in} - (T_{h,in} - T_w(0)) \cdot e^{-\frac{h_w \cdot l_w}{\rho_w \cdot c_w \cdot A} \cdot t} \quad (\text{H.12})$$

, où l'on a noté ρ_w , c_w et A les masse volumique, capacité thermique massique et section droite (dans le plan (y, z)) de la paroi solide. Remarquons que l'on retrouve bien les cas limites $T_w(t) \xrightarrow{t \rightarrow +\infty} T_{h,in}$ et $T_{h,in}(t) - T_{h,out}(t) \xrightarrow{t \rightarrow +\infty} 0$ dans ces expressions.

Les équations (H.11) et (H.12) permettent enfin de retrouver la relation (H.10) donnant l'efficacité de refroidissement de cet échangeur solide / liquide.

H.2 Modèle de réacteur thermochimique

H.2.1 Bilan d'énergie sur le lit réactif

Pour une variable d'état extensive X , la grandeur massique associée est notée x (exprimée en $[X] \cdot kg^{-1}$) et la grandeur molaire est notée \bar{x} (exprimée en $[X] \cdot mol^{-1}$). Dans un souci de simplicité, on utilisera dans la suite des grandeurs massiques, excepté pour les composés intervenant dans la réaction chimique solide/gaz (pour lesquels il est plus commode d'utiliser les grandeurs molaires).

Il est rappelé que les variables d'état intensives T , P ainsi que le taux de conversion X de la réaction chimique sont supposés homogènes dans le lit réactif (volume du réacteur : diffuseur + composite réactif poreux) : les transferts thermiques et massiques ne sont pas limitants dans la dynamique du procédé.

Pour obtenir l'équation traduisant la conservation de l'énergie, on raisonne sur le système **ouvert** constitué par l'enceinte du réacteur, dont le volume est fixe : $V_{\text{reac}} = V_{\text{dif}} + V_{\text{comp}}$ (somme des volumes du diffuseur et du composite réactif poreux, cf. *Figure 3.2*). Pour une transformation de durée dt , la formulation générale du bilan d'énergie (incluant à la fois les débits entrant et sortant, même si au moins l'un des deux est nul dans le cas du réacteur) est :

$$dU = \delta W + \delta Q + \dot{m}_g^{in} \cdot h_g^{in} \cdot dt - \dot{m}_g^{out} \cdot h_g \cdot dt \quad (\text{H.13})$$

, car $h_g^{out} = h_g$ (modèle homogène).

Concernant le second membre de cette équation, on a : $\delta W = 0$ et $\delta Q = h_{wr} \cdot S_{wr} \cdot (T_w(t) - T(t)) \cdot dt$ (échange thermique avec la paroi d'indice « w »). Le membre de gauche peut quant à lui être décomposé, par extensivité de la fonction d'état U , selon :

$$dU = dU_{ENG} + dU_{S_p} + dU_{S_r} + dU_g \quad (\text{H.14})$$

Pour le liant inerte (graphite naturel expansé), la variation d'énergie interne n'est liée qu'à la variation de température car ce dernier ne voit pas sa masse varier au cours du temps :

$$dU_{ENG} = d(m_{ENG} \cdot u_{ENG}) = m_{ENG} \cdot du_{ENG} = m_{ENG} \cdot c_{ENG} \cdot dT \quad (\text{H.15})$$

A l'inverse, le changement de composition du système lié à la réaction chimique doit être pris en compte lors du calcul des variations différentielles dU_{S_p} , dU_{S_r} et dU_g . A cette fin, un tableau d'avancement de réaction (*Tableau H.1*) est dressé. On note n_S la quantité de matière totale de sel réactif (riche + pauvre) dans le réacteur.

(mol)	$\frac{1}{\nu} \cdot S_r(s)$	\rightleftharpoons	$\frac{1}{\nu} \cdot S_p(s)$	+	$NH_3(g)$
Instant $t = t_0$	$n_S \cdot X(t_0)$		$n_S \cdot (1 - X(t_0))$		n_g^{ini}
Instant t	$n_S \cdot X(t_0) - \frac{1}{\nu} \cdot \xi(t)$ $= n_S \cdot X(t)$		$n_S \cdot (1 - X(t_0)) + \frac{1}{\nu} \cdot \xi(t)$ $= n_S \cdot (1 - X(t))$		$n_g^{ini} + \xi(t)$ $= n_g^{ini} + \nu \cdot n_S \cdot (X(t_0) - X(t))$
Instant $t + dt$	$= n_S \cdot (X(t) + dX)$		$n_S \cdot [1 - (X(t) + dX)]$		$n_g^{ini} + \nu \cdot n_S [X(t_0) - (X(t) + dX)]$

TABLEAU H.1 – Tableau d'avancement de la réaction de décomposition du sel réactif

Ainsi :

- Pour le sel pauvre, en supposant que $\bar{u}_{S_p} \approx \bar{h}_{S_p}$ (approximation courante pour les solides) :

$$\begin{aligned} dU_{S_p} &= d(n_{S_p} \cdot \bar{u}_{S_p}) = dn_{S_p} \cdot \bar{u}_{S_p} + n_{S_p} \cdot d\bar{u}_{S_p} \\ &\approx -n_S \cdot dX \cdot \bar{h}_{S_p} + n_S \cdot (1 - X) \cdot d\bar{h}_{S_p} \end{aligned}$$

$$dU_{S_p} = -n_S \cdot dX \cdot \bar{h}_{S_p} + n_S \cdot (1 - X) \cdot \bar{c}_{S_p} \cdot dT \quad (\text{H.16})$$

- De même, pour le sel riche, il vient :

$$dU_{S_r} = n_S \cdot dX \cdot \bar{h}_{S_r} + n_S \cdot X \cdot \bar{c}_{S_r} \cdot dT \quad (\text{H.17})$$

- Enfin, en adoptant le modèle des gaz parfaits pour l'ammoniac contenu dans le réacteur :

$$\begin{aligned} dU_g &= dn_g \cdot \bar{u}_g + n_g \cdot d\bar{u}_g \\ &= (-\nu \cdot n_S \cdot dX + \dot{n}_g^{in} \cdot dt - \dot{n}_g^{out} \cdot dt) \cdot (\bar{h}_g - R \cdot T) + n_g \cdot \bar{c}_{v,g} \cdot dT \\ dU_g &= -\nu \cdot n_S \cdot (\bar{h}_g - R \cdot T) \cdot dX + (\dot{n}_g^{in} - \dot{n}_g^{out}) \cdot (\bar{h}_g - R \cdot T) \cdot dt \\ &\quad + n_g \cdot \bar{c}_{v,g} \cdot dT \end{aligned} \quad (\text{H.18})$$

En réinjectant les expressions (H.15) à (H.18) dans l'équation (H.14), on obtient finalement :

$$\begin{aligned} dU &= [m_{ENG} \cdot c_{ENG} + n_S \cdot (1 - X) \cdot \bar{c}_{Sp} + n_S \cdot X \cdot \bar{c}_{Sr} + n_g \cdot \bar{c}_{v,g}] \cdot dT \\ &\quad - \nu \cdot n_S \cdot \left((\bar{h}_g - R \cdot T) + \frac{1}{\nu} \cdot (\bar{h}_{Sp} - \bar{h}_{Sr}) \right) \cdot dX \\ &\quad + (\dot{n}_g^{in} - \dot{n}_g^{out}) \cdot (\bar{h}_g - R \cdot T) \cdot dt \end{aligned} \quad (\text{H.19})$$

On remarque alors que :

$$\bar{h}_g + \frac{1}{\nu} \cdot (\bar{h}_{Sp} - \bar{h}_{Sr}) = \Delta_r H(T, P)$$

Dans les plages de pression considérées on peut raisonnablement considérer que

$$\Delta_r H(T, P) \approx \Delta_r H^0(T)$$

On se place en outre dans l'approximation d'Ellingham, dont la validité est très satisfaisante compte-tenu de la plage de températures T relativement restreinte : $\Delta_r C_p^0 \approx 0$, ce qui induit $\Delta_r H^0(T) \approx C^{te} = \Delta_r H^0$.

Finalement, l'équation de bilan d'énergie (H.13) se réécrit donc :

$$\begin{aligned} C_{eq}(X, n_g) \cdot \frac{dT}{dt} &= \nu \cdot n_S \cdot (\Delta_r H^0 - R \cdot T) \cdot \frac{dX}{dt} - (\dot{n}_g^{in} - \dot{n}_g^{out}) \cdot (\bar{h}_g - R \cdot T) \\ &\quad + h_{wr} \cdot S_{wr} \cdot (T_w - T) + \dot{m}_g^{in} \cdot h_g^{in} - \dot{m}_g^{out} \cdot h_g \end{aligned}$$

, où $C_{eq}(X, n_g) = m_{ENG} \cdot c_{ENG} + n_S \cdot (1 - X) \cdot \bar{c}_{Sp} + n_S \cdot X \cdot \bar{c}_{Sr} + n_g \cdot \bar{c}_{v,g}$

Les termes $\dot{m}_g^{out} \cdot h_g = \dot{n}_g^{out} \cdot \bar{h}_g$ se simplifiant (grâce à l'hypothèse de modèle homogène mentionnée plus haut, qui implique que $h_g^{out} = h_g$), il subsiste :

$$\begin{aligned}
C_{eq}(X, n_g) \cdot \frac{dT}{dt} &= v \cdot n_S \cdot (\Delta_r H^0 - R \cdot T) \cdot \frac{dX}{dt} - \dot{m}_g^{out} \cdot \frac{R \cdot T}{M_{NH3}} \\
&\quad + h_{wr} \cdot S_{wr} \cdot (T_w - T) + \dot{m}_g^{in} \cdot \left(h_g^{in} - \left(h_g - \frac{R \cdot T}{M_{NH3}} \right) \right) \\
D'où : \quad C_{eq}(X, n_g) \cdot \frac{dT}{dt} &= v \cdot n_S \cdot (\Delta_r H^0 - R \cdot T) \cdot \frac{dX}{dt} - \dot{m}_g^{out} \cdot \frac{R \cdot T}{M_{NH3}} \\
&\quad + h_{wr} \cdot S_{wr} \cdot (T_w - T) + \dot{m}_g^{in} \cdot \left(\frac{R \cdot T}{M_{NH3}} - c_{p,g} \cdot (T - T^{in}) \right) \quad (H.20)
\end{aligned}$$

Cette dernière équation est finalement rapportée au volume de composite réactif V_{comp} , pour obtenir l'équation de bilan d'énergie (3.1) présentée au **Chapitre 3**.

H.2.2 Bilan de masse

On considère le même système qu'en section **H.2.1** (lit réactif : gaz + sels réactifs pauvre et riche + GNE). La masse totale contenue dans ce système s'écrit :

$$m = m_{ENG} + m_{S_p} + m_{S_r} + m_g$$

, où $m_{ENG} = C^{te}$ et, compte-tenu du tableau d'avancement précédent (*Tableau H.1*) :

- $m_{S_p} = n_{S_p} \cdot M_{S_p} = n_S \cdot (1 - X) \cdot M_{S_p}$.
- $m_{S_r} = n_{S_r} \cdot M_{S_r} = n_S \cdot X \cdot (M_{S_p} + v \cdot M_{NH3})$.

L'équation de conservation de la masse appliquée à ce système ouvert traduit le fait que sa masse m varie au cours du temps à cause du transfert de masse gazeuse vers ou depuis l'extérieur :

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_g^{in} - \dot{m}_g^{out}$$

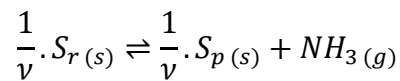
Les expressions de m_{S_p} et m_{S_r} ci-dessus permettent d'en déduire, après quelques manipulations algébriques :

$$-n_S \cdot M_{S_p} \cdot \frac{dX}{dt} + (M_{S_p} + v \cdot M_{NH3}) \cdot n_S \cdot \frac{dX}{dt} + \frac{dm_g}{dt} = \dot{m}_g^{in} - \dot{m}_g^{out}$$

$$D'où : \quad \frac{dm_g}{dt} = -v \cdot n_S \cdot \frac{dX}{dt} + \dot{n}_g^{in} - \dot{n}_g^{out} \quad (H.21)$$

H.2.3 Cinétique de la réaction chimique solide/gaz

La réaction chimique ayant lieu dans le réacteur s'écrit :



Sa constante d'équilibre s'écrit (les activités des composés solides étant égales à 1) :

$$K^0(P) = \frac{1^{\frac{1}{\nu}} \cdot \left(\frac{P}{P^0}\right)^1}{1^{\frac{1}{\nu}}} = \frac{P}{P^0}$$

, où $P^0 = 1 \text{ bar}$. En outre, d'après la loi d'action de masse, la condition nécessaire d'équilibre thermodynamique de cette réaction est :

$$\Delta_r G^0(T) + R \cdot T \cdot \ln(K^0(P)) = 0$$

i.e.
$$\Delta_r H^0(T) - T \cdot \Delta_r S^0(T) + R \cdot T \cdot \ln(K^0(P)) = 0$$

Finalement, en appliquant l'approximation d'Ellingham vue en section **H.2.1**, on obtient :

$$\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) = -\frac{\Delta_r H^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta_r S^0}{R} \quad (\text{H.22})$$

A l'équilibre thermodynamique de réaction, pression et température dans le réacteur sont reliés par l'équation (H.22) : le système est alors **monovariant**. On décide de noter $P_{eq}(T)$ la pression partielle d'ammoniac régnant dans le milieu réactionnel lorsque celui-ci est à l'équilibre thermodynamique à la température T :

$$P_{eq}(T) = P^0 \cdot e^{-\frac{\Delta_r H^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta_r S^0}{R}} \quad (\text{H.23})$$

Enfin, une loi de vitesse est introduite pour caractériser la cinétique de la réaction chimique ayant lieu lorsque les conditions opératoires (température et pression) s'écartent de la condition d'équilibre donnée par l'expression (H.22) :

- En décomposition :

$$\frac{dX(t)}{dt} = K_{cin} \cdot X(t) \cdot \frac{P(t) - P_{eq}(T(t))}{P(t)} \quad (\text{H.24})$$

- En synthèse :

$$\frac{dX(t)}{dt} = K_{cin} \cdot (1 - X(t)) \cdot \frac{P(t) - P_{eq}(T(t))}{P(t)} \quad (\text{H.25})$$

Dans ces expressions, K_{cin} (exprimé en s^{-1}) désigne soit la constante cinétique de la réaction de décomposition $K_{cin,D}$, soit la constante cinétique de la réaction de synthèse $K_{cin,S}$.

- Dans le cas de la réaction de décomposition, le réacteur est amené à une pression $P < P_{eq}(T)$ de sorte que X diminue au cours du temps : c'est ce qu'exprime la relation (H.24).
- De façon symétrique, dans le cas de la réaction de synthèse, le réacteur est amené à une pression $P > P_{eq}(T)$ de sorte que X augmente au cours du temps, d'après (H.25).

H.2.4 Equations d'état du gaz

Pour boucler le système d'équations caractérisant l'évolution du réacteur, il est nécessaire d'introduire une équation d'état reliant plusieurs variables d'état du réacteur. Dans une première approche, nous choisissons d'adopter le modèle des gaz parfaits pour décrire le comportement du gaz (ammoniac) contenu dans le réacteur. Ainsi :

$$P \cdot V_g = \frac{m_g}{M_{NH_3}} \cdot R \cdot T$$

Dans cette expression, V_g est le volume total accessible au gaz dans le réacteur thermochimique : $V_g = V_{dif} + V_{porous}$. En introduisant la porosité du composite réactif $\varepsilon_{comp} = \frac{V_{porous}}{V_{comp}}$ et la fraction de vide du réacteur $\varepsilon_r = \frac{V_{dif}}{V_{comp} + V_{dif}}$, on obtient :

$$V_g = V_{comp} \cdot \left(\frac{V_{porous}}{V_{comp}} + \frac{V_{dif}}{V_{comp}} \right) = V_{comp} \cdot \left(\varepsilon_{comp} + \frac{\varepsilon_r}{1 - \varepsilon_r} \right) \quad (\text{H.26})$$

H.2.5 Bilan d'énergie sur la paroi

La paroi du réacteur thermochimique est représentée schématiquement sur la *Figure 3.2* (cf. **Chapitre 3**).

La paroi est un système fermé de masse m_w et capacité thermique massique c_w . L'application du premier principe de la thermodynamique sur ce système conduit à : $dU_w = \delta W + \delta Q$, où $\delta W = 0$ et $\delta Q = (\dot{Q}_{HTF \rightarrow w} - \dot{Q}_{w \rightarrow r}) \cdot dt$. On suppose de plus que les transferts thermiques à l'interface (paroi/milieu réactif) sont régis par une loi de conducto-convection de type Newton :

$$\dot{Q}_{w \rightarrow r} = h_{wr} \cdot S_{wr} \cdot (T_w(t) - T(t))$$

La puissance transférée par le fluide caloporteur vers la paroi, $\dot{Q}_{HTF \rightarrow w} = \dot{m}_{HTF} \cdot c_{HTF} \cdot (T_{HTF,in} - T_{HTF,out})$, peut se réécrire en utilisant la moyenne logarithmique des différences de température (cf. Equation (H.6)) :

$$\dot{Q}_{HTF \rightarrow w} = h_{wHTF} \cdot S_{wHTF} \cdot \frac{(T_w - T_{HTF,in}) - (T_w - T_{HTF,out})}{\ln\left(\frac{T_w - T_{HTF,in}}{T_w - T_{HTF,out}}\right)} \quad (\text{H.27})$$

On introduit la définition (H.8) de l'efficacité d'échangeur :

$$T_{HTF,in} - T_{HTF,out} = \epsilon \cdot (T_{HTF,in} - T_w)$$

Ceci permet de remplacer la différence $T_{HTF,in} - T_{HTF,out}(t)$ dans (H.27) : ainsi,

$$\dot{Q}_{HTF \rightarrow w} = h_{wHTF} \cdot S_{wHTF} \cdot \frac{\epsilon \cdot (T_w - T_{HTF,in})}{\ln\left(\frac{T_w - T_{HTF,in}}{(1 - \epsilon) \cdot (T_w - T_{HTF,in})}\right)}$$

D'où :

$$\dot{Q}_{HTF \rightarrow w} = h_{wHTF} \cdot S_{wHTF} \cdot \frac{\epsilon}{\ln\left(\frac{1}{1 - \epsilon}\right)} \cdot (T_w - T_{HTF,in}) \quad (\text{H.28})$$

Finalement, l'équation de bilan d'énergie se réécrit comme suit :

$$m_w \cdot c_w \cdot \frac{dT_w}{dt} = h_{wHTF} \cdot S_{wHTF} \cdot \frac{\epsilon}{\ln(1 - \epsilon)} \cdot (T_w - T_{HTF,in}) - h_{wr} \cdot S_{wr} \cdot (T_w - T) \quad (\text{H.29})$$

, où l'on a remplacé le taux de variation d'énergie interne $\frac{dU_w}{dt}$ par son expression en termes de taux de variation de la température $\frac{dT_w}{dt}$ (en assimilant les capacités thermiques massiques de la paroi solide à pression constante et à volume constant : $c_{p,w} \approx c_{v,w} = c_w$).

H.2.6 Expression de l'efficacité d'échangeur thermique

Concernant l'échange thermique à la paroi, comme expliqué en section **H.1.3**, le côté « paroi » de l'échangeur est équivalent à un fluide dont le débit calorifique serait infini. Par conséquent, c'est le fluide caloporteur HTF qui « commande » le transfert

(côté « chaud » de l'échangeur en phase de décomposition, côté « froid » en phase de synthèse). L'expression pertinente de l'efficacité d'échangeur, issue de la section **H.1.2**, est :

$$\epsilon = \frac{T_{HTF,in} - T_{HTF,out}}{T_{HTF,in} - T_w}$$

i.e.
$$T_{HTF,in} - T_{HTF,out} = \epsilon \cdot (T_{HTF,in} - T_w) \quad (\text{H.30})$$

H.3 Modèles de condenseur et d'évaporateur

Dans cette section, seules les équations du modèle de condenseur sont détaillées. En effet, l'obtention des équations du modèle d'évaporateur est tout à fait similaire.

H.3.1 Bilan d'énergie sur le fluide contenu dans le condenseur

De manière analogue à ce qui a été fait en section **H.2.1**, un bilan d'énergie est effectué sur le système ouvert constitué par le fluide contenu dans le condenseur (présent en phases gazeuse et liquide). Pendant une durée infinitésimale dt , ce système voit son énergie interne varier selon :

$$dU = h_{wc} \cdot S_{wc} \cdot (T_w - T) \cdot dt + (\dot{m}_g^{in} \cdot h_g^{in} - \dot{m}_l^{out} \cdot h_l^{out}) \cdot dt \quad (\text{H.31})$$

, où h_g^{in} est l'enthalpie massique du gaz entrant dans le condenseur et h_l^{out} celle du liquide sortant du condenseur. La différentielle $dU = dU_g + dU_l$ peut être développée à l'aide de considérations thermodynamiques :

$$dU_g = dm_g \cdot u_g + m_g \cdot du_g = (\dot{m}_g^{in} \cdot dt - \dot{m}^{g \rightarrow l} \cdot dt) \cdot u_g + m_g \cdot c_{v,g} \cdot dT$$

et
$$dU_l = dm_l \cdot u_l + m_l \cdot du_l = (\dot{m}^{g \rightarrow l} \cdot dt - \dot{m}_l^{out} \cdot dt) \cdot u_l + m_l \cdot c_l \cdot dT$$

Il vient :

$$dU = [(\dot{m}_g^{in} - \dot{m}^{g \rightarrow l}) \cdot u_g + (\dot{m}^{g \rightarrow l} - \dot{m}_l^{out}) \cdot u_l] \cdot dt + (m_g \cdot c_{v,g} + m_l \cdot c_l) \cdot dT$$

On introduit la chaleur latente de condensation du fluide : $\overline{\Delta h}_{cond}(T) = \bar{h}_l - \bar{h}_g (< \mathbf{0})$. Comme $\bar{u}_l \approx \bar{h}_l$ (phase condensée) et $\bar{u}_g = \bar{h}_g - P \cdot \bar{v}_g = \bar{h}_g - R \cdot T$ (gaz parfait), on obtient :

$$dU = \dot{m}^{g \rightarrow l} \cdot \left(\frac{\overline{\Delta h}_{cond}(T) + R \cdot T}{M_{NH3}} \right) \cdot dt + (\dot{m}_g^{in} \cdot (h_g - R \cdot T) - \dot{m}_l^{out} \cdot h_l) \cdot dt \quad (H.32)$$

$$+ (m_g \cdot c_{v,g} + m_l \cdot c_l) \cdot dT$$

Dans les plages de température considérées, on fera l'approximation $\overline{\Delta h}_{cond}(T) = \overline{\Delta h}_{cond}^0$ (l'exposant « 0 » faisant référence à l'état standard de pression $P^0 = 1 \text{ bar}$). Finalement, les équations (H.31) et (H.32) conduisent à :

$$C_{eq}(m_g, m_l) \cdot \frac{dT(t)}{dt} = h_{wc} \cdot S_{wc} \cdot (T_w - T) + (\dot{m}_g^{in} \cdot h_g^{in} - \dot{m}_l^{out} \cdot h_l^{out})$$

$$- \dot{m}^{g \rightarrow l} \cdot \left(\frac{\overline{\Delta h}_{cond}(T) + R \cdot T}{M_{NH3}} \right)$$

$$- (\dot{m}_g^{in} \cdot (h_g - R \cdot T) - \dot{m}_l^{out} \cdot h_l)$$

, où $C_{eq}(m_g, m_l) = m_g \cdot c_{v,g} + m_l \cdot c_l$.

Sous l'hypothèse $h_l^{out} = h_l$ (modèle homogène), il vient :

$$C_{eq}(m_g, m_l) \cdot \frac{dT(t)}{dt} = h_{wc} \cdot S_{wc} \cdot (T_w - T) - \dot{m}^{g \rightarrow l} \cdot \left(\frac{\overline{\Delta h}_{cond}(T) + R \cdot T}{M_{NH3}} \right) \quad (H.33)$$

$$+ \dot{m}_g^{in} \cdot \left(\frac{R \cdot T(t)}{M_{NH3}} - c_{p,g} \cdot (T - T^{in}) \right)$$

Cette équation de bilan est ensuite rapportée au volume interne du condenseur, $V_{cond} = V_g + V_l$, afin d'obtenir l'équation (3.7) présentée au **Chapitre 3** (faisant intervenir le ratio $\tau_{cond/comp} = \frac{V_{cond}}{V_{comp}}$, car $q_g^{in} = \frac{\dot{m}_g^{in}}{V_{comp}}$).

H.3.2 Bilans de masse

Pour le gaz contenu dans le condenseur, la variation de masse provient de l'apport externe (source) et de la condensation (puits) :

$$\frac{dm_g}{dt} = \dot{m}_g^{in} - \dot{m}^{g \rightarrow l} \quad (H.34)$$

De façon symétrique, pour le liquide, le bilan de masse s'écrit :

$$\frac{dm_l}{dt} = \dot{m}^{g \rightarrow l} - \dot{m}_l^{out} \quad (H.35)$$

H.3.3 Caractérisation de la cinétique de condensation

Dans cette section, on cherche à établir une équation caractérisant la cinétique du changement de phase gaz/liquide en fonction de l'écart aux conditions d'équilibre gaz/liquide (*i.e.* aux conditions de saturation : pression, température).

Tout d'abord, l'équation de Clapeyron relie les variations de pression et de température le long de l'équilibre liquide/gaz : notant $P_{sat}(T)$ la pression de saturation (*i.e.* la pression d'équilibre thermodynamique liquide/gaz) à la température T , il vient

$$\frac{dP_{sat}}{dT} = \frac{\bar{h}_l - \bar{h}_g}{T \cdot (\bar{v}_l - \bar{v}_g)} = \frac{\overline{\Delta h}_{cond}}{T \cdot (\bar{v}_l - \bar{v}_g)} \quad (\text{H.36})$$

On suppose (cf. section **H.3.1**) que l'enthalpie de condensation $\overline{\Delta h}_{cond}$ est indépendante de la température, elle est assimilée à l'enthalpie standard de condensation du fluide. En outre, le volume molaire du liquide \bar{v}_l peut être considéré comme négligeable devant celui du gaz \bar{v}_g . Si de plus l'ammoniac gazeux est assimilé à un gaz parfait, alors $\bar{v}_g = \frac{R \cdot T}{P_{sat}}$, de sorte que :

$$\frac{dP_{sat}}{dT} \approx \frac{\overline{\Delta h}_{cond}^0}{-T \cdot \bar{v}_g} = -\frac{\overline{\Delta h}_{cond}^0 \cdot P_{sat}}{R \cdot T^2}$$

Finalement :

$$\frac{dP_{sat}}{P_{sat}} = -\frac{\overline{\Delta h}_{cond}^0 \cdot dT}{R \cdot T^2}$$

, d'où
$$\ln\left(\frac{P_{sat}(T)}{P^0}\right) = \frac{\overline{\Delta h}_{cond}^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{sat}(P^0)}\right) = \frac{\overline{\Delta h}_{cond}^0}{R \cdot T} - \frac{\overline{\Delta h}_{cond}^0}{R \cdot T_{sat}(P^0)}$$

Or, l'égalité des potentiels chimiques des phases gazeuse et liquide à l'équilibre ($\bar{h}_g - T_{sat} \cdot \bar{s}_g = \bar{h}_l - T_{sat} \cdot \bar{s}_l$) implique que $\frac{\overline{\Delta h}_{cond}^0}{T_{sat}(P^0)} = \overline{\Delta s}_{cond}^0$ (entropie molaire de condensation du fluide). Par conséquent, l'équilibre liquide/gaz monovariant est correctement décrit par la relation :

$$\ln\left(\frac{P_{sat}(T)}{P^0}\right) = \frac{\overline{\Delta h}_{cond}^0}{R \cdot T} - \frac{\overline{\Delta s}_{cond}^0}{R} \quad (\text{H.37})$$

On notera la similarité avec la relation (H.22). En effet, la détermination des conditions d'équilibre de la réaction chimique solide/gaz repose sur des hypothèses très proches de celles formulées ici.

Il s'agit à présent de caractériser la cinétique du changement de phase lorsque les conditions (de pression et température) créent un écart à l'équilibre défini par (H.37). Comme l'écart à l'équilibre est en pratique très faible, on se placera en première approximation dans le cadre de la *théorie de la réponse linéaire* en thermodynamique des processus irréversibles : cela signifie que le *flux* découle de la *force généralisée* qui lui est associée par l'intermédiaire d'une application linéaire.

Ici, le flux considéré est un flux de matière (flux de la grandeur extensive n_l) associé à la force généralisée : $\mathcal{F}_{n_l} = \frac{1}{T} \cdot (\bar{\mu}_g - \bar{\mu}_l) = \frac{1}{T} \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P_{sat}(T)}\right) = R \cdot \ln\left(\frac{P}{P_{sat}(T)}\right)$. Par conséquent, d'après la théorie de la réponse linéaire :

$$\dot{n}^{g \rightarrow l} = \mathcal{J}_{n_l} = K \cdot \mathcal{F}_{n_l} = K \cdot R \cdot \ln\left(\frac{P}{P_{sat}(T)}\right) = K_{cin,c} \cdot \ln\left(\frac{P}{P_{sat}(T)}\right) \quad (\text{H.38})$$

En supposant que l'écart à l'équilibre est très faible en termes de pression ($P \ll P_{sat}(T)$), un développement limité au premier ordre permet de simplifier l'expression (H.38) :

$$\dot{n}^{g \rightarrow l} \approx K_{cin,c} \cdot \frac{P - P_{sat}(T)}{P_{sat}(T)} \quad (\text{H.39})$$

Dans le **Chapitre 3**, cette équation caractérisant la cinétique de changement de phase liquide/gaz est exprimée en termes de débit-masse de condensation rapporté au volume de condenseur (Equation (3.10)).

H.3.4 Bilan d'énergie sur la paroi

La situation physique et la démonstration de l'équation de bilan d'énergie à la paroi du condenseur (Equation (3.12), **Chapitre 3**) sont très similaires à celles présentées en section **H.2.5** (pour le réacteur). Le détail de l'obtention de l'équation n'est donc pas rappelé ici.

H.3.5 Expression de l'efficacité d'échangeur thermique

Comme le réacteur thermochimique, le condenseur est supposé muni d'un échangeur de chaleur situé à sa circonférence : celui-ci permettra d'évacuer la chaleur produite par la condensation du gaz. Les résultats présentés dans les sections **H.1.2** et **H.1.3** conduisent à la définition suivante pour l'efficacité d'échangeur :

$$\epsilon = \frac{T_{HTF,out} - T_{HTF,in}}{T_w - T_{HTF,in}} \quad (\text{H.40})$$

H.4 Modèle de réservoir de liquide

Bien que le réservoir de liquide ne soit pas le composant privilégié du changement de phase liquide/gaz (condensation ou vaporisation), il contient un mélange d'ammoniac en phases liquide et gazeuse. Par conséquent, selon les conditions opératoires dans lesquelles il se trouve (pression, température), le réservoir peut voir apparaître en son sein un processus de condensation ou de vaporisation.

H.4.1 Bilans de masse

Tout d'abord, le bilan de masse sur la phase liquide du réservoir (système ouvert) s'écrit :

$$\frac{dm_l(t)}{dt} = \dot{m}_l^{in}(t) - \dot{m}_l^{out}(t) + \dot{m}^{g \rightarrow l}$$

En introduisant la masse volumique ρ_l (supposée constante) de l'ammoniac liquide et la fraction volumique de liquide dans le réservoir $x_l = \frac{V_l}{V_{tank}}$, il vient :

$$V_{tank} \cdot \rho_l \cdot \frac{dx_l(t)}{dt} = \dot{m}_l^{in}(t) - \dot{m}_l^{out}(t) + \dot{m}^{g \rightarrow l} \quad (\text{H.41})$$

Concernant la phase gazeuse, le bilan de masse s'écrit simplement :

$$\frac{dm_g(t)}{dt} = -\dot{m}^{g \rightarrow l} \quad (\text{H.42})$$

, car on suppose que le réservoir n'échange que du liquide avec les autres composants.

H.4.2 Bilan d'énergie sur le fluide contenu dans le réservoir

Pour le réservoir (qui reçoit ou évacue de l'ammoniac liquide uniquement), le bilan d'énergie interne en système ouvert s'écrit :

$$dU = \delta W + \delta Q + (\dot{m}_l^{in} \cdot h_l^{in} - \dot{m}_l^{out} \cdot h_l^{out}) \cdot dt$$

, où la variation élémentaire d'énergie interne du réservoir se décompose comme suit (l'impact des parois sur cette variation d'énergie est négligé) :

$$\begin{aligned} dU &= dU_g + dU_l \\ &= dm_g \cdot u_g + m_g \cdot du_g + dm_l \cdot u_l + m_l \cdot du_l \\ &= dm_g \cdot u_g + m_g \cdot c_{v,g} \cdot dT + \rho_l \cdot V_{tank} \cdot dx_l \cdot u_l + \rho_l \cdot V_{tank} \cdot x_l \cdot c_l \cdot dT \end{aligned}$$

En injectant les expressions (H.41) et (H.42) des bilans de masse dans cette expression, on remplace les différentielles dm_g et dx_l pour obtenir :

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dt} = & -\dot{m}^{g \rightarrow l} \cdot u_g + m_g \cdot c_{v,g} \cdot \frac{dT}{dt} \\ & + (\dot{m}_l^{in}(t) - \dot{m}_l^{out}(t) + \dot{m}^{g \rightarrow l}) \cdot u_l + \rho_l \cdot V_{tank} \cdot x_l \cdot c_l \cdot \frac{dT}{dt} \end{aligned}$$

Le réservoir ne contient aucun élément mécanique ($\delta W = 0$). Par ailleurs, l'échange de chaleur avec son environnement à T_{amb} est caractérisé par un coefficient d'échange global, noté $(hS)_{tank}$ (en $W \cdot K^{-1}$) : $\delta Q = (hS)_{tank} \cdot (T_{amb} - T) \cdot dt$. On en déduit :

$$\begin{aligned} C_{eq}(m_g, x_l) \cdot \frac{dT}{dt} = & -\dot{m}^{g \rightarrow l} \cdot \left(\frac{\overline{\Delta h}_{cond}^0 + R \cdot T}{M_{NH3}} \right) - (\dot{m}_l^{in}(t) - \dot{m}_l^{out}(t)) \cdot h_l \\ & + (hS)_{tank} \cdot (T_{amb} - T) + \dot{m}_l^{in} \cdot h_l^{in} - \dot{m}_l^{out} \cdot h_l^{out} \end{aligned}$$

, où l'on a introduit la capacité thermique $C_{eq}(m_g, x_l) = m_g \cdot c_{v,g} + \rho_l \cdot V_{tank} \cdot x_l \cdot c_l$.

Comme $h_l^{out} = h_l$, il vient finalement :

$$\begin{aligned} C_{eq}(m_g, x_l) \cdot \frac{dT}{dt} = & (hS)_{tank} \cdot (T_{amb} - T) + \dot{m}_l^{in}(t) \cdot c_l \cdot (T^{in}(t) - T(t)) \\ & - \dot{m}^{g \rightarrow l} \cdot \left(\frac{\overline{\Delta h}_{cond}^0 + R \cdot T}{M_{NH3}} \right) \end{aligned} \quad (H.43)$$

H.5 Modèle d'expandeur volumétrique

Dans une première approche, on considère que le gaz entrant dans l'expandeur (caractérisé par ses variables d'état thermodynamiques : température, pression, masse volumique, enthalpie et entropie massiques, ...) se divise en deux flux, comme illustré par la *Figure 3.6* (cf. **Chapitre 3**) :

- Une partie du gaz traverse le composant sans contribuer à la production de travail mécanique utile : il s'agit du débit de fuite ou « leak flow ».
- L'autre partie sert à déplacer les parties mécaniques du composant, ce qui conduit à la production effective de travail mécanique : il s'agit du débit efficace ou « effective flow ».

Ces deux flux correspondent à deux transformations thermodynamiques différentes amenant le fluide d'un même état thermodynamique à haute pression (P^{in}) vers deux états à basse pression (P^{out}) différents. En sortie de l'expandeur, le fluide issu du débit de fuite (exposant « leak ») présente donc des caractéristiques thermodynamiques différentes de celui provenant du débit efficace (exposant « eff »), exceptée la pression.

L'état thermodynamique final du gaz en sortie de l'expandeur résulte de la recombinaison des deux flux.

H.5.1 Débit efficace : caractérisation de la transformation thermodynamique

Dans la zone de l'expandeur correspondant au débit efficace, le fluide subit une transformation permettant de fournir un travail mécanique utile. Le rendement isentropique η_{is} caractérise l'écart de cette transformation par rapport à une détente isentropique. On rappelle que l'ammoniac est assimilé à un gaz parfait, de coefficient adiabatique $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ constant. Ainsi :

- Si la détente était isentropique, elle serait caractérisée par la loi de Laplace :

$$P^{out} \cdot (v_{is}^{out,eff})^\gamma = P^{in} \cdot (v^{in})^\gamma$$

i.e.

$$\frac{P^{in} \cdot (v^{in})^\gamma}{P^{out} \cdot (v_{is}^{out,eff})^\gamma} = 1$$

ou

$$R_{v,is}^{eff} = \frac{v_{is}^{out,eff}}{v^{in}} = \frac{\rho^{in}}{\rho_{is}^{out,eff}} = \left(\frac{P^{in}}{P^{out}} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \quad (\text{H.44})$$

- En réalité, la détente est légèrement anisentropique, ce que traduit la relation suivante :

$$h^{in} - h^{out,eff} = \eta_{is} \cdot (h^{in} - h_{is}^{out,eff})$$

Comme $dh = c_{p,g} \cdot dT$ (hypothèse de gaz parfait), on en déduit :

$$T^{in} - T^{out,eff} = \eta_{is} \cdot (T^{in} - T_{is}^{out,eff})$$

Or, $T_{is}^{out,eff} = T^{in} \cdot \left(\frac{\rho_{is}^{out,eff}}{\rho^{in}} \right)^{\gamma-1}$ (loi de Laplace). Il vient :

$$T^{in} \cdot \left(1 - \eta_{is} + \eta_{is} \cdot \left(\frac{\rho_{is}^{out,eff}}{\rho^{in}} \right)^{\gamma-1} \right) = T^{out,eff}$$

En substituant les températures T^{in} et $T^{out,eff}$ à l'aide de l'équation d'état du gaz parfait $P = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{M_{NH_3}}$ puis en utilisant (H.44), on obtient :

$$\begin{aligned}\frac{T^{out,eff}}{T^{in}} &= \frac{p^{out} \cdot \rho^{in}}{p^{in} \cdot \rho^{out,eff}} = 1 + \eta_{is} \cdot \left[\left(\frac{\rho_{is}^{out,eff}}{\rho^{in}} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] \\ &= 1 + \eta_{is} \cdot \left[\left(\frac{p^{out}}{p^{in}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]\end{aligned}$$

D'où :

$$R_v^{eff} = \frac{\rho^{in}}{\rho^{out,eff}} = \eta_{is} \cdot \left(\frac{p^{in}}{p^{out}} \right)^{\frac{1}{\gamma}} + (1 - \eta_{is}) \cdot \frac{p^{in}}{p^{out}} \quad (\text{H.45})$$

Ceci permet de calculer la masse volumique du fluide à l'issue de la détente ($\rho^{out,eff}$). On déduit ensuite la température $T^{out,eff}$ de l'équation d'état $P = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{M_{NH_3}}$, puis les enthalpie et entropie massiques (sachant que $dh = c_{p,g} \cdot dT$ et $ds = c_{p,g} \cdot \frac{dT}{T} - \frac{R}{M_{NH_3}} \cdot \frac{dP}{P}$).

Par ailleurs, le bilan d'énergie appliqué au système ouvert correspondant à la zone « effective » s'écrit, sur une durée dt :

$$dU^{eff} = \delta W^{eff} + \delta Q^{eff} + \dot{m}^{eff} \cdot (h^{in} - h^{out,eff}) \cdot dt$$

On suppose d'une part que la variation d'énergie interne de l'expandeur au cours du temps est négligeable (modèle quasi-stationnaire), et d'autre part que les transformations ayant lieu au sein de l'expandeur sont adiabatiques. Ainsi : $dU^{eff} = 0$ et $\delta Q^{eff} = 0$. Il vient :

$$\dot{W}^{eff} = \frac{\delta W^{eff}}{dt} = \dot{m}^{eff} \cdot (h^{out,eff} - h^{in}) \quad (\text{H.46})$$

L'équation (H.46) donne l'expression de la puissance mécanique disponible à l'arbre de l'expandeur (algébriquement reçue par le fluide traversant l'expandeur, donc négative). Dans cette expression, plusieurs grandeurs sont susceptibles de dépendre du temps : le débit circulant dans la zone efficace \dot{m}^{eff} , l'enthalpie massique du gaz en entrée h^{in} ou encore l'enthalpie massique de sortie $h^{out,eff}$ si l'une des bornes de pression (p^{in} ou p^{out}) dépend du temps.

H.5.2 Débit de fuite : caractérisation de la transformation thermodynamique

On effectue un bilan d'énergie sur le système ouvert délimité par le volume dit « de fuite » (cf. Chapitre 3, *Figure 3.6*), sur une durée dt :

$$dU^{leak} = \delta W^{leak} + \delta Q^{leak} + \dot{m}^{leak} \cdot (h^{in} - h^{out,leak}) \cdot dt$$

Sous les hypothèses mentionnées plus haut (Section **H.5.1**), on a : $dU^{leak} = 0$ et $\delta Q^{leak} = 0$. De plus, le débit de fuite de l'expandeur ne produit aucun travail mécanique utile : $\delta W^{leak} = 0$. On en déduit finalement que la détente subie par le fluide dans le volume de fuite est isenthalpique :

$$h^{out,leak} = h^{in} \quad (\text{H.47})$$

Comme l'ammoniac est assimilé à un gaz parfait, ceci conduit successivement à :

$$T^{out,leak} = T^{in} \quad (\text{H.48})$$

$$\rho^{out,leak} = \frac{P^{out} \cdot M_{NH_3}}{R \cdot T^{out,leak}} \quad (\text{H.49})$$

$$s^{out,leak} = s^{in} + c_{p,g} \cdot \ln\left(\frac{T^{out,leak}}{T^{in}}\right) - \frac{R}{M_{NH_3}} \cdot \ln\left(\frac{P^{out}}{P^{in}}\right) \quad (\text{H.50})$$

H.5.3 Calcul de l'état thermodynamique en sortie : recombinaison des 2 débits

L'état thermodynamique du fluide en sortie de l'expandeur résulte de la recombinaison des deux flux : le débit de fuite et le débit efficace. Pour déterminer cet état, il est nécessaire de connaître les fractions du débit total correspondant au débit de fuite et au débit efficace, respectivement. Cette information est fournie par le rendement volumétrique :

$$\eta_v = \frac{V^{eff}}{V^{eff} + V^{leak}} = \frac{q_v^{out,eff}}{q_v^{out,eff} + q_v^{out,leak}} = \frac{q_v^{out,eff}}{q_v^{out}}$$

(où V_{eff} et V_{leak} désignent respectivement les volumes des zones « eff » et « leak »)

, où $q_v^{out} = q_v^{out,eff} + q_v^{out,leak}$.

Calculons à présent la masse volumique du fluide en sortie de l'expandeur, après mélange des débits de fuite et efficace :

$$\begin{aligned} \rho^{out} &= \frac{\dot{m}^{out}}{q_v^{out}} = \frac{\dot{m}^{out,leak} + \dot{m}^{out,eff}}{q_v^{out}} \\ &= \frac{q_v^{out,leak} \cdot \rho^{out,leak} + q_v^{out,eff} \cdot \rho^{out,eff}}{q_v^{out}} \\ &= \frac{(1 - \eta_v) \cdot q_v^{out} \cdot \rho^{out,leak} + \eta_v \cdot q_v^{out} \cdot \rho^{out,eff}}{q_v^{out}} \end{aligned}$$

$$\text{D'où :} \quad \rho^{out} = (1 - \eta_v) \cdot \rho^{out,leak} + \eta_v \cdot \rho^{out,eff} \quad (\text{H.51})$$

Comme $\rho^{out,eff}$ et $\rho^{out,leak}$ sont connus (Equations (H.45) et (H.49)), l'équation (H.51) permet de calculer ρ^{out} . Il reste alors à calculer les autres variables d'état thermodynamiques :

$$T^{out} = \frac{P^{out} \cdot M_{NH3}}{R \cdot \rho^{out}} \quad (\text{H.52})$$

$$h^{out} = h^{in} + c_{p,g} \cdot (T^{out} - T^{in}) \quad (\text{H.53})$$

$$s^{out} = s^{in} + c_{p,g} \cdot \ln\left(\frac{T^{out}}{T^{in}}\right) - \frac{R}{M_{NH3}} \cdot \ln\left(\frac{P^{out}}{P^{in}}\right) \quad (\text{H.54})$$

Enfin, on peut en déduire la puissance mécanique disponible à l'arbre de l'expandeur : d'après (H.46),

$$\begin{aligned} \dot{W}^{eff} &= \dot{m}^{eff} \cdot (h^{out,eff} - h^{in}) = q_v^{out,eff} \cdot \rho^{out,eff} \cdot (h^{out,eff} - h^{in}) \\ &= \eta_v \cdot q_v^{out} \cdot \rho^{out,eff} \cdot (h^{out,eff} - h^{in}) \end{aligned}$$

$$\text{, d'où} \quad \dot{W}^{eff} = \eta_v \cdot \dot{m}_g^{out} \cdot \frac{\rho^{out,eff}}{\rho^{out}} \cdot (h^{out,eff} - h^{in}) \quad (\text{H.55})$$

H.6 Modèle de jonction massique

Le point de départ de la modélisation de la jonction massique est l'équation de Bernoulli : on considère une canalisation reliant 2 composants et comportant éventuellement des machines génératrices ou réceptrices. Aux extrémités de cette canalisation, on définit les points 1 (dans le composant amont 1, juste avant la sortie) et 2 (dans le composant aval 2, juste après l'entrée). En appliquant un bilan d'énergie mécanique à ce système, on peut démontrer l'équation suivante :

$$\left[\frac{1}{2} \cdot (v_1)^2 + \frac{P_1}{\rho_1} + g \cdot z_1 \right] - \left[\frac{1}{2} \cdot (v_2)^2 + \frac{P_2}{\rho_2} + g \cdot z_2 \right] = w' - E_v \quad (\text{H.56})$$

, ce qui constitue l'équation de Bernoulli généralisée à un système de canalisations comportant des machines génératrices ou réceptrices. Dans cette expression :

- Le terme E_v désigne l'énergie dissipée par les forces visqueuses par unité de masse du fluide circulant : il s'agit de l'ensemble des **pertes de charge** de la canalisation, régulières et singulières. On écrit :

$$E_v = e_f + e_s \quad (\text{H.57})$$

, où e_f correspond aux pertes de charge dites **régulières** (frottement pariétal le long de la conduite, autres dissipations visqueuses le long de la tuyauterie) et e_s désigne les pertes de charge **singulières** (présence de coudes, raccords, rétrécissements ou élargissements, vannes, ...).

- Le terme w' désigne le travail algébriquement reçu par le fluide le long de la canalisation, rapporté à la masse de ce dernier. Ce dernier est nul dans les jonctions considérées (pas de pompes, turbines ou autres éléments mécaniques dans les connexions).
- Les variations d'énergie cinétique et potentielle massiques ($\frac{1}{2} \cdot (v_1)^2 - \frac{1}{2} \cdot (v_2)^2$ et $g \cdot z_1 - g \cdot z_2$) sont négligeables devant la variation du rapport $\frac{P}{\rho}$.

Par ailleurs, les pertes de charge régulières dans une canalisation sont généralement exprimées sous la forme :

$$e_f = f \cdot \frac{l}{d} \cdot \frac{v_m^2}{2} \quad (\text{H.58})$$

, où l est la longueur de la canalisation, d son diamètre et v_m la vitesse moyenne du fluide dans une section droite. f est le facteur de frottement, qui dépend du nombre de Reynolds et de la rugosité relative de la canalisation : $f = f\left(Re, \frac{\varepsilon}{d}\right)$. Plusieurs corrélations ou abaques permettent de donner une estimation de f selon le régime d'écoulement.

Les pertes de charge singulières, quant à elles, sont écrites sous la forme :

$$e_s = k \cdot \frac{v_m^2}{2} \quad (\text{H.59})$$

, où le coefficient sans dimension k est obtenu pour chaque type d'élément (singularité) soit par mesure directe, soit à l'aide de modélisations simples. Par exemple, pour un élargissement brusque de la canalisation (la section passe de A_1 à A_2), on a : $k = \left(1 - \frac{A_1}{A_2}\right)^2$.

Les équations (H.56) à (H.59) permettent finalement de tirer une relation entre le débit-masse traversant la jonction et la différence de pression à ses bornes :

$$\frac{P_1}{\rho_1} - \frac{P_2}{\rho_2} = -e_f - e_s = -\left(f \cdot \frac{l}{d} + k\right) \frac{v_m^2}{2}$$

On suppose que $\rho = C^{te}$ le long de la jonction ($\rho_1 = \rho_2 = \rho_m$), *i.e.* les effets de compressibilité (dépendance de ρ vis-à-vis de la pression et de la température) sont négligés. Cette approximation est raisonnable si la chute de pression et les déperditions thermiques ne sont pas trop importantes. Notant que $\dot{m} = \rho_m \cdot v_m \cdot S$ (où S désigne la section droite de la canalisation), il vient :

$$P_1 - P_2 = -\rho_m \cdot \left(f \cdot \frac{l}{d} + k \right) \cdot \frac{v_m^2}{2} = - \left(\frac{\dot{m}}{\rho_m \cdot S} \right)^2 \cdot \frac{\rho_m}{2} \cdot \left(f \cdot \frac{l}{d} + k \right)$$

D'où :

$$P_2 - P_1 = \dot{m}^2 \cdot \left(\frac{1}{2 \cdot S^2 \cdot \rho_m} \cdot \left(f \cdot \frac{l}{d} + k \right) \right) = K \cdot \dot{m}^2 \quad (\text{H.60})$$

Le coefficient K identifié ici dépend à la fois des caractéristiques de la canalisation (Section droite, facteur de frottement, rugosité relative, singularités éventuelles caractérisées par le coefficient k) et de la masse volumique ρ_m du fluide (moyennée sur la canalisation).

Annexe I : structure de l'outil de simulation numérique

La *Figure I.1* présente la structure du code Python développé pour l'étude du comportement dynamique des différentes architectures de cycle hybride : rôles des différents modules et liens (imports) entre ces modules. Chaque module correspond à un fichier *.py*.

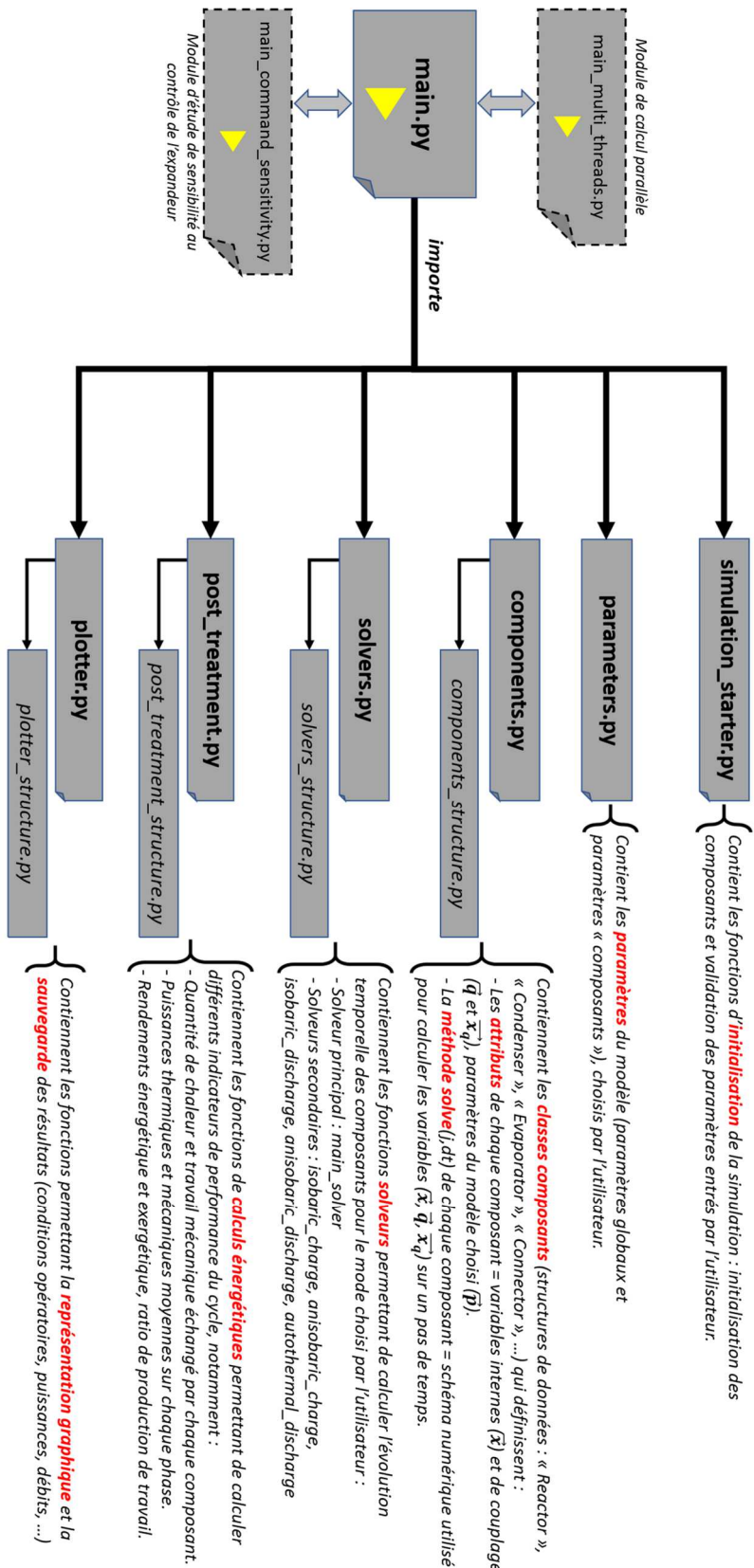


FIGURE I.1 – Structure du code de calcul développé pour la simulation du comportement dynamique du cycle hybride thermochimique

Annexe J : paramètres du cas d'étude pour la simulation du comportement dynamique

J.1 Paramètres de résolution numérique et données thermodynamiques

Les conditions de simulation présentées au **Chapitre 3** (section **IV**) ne font apparaître que les principaux paramètres utilisés (paramètres de chaque modèle « composant », paramètres de dimensionnement et conditions opératoires). En complément, le *Tableau J.1* ci-dessous recense les paramètres liés à la résolution numérique et les données thermodynamiques d'entrée du modèle (capacités thermiques de l'ammoniac, enthalpies et entropie massique de référence, ...).

Concernant les paramètres liés à la résolution numérique, plusieurs remarques s'imposent :

- Le paramètre Δt_{\max} est une majoration du pas de temps de calcul utilisé : selon le comportement observé lors de la résolution numérique (notamment dans le cas où des instabilités apparaissent, détectées à partir du comportement des pressions et températures), ce pas de temps initial peut être réduit, comme illustré par la *Figure 3.9*.
- Par défaut, la **condition d'arrêt** de la simulation (mentionnée en *Figure 3.9*) est $\Delta X = \Delta X_{\max}$ (*i.e.* les phases de charge et décharge du cycle s'arrêtent lorsque la totalité de la plage d'avancement de réaction ΔX_{\max} , indiquée au *Tableau 3.6*, a été explorée) ; cependant, l'utilisateur peut choisir de modifier cette condition pour imposer, par exemple, une durée de simulation fixe (paramètre T dans le *Tableau J.1*) ou un nombre de « nœuds temporels » fixe (nombre de pas de temps parcourus dans le schéma numérique : paramètre N_t dans le *Tableau J.1*).
- Enfin, les paramètres $\Delta P_{\min, \text{ch}}$ et $\Delta T_{\max, \text{disch}}$ définissent les conditions de début de la phase de charge et de décharge du cycle, respectivement. Lorsque $P_{\text{reac}} - P_{\text{cond}}$ devient supérieur à $\Delta P_{\min, \text{ch}}$, les composants actifs de la phase de charge sont connectés entre eux (fin de de la phase de transition état ambiant \rightarrow charge et début de la phase de charge) ; de façon analogue, lorsque $T_{\text{reac}} - T_{\text{amb}}$ devient inférieur à $\Delta T_{\max, \text{disch}}$, les composants actifs de la phase de décharge sont connectés entre eux (fin de de la phase de transition charge \rightarrow état ambiant).

	Paramètre <i>Unité</i>	Valeur choisie	Description
Paramètres de résolution numérique	T s	20000	Paramètre utilisé si le critère d'arrêt de simulation choisi par l'utilisateur est la durée. Ordre de grandeur de la durée du procédé
	Δt_{max} s	0,02	Pas de temps de calcul. Discrétisation suffisamment fine pour éviter les instabilités du schéma numérique, tout en maintenant un temps de calcul acceptable <i>NB</i> : ce pas de temps peut être réduit au cours de la simulation afin d'éliminer les fluctuations numériques ($\Delta t \leq \Delta t_{max}$: cf. Fig. 3.9)
	N_t -	4000001	Nombre de nœuds sur la ligne temporelle (<i>i.e.</i> nombre de pas de temps - 1). Valeur suffisante pour effectuer un cycle complet avec le pas de temps Δt_{max} nominal, mais pas trop élevée pour un PC disposant de 2GB de RAM (stockage de données important)
	$\Delta P_{min,ch}$ bar	50000	Différence de pression $P_{reac}-P_{cond}$ minimale (« seuil ») à partir de laquelle le réacteur est connecté à la chaîne de composants (condenseur et réservoir) pour débiter la phase de charge
	$\Delta T_{max,disch}$ K	0,01	Différence de température $T_{reac}-T_{amb}$ maximale (« seuil ») à partir de laquelle le réacteur est connecté à la chaîne de composants (réservoir, évaporateur et expandeur) pour débiter la phase de décharge
Paramètres thermodynamiques	T^{ref} K	298,15	Température de référence pour le calcul des propriétés thermodynamiques (enthalpie, entropie) du fluide
	p^{ref} Pa	100000	Pression de référence pour le calcul des propriétés thermodynamiques (enthalpie, entropie) du fluide
	M_{NH3} kg.mol ⁻¹	0,01703	Masse molaire de l'ammoniac
	$c_{v,g}$ J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	1219,5	Capacité thermique massique isochore de l'ammoniac gazeux (assimilé à un gaz parfait diatomique)

$c_{p,g}$ $J.kg^{-1}.K^{-1}$	1707,7	Capacité thermique massique isobare de l'ammoniac gazeux (gaz parfait diatomique)
γ	1,4	Coefficient isentropique ($\frac{c_{p,g}}{c_{v,g}}$) de l'ammoniac gazeux (gaz parfait diatomique)
h_g^{ref} $J.kg^{-1}$	1550000	Enthalpie massique de l'ammoniac à (T^{ref}, p^{ref})
s_g^{ref} $J.kg^{-1}.K^{-1}$	6600	Entropie massique de l'ammoniac à (T^{ref}, p^{ref})
c_l $J.kg^{-1}.K^{-1}$	1707,7	Capacité thermique massique de l'ammoniac liquide. <i>NB</i> : L'égalité $c_l = c_{p,g}$ implique que $\overline{\Delta h}_{cond}$ et $\overline{\Delta h}_{vap}$ sont constants (<i>i.e.</i> indépendants de T)
ρ_l $kg.m^{-3}$	602,8	Masse volumique de l'ammoniac liquide

TABLEAU J.1 – Paramètres de résolution numérique et données thermodynamiques utilisés par l'outil de simulation du comportement dynamique du cycle hybride

J.2 Paramètres liés à la configuration de référence du réacteur (Coldway)

Certains paramètres du modèle de réacteur thermochimique (surface et masse de paroi, fraction de vide : cf. *Tableau 3.6*) ont été déterminés à partir des caractéristiques réelles du réacteur conçu par la société Coldway. Ces caractéristiques sont listées ci-dessous :

- Le réacteur est constitué de tubes cylindriques munis d'un diffuseur central de gaz (configuration similaire à celle de la *Figure 3.2*).
- L'épaisseur de la paroi externe du réacteur est 2 mm.
- Le rayon interne (*i.e.* rayon du diffuseur central) est 10 mm, et le rayon externe est 57 mm.

J.3 Paramètres de dimensionnement

Cette section détaille la méthode utilisée pour estimer les valeurs de certains paramètres de dimensionnement du modèle (ratios de volume inter-composants : $\tau_{tank/comp}$, $\tau_{evap/comp}$ et $\tau_{cond/comp}$).

J.3.1 Estimation des ratios $\tau_{cond/comp}$ et $\tau_{evap/comp}$

Pour déterminer le ratio de volume $\tau_{cond/comp}$, on estime tout d'abord le débit d'ammoniac sortant du réacteur lors de la phase de charge, à l'aide du bilan de masse (3.2) et de la loi cinétique (3.3a). Au début de la réaction de décomposition, on peut considérer que le réacteur atteint un état stationnaire de non-équilibre : dans cette phase, ses variables d'état restent sensiblement constantes à l'exception de l'avancement de réaction $X(t)$. D'après l'équation (3.2), en supposant que $\frac{d\tilde{p}_g(t)}{dt} \approx 0$:

$$q_g^{out} \approx -v \cdot \frac{M_{NH_3} \cdot \tilde{\rho}_S}{M_S} \cdot \frac{dX(t)}{dt}$$

En réinjectant l'expression (3.3a) de la dérivée temporelle $\frac{dX(t)}{dt}$ dans cette équation, on obtient :

$$q_g^{out} \approx -v \cdot \frac{M_{NH_3} \cdot \tilde{\rho}_S}{M_S} \cdot K_{cin,D} \cdot X(t) \cdot \frac{P(t) - P_{eq}(T(t))}{P(t)}$$

Pour un écart à l'équilibre $P - P_{eq}(T) \approx -0.5 \text{ bar}$ avec $P = 9 \text{ bar}$ (pression imposée par le condenseur car la cinétique de changement de phase est beaucoup plus efficace que la cinétique de la réaction solide/gaz), on a :

$$q_g^{out} \approx \frac{M_{NH_3} \cdot \tilde{\rho}_S}{M_S} \cdot K_{cin,D} \cdot X(t) \cdot \frac{0,5}{9} \approx 0,046 \cdot X(t)$$

Cette estimation est valable lors du régime considéré comme proche d'un état stationnaire de non-équilibre, *i.e.* peu après le début de la phase de décomposition. On remplace donc $X = 0,8$, ce qui conduit à :

$$\dot{m}_g^{out}(t) \approx 0,037 \cdot V_{comp} \quad (\text{J.1})$$

Par ailleurs, la puissance thermique à évacuer au condenseur est proportionnelle à la fois à sa compacité \tilde{S}_{wHTF} et à son volume V_{cond} , selon la relation :

$$\dot{Q}_{cond} = h_{wHTF} \cdot \tilde{S}_{wHTF} \cdot V_{cond} \cdot \left(\frac{-\epsilon}{\ln(1-\epsilon)} \right) \cdot (T_{HTF,in} - T_w) \quad (\text{J.2})$$

D'après l'équation de bilan d'énergie sur la paroi du condenseur (3.12), en régime stationnaire de non-équilibre (où $\frac{dT_w(t)}{dt} \approx 0$), on a :

$$\dot{Q}_{cond} \approx -h_{wc} \cdot \tilde{S}_{wc} \cdot V_{cond} \cdot (T - T_w)$$

Puis, d'après l'équation de bilan d'énergie sur le volume interne du condenseur (Equation (3.7)) où l'on a supposé $\frac{dT(t)}{dt} \approx 0$:

$$\begin{aligned} 0 = & -h_{wc} \cdot \tilde{S}_{wc} \cdot (T - T_w) - \frac{q^{g \rightarrow l}}{M_{NH_3}} \cdot (\overline{\Delta h}_{cond}^0 + R \cdot T) \\ & + \frac{q_g^{in}}{\tau_{cond/comp}} \cdot \left[c_{p,g} \cdot (T^{in} - T) + \frac{1}{M_{NH_3}} \cdot R \cdot T \right] \end{aligned}$$

Le troisième terme de cette équation (chaleur sensible liée à la température T^{in} du gaz entrant) peut être négligé devant le second terme (chaleur de condensation), de sorte que :

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{cond} = & -h_{wc} \cdot \tilde{S}_{wc} \cdot V_{cond} \cdot (T(t) - T_w(t)) \\ \approx & \frac{q^{g \rightarrow l}}{M_{NH_3}} \cdot V_{cond} \cdot (\overline{\Delta h}_{cond}^0 + R \cdot T) \end{aligned}$$

Le terme correctif $R \cdot T$ étant négligeable devant la chaleur latente de condensation $\overline{\Delta h}_{cond}^0$, on écrit :

$$\dot{Q}_{cond} \approx \frac{q^{g \rightarrow l}}{M_{NH_3}} \cdot V_{cond} \cdot \overline{\Delta h}_{cond}^0 \quad (\text{J.3})$$

D'après l'équation de bilan de masse au condenseur (3.8) en régime stationnaire de non-équilibre :

$$q^{g \rightarrow l} = \frac{q_g^{in}}{\tau_{cond/comp}} = \frac{q_g^{in} \cdot V_{comp}}{V_{cond}} = \frac{\dot{m}_g^{in}}{V_{cond}} \quad (\text{J.4})$$

En injectant l'expression (J.4) dans (J.3), on obtient :

$$\dot{Q}_{cond} \approx \frac{\dot{m}_g^{in}}{M_{NH_3}} \cdot \overline{\Delta h}_{cond}^0$$

Par conséquent, compte-tenu de l'équation (J.2) :

$$h_{wHTF} \cdot \tilde{S}_{wHTF} \cdot V_{cond} \cdot \left(\frac{-\epsilon}{\ln(1 - \epsilon)} \right) \cdot (T_{HTF,in} - T_w) \approx \frac{\dot{m}_g^{in}}{M_{NH_3}} \cdot \overline{\Delta h}_{cond}^0$$

En outre, le débit-masse entrant au condenseur \dot{m}_g^{in} est égal au débit-masse sortant du réacteur, estimé par l'équation (J.1). Ainsi :

$$h_{wHTF} \cdot \tilde{S}_{wHTF} \cdot V_{cond} \cdot \left(\frac{-\epsilon}{\ln(1-\epsilon)} \right) \cdot (T_{HTF,in} - T_w) \approx \frac{0,037 \cdot V_{comp}}{M_{NH3}} \cdot \overline{\Delta h}_{cond}^0$$

En supposant un pincement de température (paroi/fluide caloporteur) $T_{HTF,in} - T_w = -1 K$, cette dernière expression permet d'aboutir à : $\tau_{cond/comp} = \frac{V_{cond}}{V_{comp}} = 0,175 \approx 0,2$.

On choisira de même pour l'évaporateur : $\tau_{evap/comp} = 0,2$.

J.3.2 Calcul du ratio $\tau_{tank/comp}$

Le ratio $\tau_{tank/comp}$ est ajusté afin que la plage de variation du niveau de liquide dans le réservoir ($x_l = \frac{V_l}{V_{tank}}$) soit égale à Δx_l (paramètre du modèle de réservoir, fixé à 0,8 dans le cas de simulation étudié). Connaissant la masse d'ammoniac cyclée (masse d'ammoniac adsorbée/désorbée au cours d'un cycle) :

$$\begin{aligned} m_{NH3,cycled} &= n_{NH3,cycled} \cdot M_{NH3} = v \cdot n_S \cdot \Delta X \cdot M_{NH3} \\ &= v \cdot \left(\frac{\tilde{\rho}_S \cdot V_{comp}}{M_S} \right) \cdot \Delta X \cdot M_{NH3} \end{aligned}$$

, on en déduit que le volume de réservoir adapté est tel que :

$$\Delta V_{NH3,tank} = \Delta x_l \cdot V_{tank} = \frac{m_{NH3,cycled}}{\rho_l} = \frac{\left[v \cdot \left(\frac{\tilde{\rho}_S \cdot V_{comp}}{M_S} \right) \cdot \Delta X \cdot M_{NH3} \right]}{\rho_l}$$

Ainsi : $\frac{V_{tank}}{V_{comp}} = \frac{v \cdot \left(\frac{\tilde{\rho}_S}{M_S} \right) \cdot \Delta X \cdot M_{NH3}}{\rho_l \cdot \Delta x_l}$. Avec les valeurs choisies pour les différents paramètres intervenant dans cette expression, on obtient : $\tau_{tank/comp} = \frac{V_{tank}}{V_{comp}} = 0,515 \approx 0,5$.

Annexe K : résultats additionnels de l'étude dynamique

En complément des résultats de l'étude paramétrique présentés au **Chapitre 3** (section **V.2.1**), cette section présente les effets des paramètres h_{WR} et $K_{cin,S}$ sur le comportement dynamique des composants du cycle (conditions opératoires, débits de gaz et puissances : *Figures K.1* et *K.2* pour le paramètre h_{WR} , *Figure K.3* pour $K_{cin,S}$).

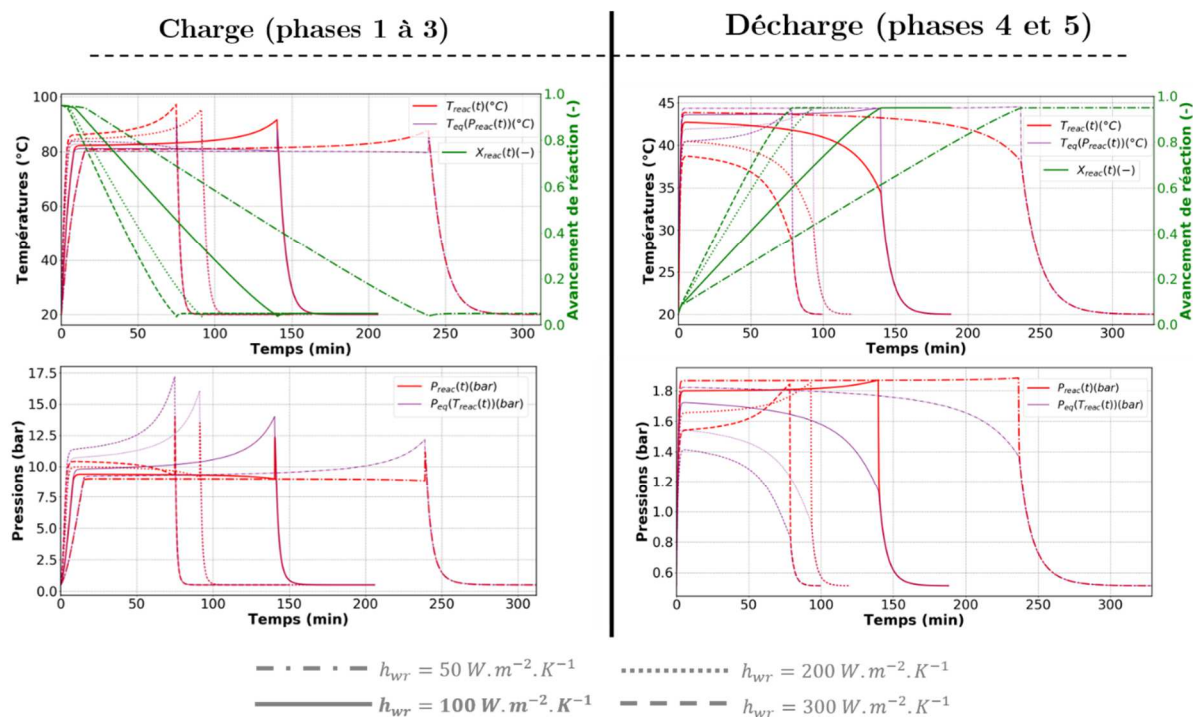


FIGURE K.1 – Analyse paramétrique relative au paramètre h_{WR} : comportement dynamique (températures, pressions et avancement du réacteur) en phase de charge (à gauche) et de décharge (à droite) pour différentes valeurs de h_{WR} sur la plage [50 ; 300 $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$]

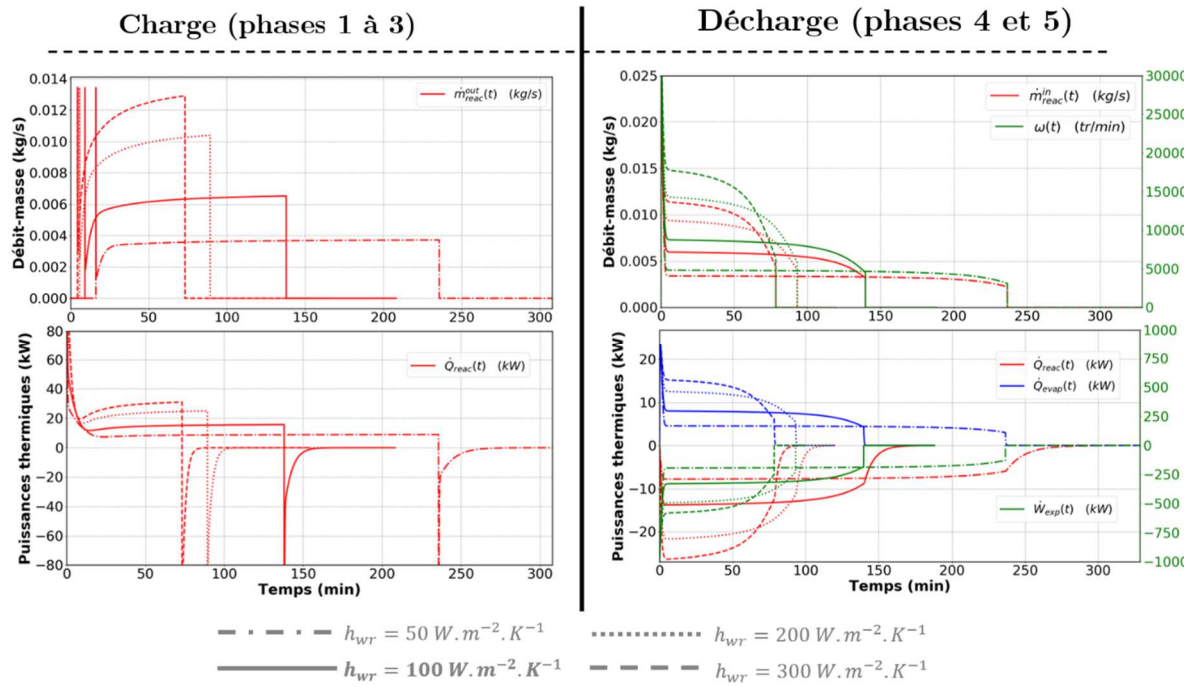


FIGURE K.2 – Analyse paramétrique relative au paramètre h_{wr} : comportement dynamique (débits et puissances) en phase de charge (à gauche) et de décharge (à droite) pour différentes valeurs de h_{wr} sur la plage $[50 ; 300 \text{ W.m}^{-2}.K^{-1}]$

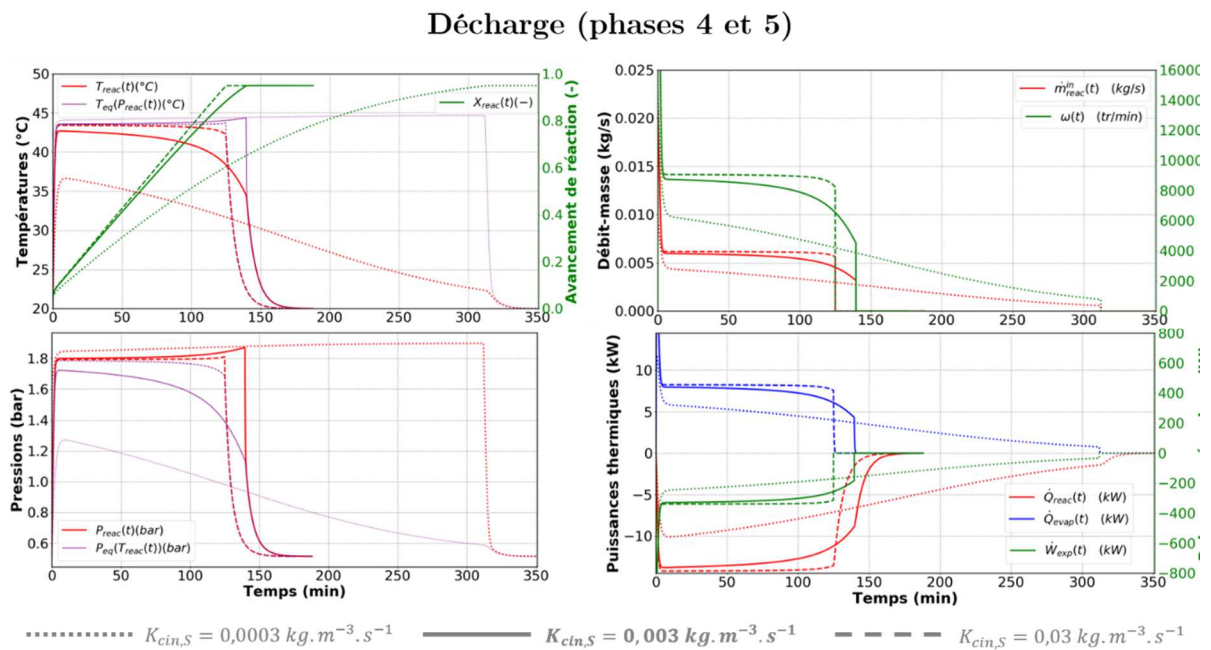


FIGURE K.3 – Analyse paramétrique relative au paramètre $K_{cin,S}$: comportement dynamique en phase de décharge pour différentes valeurs de $K_{cin,S}$ sur la plage $[0,0003 ; 0,03 \text{ s}^{-1}]$

Annexe L : variations du ratio η_{ex}/η_I en fonction des indicateurs τ_w et T_{hot}

Les indicateurs de performance choisis pour l'analyse thermodynamique du cycle hybride peuvent être reliés par l'équation (2.42), qui est rappelée ci-dessous :

$$\frac{\eta_{ex}}{\eta_I} = \frac{\tau_w + (1 - \tau_w) \cdot (T^0/T_{cold} - 1)}{(1 - T^0/T_{hot})} \quad (2.42)$$

En complément des analyses du **Chapitre 2** (section **III.2.2**), la *Figure L.1* propose deux représentations graphiques de cette expression : sous forme de surface (en haut) et sous forme de courbes $\frac{\eta_{ex}}{\eta_I} = f(\tau_w)$ pour 3 températures de source chaude distinctes (en bas : $T_{hot} = 100$ °C, $T_{hot} = 150$ °C et $T_{hot} = 200$ °C).

Cette figure illustre le fait que le ratio entre le rendement exergetique et le rendement énergétique peut être amené à augmenter sous l'effet de 2 facteurs : soit une augmentation du ratio de production de travail mécanique τ_w (*i.e.* une augmentation de la proportion d'exergie parmi les deux effets utiles énergétiques du cycle), soit une diminution de la température de source chaude T_{hot} (*i.e.* une diminution de l'exergie thermique entrante)

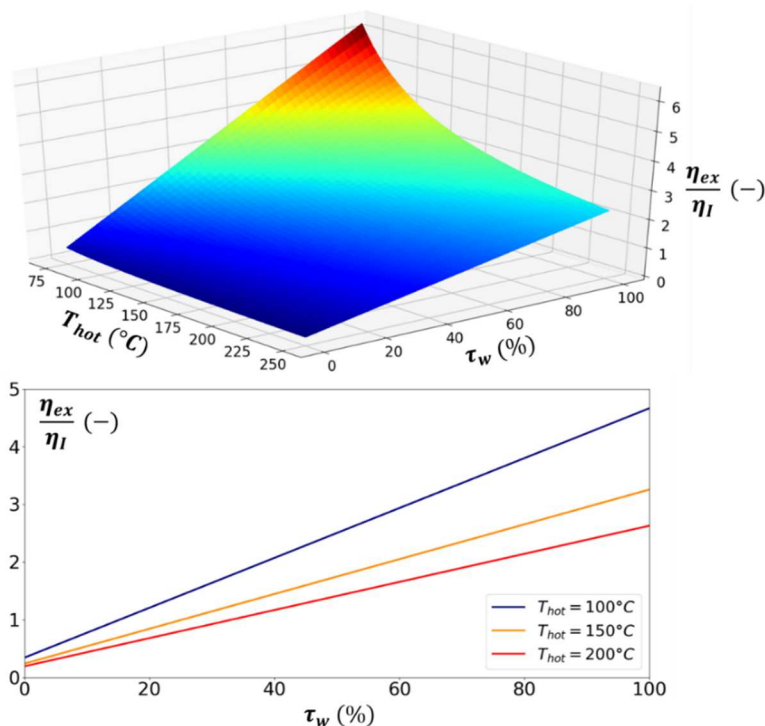


FIGURE L.1 – Représentations graphiques du ratio η_{ex}/η_I : en fonction de τ_w et T_{hot} (surface), et en fonction de τ_w uniquement pour plusieurs valeurs de T_{hot} (courbes)

Résumé

L'accroissement de la variabilité temporelle de la production et de la consommation d'énergie et la multiplication des vecteurs énergétiques sont des déterminants du contexte énergétique à venir. Une approche possible pour gérer ces contraintes est le développement de systèmes multifonctionnels (multi-effets utiles) incluant une fonction de stockage d'énergie. Pour développer de tels systèmes, ce travail propose de coupler deux cycles thermodynamiques afin de combiner leurs fonctionnalités : le cycle innovant ainsi réalisé, dit « hybride », associe multifonctionnalité, flexibilité et compacité. L'un des cycles hybrides envisageables est le cycle thermochimique hybride, construit à partir (i) du cycle tritherme à sorption solide/gaz (cycle thermochimique), qui permet de stocker une énergie thermique (sous forme de potentiel chimique) et de produire un effet frigorifique à la demande, et (ii) du cycle organique de Rankine (ORC), qui est le cycle ditherme le plus performant pour la production de travail mécanique à partir d'une source de chaleur à basse température.

Un état de l'art des travaux existants sur les cycles thermodynamiques hybrides impliquant un procédé à sorption a été réalisé. Il a démontré leur fort potentiel de valorisation d'énergie thermique à basse température (*i.e.* inférieure à 250 °C) sous la forme d'une cogénération de froid et travail mécanique, mais a également mis en évidence la nécessité d'élargir la gamme de réactifs et les configurations de cycles et d'approfondir l'analyse du comportement dynamique de ces cycles.

Ainsi, la première partie de cette thèse a porté sur le développement d'une analyse thermodynamique large du cycle thermochimique hybride utilisant l'ammoniac comme gaz réactif et fluide de travail, focalisée sur les sources chaudes à moins de 250 °C (correspondant à la valorisation de chaleur à basse température) : 5 modes de fonctionnement du cycle ont été identifiés et leurs performances énergétiques et exergetiques ont été évaluées pour un grand nombre de sels réactifs solides. Parmi ces cinq modes permettant la cogénération de froid et travail mécanique, 3 privilégient la production de froid: leur proportion de travail mécanique produit varie de 0 à 30 % et leurs rendements énergétique et exergetique atteignent respectivement 0,61 et 0,40. Pour les 2 autres modes, la production de travail est privilégiée : la proportion de travail produit varie entre 50 et 100 % et les rendements énergétique et exergetique atteignent respectivement 0,24 et 0,40. Dans la gamme de réactifs analysée, la température de source chaude minimale requise est 87 °C, et la densité énergétique de stockage (rapportée au volume total de stockage) atteint 170 kWh/m³. L'analyse thermodynamique a été complétée par une comparaison des performances du cycle hybride avec celles d'un système construit à partir de procédés commercialisés et équivalent en termes de fonctionnalités (stockage de la chaleur à basse température et cogénération de froid et électricité).

Dans un second temps, le comportement dynamique du cycle thermochimique hybride a été analysé afin d'approfondir la problématique du couplage entre l'organe de détente et le réacteur du cycle, qui constitue un verrou scientifique majeur. Pour ce faire, des modèles de comportement dynamique ont été développés pour chacun des composants du cycle, puis pour le cycle complet. A partir de ces modèles, un outil de simulation numérique du comportement dynamique global a été développé. Trois méthodes de contrôle de l'organe de détente ont été proposées (pression de refoulement, vitesse de rotation ou puissance mécanique constante) et intégrées à cet outil de simulation. Ces simulations ont permis de quantifier les effets de la stratégie de pilotage de ce composant sur la dynamique (températures, pressions, débits, puissances) et les performances globales du cycle, en vue d'une application expérimentale.

Abstract

The increasing time-variability of energy supply and demand, along with the increasing number of energy carriers, are decisive issues in the upcoming energy context. One way to address these issues is to develop multi-purpose systems (*i.e.* systems providing several useful effects) integrating an energy storage feature. Developing such systems can be achieved by coupling two thermodynamic cycles in order to combine their respective features: the resulting innovative cycle, which is called a “hybrid” cycle, combines multifunctionality, flexibility and compactness. One relevant hybrid cycle is the hybrid thermochemical cycle: it is built upon (i) the three-temperatures solid/gas sorption cycle (thermochemical cycle), which enables storage of the input thermal energy (in the form of chemical energy) and provides a refrigeration effect, and (ii) the organic Rankine cycle (ORC), which is the most efficient two-temperatures cycle for providing mechanical work from a low-grade heat source.

A state of the art in the field of hybrid thermodynamic cycles involving a sorption process is achieved. It points out the promising potential of these cycles for the cogeneration of power and cold from a low-grade heat source (at temperatures under 250 °C), as well as the need for investigations in a larger range of reactants and cycle configurations and for a deeper understanding of their dynamic behavior.

The first part of this thesis work deals with the development of a wide thermodynamic analysis of the hybrid thermochemical cycle using ammonia as reactive gas and working fluid, focusing on heat source temperatures under 250 °C (low-grade heat sources) : 5 operating modes of the hybrid thermochemical cycle are identified and their energy and exergy performances are assessed for a wide range of solid reactive salts. Among these five modes providing power and cold cogeneration, 3 have a prevailing cold production: their share of mechanical work in useful effects ranges from 0 to 30 % and their energy and exergy efficiencies reach 0.61 and 0.40, respectively. The 2 other modes have a prevailing power production: their share of mechanical work in useful effects ranges from 50 to 100 % and their energy and exergy efficiencies reach 0.24 and 0.40, respectively. The minimal heat source temperature required for running the hybrid cycle is 87 °C and the energy storage density (related to the total volume of storage components) reaches 170 kWh/m³. The thermodynamic analysis is enriched through a comparison of the performances of hybrid thermochemical cycle with those of an alternative system made of well-known commercially available processes, providing the same features (low-grade heat storage and conversion into power and cold).

At a later stage, an analysis of the dynamic behavior of hybrid thermochemical cycle is proposed to deepen the coupling between the expansion device and the reactor of the cycle, which is a key scientific issue. To this end, dynamic models are built for each component and then for the whole cycle. Starting from these models, a numerical tool is developed for the simulation of the overall dynamic behavior of the cycle. For the expansion device, three control procedures are proposed (constant exhaust pressure, constant rotation speed or constant mechanical power) and included in the numerical simulation tool: this enables quantifying the effects of the driving strategy of the expansion device on the dynamics (temperatures, pressures, flow rates and powers) and global performances of the cycle, which is needed for the upcoming experimental setup.