



HAL
open science

Cycles thermochimiques hybrides à compression : application aux micro-réseaux de cogénération électricité/froid

Antoine Perrigot

► **To cite this version:**

Antoine Perrigot. Cycles thermochimiques hybrides à compression : application aux micro-réseaux de cogénération électricité/froid. Thermique [physics.class-ph]. Université de Perpignan, 2022. Français. NNT : 2022PERP0028 . tel-03992712

HAL Id: tel-03992712

<https://theses.hal.science/tel-03992712>

Submitted on 16 Feb 2023

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

UNIVERSITÉ
PERPIGNAN
VIA
DOMITIA



Délivré par
UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA

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

et de l'unité de recherche
CNRS-PROMES (UPR8521)

Spécialité :
Sciences de l'Ingénieur, Énergétique

Présentée par
Antoine PERRIGOT

**Cycles hybrides thermochimiques à compression.
Application aux micro-réseaux autonomes de
cogénération électricité/froid.**

Soutenance le 06 décembre 2022, devant le jury composé de :

| | |
|--|--------------|
| M. Daniel HISSEL, Professeur des Universités, Femto-ST, Belfort | Rapporteur |
| Mme Marie DUQUESNE, Professeure des Universités, LaSIE, La Rochelle | Rapporteuse |
| M. Régis OLIVES, Professeur des Universités, UPVD, Perpignan | Examinateur |
| Mme Nolwenn LE PIERRES, Professeure des Universités, LOCIE, Chambéry | Examinatrice |
| M. Maxime PERIER-MUZET, Maître de Conférences, UPVD, Perpignan | Encadrant |
| M. Pascal ORTEGA, Professeur des Universités, GEPASUD, Polynésie française | Co-directeur |
| M. Driss STITOU, Ingénieur de Recherche HDR, PROMES, Perpignan | Directeur |



Remerciements

Les travaux de cette thèse ont été menés dans le cadre du projet RECIF (micro-REseau isolé de Cogénération Intelligente d'électricité et de Froid), financé par l'ANR (Agence Nationale de la Recherche). Elle a été préparée au sein du laboratoire PROMES (Procédés, Matériaux et Énergie Solaire), UPR 8521 du CNRS. La partie expérimentale a été menée au sein du laboratoire GEPASUD (GEoscience du PACifique SUD) de l'Université de la Polynésie française, et la partie modélisation avec le soutien du laboratoire FEMTO-ST de l'Université de Belfort. Je tiens donc en premier lieu à remercier ces différents organismes de m'avoir permis de réaliser les travaux présentés dans cette thèse.

Je remercie également vivement les personnes qui m'ont encadrées tout au long de ce projet, Driss et Maxime à Perpignan pour leur suivi régulier et attentionné tout au long de ces 3 années ainsi que Pascal pour son implication dans la partie expérimentale. Sans ce soutien constant et les recadrages réguliers sur le plan scientifique ces travaux n'auraient pas vu le jour.

Je tiens également à remercier tous les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ces travaux de thèse. Notamment M. Daniel HISSEL et Mme. Marie DUQUESNE qui ont accepté d'en être les rapporteurs, et Mme. Nolwenn LE PIERRES et M. Régis OLIVES pour le temps accordé en tant qu'examineur.

L'enseignement prenant une part importante dans mes projets futurs, je tiens également à remercier chaleureusement Maxime et Samuel de m'avoir aidé à obtenir suffisamment d'heures pour valider mon stage d'agrégation. Leur aide précieuse pour réaliser ces enseignements m'a permis de réellement passer de bons moments d'échange avec les étudiants et de conforter mon envie d'enseigner.

Mes remerciements vont également à tout le personnel du laboratoire, des doctorants avec qui j'ai eu l'occasion de passer de très bons moments mais également tout le personnel administratif, comptable et technique pour leur support tout au long de cette thèse.

Enfin, mes remerciements les plus chaleureux vont à tous ceux qui ont comblés ma vie durant ces 3 années, ma famille au sens premier du terme qui a toujours appuyé mes choix de vie quels qu'ils soient et la famille que j'ai choisie, tous ces copains sans qui la vie serait bien moins belle que ce qu'elle est aujourd'hui. Toutes ces personnes ont su m'aider à me vider la tête pour mieux la remplir par la suite, elles ont su m'accompagner dans les à-côtés de cette thèse voire m'aider pour certains travaux. Pour finir, j'aimerais adresser un remerciement tout particulier à Clémence pour tous ces fabuleux moments qu'on a pu passer ensemble et ceux à venir.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Remerciements | 2 |
| Table des matières | 4 |
| Table des illustrations | 8 |
| Liste des tableaux..... | 14 |
| Nomenclature | 16 |
| | |
| Introduction générale : Contexte et problématiques | 1 |
| 1. Contexte et objectifs de la thèse..... | 1 |
| 1.1. Contexte global | 1 |
| 1.2. Le projet RECIF | 2 |
| 1.3. Conclusion..... | 6 |
| 2. Organisation du manuscrit et objectifs des travaux de thèse | 7 |
| | |
| Chapitre I : Étude bibliographique | 9 |
| 1. Conversion intermédiaire en énergie mécanique..... | 9 |
| 1.1. Moteur Stirling | 10 |
| 1.2. Cycle de Rankine | 11 |
| 1.3. Système thermoacoustique | 12 |
| 2. Systèmes à sorption | 12 |
| 2.1. Procédé à absorption..... | 12 |
| 2.2. Procédé à adsorption..... | 15 |
| 3. Les systèmes thermochimiques | 16 |
| 3.1. Historique des procédés thermochimiques..... | 17 |
| 3.2. Généralités sur la réaction chimique | 18 |
| 3.3. Les couples réactifs | 20 |
| 3.4. Le réacteur | 21 |
| 3.5. Description d'un procédé thermochimique conventionnel | 22 |
| 3.6. Pile à combustible et système thermochimique | 24 |
| 3.7. Cycles hybrides à compresseur..... | 25 |
| 4. Conclusion | 27 |

Chapitre II : Dimensionnement, gestion et conception d'un micro-réseau isolé29

| | |
|--|----|
| 1. Dimensionnement et gestion optimale d'un micro-réseau | 29 |
| 1.1. Algorithme d'optimisation | 29 |
| 1.2. Modélisation du micro-réseau RECIF..... | 32 |
| 1.3. Variables d'optimisation | 35 |
| 1.4. Fonction objectif | 37 |
| 1.5. Études de cas | 38 |
| 1.6. Conclusion..... | 46 |
| 2. Impact des profils de consommation..... | 47 |
| 2.1. Impact des profils de consommation sur l'intérêt d'utiliser de l'hydrogène | 47 |
| 2.2. Impact des profils de charge sur l'intérêt d'utiliser un système thermochimique . | 48 |
| 2.3. Conclusions | 50 |
| 3. Architecture et gestion du réseau RECIF..... | 50 |
| 3.1. Production et stockage électrique..... | 51 |
| 3.2. Production et stockage du froid | 56 |
| 3.3. Gestion du micro-réseau | 66 |
| 4. Conclusion | 67 |

Chapitre III : Systèmes thermochimiques hybrides à compresseur.....69

| | |
|---|----|
| 1. Présentation des systèmes hybrides étudiés..... | 71 |
| 1.1. Diagrammes thermodynamiques | 73 |
| 2. Cadre de l'étude..... | 76 |
| 2.1. Plage opératoire de l'étude et identification des sels possibles. | 76 |
| 2.2. Les indicateurs de performance | 78 |
| 2.3. Expression des énergies consommées et produites..... | 79 |
| 3. Résultats de l'étude et discussion | 80 |
| 3.1. Extension de la plage opératoire du procédé..... | 80 |
| 3.2. Influence de l'utilisation d'un compresseur sur le COP..... | 83 |
| 3.3. Impact de l'utilisation du compresseur sur le rendement exergetique..... | 89 |
| 3.4. Influence du compresseur sur le rendement en énergie primaire. | 93 |
| 4. Conclusion | 95 |

| | |
|--|------------|
| Chapitre IV : Analyse expérimentale..... | 97 |
| 1. Présentation de l'instrumentation | 97 |
| 1.1. Températures..... | 97 |
| 1.2. Pressions | 98 |
| 1.3. Débits | 99 |
| 1.4. Niveau d'ammoniac dans les réservoirs | 101 |
| 1.5. Vitesse de rotation du compresseur..... | 103 |
| 1.6. Puissance électrique du compresseur | 103 |
| 2. Expérimentations menées..... | 104 |
| 2.1. Décomposition thermique | 105 |
| 2.2. Décomposition assistée | 106 |
| 2.3. Synthèse non assistée..... | 108 |
| 2.4. Synthèse assistée | 109 |
| 3. Évaluation des performances..... | 110 |
| 3.1. Coefficient de performance et rendement exergetique | 111 |
| 3.2. Système sans compresseur..... | 111 |
| 3.3. Décomposition thermique et synthèse assisté par compresseur | 113 |
| 3.4. Décomposition et synthèse assistée..... | 115 |
| 4. Conclusion | 117 |
| | |
| Chapitre V : Modélisation REM..... | 119 |
| 1. Formalisme REM et modèles de système thermochimique | 120 |
| 1.1. Place de la REM parmi les autres formalismes..... | 120 |
| 1.2. Présentation de la REM | 121 |
| 1.3. Les modèles existants de réacteur thermochimique | 123 |
| 2. Modèles REM des différents composants | 124 |
| 2.1. Le réacteur thermochimique | 124 |
| 2.2. Condenseur..... | 132 |
| 2.3. Évaporateur | 133 |
| 2.4. Compresseur..... | 134 |
| 2.5. Vanne | 136 |
| 3. Modèle REM global | 136 |
| 4. Validation du modèle | 138 |
| 4.1. Méthode de d'optimisation..... | 138 |

| | |
|--|------------|
| 4.2. Caractéristiques dimensionnelles connues | 139 |
| 4.3. Paramètres de calage du modèle | 140 |
| 4.4. Résultats..... | 141 |
| 5. Conclusion | 145 |
| Chapitre VI : Exploitation du modèle REM pour le contrôle de procédés thermochimiques hybrides à compresseur..... | 147 |
| 1. Régulation en température d'une chambre froide négative | 147 |
| 1.1. Modèle de chambre froide négative. | 148 |
| 1.2. Inversion du modèle | 151 |
| 1.3. Résultats..... | 153 |
| 2. Couplage pile à combustible – système thermochimique | 155 |
| 3. Modèle REM du système RECIF..... | 160 |
| 3.1. Convertisseurs électroniques du micro-réseau | 160 |
| 3.2. Les panneaux photovoltaïques | 160 |
| 3.3. Les batteries électrochimiques | 161 |
| 3.4. L'électrolyseur..... | 162 |
| 3.5. La pile à combustible | 162 |
| 3.6. L'interface entre la pile à combustible et l'électrolyseur | 163 |
| 3.7. Schéma REM global du micro-réseau | 163 |
| 4. Conclusion | 164 |
| Conclusion et perspectives | 167 |
| Références | 171 |
| Annexe A : Courbes expérimentales | 179 |
| Annexe B : Prototype | 185 |
| 1. Schémas fonctionnels..... | 185 |
| 2. Modifications apportées au prototype | 195 |
| 2.1. Installation du nouveau réacteur | 195 |
| 2.2. Circuit caloporteur du réacteur | 195 |
| 2.3. Intervention sur la partie ammoniac liquide | 196 |
| 2.4. Installation d'un by-pass pour l'utilisation du compresseur en synthèse | 196 |
| 2.5. Variateur de fréquence | 196 |

Table des illustrations

| | |
|--|----|
| Figure 0.1 : Répartition des ressources énergétiques de la Polynésie française en 2020..... | 2 |
| Figure 0.2 : Répartition de la consommation moyenne des ménages à Tahiti. Étude par sondage. (Source : [4]) | 3 |
| Figure 0.3 : Schéma de fonctionnement du micro-réseau mettant en exergue les différentes interactions entre les composants du micro-réseau. | 6 |
| | |
| Figure I.1 : Échange d'énergie d'un cycle moteur (a), d'un cycle récepteur (b) et du couplage des deux cycles précédents aboutissant à un cycle tritherme (c). | 9 |
| Figure I.2 : Schéma d'un cycle à compression mécanique de vapeur et représentation du cycle dans un diagramme pression-enthalpie. | 10 |
| Figure I.3 : Schéma d'un moteur Stirling et représentation du cycle thermodynamique dans un diagramme pression-volume. | 10 |
| Figure I.4 : Schéma des composants d'un cycle de Rankine et représentation dans un diagramme pression-volume. | 11 |
| Figure I.5 : Illustration d'un moteur et d'un récepteur thermoacoustique..... | 12 |
| Figure I.6 : Schéma d'un cycle à absorption et représentation du cycle thermodynamique dans un diagramme de Oldham [$\ln(P)=f(-1/T)$]..... | 13 |
| Figure I.7 : Illustration des écarts à l'équilibre nécessaire pour obtenir une réaction de décomposition ou de synthèse. | 19 |
| Figure I.8 : Représentation schématique d'un lit à empilement, d'un lit fluidisé et d'un lit entraîné en phase de synthèse. | 22 |
| Figure I.9 : Diagramme de Clausius-Clapeyron d'un procédé thermochimique classique permettant de stocker la chaleur en vue d'une production différée de froid. | 24 |
| | |
| Figure II.1 : Description de la procédure itérative de l'algorithme PSO. | 30 |
| Figure II.2 : Schéma de déplacement d'une particule entre l'instant t et t+1 selon l'algorithme PSO..... | 31 |
| Figure II.3 : Schéma du micro-réseau à l'étude. | 32 |
| Figure II.4 : Schéma des flux d'énergie d'un panneau photovoltaïque. | 33 |
| Figure II.5 : Schéma des flux d'énergie d'une pompe à chaleur. | 33 |
| Figure II.6 : Schéma des flux d'énergie d'un électrolyseur. | 34 |
| Figure II.7 : Schéma des flux d'énergie d'une pile à combustible..... | 34 |
| Figure II.8 : Schéma des flux d'énergie d'un système thermochimique..... | 35 |
| Figure II.9 : Description de la procédure de calcul des puissances en jeu à chaque itération. | 36 |

| | |
|---|----|
| Figure II.10 : Photo d'un bâtiment de l'université de Polynésie Française. La zone rouge correspond à la zone instrumentée. | 39 |
| Figure II.11 : GHI (à gauche) et consommations mesurées (à droite) dans le bâtiment instrumenté..... | 39 |
| Figure II.12 : Répartition des coûts entre les différents composants du micro-réseau alimentant un bureau de l'université de la Polynésie française..... | 40 |
| Figure II.13 : Gestion de l'énergie électrique au cours des 4 jours de simulation..... | 41 |
| Figure II.14 : Evolution de l'énergie stockée sous forme d'hydrogène au cours des 4 jours de simulation..... | 42 |
| Figure II.15 : Gestion de l'énergie frigorifique au cours des 4 jours de simulation. | 42 |
| Figure II.16 : Impact sur le prix du micro-réseau de la durée de la période considérée pour le dimensionnement. | 43 |
| Figure II.17 : Profils d'ensoleillement et de consommation en électricité et en froid durant la période de 7 jours la moins favorable de l'année..... | 44 |
| Figure II.18 : Gestion de l'énergie électrique au cours des 7 jours de simulation..... | 44 |
| Figure II.19 : Gestion de l'énergie frigorifique au cours des 7 jours de simulation..... | 45 |
| Figure II.20 : Répartition des coûts entre les différents composants du micro-réseau alimentant un bâtiment résidentiel à Hawaï. | 46 |
| Figure II.21 : Représentation de 9 des 49 profils de charges conçus pour l'étude..... | 47 |
| Figure II.22 : Photographie du container RECIF servant de salle d'expérimentation..... | 50 |
| Figure II.23 : Schéma électrique du micro-réseau RECIF. | 51 |
| Figure II.24 : Photographie de l'électrolyseur PEM du projet RECIF. | 52 |
| Figure II.25 : Photographie de la pile à combustible PEM du projet RECIF. | 53 |
| Figure II.26 : Schéma du circuit d'hydrogène entre l'électrolyseur et la pile à combustible. . | 54 |
| Figure II.27 : Schéma de la boucle d'eau nécessaire à la production d'hydrogène du projet RECIF..... | 55 |
| Figure II.28 : Illustration d'un des deux packs de batterie pour le projet RECIF. | 55 |
| Figure II.29 : Photographie du prototype expérimental..... | 57 |
| Figure II.30 : Schéma détaillé du prototype expérimental. | 58 |
| Figure II.31 : Modèle 3D (à gauche) et photographie (à droite) du réacteur initialement présent sur le prototype. | 59 |
| Figure II.32 : Modélisation 3D (à gauche) et photographie (à droite) du réacteur fabriqué pour le projet RECIF. | 60 |
| Figure II.33 : Photographie de l'intérieur des tubes réactifs. Source : [63]. | 61 |
| Figure II.34 : Schéma 3D (à gauche) et photographie (à droite) du condenseur. | 63 |
| Figure II.35 : Schéma (à gauche) et photographie (à droite) du réservoir de 4,3L initialement présent dans le système | 64 |
| Figure II.36 : Modélisation 3D (à gauche) et schéma (à droite) de l'évaporateur noyé..... | 65 |

| | |
|--|----|
| Figure II.37 : Modélisation 3D du compresseur..... | 66 |
| Figure II.38 : Proposition de schéma de gestion du micro-réseau RECIF. | 67 |
| | |
| Figure III.1 : Schéma du fonctionnement du système lors de la phase de décomposition thermique du système (à gauche) et trajet thermodynamique de l'ammoniac dans le diagramme de Clausius-Clapeyron (à droite)..... | 71 |
| Figure III.2 : Schéma du fonctionnement du système lors de la phase de décomposition assistée par compresseur (à gauche) et trajet thermodynamique subi par l'ammoniac dans un diagramme de Clausius-Clapeyron (à droite)..... | 72 |
| Figure III.3 : Schéma du fonctionnement du système lors de la phase de synthèse thermique (à gauche) et trajet thermodynamique de l'ammoniac dans un diagramme de Clausius-Clapeyron (à droite)..... | 72 |
| Figure III.4 : Schéma du fonctionnement du système lors de la phase de synthèse assistée par compresseur (à gauche) et trajet thermodynamique de l'ammoniac dans un diagramme de Clausius-Clapeyron (à droite). | 73 |
| Figure III.5 : Représentation dans le diagramme de Clausius-Clapeyron d'un cycle thermochimique hybride utilisant un compresseur pour assister la phase de décomposition (en rouge) et intensifier la production de froid en phase de synthèse (en bleue)..... | 74 |
| Figure III.6 : Représentation dans le diagramme de Mollier d'un cycle de système thermochimique utilisant un compresseur pour assister la décomposition (en rouge) et la synthèse (en bleue). | 74 |
| Figure III.7 : Représentation dans le diagramme entropique d'un cycle thermochimique hybride utilisant un compresseur pour assister la phase de décomposition (en rouge) et intensifier la production de froid en phase de synthèse (en bleue)..... | 75 |
| Figure III.8 : Illustration dans un diagramme de Clausius-Clapeyron des sels potentiellement utilisables dans la fenêtre opératoire considérée pour l'étude | 77 |
| Figure III.9 : Représentation 3D du COP en fonction de la plage de fonctionnement pour le sel BaCl ₂ (8/0) pour une température ambiante de 25°C et un ratio de compression maximal de 5. | 81 |
| Figure III.10 : Représentation 3D du COP des 84 sels référencés au Tableau III.1 en fonction de leur plage respective de fonctionnement pour un système thermochimique sans assistance par compresseur. La température ambiante est prise à 25 °C. | 83 |
| Figure III.11 : Représentation du COP d'un système sans compresseur en fonction de la plage de fonctionnement. Pour chaque point de fonctionnement seul le « meilleur sel » permettant d'atteindre la performance la plus élevée, est gardé. La température ambiante est prise à 25 °C. | 84 |
| Figure III.12 : Représentation du COP d'un système où la décomposition assistée est autorisée en fonction de la plage de fonctionnement. Pour chaque point de fonctionnement seul le meilleur sel est gardé. La température ambiante est prise à 25 °C et le ratio de compression maximal est de 5..... | 84 |

| | |
|--|-----|
| Figure III.13 : Représentation du COP d'un système thermochimique où la synthèse assistée est autorisée en fonction de la plage de fonctionnement. Pour chaque point de fonctionnement seul le meilleur sel est gardé. La température ambiante est prise à 25 °C et le ratio de compression maximal est de 5..... | 86 |
| Figure III.14 : Représentation du COP d'un système où les 2 phases peuvent être assistées en fonction de la plage de fonctionnement. Pour chaque point de fonctionnement seul le meilleur sel est gardé. La température ambiante est prise à 25 °C et le ratio de compression maximal est de 5..... | 86 |
| Figure III.15 : COP obtenu pour chacune des hybridations proposées. Système purement thermique (en haut à gauche), décomposition assistée (en haut à droite), synthèse assistée (en bas à gauche) et 2 phases assistée (en bas à droite). | 88 |
| Figure III.16 : Représentation 3D du rendement exergetique en fonction de la plage de fonctionnement pour le sel BaCl ₂ . La température ambiante est prise à 25 °C et le ratio de compression maximal est de 5. | 89 |
| Figure III.17 : Représentation du rendement exergetique d'un système sans compresseur en fonction de la plage de fonctionnement. Pour chaque point de fonctionnement seul le meilleur sel est gardé. La température ambiante est prise à 25 °C. | 90 |
| Figure III.18 : Représentation du rendement exergetique d'un système où les 2 phases peuvent être assistées en fonction de la plage de fonctionnement. Pour chaque point de fonctionnement seul le meilleur sel dans la meilleure configuration est gardé. La température ambiante est prise à 25 °C et le ratio de compression maximal est de 5. | 91 |
| Figure III.19 : Rendement exergetique obtenu pour chacune des hybridations proposées. Système purement thermique (en haut à gauche), décomposition assistée (en haut à droite), synthèse assistée (en bas à gauche) et 2 phases assistée (en bas à droite)..... | 92 |
| Figure III.20 : Représentation du rendement en énergie primaire d'un système où les 2 phases peuvent être assistées en fonction de la plage de fonctionnement. Pour chaque point de fonctionnement seul le meilleur sel dans la meilleure configuration est gardé. La température ambiante est prise à 25 °C et le ratio de compression maximal est de 5..... | 93 |
| Figure III.21 : Rendement en énergie primaire obtenu pour chacune des hybridations proposées. Système purement thermique (en haut à gauche), décomposition assistée (en haut à droite), synthèse assistée (en bas à gauche) et 2 phases assistée (en bas à droite). | 94 |
| Figure III.22 : Récapitulatif des performances moyennes de chaque configuration de compresseur sur la plage de fonctionnement d'un système purement thermique (en jaune) et sur l'intégralité de la plage de fonctionnement (en bleue). | 95 |
| | |
| Figure IV.1 : Capteurs de pression utilisés sur le prototype expérimental. Manomètre (a) et capteur piézométrique (b). | 98 |
| Figure IV.2 : Points de mesure par empotage pour les 5 débitmètres, leur régression linéaire respective et incertitude de mesure estimée pour chaque points. | 100 |

| | |
|--|-----|
| Figure IV.3 : Exemple de calcul du débit et de l'incertitude pour un point de fonctionnement donné. | 100 |
| Figure IV.4 : Schéma d'implantation de la sonde de niveau dans le réservoir [50]. | 101 |
| Figure IV.5 : Schéma de la fonction entre l'avancement et la quantité de moles dans le réservoir. | 102 |
| Figure IV.6 : Photographie et caractéristiques techniques de l'analyseur de réseau triphasé Fluke1735. | 103 |
| Figure IV.7 : Expérimentation d'une décomposition thermique à 70°C. | 106 |
| Figure IV.8 : Expérimentation d'une décomposition à 55°C assistée par compresseur. | 107 |
| Figure IV.9 : Expérimentation d'une synthèse sans compresseur avec la boucle de glycol à la moitié de sa capacité. | 108 |
| Figure IV.10 : Expérimentation d'une synthèse assistée par compresseur avec la boucle de glycol au maximum de sa capacité. | 110 |
| Figure IV.11 : Décomposition thermique à 70°C suivi d'une synthèse sans compresseur. | 112 |
| Figure IV.12 : Décomposition thermique à 70°C suivi d'une synthèse assistée par compresseur. | 114 |
| Figure IV.13 : Décomposition assistée à 55°C suivi d'une synthèse assistée par compresseur. | 116 |
| | |
| Figure V.1 : Illustration de la causalité intégrale et dérivée. (Source : [69]) | 122 |
| Figure V.2 : Blocs disponibles pour la modélisation au formalisme REM | 123 |
| Figure V.3 : Schéma d'un bloc ayant une variable de réglage (en rouge). | 123 |
| Figure V.4 : Schéma représentant l'agencement des différents composants du système thermochimique. | 125 |
| Figure V.5 : Schéma du réacteur thermochimique. | 126 |
| Figure V.6 : Schéma représentant les sources thermique et massique interagissant avec les blocs d'accumulations d'énergie ou de matière dans le modèle de réacteur thermochimique. | 126 |
| Figure V.7 : Représentation des différents blocs constituant la modélisation REM du réacteur thermochimique. | 127 |
| Figure V.8 : Représentation des différents blocs constituant la modélisation REM du condenseur. | 133 |
| Figure V.9 : Représentation des différents blocs constituant la modélisation REM de l'évaporateur. | 134 |
| Figure V.10 : Modélisation REM du compresseur | 135 |
| Figure V.11 : Schéma REM complet d'un système thermochimique couplant réacteur, compresseur, condenseur, réservoir et évaporateur. | 137 |
| Figure V.12 : Comparaison des résultats simulés (en trait pointillé) et expérimentaux (en trait plein) pour la décomposition thermique. | 143 |

| | |
|---|-----|
| Figure V.13 : Comparaison des résultats simulés (en trait pointillé) et expérimentaux (en trait plein) pour la décomposition assistée. | 143 |
| Figure V.14 : Modèle (en trait pointillé) et données expérimentales (en trait plein) pour la synthèse thermique. | 144 |
| Figure V.15 : Modèle (en trait pointillé) et données expérimentales (en trait plein) pour la synthèse assistée..... | 144 |
| Figure VI.1 : Schématisation du procédé thermochimique hybride de régulation de la température d'une chambre froide négative. | 147 |
| Figure VI.2 : Photographie de la chambre froide et récapitulatif des caractéristiques techniques..... | 148 |
| Figure VI.3 : Profil des apports thermiques de la chambre froide au cours d'une journée type | 151 |
| Figure VI.4 : Description des chaînes de réglage et de commande pour la régulation de la température de la chambre froide à partir de la variable de commande..... | 152 |
| Figure VI.5 : Schéma de l'inversion du modèle permettant de réguler la température de la chambre froide à partir de la vitesse de rotation du compresseur..... | 155 |
| Figure VI.6 : Résultats obtenus pour la régulation de la température de la chambre froide à -18 °C par pilotage de la vitesse de rotation du compresseur..... | 155 |
| Figure VI.7 : Schéma du couplage proposé entre la pile à combustible et le système thermochimique..... | 156 |
| Figure VI.8 : Modèle REM du couplage de la pile à combustible et du système thermochimique. Et représentation des chaînes de réglage et de commande. | 157 |
| Figure VI.9 : Résultats de la régulation de la température de la pile à partir de la vitesse de rotation du compresseur. | 159 |
| Figure VI.10 : Blocs de représentation des convertisseurs électroniques..... | 160 |
| Figure VI.11 : Modèle REM d'un panneau PV (en haut) et simplification proposée (en bas)..... | 161 |
| Figure VI.12 : Modèle REM des batteries électrochimiques. | 161 |
| Figure VI.13 : Modèle REM global de l'électrolyseur..... | 162 |
| Figure VI.14 : Modèle REM global de la pile à combustible. | 162 |
| Figure VI.15 : Modèle REM de la boucle de couplage hydraulique entre l'électrolyseur et la pile à combustible. | 163 |
| Figure VI.16 : Modèle REM du circuit d'hydrogène entre l'électrolyseur et la pile à combustible..... | 163 |
| Figure VI.17 : Schéma REM global du micro-réseau RECIF..... | 164 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau 0.1 : Récapitulatif des masses volumiques et densités énergétiques obtenues par un stockage d'hydrogène sous différentes pressions à 25 °C. | 5 |
| Tableau I.1 : Propriétés de fluides usuellement employés dans les procédés thermochimiques. (Données obtenues avec CoolProp) | 20 |
| Tableau II.1 : Tableau récapitulatif des coûts spécifiques d'investissement, de maintenance et de remplacement pour chacun des composants. | 38 |
| Tableau II.2 : Résultats du dimensionnement sur le bâtiment instrumenté à l'université de la Polynésie française. | 40 |
| Tableau II.3 : Résultats du dimensionnement sur un bâtiment résidentiel à Hawaï. | 45 |
| Tableau II.4 : Réduction du coût global apportée par l'utilisation de l'hydrogène en fonction du profil de charge considéré | 48 |
| Tableau II.5 : Réduction du coût global du micro-réseau apporté par l'intégration d'un système de stockage thermochimique pour la production de froid en fonction du profil de charge considéré. | 49 |
| Tableau II.6 : Réduction du coût global apportée par la mise en œuvre d'un micro-réseau de type RECIF en comparaison d'un système à batterie et pompe à chaleur en fonction du profil de charge considéré | 49 |
| Tableau II.7 : Récapitulatif des caractéristiques de l'électrolyseur PEM du projet RECIF. | 52 |
| Tableau II.8 : Récapitulatif des caractéristiques de la pile à combustible..... | 53 |
| Tableau II.9 : Récapitulatif des caractéristiques de la boucle d'hydrogène. | 54 |
| Tableau II.10 : Récapitulatif des caractéristiques du circuit hydraulique. | 55 |
| Tableau II.11 : Récapitulatif des caractéristiques du packs batterie. | 56 |
| Tableau II.12 : Récapitulatif des caractéristiques du réacteur RECIF. | 62 |
| Tableau II.13 : Récapitulatif des caractéristiques du condenseur..... | 63 |
| Tableau III.1 : Liste des 84 sels étudiés..... | 77 |
| Tableau III.2 : Températures de fonctionnement pour un système purement thermique en fonction du pincement considéré dans les échangeurs. | 82 |
| Tableau III.3 : Récapitulatif des sels disponibles et du COP obtenu pour le point de fonctionnement (60°C, -35°C) selon les différentes hybridations. | 87 |
| Tableau IV.1 : Récapitulatif des données concernant les capteurs de température | 98 |
| Tableau IV.2 : Récapitulatif des données concernant les capteurs de pression | 99 |

| | |
|---|-----|
| Tableau IV.3 : Récapitulatif des données concernant la sonde de niveau capacitive..... | 102 |
| Tableau IV.4 : Récapitulatif des caractéristiques du capteur à effet hall pour la mesure de la vitesse de rotation du compresseur..... | 103 |
| Tableau IV.5 : Récapitulatif des caractéristiques de l'analyseur de réseau utilisé pour la mesure de la puissance électrique consommée par le compresseur..... | 104 |
| Tableau IV.6 : Présentation des conditions opératoires représentatives des 4 phases de fonctionnement et permettant la validation du modèle REM. | 104 |
| Tableau IV.7 : Caractéristiques du cycle sans compresseur | 113 |
| Tableau IV.8 : Caractéristiques du cycle composé d'une décomposition thermique et d'une synthèse mécaniquement assistée. | 115 |
| Tableau IV.9 : Caractéristiques du cycle composé d'une décomposition thermique et d'une synthèse mécaniquement assistée. | 117 |
| | |
| Tableau V.1 : Descriptions des différentes variables d'effort et de flux pour la modélisation REM. | 122 |
| Tableau V.2 : Récapitulatif de l'ensemble des caractéristiques dimensionnelles connues du système thermochimique | 140 |
| Tableau V.3 : Tableau récapitulatif des variables de calage du modèle. | 141 |
| Tableau V.4 : Valeurs retenues pour les paramètres de calage du modèle..... | 142 |
| | |
| Tableau VI.1 : Récapitulatif des caractéristiques thermodynamiques moyennes des ingrédients. | 150 |
| Tableau VI.2 : Récapitulatif des apports de chaleur dans la chambre froide en 24h..... | 150 |
| Tableau VI.3 : Gains des différents correcteurs proportionnels obtenus par optimisation PSO. | 158 |

Nomenclature

Acronymes

| | |
|-------------|--|
| ANR | Agence Nationale de la Recherche |
| CAES | Compressed Air Energy Storage |
| COP | Coefficient de performance |
| FC | Fuel Cell |
| GHI | Global Horizontal Irradiance |
| GIC | Graphe Informationnel Causal |
| GNE | Graphite Naturel Expansé |
| PEM | Proton Exchange Membrane |
| PSO | Particle Swarm Optimization |
| PV | Photovoltaïque |
| PV/T | Photovoltaïque/Thermique |
| PWM | Pulse Width Modulation |
| REM | Représentation Énergétique Macroscopique |
| STEP | Station de transfert d'énergie par pompage |

Symboles

| | |
|------------------|-----------------------------------|
| $\Delta_r H$ | Enthalpie de réaction |
| $\Delta_r S$ | Entropie de réaction |
| $\Delta_{vap} H$ | Enthalpie de vaporisation |
| \dot{Q} | Puissance thermique |
| \dot{S} | Flux d'entropie |
| \vec{v} | Vecteur vitesse |
| \dot{W} | Puissance mécanique ou électrique |
| \vec{x} | Vecteur position |
| c_p | Capacité thermique molaire |

| | |
|-----------|---------------------------------|
| \dot{n} | Débit molaire |
| q_v | Débit volumique |
| h | Enthalpie molaire |
| H | Coefficient d'échange thermique |
| P | Pression |
| Q | Chaleur |
| R | Constante des gaz parfaits |
| S | Surface |
| T | Température |
| V | Volume |
| W | Travail mécanique ou électrique |
| X | Avancement |
| k | Coefficient cinétique |
| m | Masse |
| n | Nombre de moles |
| q | Chaleur molaire |
| s | Entropie molaire |
| v | Volume molaire |
| w | Travail molaire |

Indices

| | |
|--------|-----------------|
| H_2 | Hydrogène |
| 0 | Déchargé |
| 1 | Chargé |
| hp | Pompe à chaleur |
| NH_3 | Ammoniac |
| amb | Ambiant |
| c | Chaud |

| | |
|--------------------|------------------------|
| <i>calo</i> | Caloporteur |
| <i>cin</i> | Cinétique |
| <i>comp</i> | Compresseur |
| <i>cond</i> | Condenseur |
| <i>el</i> | Électrolyseur |
| <i>evap</i> | Évaporateur |
| <i>ex</i> | Exergétique |
| <i>ext</i> | Extérieur |
| <i>f</i> | Froid |
| <i>fc</i> | Pile à combustible |
| <i>int</i> | Intérieur |
| <i>is</i> | Isentropique |
| <i>m</i> | Molaire |
| <i>pri</i> | Primaire |
| <i>pv</i> | Photovoltaïque |
| <i>reac</i> | Réacteur |
| <i>sat</i> | Saturation |
| <i>tcs</i> | Système thermochimique |

Symboles grecs

| | |
|---------------------------------|------------------------------|
| Δ | Différence |
| Ω | Vitesse de rotation |
| β | Coefficient énergie primaire |
| ε | Porosité |
| η | Rendement |
| θ | Facteur de Carnot |
| ν | Coefficient stœchiométrique |

Introduction générale : Contexte et problématiques

1. Contexte et objectifs de la thèse

1.1. Contexte global

L'énergie, en tant que grandeur physique qui mesure la capacité à effectuer des transformations, est au cœur de chacune de nos actions. L'accélération des transformations que vit l'humanité depuis la révolution industrielle à partir des années 1750, est d'ailleurs fortement corrélée à l'arrivée de différentes ressources d'énergie abondantes et peu chères sur le marché, le charbon, le pétrole et le gaz notamment. Si ces transformations ont sans communes mesures permis d'améliorer la qualité de vie de l'être humain, nous commençons aujourd'hui à voir les effets néfastes que ces sources d'énergies peuvent avoir sur le climat. Comment, dès lors, assurer un confort de vie à tous sans dépendre de ces ressources énergétiques ?

Afin d'éviter les écueils du passé, il est inutile de réfléchir à long terme à une source d'énergie dépendante d'une ressource liée à un stock épuisable, l'énergie prélevée dans l'environnement devra donc être de nature renouvelable. Parmi les énergies renouvelables à disposition, beaucoup sont de natures intermittentes comme le solaire ou l'éolien. Le stockage de telles ressources d'énergie est donc un point essentiel et, aujourd'hui encore, un verrou au développement massif de ces sources d'énergies.

Pour rappel, une source d'énergie primaire est une forme d'énergie disponible dans la nature avant toute transformation. L'énergie finale est l'énergie directement utilisée par l'Homme pour ses besoins, elle provient de l'énergie primaire après diverses transformations. Cette notion de transformation est régie par les 2 principes de la thermodynamique. Là où le premier principe nous indique la conservation de l'énergie lors des transformations, le second principe nous informe de l'irréversibilité de ces transformations. Cette irréversibilité se manifeste le plus souvent par une création de chaleur, co-produit de la transformation. Quelle que soit la transformation considérée, le passage d'une forme d'énergie à une autre est soumise à ces irréversibilités qui s'accompagnent alors d'une création de chaleur, le plus souvent rejetée dans l'environnement. Cette chaleur a néanmoins parfois un potentiel énergétique important et il semble donc essentiel de réfléchir à sa réutilisation afin d'améliorer l'efficacité des chaînes de transformation d'énergie. Le potentiel énergétique de la chaleur se traduit par la connaissance de l'exergie qu'elle contient. Cette notion, encore peu répandue, est pourtant essentielle et traduit la quantité de travail que l'on va pouvoir extraire de cette source de chaleur. Afin d'extraire du travail d'une source de chaleur, il faut nécessairement avoir deux sources thermiques à des températures différentes pour qu'un transfert thermique s'établisse. En général, la seconde source est l'environnement à température ambiante. C'est de ce transfert thermique que sera extrait le travail et il sera possible d'en extraire d'autant plus que la différence de température entre les deux sources thermiques est importante. Si la seconde source est l'environnement, on aura donc tout intérêt à travailler avec une source de chaleur à la température la plus élevée possible. Il semble néanmoins important de s'intéresser aujourd'hui aux sources de chaleur de faible température car selon Forman *et al.* [1], 72% de l'énergie primaire mondiale est perdue sous forme de chaleur et 63% de cette chaleur est rejetée à des températures inférieures à 100°C.

Les systèmes thermochimiques, objets d'étude de cette thèse, peuvent permettre de répondre à une partie des problèmes soulevés précédemment. La chaleur, principale source d'alimentation de ces systèmes, peut être utilisée à basse température et leur fonctionnement induit nécessairement une fonction de stockage sous forme d'un potentiel chimique. Ce stockage est particulièrement intéressant pour sa densité énergétique et parce que la phase de stockage (entre la charge et la décharge) peut se faire à température ambiante sans autodécharge dans le temps. Enfin, les systèmes thermochimiques permettent d'obtenir tout un panel d'effets utiles comme la production de froid, de travail mécanique ou encore l'élévation de la température d'une source de chaleur.

Ces systèmes sont néanmoins peu répandus du fait de leur coût et de leur efficacité encore relativement faible comparée aux systèmes présents sur le marché. On peut cependant miser sur le fait qu'une amélioration de leur efficacité permettrait à l'industrie de s'approprier ce type de système ce qui ferait alors mécaniquement baisser les coûts de production. C'est pourquoi, la recherche, et notamment une partie des travaux décrits dans ce mémoire, s'intéresse aujourd'hui à l'amélioration de l'efficacité de ce type de procédés.

1.2. Le projet RECIF

Cette thèse s'est déroulée dans le cadre du projet RECIF, financé par l'ANR, qui vise à la conception d'un micro-réseau de cogénération d'électricité et de froid qui peut fonctionner de manière autonome vis à vis du réseau électrique principal. Les contraintes liées à ce micro-réseau sont dictées par le contexte particulier de la Polynésie française, lieu d'implantation de ce micro-réseau et qu'il convient donc de décrire.

1.2.1. Le contexte de la Polynésie française

a) Géographie

Tout d'abord, selon l'observatoire Polynésien de l'énergie [2], 93,5% de l'énergie primaire est importée ce qui en fait un pays particulièrement dépendant énergétiquement parlant. La Figure 0.I.1, issue de ce rapport, présente la répartition des importations d'énergie (à gauche) et la répartition des ressources locales valorisées (à droite).

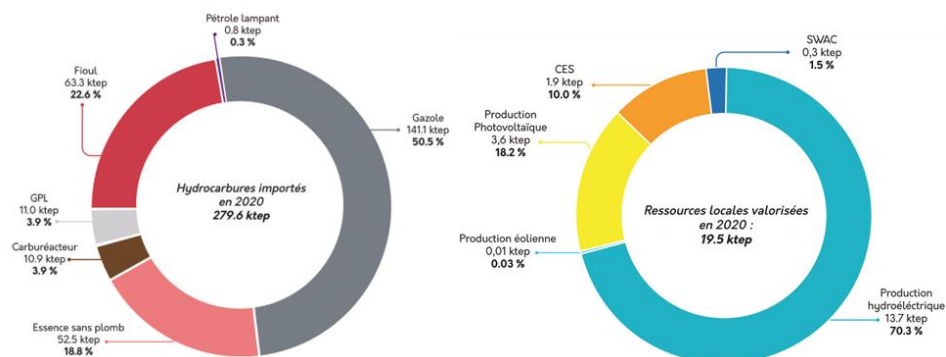


Figure 0.I.1 : Répartition des ressources énergétiques de la Polynésie française en 2020 (Source : [2]).

Le coût de ces importations représente une part importante du coût final qui se répercute alors naturellement sur le prix de l'énergie finale, comme l'électricité par exemple, qui est vendue au consommateur 30 c€/kWh contre 17 c€/kWh en France métropolitaine.

De plus, l'étalement géographique des 118 îles et atolls qui composent la Polynésie française ne permet pas de connecter électriquement ces îles entre elles. Chaque île habitée (70 au total) constitue donc un réseau électrique à part entière qui doit à la fois assurer la continuité du service et la régulation de la fréquence du réseau [3]. Le caractère insulaire d'une part, et la faible densité de population d'autre part entraîne généralement l'impossibilité d'une production énergétique à grande échelle, une production décentralisée est donc en général favorisée.

b) Climat et besoins énergétiques

Le climat tropical humide de la Polynésie doit également être pris en compte car il impacte fortement la demande d'énergie finale. En effet, on ne compte quasiment aucun besoin de chauffage, hormis pour l'eau chaude sanitaire, la majorité des besoins étant imputée à la consommation en électricité et en froid. Une étude par sondage conduite par TNS SOFRES [4] indique notamment que 48% de l'énergie finale consommée est dédiée au pôle froid qui comprend la climatisation (12 %), la réfrigération (23 %) et la congélation (13 %) comme le montre la Figure 0.I.2.

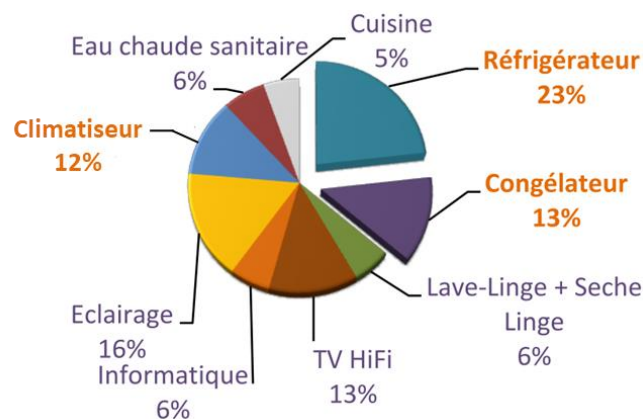


Figure 0.I.2 : Répartition de la consommation moyenne des ménages à Tahiti. Étude par sondage (Source : [4]).

L'ADEME a également conduit une étude [5] dans laquelle il est indiqué que la consommation liée à la climatisation dans les entreprises et administrations peut représenter jusqu'à 55 % de la consommation totale. Un micro-réseau destiné à cet environnement se devra donc de répondre en priorité aux besoins en électricité et en froid.

Concernant la production d'énergie électrique d'origine renouvelable en Polynésie française, l'exploitation de l'énergie éolienne est fortement limitée en raison d'une vitesse de vent trop faible [6].

Le climat et la latitude des îles de Polynésie permettent néanmoins d'envisager une forte production d'énergie solaire car l'ensoleillement moyen est de $5,8 \text{ kWh/m}^2$ par jour contre $3,6 \text{ kWh/m}^2$ à Paris par exemple. La pénétration dans le mix énergétique Polynésien de cette ressource caractérisée par une forte variabilité implique nécessairement d'associer des moyens de stockage.

1.2.2. Typologie du micro-réseau RECIF

Des constatations effectuées précédemment découle la typologie retenue pour le micro-réseau RECIF. En premier lieu, celui-ci devra fournir de l'électricité et du froid à un bâtiment car ces deux pôles représentent la majeure partie des besoins énergétiques. L'énergie primaire utilisée sera nécessairement de nature renouvelable pour pallier les problèmes d'importation d'énergie fossile. L'hydroélectricité est exclue afin de proposer un micro-réseau qui puisse être implanté largement en Polynésie française et proposer une production décentralisée d'énergie. Enfin, le solaire est préféré à l'éolien car son potentiel est bien plus important. La production de froid dans ce micro-réseau est en majeure partie assurée par transformation de l'électricité en froid à l'aide d'une pompe à chaleur. Ce type de système est largement répandu et aucun système ne présente à ce jour des performances équivalentes.

Le caractère intermittent de l'énergie solaire implique alors nécessairement la présence de moyens de stockage dans le micro-réseau. On retrouve principalement deux formes de stockage d'électricité dans la littérature : mécanique ou chimique. Les stockages mécaniques comprennent les stockages gravitationnels, le stockage par air comprimé et le stockage par inertie. Le stockage gravitationnel, généralement réalisé par pompage d'eau dans une station de transfert d'énergie par pompage (STEP), est exclu afin que le micro-réseau puisse s'implanter à grande échelle en Polynésie sans recourir à la construction de barrage. Le stockage par air comprimé (CAES) requiert un apport thermique lors de la phase de restitution de l'énergie afin de contrer la baisse de température engendrée par la détente du gaz. Cet apport représente une quantité importante d'énergie qui est généralement fournie par combustion de gaz ce qui est exclu dans le cas présent. Enfin le stockage inertiel, ne permet pas d'envisager un stockage de grande ampleur, il est généralement utilisé sur de très courtes durées, de l'ordre de 15 minutes, notamment pour réguler la fréquence du réseau grâce à la forte dynamique qu'il propose. On retrouve principalement parmi les stockages d'électricité sous forme chimique deux technologies : les batteries électrochimiques et le stockage sous forme d'hydrogène. L'utilisation de batteries électrochimiques, couramment utilisées pour le stockage d'électricité, doit être réduite au maximum du fait de leur faible durée de vie et de la difficulté de recyclage due au contexte géographique de la Polynésie française. Le stockage sous forme d'hydrogène a ainsi été retenu pour le projet RECIF.

L'hydrogène, utilisé en tant que vecteur énergétique, est aujourd'hui au cœur de nombreuses études pour plusieurs raisons. Il présente en premier lieu une densité énergétique massique plus élevée que la plupart des vecteurs énergétiques utilisés à l'heure actuelle. Sa densité énergétique (33 kWh/kg) est respectivement 2,8 fois supérieure à celle de l'essence et 4 fois supérieure à celle du charbon [7]. Ce point reste néanmoins à nuancer car la très faible masse volumique de l'hydrogène, environ 82 g/m^3 à température et pression ambiante entraîne des difficultés notamment au regard de son stockage. En effet, le stocker sous forme gazeuse à température et pression ambiantes requiert de très grands volumes. Trois pistes sont aujourd'hui privilégiées pour améliorer la densité volumique de stockage de l'hydrogène : un stockage de gaz sous pression, un stockage sous forme liquide à -253 °C ou un stockage dans des matériaux solides par adsorption de l'hydrogène gazeux. Le stockage liquide est exclu car la consommation d'énergie dédiée à la liquéfaction du gaz est trop importante. Le stockage dans des matériaux solides est encore à l'état de recherche à l'heure actuelle car la proportion d'hydrogène sorbé par masse de sorbant est faible (6 % maximum)

ce qui engendre une densité massique de stockage très faible. Le stockage sous forme gazeuse a ainsi été retenu car il est relativement simple à mettre en œuvre et peu coûteux. Les densités énergétiques volumiques de stockage obtenues sont fortement dépendantes de la pression de stockage, le Tableau 0.1 donne quelques valeurs obtenues à différentes pressions correspondant à différentes applications.

| Pression | Masse volumique | Densité énergétique |
|------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1 bar | 0,082 kg.m ⁻³ | 2,7 kWh.m ⁻³ |
| 50 bar (projet RECIF) | 3,9 kg.m ⁻³ | 131 kWh.m ⁻³ |
| 350 bar (bus) | 23 kg.m ⁻³ | 776 kWh.m ⁻³ |
| 700 bar (voiture d'un particulier) | 39 kg.m ⁻³ | 1306 kWh.m ⁻³ |

Tableau 0.1 : Récapitulatif des masses volumiques et densités énergétiques obtenues par un stockage d'hydrogène sous différentes pressions à 25 °C.

Parmi les autres points d'attractivité de l'hydrogène, on retrouve le fait qu'il est inoffensif au regard de nombreux indicateurs concernant la santé (toxicité, acidification des écosystèmes, corrosivité...) ou concernant l'environnement car il ne participe pas à la déplétion de la couche d'ozone, à l'eutrophisation de l'eau et n'émet pas de gaz à effet de serre lors de son utilisation. Ce dernier point est néanmoins à nuancer car aujourd'hui 95% de la production mondiale est assurée par vaporeformage d'hydrocarbure, procédé fortement émetteur de CO₂. Une production par électrolyse à partir d'énergie renouvelable est cependant possible comme dans le cas du projet RECIF.

En effet, l'électrolyse de l'eau permet, grâce à un apport d'énergie électrique, une décomposition de la molécule d'eau (H₂O) en dioxygène (O₂) et dihydrogène (H₂). A l'heure actuelle, on dénombre 3 familles d'électrolyseurs sur le marché : les alcalins, les hautes températures et les électrolyseurs à membrane à échange de protons. Les électrolyseurs alcalins et hautes températures ont généralement des températures de fonctionnement comprises respectivement autour de 90 °C et 1000 °C. Le problème majeur de ces deux technologies est leur faible dynamique du fait du temps nécessaire à leur montée en température. En effet, afin d'assurer la stabilité en fréquence d'un micro-réseau il est nécessaire d'avoir des composants capables de s'adapter rapidement aux fluctuations de puissance. Un électrolyseur ayant une dynamique trop faible engendrerait ainsi une quantité de batteries électrochimiques importantes pour pallier ces fluctuations. Pour cette raison, la technologie à membrane à échange de protons (PEM) est retenue pour le projet RECIF. Celle-ci fonctionne généralement autour de 70-80 °C.

Afin de restituer l'énergie électrique sur le réseau, une pile à combustible est utilisée. La réaction chimique inverse est réalisée afin de produire de l'électricité dont le seul coproduit sera de l'eau. On dénombre actuellement 6 grands types de piles à combustible : les AFC (Alcaline Fuel Cells), les PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells), les DMFC (Direct Methanol Fuel Cells), les PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cells), les MCFC (Molten Carbonate Fuel Cells) et les SOFC (Solid Oxid Fuel Cells). Comme pour les électrolyseurs, la dynamique est ici directement reliée au temps de montée en température des différentes piles à combustibles. Une pile PEM est donc retenue pour le projet RECIF car cette technologie fonctionne également à une température d'environ 70-80 °C.

Les technologies retenues pour l'électrolyseur et la pile à combustible présentent néanmoins l'inconvénient d'un rendement relativement faible (respectivement 70 et 50 %) qui engendre un important dégagement de chaleur à basse température (70-80 °C). Afin d'améliorer l'efficacité globale du micro-réseau il a été décidé d'exploiter cette chaleur. Deux pistes sont ainsi possibles, la réutilisation de la chaleur pour produire de l'électricité ou du froid. Le contenu exergétique de la chaleur à 80 °C ne permet pas réellement d'envisager une production intéressante d'électricité car, pour une température ambiante de 25 °C, seulement 15 % de l'énergie thermique pourrait être transformée en électricité dans un cycle idéal de Carnot. Afin de transformer la chaleur en froid, plusieurs technologies coexistent. Cette transformation de chaleur en froid étant le cœur d'étude de cette thèse, ces différentes technologies sont décrites dans l'état de l'art présenté dans le Chapitre I.

1.3. Conclusion

Cette introduction a permis de mettre en exergue les contraintes liées à la conception d'un micro-réseau d'énergie pour la Polynésie française. Il a ainsi été montré que la finalité du système doit être la production d'électricité et de froid. L'énergie solaire est utilisée comme ressource énergétique afin de profiter du fort potentiel que présente la Polynésie, d'éviter toute source d'énergie non renouvelable et de proposer un micro-réseau pouvant s'implanter sans contrainte géographique. La transformation d'électricité en froid se fait grâce à une pompe à chaleur. Le caractère intermittent de l'énergie solaire impliquant de recourir à des moyens de stockage d'énergie, un stockage sous forme d'hydrogène a été retenu. Les contraintes liées à la stabilité en fréquence du micro-réseau ont orienté le choix de l'électrolyseur et de la pile à combustible vers une technologie à membrane à échange de protons. Enfin, un système de transformation de l'énergie thermique dégagée par ces deux composants en froid est introduit dans le micro-réseau afin d'améliorer son efficacité globale. Du fait du rendement plus faible de la pile à combustible (50 %) en comparaison de l'électrolyseur (70 %), il a dans un premier temps été décidé de ne s'intéresser qu'à la récupération de la chaleur de la pile. La récupération de la chaleur de l'électrolyseur sera effectuée dans un second temps. Un schéma du micro-réseau est proposé sur la Figure 0.1.3.

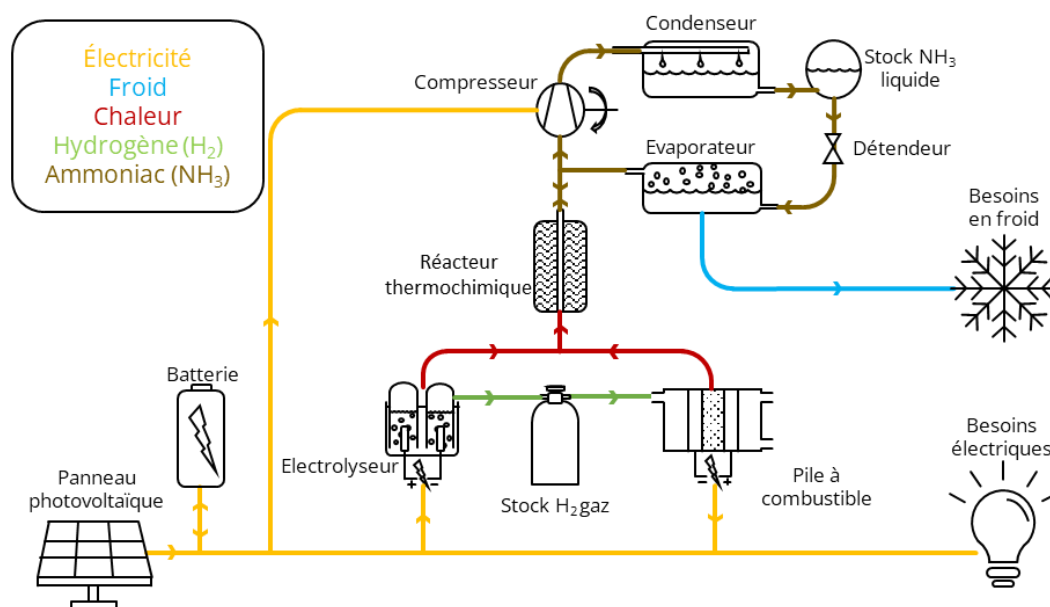


Figure 0.1.3 : Schéma de fonctionnement du micro-réseau mettant en exergue les différentes interactions entre les composants du micro-réseau.

2. Organisation du manuscrit et objectifs des travaux de thèse

Le cœur d'étude de cette thèse est le système de transformation de l'énergie thermique en froid. Pour cette raison, le premier chapitre de cette thèse est consacré à une étude bibliographique qui permettra au lecteur d'appréhender l'état des connaissances scientifiques sur les différents procédés existants et de justifier le choix du procédé thermochimique retenu.

Le deuxième chapitre s'intéresse au micro-réseau dans sa globalité. L'objectif visé par ces travaux est de proposer une méthodologie permettant de simultanément dimensionner et proposer une stratégie optimale d'un micro-réseau tel que RECIF. Un algorithme d'optimisation a été développé et testé sur deux cas d'études différents. Une étude sur les profils de charge en électricité et en froid est également menée à l'aide de cet algorithme d'optimisation afin d'identifier les profils les plus pertinents pour le micro-réseau RECIF. La dernière partie de ce chapitre est dédiée à la présentation du micro-réseau RECIF dans sa globalité à travers une description de chacun de ses composants.

L'étude des systèmes thermochimiques hybrides a également été un des objectifs importants de cette thèse. L'introduction d'un compresseur dans les procédés thermochimiques est discutée dans le troisième chapitre de ce mémoire. En effet, cet ajout peut s'avérer intéressant dans le cadre du projet RECIF car il apporte une flexibilité au système en le rendant plus facilement pilotable et en proposant de nouvelles applications comme la valorisation de chaleur basse température (jusqu'à la température ambiante) et la production de froid basse température permettant d'envisager des applications de réfrigération voire de congélation. Une étude sur ces systèmes hybrides est proposée afin d'étudier les performances de ces systèmes en fonction du sel utilisé dans le procédé.

Les résultats de la campagne expérimentale menée lors de cette thèse sont présentés dans le quatrième chapitre. Cette campagne a été l'occasion de tester le fonctionnement des systèmes hybrides précédemment mentionnés et de recueillir suffisamment de données pour effectuer la validation d'un modèle dynamique développé lors de ces travaux de thèse.

La modélisation dynamique des systèmes thermochimiques hybrides a également été un des objectifs majeurs de ces travaux de thèse. Le cinquième chapitre est dédié à la présentation du modèle développé selon le formalisme de Représentation Énergétique Macroscopique (REM). Ce formalisme est particulièrement intéressant dans le cas présent pour deux raisons. D'une part il permet, par inversion du modèle, de déduire des structures de commande permettant de piloter le compresseur du système thermochimique hybride afin d'obtenir un comportement particulier. D'autre part, ce formalisme permet un couplage aisé avec d'autres systèmes. Cela permet notamment d'envisager un modèle global du micro-réseau.

Le sixième chapitre illustre la mise en application du modèle REM. Deux cas d'étude sont développés. Le premier permet de mettre en avant la faisabilité de la commande du compresseur pour assurer une régulation de la température d'une chambre froide négative. Le second cas d'étude permet l'étude du couplage thermique entre la pile à combustible et le système thermochimique. Il est ainsi démontré qu'il est possible d'obtenir une commande du compresseur permettant de réguler la température de la pile à combustible tout en maximisant le transfert thermique entre ces deux composants. Enfin, le modèle global du micro-réseau est abordé en fin de chapitre.

Chapitre I : Étude bibliographique

Comme expliqué dans l'introduction générale de cette thèse, l'ensemble des travaux réalisés se sont déroulés dans le cadre du projet RECIF. Cette thèse a été centrée autour de la valorisation de la chaleur induite par le fonctionnement de la pile à combustible pour assister la production de froid et ainsi améliorer l'efficacité globale du micro-réseau. Ce chapitre permet de faire un état de l'art des technologies à disposition qui sont de trois types : les systèmes passant par une conversion intermédiaire en énergie mécanique, les systèmes à sorption et les systèmes thermochimiques.

1. Conversion intermédiaire en énergie mécanique

L'ensemble des technologies faisant appel à une conversion intermédiaire sous forme d'énergie mécanique fonctionnent à l'aide d'un couplage de deux cycles thermodynamiques. Le premier cycle, un cycle moteur ditherme, permet de transformer l'énergie thermique en énergie mécanique en utilisant une partie du transfert thermique entre les deux sources de chaleur pour produire du travail mécanique. Le second, un cycle récepteur ditherme, permet de transformer l'énergie mécanique produite par le premier cycle en froid grâce à une inversion du transfert thermique naturel qui s'effectue alors de la source froide vers la source chaude. Ainsi, l'utilisation de travail mécanique permet de pomper de la chaleur à la source froide pour la refroidir davantage afin de réinjecter cette chaleur dans la source chaude. La combinaison d'un cycle moteur et d'un cycle récepteur aboutit ainsi à une machine tritherme. Une illustration de ce couplage est proposée sur la Figure I.1.

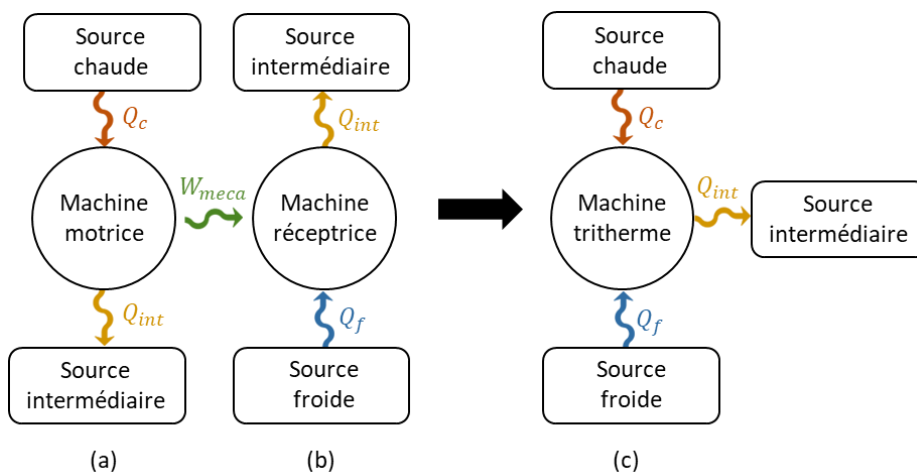


Figure I.1 : Échange d'énergie d'un cycle moteur (a), d'un cycle récepteur (b) et du couplage des deux cycles précédents aboutissant à un cycle tritherme (c).

Le cycle à compression mécanique de vapeur est aujourd'hui le plus utilisé pour la production de froid. On le retrouve dans les réfrigérateurs, congélateurs ou encore pompes à chaleur. Ce cycle comporte un compresseur, un condenseur, un organe de détente et un évaporateur. Ces composants ainsi que le cycle thermodynamique dans un diagramme pression-enthalpie sont représentés sur la Figure I.2. Ce cycle permet d'utiliser un travail mécanique pour comprimer un gaz à haute pression (1→2). Le gaz est ensuite condensé (2→3) puis le liquide ainsi obtenu est détendu (3→4). Le liquide basse pression s'évapore alors en absorbant de la chaleur à la source froide (4→1) puis le cycle est répété. Plusieurs cycles moteurs peuvent être couplés à ce cycle.

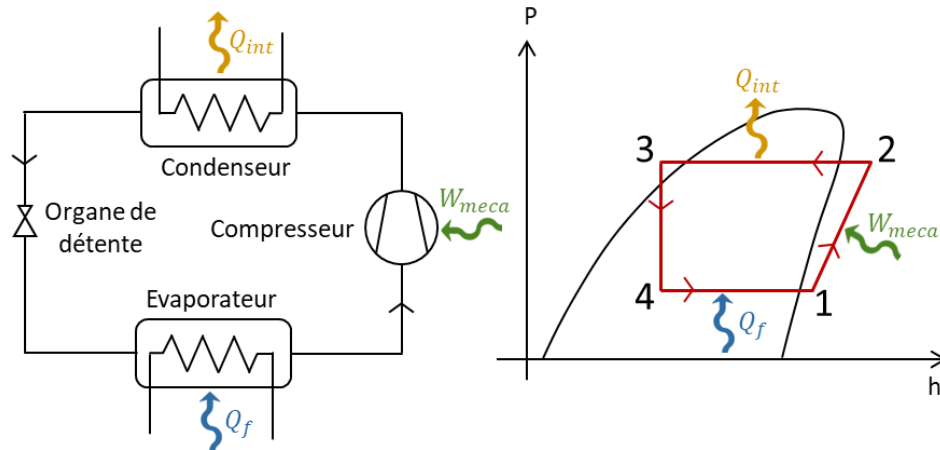


Figure 1.2 : Schéma d'un cycle à compression mécanique de vapeur et représentation du cycle dans un diagramme pression-enthalpie.

1.1. Moteur Stirling

Un moteur Stirling est composé de deux chambres, une chambre d'expansion (chambre chaude) et une chambre de compression (chambre froide), comportant chacune un piston comme le montre la Figure 1.3. La source de chaleur est utilisée pour déplacer le piston par dilatation du gaz de la chambre d'expansion. En se dilatant, le gaz chaud est transféré à la chambre froide ce qui déplace le piston de celle-ci vers le haut. Le mouvement du piston de la chambre froide est transféré au piston de la chambre chaude par l'intermédiaire d'une roue afin d'évacuer l'intégralité du gaz chaud vers la chambre froide et d'accentuer le déplacement du piston de la chambre froide. Le gaz chaud, à présent dans la chambre froide, se refroidit au contact de la source froide. La diminution de volume ainsi engendrée déplace le piston de la chambre froide dans l'autre sens. Le piston de la chambre chaude, entraîné par le mouvement de celui de la chambre froide, remonte et aspire alors tout le gaz vers la chambre chaude et le cycle peut alors se répéter. Le cycle obtenu peut être représenté dans un diagramme pression-volume comme le montre la Figure 1.3. Le cycle obtenu est composé d'une détente isotherme (1→2), d'un refroidissement isochore (2→3), d'une compression isotherme (3→4) et d'un chauffage isochore (4→1).

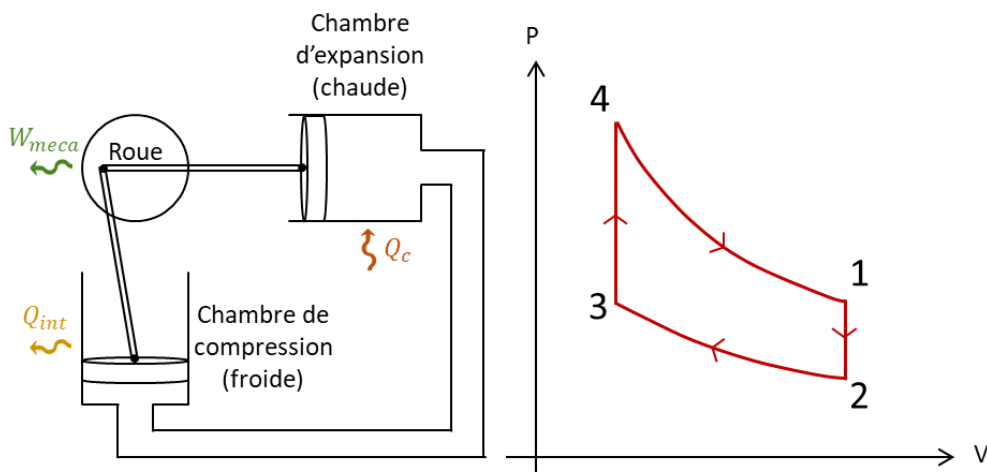


Figure 1.3 : Schéma d'un moteur Stirling et représentation du cycle thermodynamique dans un diagramme pression-volume.

Le couplage entre le moteur Stirling et le cycle à compression mécanique de vapeur se fait grâce à un axe de rotation commun entre la roue du moteur et le compresseur. Ce couplage n'a pas été retenu dans le cadre du projet RECIF du fait du faible rendement obtenu pour des températures de sources chaudes de l'ordre de 80 °C. De plus, le fait que de nombreuses pièces soient mobiles peut potentiellement entraîner une usure prématurée et ainsi nécessiter une maintenance régulière ce qui peut s'avérer problématique au vu du contexte géographique de la Polynésie française.

1.2. Cycle de Rankine

Un cycle de Rankine est un cycle moteur permettant une production d'énergie mécanique à partir d'énergie thermique. Ce cycle comporte un générateur de vapeur, un organe de détente, un condenseur et une pompe. La chaleur est ici utilisée pour chauffer puis vaporiser un liquide (1→2). Le gaz à haute pression ainsi obtenu est détendu dans un organe de détente (2→3). Le gaz basse pression est alors condensé (3→4), le liquide pompé (4→1) puis le cycle est répété. Une schématisation de différents composants ainsi qu'une représentation du cycle thermodynamique dans un diagramme pression-enthalpie sont proposés sur la Figure I.4.

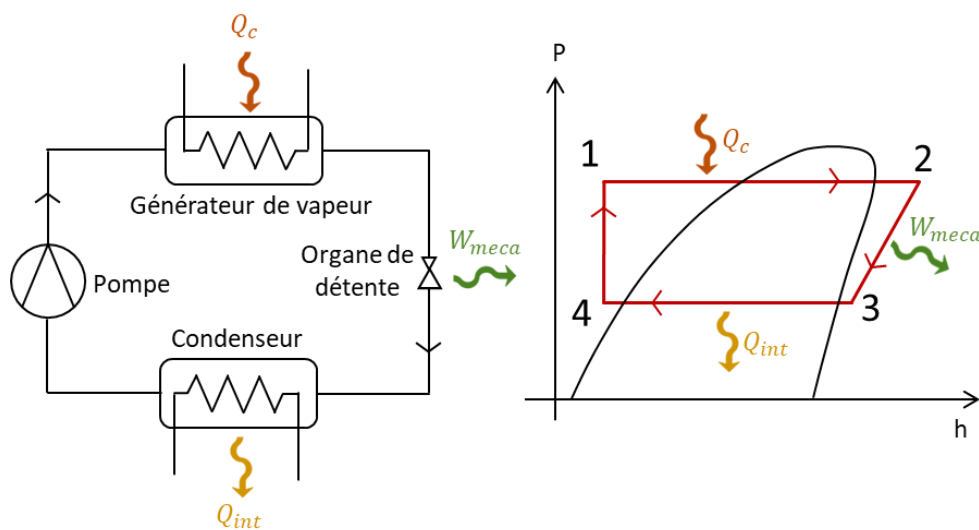


Figure I.4 : Schéma des composants d'un cycle de Rankine et représentation dans un diagramme pression-volume.

Le couplage entre un cycle moteur de Rankine et un cycle à compression mécanique de vapeur peut se faire sous 3 formes différentes. La plus évidente est sans doute l'utilisation d'une turbine (organe de détente) dans le cycle de Rankine mécaniquement liée au compresseur du cycle à compression mécanique de vapeur. Une deuxième possibilité est l'utilisation d'un éjecto-compresseur, organe assurant la détente dans le cycle de Rankine qui, par effet venturi, entraîne le gaz du cycle à compression mécanique de vapeur remplaçant ainsi le compresseur. Un couplage grâce à l'utilisation de pistons liquides a également été envisagé [8].

L'ensemble de ces cycles combinés n'ont pas été retenus pour le projet RECIF du fait de leur complexité de mise en œuvre.

1.3. Système thermoacoustique

Un moteur thermoacoustique est composé d'un matériau poreux, ou de plaques parallèles dans sa version la plus simple, de deux échangeurs de chaleur qui permettent de générer un gradient de température dans les plaques et d'un résonateur comme le montre le schéma (a) de la Figure I.5. Le gradient de température dans l'empilement de plaques du moteur donne naissance à une onde acoustique dans le résonateur.

Un récepteur thermoacoustique, représenté sur le schéma (b) de la Figure I.5, permet de générer un gradient de température dans les plaques lors du passage de l'onde acoustique générée par un haut-parleur. Ce gradient engendre un transfert de chaleur qui permet de soutirer de la chaleur à la source froide.

Le couplage direct d'un moteur et d'un récepteur thermoacoustiques permet de directement utiliser les ondes acoustiques du moteur dans le récepteur et ainsi de produire un effet frigorifique à partir d'une source de chaleur.

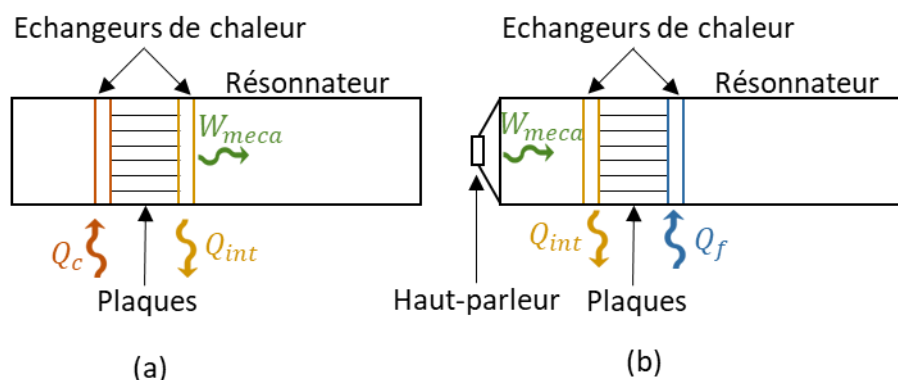


Figure I.5 : Illustration d'un moteur et d'un récepteur thermoacoustique.

Ce procédé n'a pas été retenu pour le projet RECIF du fait de sa faible maturité à l'heure actuelle pour des températures peu élevées.

2. Systèmes à sorption

La transformation de la chaleur en froid se fait ici en exploitant la différence de potentiel chimique entre deux constituants. La sorption est un phénomène physicochimique par lequel une espèce chimique gazeuse, le sorbat, vient se lier à un matériau sorbant, qui peut être solide ou liquide. On parle d'absorption lorsque le sorbat pénètre dans le volume du sorbant liquide et d'adsorption lorsqu'il se fixe à la surface du sorbant solide.

2.1. Procédé à absorption

2.1.1. Présentation du procédé

Un procédé à absorption utilise la faculté d'un liquide, une solution saline ou un mélange binaire, à absorber et à désorber la vapeur. Les couples réfrigérant/absorbant que l'on retrouve dans les machines commercialisées sont principalement les couples eau/bromure de lithium pour les applications de froid positif et ammoniac/eau pour le froid négatif. D'autres couples existent mais sont encore à l'état de recherche. La solubilité de la vapeur dans le liquide est divariante, trois paramètres intensifs (température, pression et

concentration par exemple) doivent être imposés pour que la réaction d'absorption ou de désorption ait lieu. Cette constatation implique la présence d'isostères représentant l'équilibre thermodynamique en température et pression pour chaque concentration de réfrigérant dans la solution. On qualifiera d'isostère riche un isostère pour lequel la solution est fortement concentrée en réfrigérant et d'isostère pauvre lorsque la concentration en réfrigérant est faible.

Une machine à absorption est principalement composée d'un désorbeur, d'un condenseur, d'un évaporateur, de deux détendeurs, d'un absorbeur et d'une pompe comme le montre la Figure I.6. La chaleur est utilisée pour effectuer la réaction de désorption (réaction endothermique) qui permet de libérer une certaine quantité de gaz réfrigérant de la solution initialement riche en gaz. Le gaz obtenu est ensuite condensé (1→2) tandis que la solution riche s'appauvrit et rejoint ainsi une isostère de moindre concentration (1→2'). Une fois le gaz condensé (phénomène exothermique), le fluide est détendu (2→3) puis évaporé (3→3'). L'évaporation (phénomène endothermique) permet de prélever de la chaleur à la source froide. Le gaz est alors redirigé vers l'absorbeur où il est absorbé (réaction exothermique) par la solution pauvre (3'→4). La solution riche obtenue est pompée vers le désorbeur et le cycle peut ainsi recommencer.

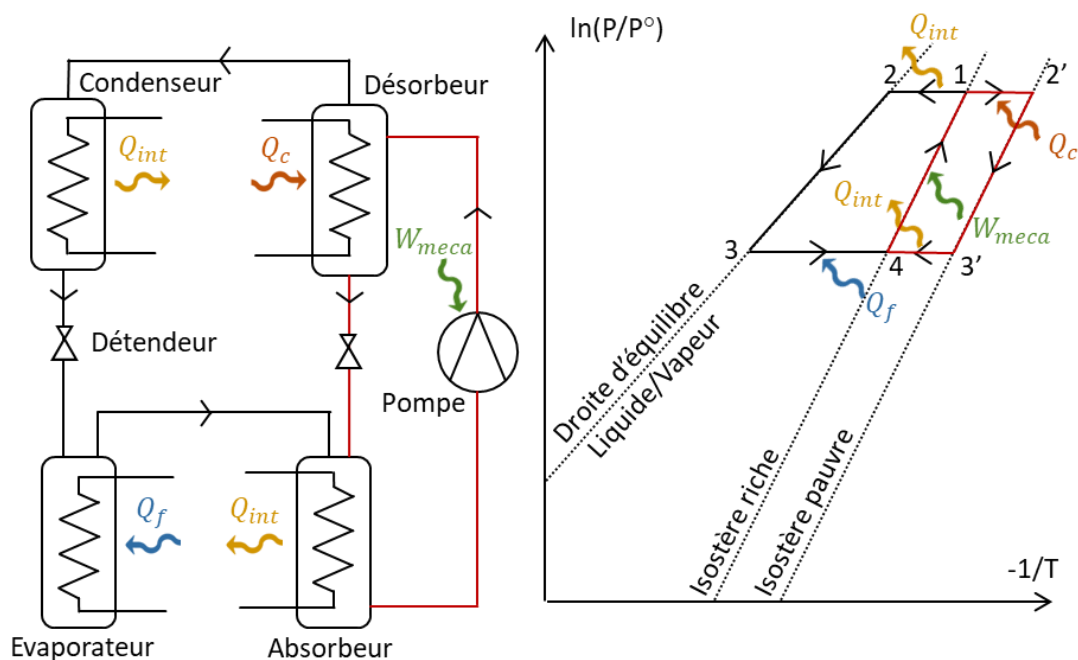


Figure I.6 : Schéma d'un cycle à absorption et représentation du cycle thermodynamique dans un diagramme de Oldham [$\ln(P)=f(-1/T)$].

Comme pour le cycle de Rankine, le travail mécanique de la pompe est souvent négligé car de faible valeur en comparaison des autres transferts d'énergie.

Un cycle à absorption possède l'avantage de pouvoir fonctionner en continu car la solution circule en continu entre l'absorbeur et le désorbeur. Ce mode de fonctionnement n'est pas possible avec les procédés à sorptions solides puisque le réactif est fixe.

2.1.2. Couplage pile à combustible – système à absorption

La récupération de la chaleur d'une pile à combustible afin d'alimenter une machine à absorption liquide-gaz s'est considérablement développée depuis les années 2000. Dès 2001, un article de Silveira *et al.* [9] présente une simulation d'un système qui utilise la chaleur rejetée par une pile à combustible à sel fondu afin d'alimenter un système à absorption permettant de produire de l'eau froide pour un bâtiment. Ils montrent un rendement théorique de 86% contre 42% lorsque la chaleur n'est pas récupérée. Néanmoins, cet article tout comme de nombreux autres [10-18], utilisent une pile à haute température SOFC (400-1000 °C) ou encore [19,20] qui utilisent une pile MCFC (650 °C). Ces systèmes sont donc exclus du champ d'étude. L'étude qui suit se cantonne à répertorier les articles qui proposent un couplage avec une pile PEM fonctionnant à basse température (environ 80 °C). Lorsqu'un coefficient de performance (COP) est mentionné dans la suite, celui-ci fait référence au ratio entre l'énergie frigorifique produite et l'énergie thermique consommée à la source chaude.

L'article de Pilatowsky *et al.* [21] propose l'étude de la récupération de la chaleur issue d'une pile PEMFC fournissant de la chaleur à 80 °C pour alimenter un système à sorption monométhylamine-eau produisant du froid pour une application de climatisation. Ce système à absorption atteint des coefficients de performances compris entre 0,44 et 0,57 pour des températures d'évaporation entre 5 et 10 °C. Il est démontré que le rendement global de la pile est ainsi amélioré.

Calise *et al.* [22] étudient un système similaire basé sur une pile PEMFC couplée à un système à absorption LiBr-H₂O mais propose également une production d'eau chaude sanitaire. Cet article met en avant les difficultés du couplage thermique car la pile ne doit pas dépasser 80 °C afin de ne pas endommager la membrane tandis qu'il est nécessaire d'avoir 75 °C en entrée du système à absorption. L'étude montre néanmoins la faisabilité de ce type de système ainsi que son intérêt économique.

Pour pallier le problème de la température trop basse en entrée du système à absorption Chen *et al.* [23] proposent notamment de chauffer d'avantage le fluide caloporteur en sortie de pile à l'aide de capteurs solaires. Cette chaleur est ensuite utilisée dans un système à absorption double-effet qui permet, une fois la chaleur prélevée par ce système, de conserver une température suffisante pour chauffer de l'eau chaude sanitaire.

Chen *et al.* [24] proposent une autre étude sur un système basé sur une pile PEM couplée thermiquement à un système à absorption. Cette étude est une optimisation multicritère sur l'efficacité énergétique, le rendement exergetique, un critère économique (le coût annuel) et un critère environnemental (réduction annuelle des gaz à effet de serre). Les variables d'optimisations sont les pressions de gaz de la pile à combustible, sa température et sa densité de courant. L'optimisation mène à une amélioration de 40% des performances par rapport au système non optimisé. Cet article met ainsi en avant l'intérêt, pour un même système, d'être soumis à une étude préalable d'optimisation, ce qui sera abordé dans le Chapitre II de cette thèse.

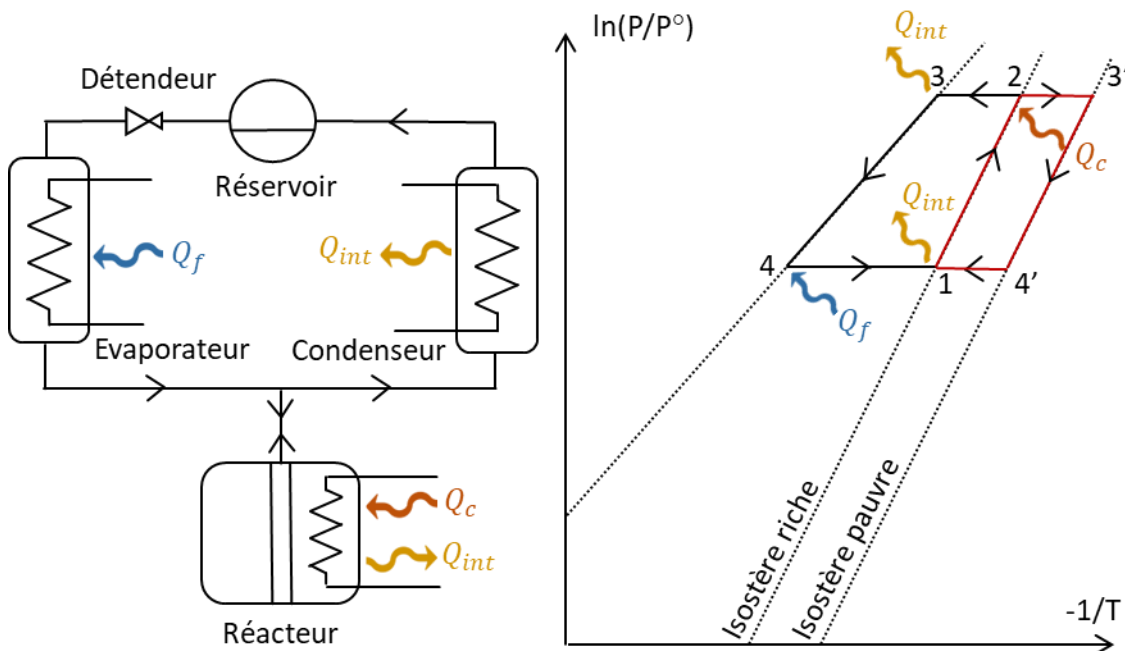
La difficulté de valorisation de chaleur à 70-80°C a motivé l'exclusion des systèmes à absorption pour le projet RECIF. De plus, les deux autres types de sorption proposent une fonction de stockage d'énergie sous forme d'un potentiel chimique inhérente à leur mode de fonctionnement discontinu ce qui paraît particulièrement intéressant dans le cadre d'un micro-réseau autonome.

2.2. Procédé à adsorption

2.2.1. Présentation du procédé

Les procédés à adsorption utilisent la faculté de certains solides à adsorber et désorber une vapeur. Les couples sorbant/sorbat les plus utilisés sont les couples zéolite/eau, gel de silice/eau et charbon actif/méthanol. Les liaisons entre le sorbat et le sorbant sont des liaisons physiques faibles, de nature électrostatique, comme les liaisons hydrogène ou les liaisons basées sur des interactions de type Van der Waals.

Un procédé à adsorption utilise cinq composants principaux : un réacteur, un condenseur, un réservoir, un détendeur et un évaporateur. La chaleur est apportée au niveau du réacteur afin de monter en température et pression le mélange réactif riche ($1 \rightarrow 2$), une fois la pression du condenseur atteinte celui-ci contraint la pression du réacteur, l'échange thermique avec la source chaude permet alors d'imposer une température de contrainte supérieure à la température d'équilibre, à la pression du condenseur et à la concentration du sorbat. La désorption se met en place et une certaine quantité de gaz est désorbée puis condensée ($2 \rightarrow 3$). Le sel, initialement riche s'appauvrit à mesure que le gaz se désorbe pour rejoindre un isostère de plus faible concentration ($2 \rightarrow 3'$). Le liquide obtenu par condensation est stocké dans un réservoir temporairement le temps que le mélange réactif redescende en température ($3' \rightarrow 4'$). Une fois la pression dans le réacteur inférieure à la pression de saturation, à la température de l'évaporateur, le liquide contenu dans le réservoir peut alors être détendu ($3 \rightarrow 4$), évaporé ($4 \rightarrow 4'$) afin de rejoindre le réacteur. L'adsorption se met alors en place, le gaz est adsorbé ce qui enrichit le mélange qui rejoint un isostère plus riche ($4' \rightarrow 1$).



Le fonctionnement du cycle à adsorption est discontinu puisqu'il est nécessaire que le réacteur soit dans deux états thermodynamiques différents lors de la désorption et de l'adsorption. Cela engendre implicitement une fonction de stockage à ce système puisqu'il est possible de laisser le système au repos avec une quantité de réfrigérant liquide dans le réservoir à température ambiante.

2.2.2. Couplage pile à combustible – système à adsorption

Les articles faisant mention de la réutilisation d'une pile à combustible haute température [25]–[29] ne sont pas détaillés ici car hors du cadre de l'étude. Plusieurs articles font néanmoins référence à la réutilisation de la chaleur d'une pile à combustible basse température à l'aide d'un système à adsorption.

Clause *et al.* [30] proposent d'alimenter un système à adsorption à partir de la chaleur dégagée par la combustion des résidus d'hydrogène non utilisés par la pile à combustible. Trois couples réactifs sont étudiés : charbon actif/méthanol, gel de silice/eau et zéolite/eau. Les meilleures performances sont obtenues avec ce dernier couple. Ici, c'est la combustion des résidus qui permet d'atteindre une température suffisante pour la désorption.

Intimi *et al.* [31] proposent d'utiliser la chaleur d'une pile PEM dans un système de climatisation par dessiccation. Les performances énergétiques sont évaluées et comparées avec une pompe à chaleur classique. Les résultats sont cependant peu adaptés à notre étude car les auteurs indiquent que plus le climat est chaud et humide et moins les performances de ce système sont intéressantes.

L'article de Ebrahimi *et al.* [32] propose un système de trigénération basé sur la récupération de chaleur d'une pile PEM permettant d'alimenter en chaleur un cycle à adsorption double effet basé sur le couple gel de silice/eau. Ce système, utilisant également le stock restant d'eau chaude dans un générateur thermoélectrique afin d'accroître la production d'électricité, a un rendement énergétique théorique de l'ordre de 75% et un rendement exergetique de 53%. Les auteurs indiquent néanmoins dans cet article que l'échange thermique entre la pile et le système à adsorption doit être conçu avec minutie car la température de sortie de la pile (80°C) est proche de la température minimale nécessaire pour le système à adsorption.

La littérature scientifique concernant la réutilisation de la chaleur d'une pile à combustible dans un système à adsorption est moins fournie que pour les systèmes à absorption. Néanmoins, toutes les études font mention du fait que la température en sortie de la pile est à la limite d'utilisation du système à adsorption. Afin de pouvoir diminuer la température de fonctionnement de la pile à 60-70 °C dans le but d'augmenter la durée de vie de la membrane, il sera ainsi difficile d'utiliser un système à adsorption. De plus, la faible quantité de chaleur mise en jeu dans la réaction d'adsorption entraîne une densité de stockage d'énergie plus faible que pour les systèmes thermochimiques. Cette dernière technologie a ainsi été retenue pour la valorisation de la chaleur de la pile à combustible du projet RECIF et est détaillée dans la suite de ce chapitre.

3. Les systèmes thermochimiques

Le cœur d'étude de cette thèse concerne donc les procédés thermochimiques. Ces procédés sont basés sur une réaction chimique entre un sel et un gaz réfrigérant. Il est courant de voir ce type de procédé classé parmi les systèmes à sorption comme étant une sous-catégorie des systèmes à adsorption puisqu'il s'agit ici d'une réaction entre un sorbat et un sorbant solide. Pour différencier les systèmes à adsorption des systèmes thermochimiques, on retrouve parfois la mention de sorption physique pour l'adsorption et sorption chimique

pour les systèmes thermochimiques. Cette dénomination vient du fait de la nature de la liaison entre le sorbant et le sorbat qui peut être soit physique dans le cas de l'adsorption soit chimique dans le cas des procédés thermochimiques. Divers types de réactions chimiques, de natures différentes, peuvent être mises en œuvre selon les réactifs solides et gazeux mis en œuvre. On peut ainsi retrouver des réactions de complexation, de coordination, d'hydrogénation ou encore d'oxydation. Les propriétés thermodynamiques de ces réactions ont permis de concevoir de nombreux procédés de stockage et de transformation énergétique qui répondent à des besoins divers tels que le stockage thermique ou la production différée de chaleur, de froid et plus récemment de travail mécanique.

3.1. Historique des procédés thermochimiques

Les premières mentions dans la littérature scientifique ayant trait aux procédés thermochimiques remontent au début du 19^{ème} siècle, notamment par De Saussure et Faraday. Ce dernier cherchant notamment à obtenir de l'ammoniac sous forme liquide [33]. Il utilise alors un sel, le chlorure d'argent, afin d'adsorber dans un premier temps de l'ammoniac gazeux et parvient ensuite, à l'aide d'une source de chaleur, à libérer l'ammoniac en chauffant le sel et à le liquéfier grâce à un condenseur. Cette expérimentation a ainsi permis d'entrevoir le potentiel d'application et l'exploitation des systèmes thermochimiques pour la production de froid. Le 20^{ème} siècle marque l'arrivée de premiers systèmes de réfrigération basés sur des procédés thermochimiques. L'apparition sur le marché se fait en 1960 avec notamment la commercialisation d'une machine basée sur la réaction de l'ammoniac et du chlorure de calcium [34]. Avec le développement des machines à compression mécanique de vapeur, les recherches sur ce type de procédés sont laissées de côté et ne réapparaissent que dans les années 1970 à la suite du premier choc pétrolier et de l'augmentation du prix de l'énergie. Les premières recherches sur la possibilité d'utiliser l'énergie solaire pour faire fonctionner de tels systèmes apparaissent alors avec Tchernev, Meunier ou encore Alefeld. Les systèmes à adsorption sont une fois encore laissés de côté durant quelques années par la communauté scientifique qui se consacre davantage aux systèmes à absorption. Ce n'est que dans la seconde moitié des années 80, avec l'interdiction d'utilisation des HFC et CFC en tant que fluides frigorigènes, que les recherches reprennent activement avec plus d'une centaine d'articles scientifiques. Les premières conférences dédiées à ces procédés ont alors lieu. Aujourd'hui la recherche se concentre principalement sur l'amélioration des performances et de la densité de puissance de ces systèmes qui restent encore les deux verrous à l'industrialisation de ces procédés. Le lecteur pourra se référer aux articles [35] et [36] afin d'approfondir l'historique de ces procédés.

La description du fonctionnement global des procédés thermochimiques requiert la compréhension des phénomènes mis en jeu à plus petite échelle. Les propriétés thermodynamiques des phénomènes seront décrites en premier lieu, notamment celles relatives à leur équilibre thermodynamique et leur cinétique chimique. La partie suivante porte sur la conception du réacteur, composant dans lequel est mis en œuvre le matériau réactif et où se déroule la réaction chimique. Enfin, le fonctionnement d'un procédé de stockage thermochimique « classique » mettant en œuvre un tel réacteur est décrit afin de familiariser le lecteur avec ce type de système.

3.2. Généralités sur la réaction chimique

La réaction de sorption chimique implique 3 composants. Lors de la phase que l'on qualifie de synthèse, le sel déchargé en ammoniac S_0 , réagit avec ν moles de gaz pour former le sel chargé en ammoniac S_1 . La réaction inverse est appelée décomposition. L'équation (I.1) décrit ce processus renversible.



La variation d'enthalpie molaire liée à la réaction de synthèse du sel S_1 peut s'exprimer grâce à la relation décrite par l'équation (I.2).

$$\Delta_r h = h_1 - h_0 - \nu. h_g \quad (I.2)$$

On nomme enthalpie de réaction ΔH_r l'énergie thermique libérée par l'absorption d'une mole de gaz lors de la réaction de synthèse. Celle-ci peut être exprimée à partir de l'équation (I.3).

$$\Delta_r H = -\frac{\Delta_r h}{\nu} \quad (I.3)$$

L'enthalpie de réaction dépend de la pression et de la température à laquelle s'effectue la réaction mais il est d'usage, compte tenu des relativement faibles amplitudes de température et de pression subies par les procédés thermochimiques, de faire l'hypothèse que l'enthalpie de réaction est constante, et égale à l'enthalpie de réaction dans les conditions normales de pression et de température ($P^\circ = 1 \text{ bar}$ et $T^\circ = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). On définit ainsi l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$.

On définit le taux d'avancement X de la réaction comme la proportion de sel synthétisé (sel chargé en ammoniac) par rapport à la quantité totale de sel présente dans un réacteur, on a donc $X = 0$ si la réaction de décomposition est complète et $X = 1$ si la réaction de synthèse est complète. Ainsi, comme le montre l'équation (I.4), l'avancement peut être exprimé comme le ratio de sel chargé en ammoniac (N_1) sur la quantité totale de sel ($N_0 + N_1$).

$$X = \frac{N_1}{N_0 + N_1} \quad (I.4)$$

Il est parfois possible de former successivement plusieurs sels différents à partir d'un même sel réactif. Ainsi, lors de la réaction entre le bromure de baryum et l'ammoniac par exemple, les produits suivants peuvent être formés : $\text{BaBr}_2(\text{NH}_3)$, $\text{BaBr}_2(\text{NH}_3)_2$, $\text{BaBr}_2(\text{NH}_3)_4$ et $\text{BaBr}_2(\text{NH}_3)_8$. Afin de bien identifier la réaction ayant lieu, on utilisera une notation particulière : le terme $\text{BaBr}_2(8/4)$ fera ainsi référence à la réaction de synthèse du $\text{BaBr}_2(\text{NH}_3)_8$ à partir du $\text{BaBr}_2(\text{NH}_3)_4$.

L'étude de la variance de Gibbs pour cette réaction chimique entre un solide et un gaz montre que ce processus est monovariant, ce qui signifie que l'équilibre thermodynamique, pour lequel coexiste le sel chargé S_1 et le sel déchargé S_0 , n'est caractérisé que par un seul paramètre intensif (pression ou température par exemple). Cet équilibre peut

être décrit en première approximation à l'aide de la relation de Clausius-Clapeyron décrite par (I.5).

$$P(T) = P_{ref} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_r H^\circ}{R} - \frac{\Delta_r S^\circ}{R \cdot T}\right) \quad (I.5)$$

Cette équation relie la pression d'équilibre de la réaction P à la température d'équilibre T . $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ correspondent respectivement à l'enthalpie et l'entropie de réaction dans les conditions standard.

Afin d'engager un des deux sens de la réaction décrite par l'équation (I.1), soit la décomposition, soit la synthèse, il est nécessaire de placer le réactif hors de son équilibre thermodynamique. Deux contraintes opératoires en température et pression (T_c, P_c) doivent alors être imposées au réacteur. Ainsi pour engager une réaction de décomposition, il est nécessaire d'imposer une pression opératoire inférieure à la pression d'équilibre correspondant à la température de contrainte appliquée ou, de manière équivalente, une température opératoire supérieure à la température d'équilibre correspondant à la pression de contrainte appliquée. Une réaction de synthèse est obtenue si l'inverse est imposé au réacteur. Une illustration de ces contraintes de mise hors équilibre est proposée sur la Figure I.7.

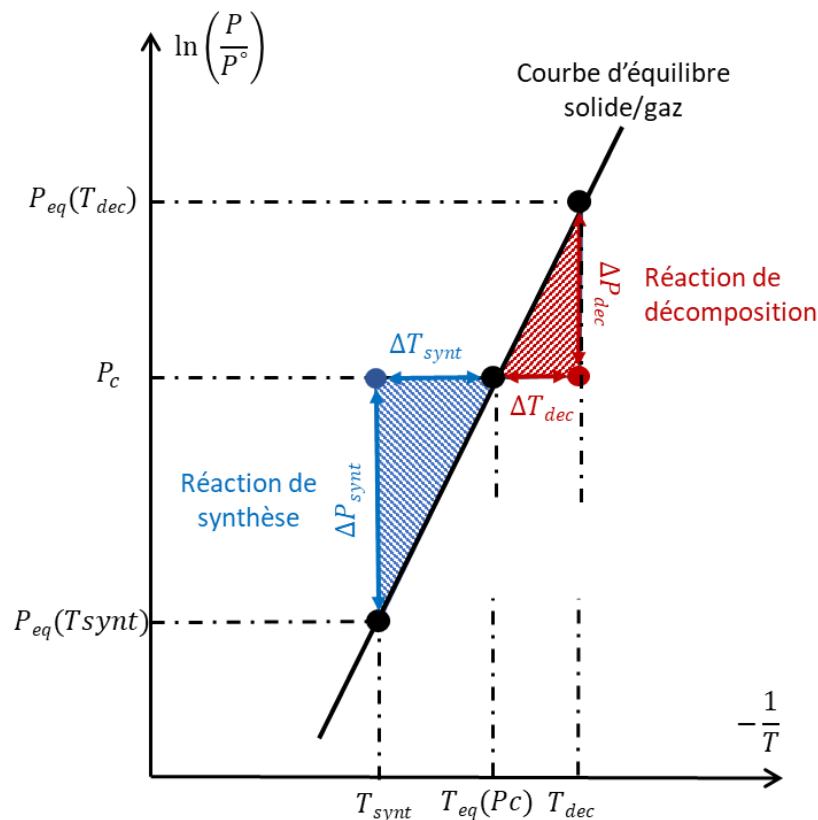


Figure I.7 : Illustration des écarts à l'équilibre nécessaires pour obtenir une réaction de décomposition ou de synthèse.

3.3. Les couples réactifs

3.3.1. Le sorbat gazeux

Les deux fluides les plus couramment employés dans les systèmes thermochimiques sont l'eau et l'ammoniac. Leurs propriétés respectives sont rappelées dans le Tableau I.1.

| Fluide | Ammoniac | Eau |
|--|---|---|
| Formule chimique | NH_3 | H_2O |
| Température d'ébullition à 1 bar | $-33,6\text{ }^{\circ}C$ | $100\text{ }^{\circ}C$ |
| Température de cristallisation à 1 bar | $-77,7\text{ }^{\circ}C$ | $0,00\text{ }^{\circ}C$ |
| Point critique | $132\text{ }^{\circ}C$ 113 bar | $374\text{ }^{\circ}C$ 221 bar |
| Masse molaire | $17,0\text{ g.mol}^{-1}$ | 18 g.mol^{-1} |
| Enthalpie de vaporisation à $25\text{ }^{\circ}C$ et 1 bar | $1,38.10^6\text{ J.mol}^{-1}$ | $2,26.10^6\text{ J.mol}^{-1}$ |
| Masse volumique à $25\text{ }^{\circ}C$ et 1 bar | 682 kg.m^{-3} | 958 kg.m^{-3} |

Tableau I.1 : Propriétés de fluides usuellement employés dans les procédés thermochimiques (Données obtenues avec CoolProp).

D'autres fluides tels que l'hydrogène, l'éthanol, le méthanol, le dioxyde de carbone, la méthylamine ou encore la diméthylamine ont également été étudiés dans la littérature scientifique mais de manière plus marginale.

Le choix d'un fluide se fait selon plusieurs critères : thermodynamique, économique, toxicité, disponibilité... Il faut également s'assurer de la compatibilité du fluide sélectionné avec l'application envisagée. Il sera par exemple important de ne pas fonctionner près du point de cristallisation du fluide sous peine de voir le fluide de travail passer à l'état solide.

3.3.2. Le sorbant solide

On retrouve dans la littérature un grand nombre de sels réactifs. L'article de Wang *et al.* [37] propose un état de l'art sur de nombreux couples réactifs pouvant être mis en œuvre. On peut regrouper ces réactifs en 3 grandes catégories : les halogénures de métal, les hydrures et les oxydes métalliques.

a) Halogénures de métal

Les halogénures de métal (ou halogénure métalliques) sont des composés chimiques constitués d'un halogène (Cl, Br, I) et d'un métal, principalement de type alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr, Ba) ou de transition (Mn, Fe, Co, Ni). Les réactions chimiques avec ces sels s'apparentent à des réactions de complexation qui présentent généralement une enthalpie de réaction élevée. Ces couples réactifs sont soumis à des problèmes d'agglomérations et de frittage, ce qui demande une attention toute particulière lors de leur mise en œuvre afin d'éviter ces phénomènes qui limitent les cinétiques de réaction. La multitude de couples réactifs disponibles de ce type, réagissant avec l'ammoniac, permet d'exploiter de la chaleur jusqu'à $320^{\circ}C$. Au-delà une décomposition de l'ammoniac a lieu du fait de l'action catalytique de l'acier inoxydable utilisé pour l'enveloppe des réacteurs.

b) Hydrures de métal

L'hydrogène, utilisé en tant que gaz réactif, peut réagir avec de nombreux composés selon différentes réactions. Il peut ainsi réagir avec le lithium, le calcium ou encore des alliages métalliques pour former des composés tels que LiH ou CaH₂ par exemple. L'utilisation de l'hydrogène implique un fonctionnement du système où il sera toujours à l'état gazeux car l'hydrogène est difficile à liquéfier. L'hydrogène libéré lors de la décomposition dans un réacteur sera alors généralement capté et adsorbé dans un second réacteur. Ces procédés couplant deux réactions chimiques sont qualifiés de procédés à résorption. Les réacteurs de ce type de système sont souvent très lourds du fait de la faible masse d'hydrogène sorbé par masse de sorbat. Une évaluation des systèmes basés sur ce type de matériau pour des applications de pompe à chaleur et de production de froid est présentée dans l'article de Willers *et al.* [38].

Ce type de matériau permet d'exploiter des sources de chaleur à bien plus haute température qu'avec les halogénures de métal (jusqu'à 400°C). De plus, ils présentent bien souvent l'avantage d'avoir une cinétique de réaction élevée. Cependant, la conductivité thermique de ces sels a tendance à diminuer avec le temps dégradant ainsi les performances du procédé.

c) Oxydes métalliques

Les oxydes métalliques peuvent également faire office de sorbant car il existe des réactions chimiques avec l'oxygène, l'eau ou encore le dioxyde de carbone. On retrouve dans la littérature des oxydes de calcium, de plomb, de magnésium ou encore de titane. Ces sels ne s'utilisent qu'avec des sources de chaleur ayant une température supérieure à 150 °C mais ils permettent d'exploiter de la chaleur à plus haute température que les deux catégories de sels précédentes (jusqu'à 1000°C). L'enthalpie de réaction de ces sels est généralement élevée et permet ainsi d'envisager des applications de stockage ayant une forte densité énergétique.

3.4. Le réacteur

Le réacteur est le siège de réactions endothermique et exothermique entre un solide et un gaz. Plusieurs technologies de réacteurs ont été développées et plusieurs méthodes de classifications existent. La plus communément employée consiste à classer les réacteurs selon le mode de mise en œuvre du solide réactif. On distingue ainsi 3 grandes familles de réacteurs :

- Les réacteurs à lit à empilement contiennent un sel qui peut être fixe dans le réacteur, ou entraîné par une bande transporteuse, brassé par rotation ou encore vibré.
- Les réacteurs à lit fluidisé, également appelés réacteurs à lit suspendu, sont formés par une suspension du mélange réactif traversée par le gaz réactif. Le solide se présente alors sous forme de poudre et la suspension est provoquée soit en faisant tomber des grains par gravité soit en soufflant le sorbat gazeux à travers la poudre.
- Les réacteurs à lit entraîné sont composés d'un lit de particules transportées par un gaz à fort débit.

Chacune de ces 3 typologies est illustrée sur la Figure I.8.

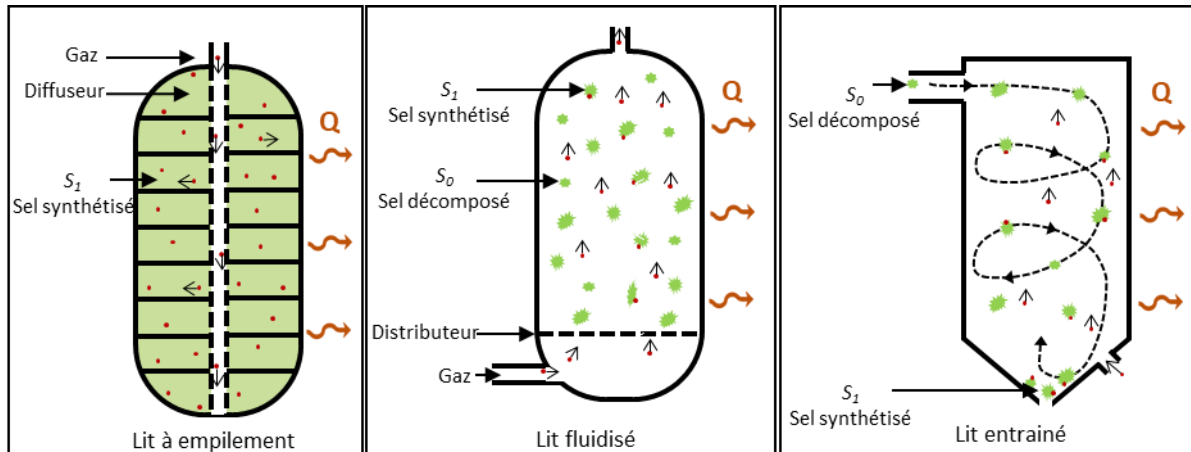


Figure 1.8 : Représentation schématique d'un lit à empilement, d'un lit fluidisé et d'un lit entraîné en phase de synthèse.

L'article de Clarke *et al.* [39] propose une comparaison de ces différentes technologies. La mise en œuvre et la modélisation d'un lit fixe à empilement possède l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et à modéliser mais présente les transferts thermiques et massiques les plus faibles. Les réacteurs à lit fluidisé et à lit entraîné permettent de bien meilleurs transferts de chaleur et de masse mais les phénomènes hydrodynamiques sont complexes à modéliser et à mettre en œuvre. Le réacteur à lit fluidisé peut également poser des problèmes d'érosion interne du réacteur qui diminue la durée de vie de ce dernier. En revanche ce type de réacteur permet une très bonne homogénéité de la température et de la pression dans le réacteur. L'utilisation de sel pur dans un réacteur à lit fixe, bien que possible, pose souvent des problèmes d'agglomération qui altèrent le transport de gaz dans le réacteur dans le temps. En effet, la circulation du gaz réactif au sein du milieu poreux ne doit pas être un facteur limitant pour le déroulement de la réaction, notamment lors des réactions de synthèse au cours desquelles il est observé une augmentation volumique importante du solide réactif diminuant la perméabilité au gaz. Par ailleurs, les puissances de réactions sont fortement limitées par la très faible conductivité thermique du sel (de l'ordre de $0,1$ à $0,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Afin de favoriser les transferts de masse et de chaleur dans un réacteur, il est courant de mélanger le sel à un matériau poreux et conducteur de chaleur tel que le graphite naturel expansé (GNE), la vermiculite ou encore la mousse métallique. Ces matériaux sont sélectionnés pour leur conductivité thermique élevée et leur porosité qui contribue à une meilleure diffusion du gaz au sein du réactif. Ces mélanges permettent également d'améliorer les propriétés mécaniques, notamment l'élasticité du mélange réactif, qui permet ainsi d'absorber les variations de volume du réactif au cours des réactions, sans trop limiter la qualité des transferts de masse. Le taux de sel dans le mélange réactif résulte d'une optimisation car pour de fortes densités de GNE le transport de matière est favorisé tandis que le transport de masse est diminué.

3.5. Description d'un procédé thermochimique conventionnel

De nombreux procédés thermochimiques ont été développés dans la littérature scientifique. On parle de système ouvert lorsque le sorbat est puisé et rejeté dans l'environnement et de système fermé lorsque celui-ci subit un cycle en circuit fermé. Certains fluides frigorigènes comme l'ammoniac sont nécessairement employés dans des systèmes

fermés. Afin de cycler le sorbat dans un système fermé, il est nécessaire de coupler la réaction de sorption à un autre processus physico-chimique. Il est possible d'utiliser un changement d'état liquide/gaz du fluide de travail ou bien une autre réaction de sorption (système à résorption). Le procédé décrit dans la suite est un système fermé couplant une réaction entre le $\text{BaCl}_2(8/0)$ et l'ammoniac à un changement d'état liquide/gaz de l'ammoniac.

Un système thermochimique fermé est constitué de 5 composants principaux représentés sur le schéma de la Figure 1.9 :

- Le réacteur, siège de la réaction chimique, est couramment connecté soit à une source chaude permettant d'apporter de l'énergie thermique lors de la phase de décomposition (Q_{dec}) soit à une source permettant d'évacuer la chaleur dégagée par la réaction de synthèse (Q_{synt}). Cette seconde source est souvent l'environnement ambiant.
- Un condenseur permettant de liquéfier l'ammoniac gazeux grâce à un échange thermique avec une source qui est souvent l'environnement (Q_{cond}).
- Un réservoir pour stocker l'ammoniac liquide à température ambiante.
- Un organe de détente qui permet de détendre le liquide de la pression du réservoir à celle de l'évaporateur.
- Un évaporateur qui permet de vaporiser l'ammoniac liquide et ainsi d'absorber une quantité de chaleur (Q_{evap}) à une source froide que l'on cherche à refroidir davantage.

Le cycle fonctionne selon deux phases distinctes représentées respectivement en rouge (phase de décomposition du sel réactif) et bleu (phase de synthèse) sur le diagramme de Clausius-Clapeyron de la Figure 1.9. Ce type de diagramme permet de représenter les courbes d'équilibre des réactions par des droites selon l'équation décrite dans (1.5). Lors de la phase de décomposition, l'énergie thermique de la source chaude (Q_{dec}) est transférée au réacteur afin d'élever sa température. Le réacteur étant fermé, l'élévation de température entraîne une élévation de la pression du fait de l'équilibre monovariant de la réaction. Lorsque la pression dans le réacteur atteint la pression qui règne dans le condenseur, ces deux composants sont connectés. La pression dans le réacteur est ainsi fixée par le condenseur et la température est conditionnée par l'échange thermique avec la source chaude. Le réactif est alors mis hors équilibre et la réaction de décomposition a lieu : le gaz est désorbé et s'écoule vers le condenseur. Dans le condenseur, le gaz est refroidi jusqu'à atteindre l'état de vapeur saturante (désurchauffe des vapeurs) puis se condense. Ces deux phénomènes impliquent qu'une quantité de chaleur (Q_{cond}) doit être évacuée. Cette chaleur est évacuée à l'aide d'un échange thermique avec l'environnement dans l'exemple présenté ici. Le liquide ainsi obtenu est stocké à température ambiante dans le réservoir.

Lorsque l'utilisateur souhaite produire du froid, le réacteur est isolé et refroidi, grâce à un échange thermique avec le milieu environnant ici, faisant chuter sa pression. Lorsque sa pression devient inférieure à la pression de l'évaporateur, le réacteur est connecté à l'évaporateur. Le gaz est alors sorbé chimiquement par le sel réactif produisant ainsi un dégagement de chaleur (Q_{synt}). Cette réaction chimique entre le gaz et le sel réactif provoque une diminution de la pression à l'évaporateur et, pour pallier cette baisse de pression, le liquide contenu dans l'évaporateur se vaporise en induisant un effet endothermique. Le liquide du réservoir à température ambiante est alors détendu à la pression de vaporisation

et rejoint l'évaporateur. Le caractère endothermique de l'évaporation permet d'absorber de la chaleur à la source froide (Q_{evap}), qui est l'effet utile recherché.

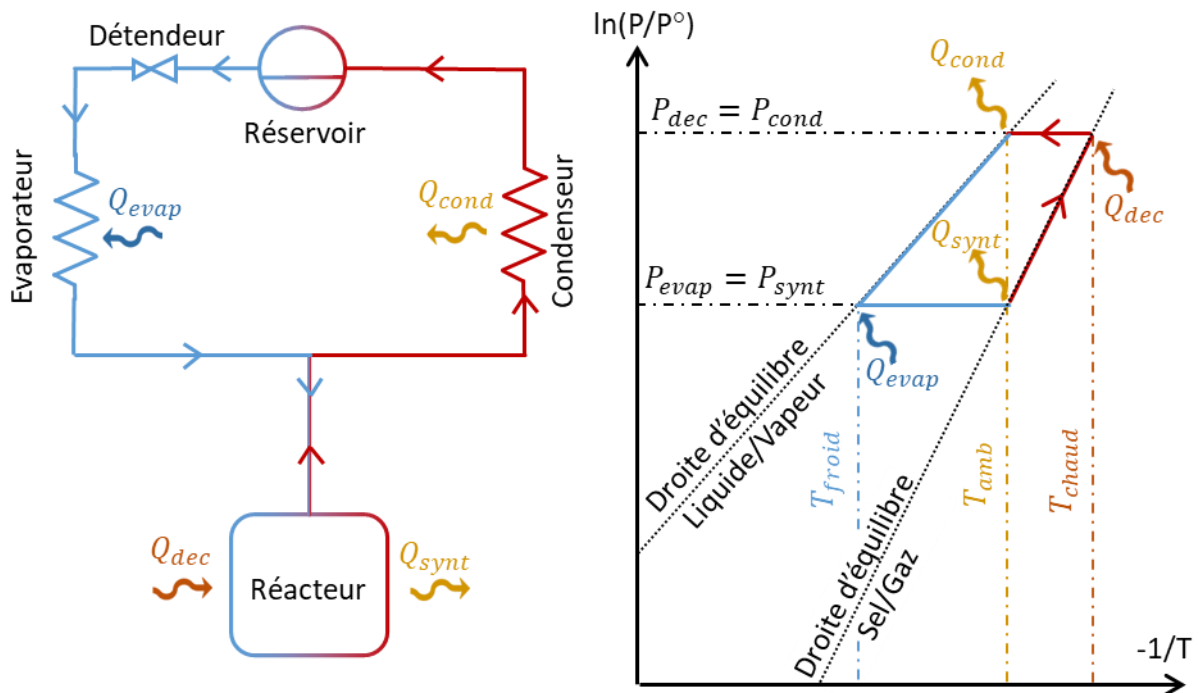


Figure 1.9 : Diagramme de Clausius-Clapeyron d'un procédé thermochimique classique permettant de stocker la chaleur en vue d'une production différée de froid.

3.6. Pile à combustible et système thermochimique

Au moment de la conception du projet RECIF, la littérature ne faisait mention d'aucune étude concernant la réutilisation de la chaleur d'une pile à combustible à l'aide d'un procédé thermochimique. Un article est néanmoins paru depuis [40]. Cet article propose une simulation numérique sous Matlab pour un système de cogénération très proche de celui développé dans le cadre du projet RECIF. La pile à combustible est une PEMFC et la chaleur est réutilisée dans un système thermochimique utilisant de l'ammoniac et du NaBr(5,25/0). Le couplage entre la pile et le système thermochimique est fait à l'aide d'un thermosiphon qui agit comme un réservoir de chaleur. Le thermosiphon fonctionne avec de l'eau et permet deux choses : garder une température constante en entrée de la pile à combustible et permettre de stocker la chaleur même quand le système thermochimique ne peut plus en absorber. Le système d'équations modélisant le comportement du système est résolu grâce à Matlab en utilisant la méthode de Newton-Raphson. Les critères de convergence sont la température du réacteur, la masse d'ammoniac dans le réacteur et l'avancement de la réaction. Les résultats montrent une puissance froide théorique de 400W pour une puissance électrique entre 600 et 1400W et le rendement du système global atteint 63% contre 50% lorsque la chaleur n'est pas réutilisée.

Le fait que la littérature soit peu fournie sur ce type de couplage combiné au fait que ces systèmes proposent une fonction de stockage de forte densité énergétique et puissent fonctionner à partir d'une source de chaleur basse température a motivé le fait de sélectionner ce type de procédé pour le projet RECIF.

3.7. Cycles hybrides à compresseur

Lorsque l'on souhaite valoriser de l'énergie thermique basse température, il peut être intéressant de coupler le système thermochimique classique avec un compresseur lorsque la température de la source chaude n'est pas suffisante pour mettre le réacteur dans les conditions opératoires hors équilibre pour initier la réaction de décomposition, c'est-à-dire lorsque sa pression d'équilibre à la température de la source chaude est inférieure à la pression imposée par le condenseur.

Les premières références de systèmes hybrides à compresseur remontent à des études menées à la fin des années 80 notamment avec les thèses de D. Lucazeau [41] et P. Neveu [42]. La première thèse étudie le compresseur dans un objectif de régulation de la puissance de réaction. Elle montre ainsi qu'il est notamment possible de piloter la pression du réacteur par l'intermédiaire du compresseur et influencer ainsi sur l'écart à l'équilibre imposé et par suite sur la cinétique de la réaction. La seconde thèse a permis de montrer par simulation que la modification de la pression à l'aspiration du compresseur placé entre les deux réacteurs d'un système à résorption, permet d'envisager une production du froid à plus basse température.

On retrouve néanmoins dans des études plus récentes, une description de systèmes à résorption hybrides à compresseur utilisés pour effectuer une élévation de température de la source chaude, on parle alors de thermo-transformateur. Les articles de Van der Pal *et al.* [43,44] discutent par exemple la faisabilité technique et économique de tels systèmes à l'échelle industrielle. Ils ont ainsi montré que la mise en œuvre de tels systèmes semble réaliste tant sur le plan technique qu'économique puisqu'un retour sur investissement entre 2 et 9 ans est estimé.

Jiang *et al.* [45] ont réalisé une étude sur un système de thermo-transformation similaire permettant de produire de la chaleur à plus de 150 °C à partir d'une source chaude à moins de 90 °C. Un coefficient de performance représentant le ratio entre l'énergie thermique en sortie du système et celle en entrée est estimé à environ 0,4. Cette possibilité d'élever la température de la source chaude est notamment intéressante pour des applications de chauffage dans les régions au climat froid. Jiang *et al.* [46] proposent ainsi un stockage de chaleur inter-saisonnier avec comme cas d'étude une région pour laquelle la température extérieure est comprise entre -30 et -5 °C. Deux couples de sels sont étudiés $MnCl_2-CaCl_2$ et $MnCl_2-CaCl_2$. L'utilisation du compresseur permet notamment d'améliorer le coefficient de performance (COP) de 0,768 à 0,865 pour le premier couple et de 0,739 à 0,847 pour le second. Le même ordre de grandeur d'amélioration est observé sur le rendement exergétique, critère de performance qui tient compte de la qualité de l'énergie.

Plus récemment l'article de Babu *et al.* [47] propose un cycle à résorption dans lequel le compresseur est utilisé dans un cycle permettant de produire simultanément du froid et de la chaleur. Le compresseur est utilisé lors de la phase de restitution de l'énergie afin d'augmenter la température de la chaleur produite. Une analyse paramétrique sur la température de production du froid (5/10/15 °C) et sur le ratio de compression, a été réalisée en considérant 6 sels différents. Les principaux résultats montrent ainsi la possibilité de produire de la chaleur jusqu'à 176 °C à l'aide des sels $FeCl_2(2/0)$ et $NaBr(5,25/0)$ ainsi que la possibilité d'atteindre des coefficients de performance proches de ce que proposent les pompes à chaleur.

Un article de Gao *et al.* [48] propose une étude sur un procédé à résorption hybride continu. L'objectif est ici de réutiliser la chaleur rejetée par un processus de séchage industriel pour en augmenter sa température et être réinjectée en entrée du process. Le fonctionnement continu est rendu possible grâce à l'utilisation de 2 réacteurs identiques. Pour une température de 70°C en entrée du processus, le système produit de la chaleur à 120°C. Le COP, défini dans cet article comme le ratio de l'énergie thermique en sortie sur l'énergie électrique consommée par le compresseur est de 6,5 pour le sel SrCl₂(8/1).

Le reste des études intégrant un compresseur dans un procédé thermochimique concerne l'utilisation d'un compresseur lors de la phase de décomposition, ce qui permet d'utiliser des sources de chaleur à plus basse température que celles requises pour un système sans compresseur. On retrouve notamment dans l'article de Ferrucci *et al.* [49] une étude théorique sur un système combinant une machine à compression mécanique de vapeur et un procédé thermochimique dont la décomposition est assistée par compresseur. Le cas d'étude porte sur la climatisation d'un bâtiment en Polynésie Française. Lorsqu'un besoin en climatisation se produit durant la journée, la machine à compression mécanique de vapeur se met en route en consommant l'électricité soit provenant de panneaux photovoltaïques soit directement celle du réseau. Si ce besoin disparaît et que de l'électricité produite par les panneaux est toujours disponible, la décomposition assistée d'un réacteur contenant le sel BaCl₂(8/0) peut alors être déclenchée. Le soir, le système thermochimique peut alors produire du froid sans consommer d'électricité. Le système permet ainsi une production de 4 kWh de froid par jour et par mètre carré de panneau photovoltaïque. Cette étude propose notamment une analyse paramétrique sur la température de la source thermique utilisée pour la décomposition (variant de la température ambiante à 70°C) les pincements thermiques dans les différents échangeurs et le rendement isentropique du compresseur. Les impacts sur le coefficient de performance et le rendement exergetique sont étudiés. Enfin, une comparaison à d'autres systèmes de production de froid incluant différents moyens de stockage est effectuée (batterie, eau glacée, glace). L'étude montre ainsi qu'il est possible d'atteindre des performances relativement similaires aux systèmes conventionnels à l'aide de ce procédé hybride. Une campagne expérimentale a également été menée dans le thèse de F. Ferrucci [50]. Ces expérimentations ne permettent néanmoins pas de conforter les résultats de l'étude théorique car l'utilisation d'un by-pass pour réinjecter une partie du refoulement à l'aspiration du compresseur, du fait qu'il soit surdimensionné par rapport au prototype, n'a pas permis d'évaluer les performances réelles du système. Néanmoins un mode de fonctionnement hybride permettant de s'affranchir de ce by-pass, pour lequel la phase de décomposition du réacteur est effectuée en même temps qu'un cycle à compression mécanique de vapeur, a permis d'atteindre un COP de 2,61. Ce COP est défini comme le ratio de l'énergie frigorifique produite sur l'énergie électrique consommée par le compresseur.

L'article de Fitó *et al.* [51] propose une validation expérimentale de ce procédé et montre qu'il est possible de réduire de 35 °C la température nécessaire pour la décomposition du sel BaCl₂(8/0). Cette étude expérimentale est accompagnée d'une validation d'un modèle dynamique permettant par la suite une étude de cas. Cette étude propose un cycle fonctionnant sur 24h permettant de produire 40kW de froid pour une chambre froide industrielle. Il est ainsi montré que de meilleurs coefficients de performance qu'avec des systèmes conventionnels à compression mécanique de vapeur peuvent être atteints.

On retrouve dans l'article de Zisopoulos *et al.* [52] une étude sur un système de cogénération chaleur/froid pour une habitation. Le compresseur permet ici de valoriser une source de chaleur à 60°C. Ce système permet de couvrir 34% des besoins de climatisation en été et 85% des besoins de chauffage en hiver.

Deux articles récents de la même équipe de recherche, Gao *et al.* [53,54], proposent une étude sur la réutilisation de la chaleur des gaz d'échappement d'un véhicule à l'aide d'un procédé thermochimique. Le compresseur permet notamment d'envisager la récupération de la chaleur à bas régime moteur, lorsque les gaz d'échappements sont peu chauds. L'application envisagée est un véhicule frigorifique. Durant le fonctionnement du véhicule le réacteur est décomposé soit directement à l'aide de la chaleur des gaz d'échappement si ceux-ci sont assez chauds, à haut régime moteur donc, ou bien d'assister la décomposition à l'aide du compresseur à bas régime moteur. La production de froid durant le fonctionnement du véhicule est assurée par une pompe à chaleur classique et le système thermochimique prolonge cette production lorsque le véhicule est à l'arrêt. Un coefficient de performance de 1,65 est atteint grâce au sel $MnCl_2(6/2)$. Ce coefficient de performance est défini comme le ratio de l'énergie frigorifique produite sur l'énergie électrique consommée par le compresseur puisque l'énergie thermique apportée par les gaz d'échappements est considérée comme gratuite ici.

On retrouve également dans la littérature plusieurs articles traitant de la problématique du stockage de chaleur inter-saisonnier. Ma *et al.* [55] proposent notamment une étude sur un stockage inter-saisonnier de chaleur basé sur un procédé thermochimique utilisant le sel $SrCl_2(8/1)$ qui réagit avec l'ammoniac. L'étude vise à comparer ce système hybride alimenté par des collecteurs solaires thermiques à un système utilisant une résistance électrique alimenté par du photovoltaïque pour chauffer le réacteur. Il est montré que le système thermochimique hybride à compresseur permet d'atteindre de meilleures performances. Avec un ratio de compression de 4, le système consomme 848kWh d'électricité et 4465 kWh d'énergie solaire thermique durant l'été pour restituer 3227 kWh de chaleur durant l'hiver. Un rendement de stockage est défini comme le ratio entre l'énergie stockée sous forme d'un potentiel chimique sur la somme des énergies solaires et électriques. Il est ainsi montré que le rendement de ce système de stockage est d'environ 60 % pour une densité énergétique de l'ordre de 147 kWh par mètre cube de système. La même équipe de recherche propose l'étude d'un stockage de chaleur inter-saisonnier dans lequel la chaleur ainsi que l'électricité sont fournies par un panneau photovoltaïque/thermique (PV/T) [56]. Le même couple réactif est utilisé et, au travers d'une étude de cas, les résultats montrent la possibilité d'assurer un chauffage durant tout l'hiver pour un foyer anglais typique. Pour ce faire, le système utilise 30 m² de panneaux PV/T et 22 m³ de composite. Pour un ratio de compression d'environ 11, le système atteint un coefficient de performance de 0,88.

4. Conclusion

Ce chapitre a été l'occasion de présenter les différentes technologies permettant une valorisation de chaleur basse température (80 °C) en froid. Les systèmes utilisant une conversion intermédiaire en énergie mécanique sont bien souvent, pour la plupart, complexes car ils sont basés sur un couplage entre deux cycles thermodynamiques. Le premier cycle permet une production de travail mécanique qui est alors utilisé par le second cycle pour obtenir une production frigorifique. De plus, ces procédés ne proposent pas de fonction de

stockage ce qui est particulièrement intéressant dans le cadre du projet RECIF car, la nuit, les profils de consommation classiques des habitations font apparaître principalement une demande en froid due à la climatisation.

Les procédés à sorption ont ensuite été présentés. A la suite d'une description de leur fonctionnement et d'une étude bibliographique permettant de lister les couplages existants entre ces procédés et les piles à combustible PEM ceux-ci n'ont pas été retenus pour le projet RECIF pour deux raisons. D'une part ils nécessitent une température de source chaude pour fonctionner à la limite de ce que fournit une pile PEM, d'autre part, la fonction de stockage est soit inexistante pour les systèmes à absorption, soit présente une densité énergétique moins importante que les procédés thermochimiques dans le cas des systèmes à adsorption. Les procédés thermochimiques ont donc été retenus pour le projet RECIF.

Une description approfondie du fonctionnement de ces procédés a alors été proposée à travers la description de la réaction chimique, du réacteur et d'un procédé de stockage thermochimique classique. Enfin, une étude bibliographique a été menée sur les hybridations possibles de ce type de procédé avec un compresseur. Cette étude a permis de mettre en avant la faisabilité de l'utilisation du compresseur lors de la phase de décomposition pour permettre une valorisation de la chaleur à plus basse température. Certaines études ont également montré la possibilité d'utiliser le compresseur lors de la phase de synthèse mais celles-ci se cantonnent aux systèmes à résorption dans lequel l'effet utile est l'augmentation de la température de la source chaude. Cette constatation a motivé une partie des travaux de cette thèse concernant l'utilisation du compresseur lors de la phase de synthèse pour permettre une production de froid à plus basse température. Ces différentes hybridations pourraient ainsi permettre au micro-réseau RECIF de valoriser d'autres sources thermiques comme la chaleur émise par les panneaux photovoltaïques par exemple ou bien de proposer de nouvelles applications à plus basses températures comme la réfrigération ou la congélation.

Chapitre II : Dimensionnement, gestion et conception optimisées d'un micro-réseau isolé

Avant d'étudier en profondeur le système thermochimique, cœur d'étude de cette thèse, ce chapitre s'intéresse au micro-réseau dans sa globalité.

La première étude présente une méthodologie d'optimisation par essaim de particules permettant simultanément de dimensionner le micro-réseau et d'en proposer une stratégie de gestion. En effet, dans le cadre de réseaux déconnectés du réseau principal, la stratégie de pilotage des différents composants et la gestion des stockages doivent être réalisées avec soin et de manière concomitante afin de s'assurer que les demandes soient toujours satisfaites sur un horizon de temps donné.

La seconde étude permet d'estimer les profils de charges les plus adaptés à un micro-réseau tel que celui développé dans le cadre du projet RECIF. Cette étude, grâce à l'algorithme d'optimisation par essaim de particules, permet dans un premier temps de mettre en avant les profils de charges qui rendent pertinent le stockage électrique réalisé par un stockage d'hydrogène associé à un système électrolyseur/pile à combustible, par rapport au stockage électrochimique conventionnel (batteries). Dans un second temps, cette étude permet de mettre en avant les profils qui rendent intéressante l'intégration d'un stockage thermochimique de froid au micro-réseau. Ces deux études ont fait l'objet d'un article paru dans *Energy* [57].

La troisième partie est dédiée au micro-réseau RECIF et permet une description des principaux composants. Le dimensionnement du micro-réseau étant désormais fixé par les choix effectués pour chaque composant, il sera vu en dernière partie en quoi l'algorithme d'optimisation développé dans la première étude pourrait constituer un outil d'aide à la gestion du micro-réseau RECIF.

1. Dimensionnement et gestion optimale d'un micro-réseau

1.1. Algorithme d'optimisation

L'objectif est de développer une méthodologie capable de dimensionner de manière optimale les stockages énergétiques d'un micro-réseau et de proposer une stratégie de gestion des différents composants de ce micro-réseau. Cette méthodologie s'appuie sur la méthode d'optimisation par essaims de particules, ou *Particle Swarm Optimisation*, plus connue sous l'acronyme PSO, développée par Kennedy et Eberhart en 1995 [58].

Ce choix a notamment été motivé par la souplesse autorisée dans la formulation de la fonction objectif. En effet, comme développé par la suite, il est très aisé d'ajouter des contraintes à cette fonction objectif et de pondérer chacune d'elles afin d'en prioriser certaines. De plus, cet algorithme permet de fournir une solution convenable en un temps correct, de l'ordre de quelques minutes pour les simulations présentées ici. Il est cependant bien question ici d'une solution « convenable » et non de la solution optimale au sens mathématique du terme car cet algorithme permet seulement d'obtenir une solution sous-optimale. En effet, en fonction du critère de fin de l'algorithme il est tout à fait possible que celui-ci ait convergé vers un minimum local ou bien, plus simplement, que celui-ci n'ait pas convergé. Cette dernière possibilité a été exclue ici en s'assurant que le nombre d'itérations

soit suffisant pour assurer la convergence de l'algorithme. Le principe de cet algorithme est relativement simple, un essaim de particules parcourt l'espace des solutions à la recherche de la solution optimale. Cet algorithme permet de définir la position d'une particule comme une solution possible au problème d'optimisation. La position d'une particule, et donc une solution possible du problème d'optimisation, correspond à une valeur donnée pour chacune des variables d'optimisation. L'espace des solutions est ainsi défini par l'intégralité des valeurs que peuvent prendre les variables d'optimisation. Afin de définir l'espace de recherche, l'utilisateur choisit de borner chacune des variables. À chaque itération de l'algorithme, les particules se déplacent dans cet espace selon un vecteur particulier, défini par la suite par l'équation (II.1), puis un score est calculé à l'aide de la fonction objectif pour chacune des particules en fonction de sa position. Si la particule obtient son meilleur score (c'est-à-dire sa plus faible valeur), celui-ci est alors stocké. Le score de la meilleure des particules de l'essaim est également gardé en mémoire et servira à diriger les particules de l'essaim à chaque itération. La qualité de la convergence est caractérisée par un critère d'arrêt, et, tant que le critère d'arrêt de l'algorithme n'est pas atteint, les itérations continuent. Les critères d'arrêts peuvent prendre plusieurs formes, il est par exemple possible de définir un score minimal en dessous duquel les itérations s'arrêtent ou bien un nombre d'itérations défini. La procédure de fonctionnement de cet algorithme est décrite sur le schéma de la Figure II.1.

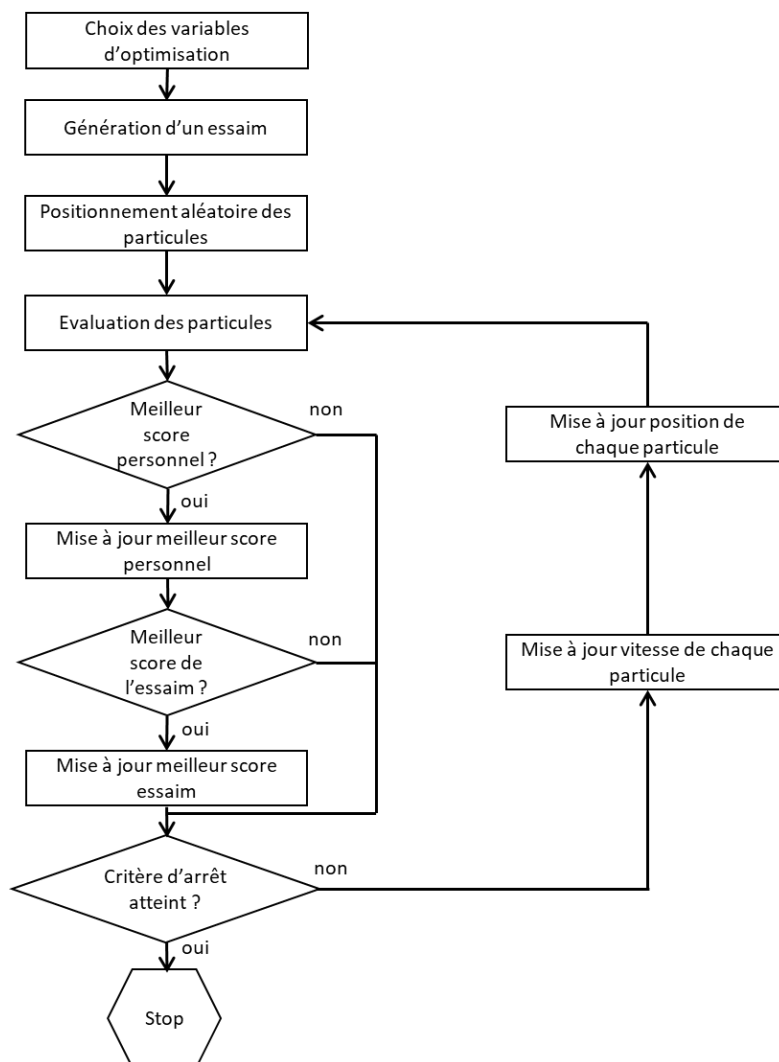


Figure II.1 : Description de la procédure itérative de l'algorithme PSO.

Les particules ont initialement une position et une vitesse aléatoires, et vont parcourir l'espace des solutions possibles selon un vecteur vitesse redéfini à chaque itération comme la somme des 3 vecteurs suivants :

- Le vecteur, en rouge dans l'équation (II.1), représentant la vitesse actuelle de la particule que l'on pondère par un facteur $\omega \in [0; 1]$. Ce facteur, appelé facteur d'inertie, permet de pondérer la vitesse des particules. Il peut être pris constant ou bien décroître à chaque itération afin de diminuer progressivement la vitesse des particules pour faciliter la convergence de l'algorithme.
- Un vecteur, en bleu dans l'équation (II.1), permettant de diriger la particule vers l'endroit où elle a obtenu son propre meilleur score lors des précédentes itérations. Ce vecteur est pondéré par le produit de deux paramètres : $C_1 \in [0; 1]$ et $\Phi_1 \in [0; 1]$. Le premier paramètre permet de pondérer le poids de cette composante du vecteur vitesse par rapport aux deux autres vecteurs et le second est pris aléatoirement entre 0 et 1 afin de donner un caractère aléatoire au déplacement des particules.
- Un vecteur, en vert dans l'équation (II.1), permettant de diriger la particule vers l'endroit où le meilleur score de toutes les particules a été atteint. Comme pour le vecteur précédent ce vecteur est pondéré par le produit de deux paramètres : $C_2 \in [0; 1]$ et $\Phi_2 \in [0; 1]$. Le premier paramètre permet de pondérer le poids de ce vecteur vitesse par rapport aux deux autres et le second est pris aléatoirement entre 0 et 1 afin de donner un caractère aléatoire au déplacement des particules.

Finalement il est possible d'exprimer la vitesse de la particule i à l'itération $t + 1$ comme la somme des 3 vecteurs décrits précédemment comme le montre l'équation (II.1). Connaissant le vecteur vitesse $\vec{V}_i(t + 1)$ et la position de la particule à un instant t donné $X_i(t)$ il est possible de déterminer sa position à l'instant d'après $X_i(t + 1)$. Dans cette équation \vec{P}_{best} représente la meilleure position obtenue pour la particule et \vec{G}_{best} la meilleure position de toutes les particules.

$$\vec{V}_i(t + 1) = \omega \cdot \vec{V}_i(t) + C_1 \cdot \Phi_1 \cdot (\vec{P}_{best} - \vec{X}_i(t)) + C_2 \cdot \Phi_2 \cdot (\vec{G}_{best} - \vec{X}_i(t)) \quad (II.1)$$

Une illustration du déplacement des particules est disponible sur la Figure II.2.

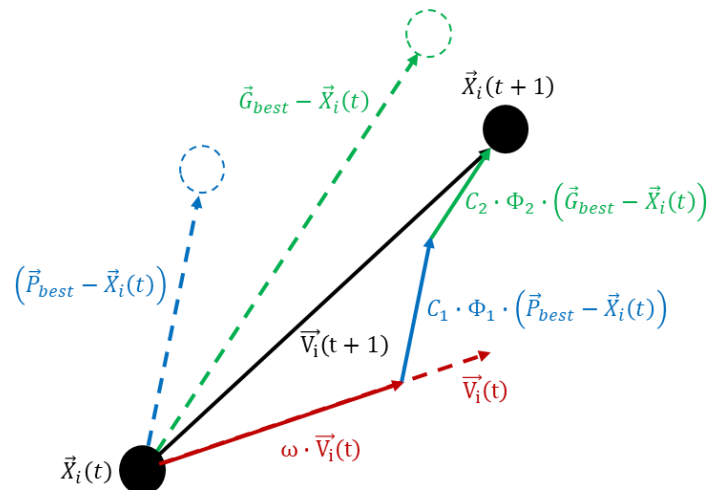


Figure II.2 : Schéma de déplacement d'une particule entre l'instant t et $t+1$ selon l'algorithme PSO.

Dans le cadre de l'optimisation du dimensionnement des stockage d'énergie et de leur gestion dans le micro-réseau, il est nécessaire au préalable de définir les équations décrivant le comportement de celui-ci. Il reste ensuite à définir les variables d'optimisation en leur assignant des bornes afin de définir un espace de recherche. Enfin, la définition d'une fonction objectif permettra d'évaluer chaque particule. Ces 3 parties sont décrites dans la suite de ce chapitre puis deux études de cas permettent d'illustrer et valider le fonctionnement de l'algorithme.

1.2. Modélisation du micro-réseau RECIF

Dans le cadre de cette étude préliminaire, des modèles simples pour chaque composant du micro-réseau ont été appliqués. Dans un premier temps, deux réacteurs thermochimiques, distincts et fonctionnant en déphasage, ont été considérés afin de toujours en avoir un des deux en phase décomposition pour valoriser la chaleur en provenance du système hydrogène et le second en synthèse pour produire du froid à la demande. Le système étudié est représenté sur la Figure II.3. Sur cette figure, les puissances électriques sont notées \dot{W} , les puissances thermiques \dot{Q} et la puissance associée au débit d'hydrogène $\dot{n}_{H_2} \cdot \Delta_r H$. Comme discuté dans le Chapitre I, le micro-réseau RECIF a été construit en cherchant à minimiser la quantité de batteries, qui restent cependant essentielles pour répondre aux forts appels transitoires de puissance car les dynamiques de l'électrolyseur et de la pile à combustible ne sont pas suffisantes. Dans la suite de cette étude, une faible quantité de batteries a donc été intégrée au coût global du système (2 kWh) mais n'a pas été considérée pour l'étude d'optimisation de la gestion du micro-réseau afin de simplifier la modélisation du réseau. Sachant que le temps de démarrage des différents composants électrique (pile à combustible et électrolyseur) est de l'ordre d'une quinzaine de minutes, la quantité de batterie a été choisie de manière à pouvoir fournir 4 kW d'électricité pendant le démarrage des composants. La quantité de batterie a ensuite été doublé afin de prendre un facteur de sécurité suffisant et d'assurer une profondeur de décharge de l'ordre de 50 % au maximum.

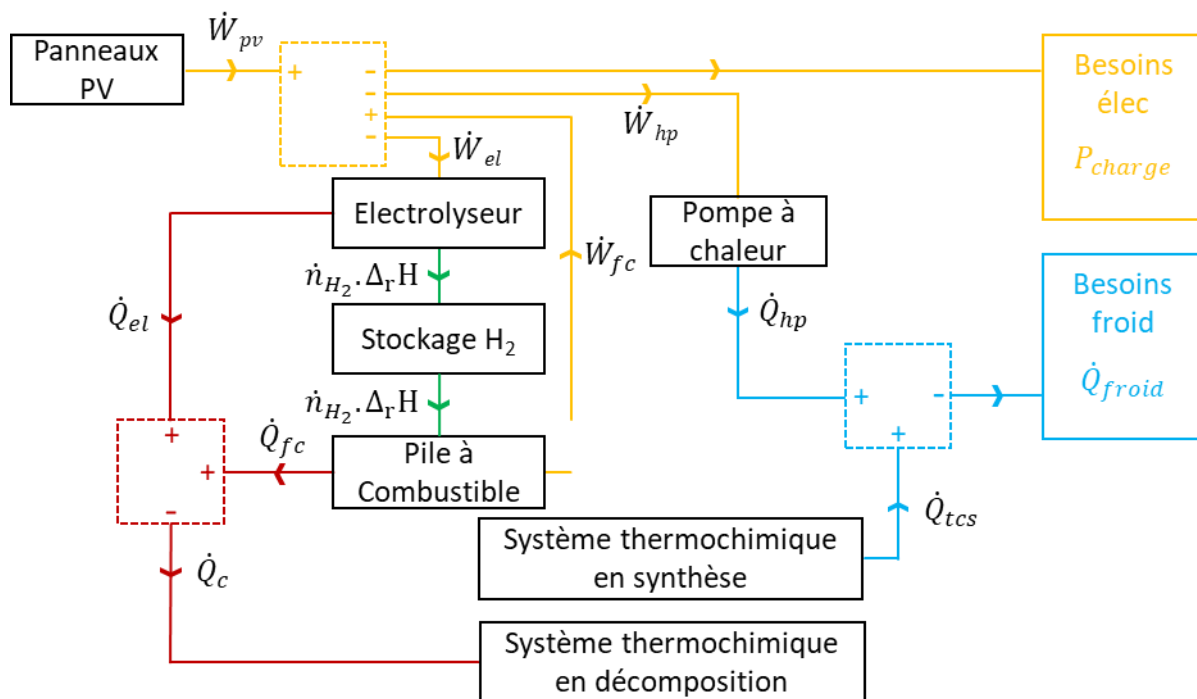


Figure II.3 : Schéma du micro-réseau à l'étude.

1.2.1. Panneaux solaires

Un panneau photovoltaïque convertit le rayonnement solaire en électricité avec un certain rendement. On considère ici que les panneaux solaires fonctionnent à rendement constant. Un rendement global de 15% ($\eta_{PV} = 0,15$) a été considéré ce qui correspond à une moyenne plutôt basse des performances des panneaux au silicium monocristallin mais qui permet de tenir compte des pertes liées à l'utilisation d'un convertisseur en sortie des panneaux. Le rayonnement solaire est pris égal au GHI (Global Horizontal Irradiance) car les panneaux seront installés quasiment horizontalement à Tahiti, situé à 18° de latitude sud. La puissance reçue par le panneau est donc considérée comme le produit du GHI par la surface de panneaux installés (S_{pv}). Le schéma de la Figure II.4 permet d'illustrer les différents flux d'énergie autour du panneau.

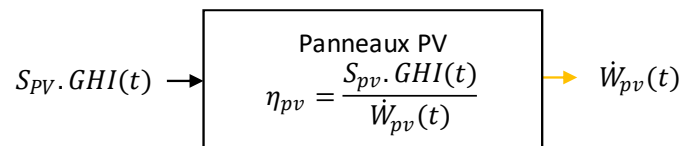


Figure II.4 : Schéma des flux d'énergie d'un panneau photovoltaïque.

L'équation (II.2) permet ainsi d'exprimer la puissance électrique fournie par une surface S_{pv} de panneau.

$$\dot{W}_{PV}(t) = \eta_{PV} \cdot S_{PV} \cdot GHI(t) \quad (II.2)$$

1.2.2. Pompe à chaleur

Le coefficient de performance de la pompe à chaleur est défini comme le rapport de la puissance frigorifique produite sur la puissance électrique utilisée pour alimenter la pompe à chaleur. Le COP est considéré constant dans cette étude ($COP_{hp} = 3,5$). La transformation d'énergie réalisée par la pompe à chaleur est schématisée sur la Figure II.5.

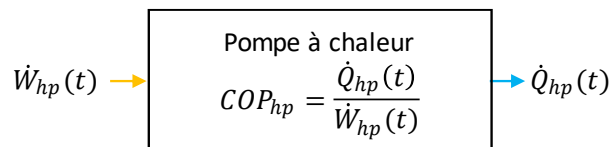


Figure II.5 : Schéma des flux d'énergie d'une pompe à chaleur.

La puissance frigorifique absorbée par la pompe à chaleur (\dot{Q}_{hp}) peut ainsi être exprimée à partir de la puissance électrique appelée (\dot{W}_{hp}) comme le montre l'équation (II.3).

$$\dot{Q}_{hp} = \dot{W}_{hp} \cdot COP_{hp} \quad (II.3)$$

1.2.3. Électrolyseur

L'électrolyseur permet une production d'hydrogène à partir d'énergie électrique. Son rendement est défini comme le rapport de la puissance contenue dans le débit d'hydrogène sur la puissance électrique incidente. Ayant un rendement inférieur à 1, cette conversion entraîne une production de chaleur à environ 70-80 °C dans le cas présent. Le schéma de la Figure II.6 permet de rendre compte des différents flux d'énergie en présence.

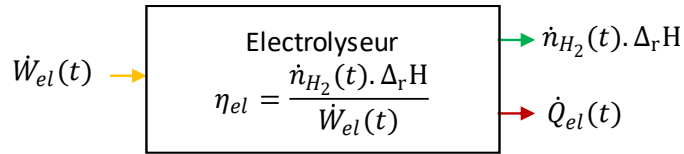


Figure II.6 : Schéma des flux d'énergie d'un électrolyseur.

En considérant un rendement de l'électrolyseur constant ($\eta_{el} = 0,7$) il est possible d'estimer la chaleur dégagée par l'électrolyseur (\dot{Q}_{el}) à partir de l'énergie électrique servant à alimenter l'électrolyseur (\dot{W}_{el}) comme décrit par l'équation (II.4).

$$\dot{Q}_{el} = (1 - \eta_{el}) \cdot \dot{W}_{el} \quad (II.4)$$

1.2.4. Pile à combustible

Une pile à combustible permet de produire de l'électricité par dissociation des molécules de dihydrogène. Le rendement d'une pile à combustible est défini comme le rapport de la puissance électrique produite sur la puissance contenue dans le débit d'hydrogène incident. Cette transformation s'accompagne d'une production de chaleur à environ 70-80 °C. Les différents flux d'énergie sont schématisés sur la Figure II.7.

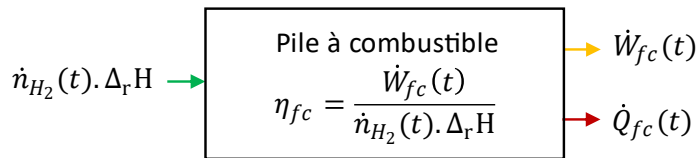


Figure II.7 : Schéma des flux d'énergie d'une pile à combustible.

De même que pour l'électrolyseur, en tenant compte d'un rendement constant pour la pile à combustible ($\eta_{fc} = 0,5$), il est possible d'exprimer la puissance thermique dégagée par la pile à combustible (\dot{Q}_{fc}) à partir de la puissance électrique fournie par cette dernière (\dot{W}_{fc}) comme exposé dans l'équation (II.5).

$$\dot{Q}_{fc} = \frac{(1 - \eta_{fc})}{\eta_{fc}} \cdot \dot{W}_{fc} \quad (II.5)$$

1.2.5. Évolution de la quantité d'énergie électrique stockée sous forme hydrogène

Afin de calculer l'évolution du stock d'énergie électrique (ΔE_{H_2}) disponible sous forme d'hydrogène, un bilan sur le stock d'hydrogène est effectué comme le montre l'équation (II.6). On retrouve dans ce bilan le flux d'énergie apporté par la production d'hydrogène de l'électrolyseur et le flux d'énergie prélevé au stockage pour alimenter la pile à combustible.

$$\Delta E_{H_2} = \left(\eta_{el} \cdot \dot{W}_{el}(t) - \frac{\dot{W}_{fc}(t)}{\eta_{fc}} \right) \cdot \Delta t \quad (II.6)$$

1.2.6. Évolution de la quantité d'énergie frigorifique stockée sous forme thermochimique

La quantité de froid stockée est directement proportionnelle à la quantité d'ammoniac liquide présent dans le réservoir. Cette quantité augmente lorsque le système thermochimique récupère de la chaleur auprès de l'électrolyseur ou de la pile à combustible et diminue lorsque de l'ammoniac est utilisé pour produire du froid par le système

thermochimique. Un schéma des flux d'énergie du système thermochimique est présenté sur la Figure II.8.

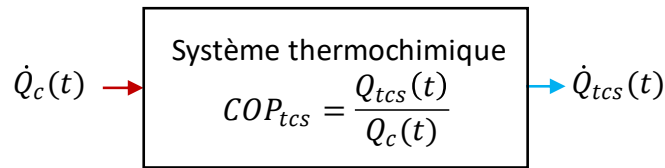


Figure II.8 : Schéma des flux d'énergie d'un système thermochimique.

On remarquera ici que le COP, défini comme le rapport entre l'énergie frigorifique produite (Q_{TCS}) et l'énergie thermique apportée au réacteur en décomposition (Q_c) ne peut être défini à chaque instant mais uniquement sur un cycle complet car la production de froid et la décomposition du réacteur sont dissociées dans le temps.

En première approximation, on peut considérer que toute la chaleur apportée au réacteur permet de produire un débit de gaz en sortie de réacteur. Cela revient à négliger la chaleur sensible nécessaire pour monter le réacteur en température. L'enthalpie standard de réaction ($\Delta_r H^\circ$) traduit ce phénomène et permet d'estimer le nombre de moles de gaz désorbée par quantité de chaleur apportée. On peut également calculer la puissance frigorifique grâce à la connaissance du débit d'évaporation et à l'enthalpie standard de vaporisation ($\Delta_{vap} H^\circ$). Il est ainsi possible d'estimer le COP du système thermochimique de manière simplifiée grâce à l'équation (II.7).

$$COP_{TCS} = \frac{Q_{TCS}}{Q_c} = \frac{n_{NH_3} \cdot \Delta_{vap} H^\circ}{n_{NH_3} \cdot \Delta_r H^\circ} = \frac{\Delta_{vap} H^\circ}{\Delta_r H^\circ} \quad (II.7)$$

Pour un système thermochimique à ammoniac réagissant avec le sel $BaCl_2(8/0)$ on a ainsi $\Delta_r H^\circ = 38,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_{vap} H^\circ = 23,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ soit $COP_{TCS} = 0,6$. La variation d'énergie contenue dans le stock froid (ΔE_{cold}) peut ainsi être calculée en fonction de la puissance électrique consommée par l'électrolyseur (\dot{W}_{el}), la puissance électrique produite par la pile (\dot{W}_{fc}) et la puissance frigorifique produite par le système thermochimique (\dot{Q}_{TCS}) selon l'équation (II.8).

$$\Delta E_{cold} = \left(\left((1 - \eta_{el}) \cdot \dot{W}_{el}(t) + \frac{1 - \eta_{fc}}{\eta_{fc}} \cdot \dot{W}_{fc}(t) \right) \cdot COP_{TCS} - \dot{Q}_{TCS}(t) \right) \cdot \Delta t \quad (II.8)$$

1.3. Variables d'optimisation

L'objectif est ici de dimensionner les différents composants et d'identifier une stratégie optimale de pilotage du système. Les variables d'optimisation sont donc choisies en fonction de ces deux contraintes. Le dimensionnement des composants se fait à l'aide de la puissance maximale pour l'électrolyseur, la pile à combustible et la pompe à chaleur mais en termes de quantité d'énergie à stocker pour le réservoir d'hydrogène et d'ammoniac. Pour le dimensionnement du micro-réseau, 3 variables d'optimisations sont considérées :

- La surface de panneau solaire en m^2 (S_{PV})
- Le volume du stockage d'hydrogène en m^3 (V_{H_2})
- Le volume du stockage d'ammoniac en m^3 (V_{NH_3})

Les puissances des composants du système (électrolyseur, pile à combustible et pompe à chaleur) ne sont pas prises comme variables d'optimisation car leur dimensionnement sera déduit de la stratégie de gestion du micro-réseau comme expliqué plus loin dans ce chapitre. Afin que cette stratégie puisse être optimisée, un paramètre α compris entre 0 et 1 est défini pour représenter la part de l'énergie frigorifique produite par la pompe à chaleur. Ainsi, si $\alpha = 1$, tout le froid est produit par la pompe à chaleur et le système thermochimique n'est pas utilisé. L'algorithme est ainsi libre, à chaque pas de temps, de définir la part de froid produite par la pompe à chaleur, le complément étant fourni par le système thermochimique. Dans le cas où le système est optimisé sur 24h avec un pas de temps de 1h, il y aura ainsi 24 valeurs différentes de α à optimiser et 3 paramètres de dimensionnement, soit 27 variables d'optimisation en tout. La taille de l'espace des solutions est donc dépendante de la durée sur laquelle l'utilisateur souhaite optimiser le système ainsi que du pas de temps choisi. La position d'une particule, donc une solution possible au problème d'optimisation, est ainsi représentée par un vecteur donnant une valeur à chacune des variables d'optimisation.

A chaque itération de l'algorithme et pour chaque particule, le dimensionnement de chaque composant peut être déduit grâce à la procédure décrite sur la Figure II.9. Il faut ainsi regarder en premier lieu la valeur du paramètre α donnée par l'algorithme afin d'en déduire les puissances frigorifiques délivrées par la pompe à chaleur et le système thermochimique. Il est ensuite nécessaire de savoir si un excès ou un manque d'électricité se produit sur le réseau afin d'actionner l'électrolyseur dans le premier cas ou la pile à combustible dans le second. A la fin de la simulation, lorsque le nombre d'itérations atteint la valeur définie, le maximum de chacune des puissances requises est considéré pour déterminer le dimensionnement de l'électrolyseur, de la pile à combustible et de la pompe à chaleur. La taille des stockages est quant à elle estimée en regardant l'amplitude énergétique de chaque stock nécessaire au bon fonctionnement du réseau.

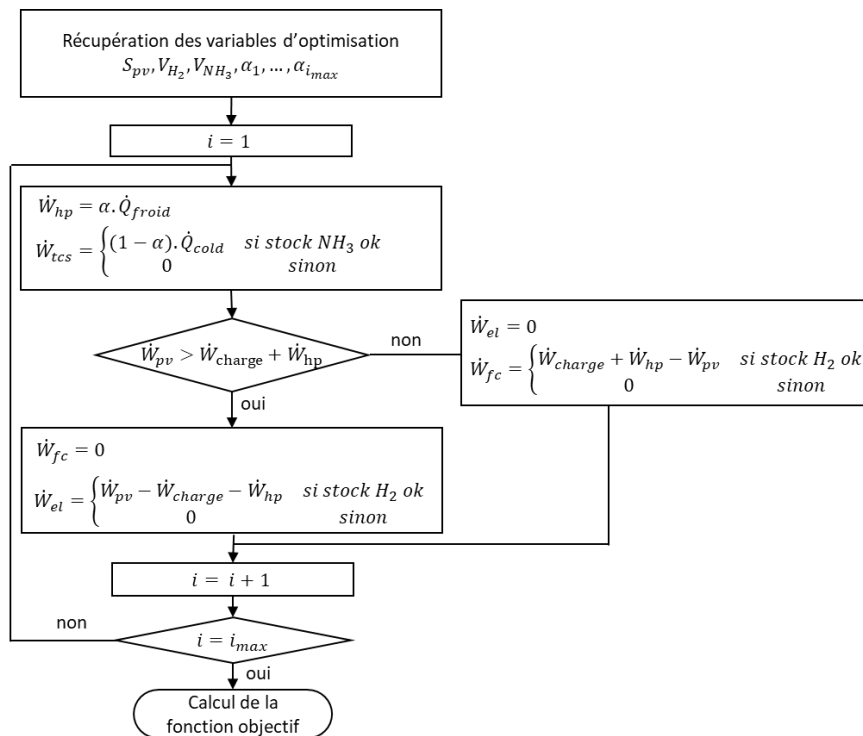


Figure II.9 : Description de la procédure de calcul des puissances en jeu à chaque itération.

1.4. Fonction objectif

Afin de donner un score à chaque particule, une fonction objectif est définie pour caractériser les différentes contraintes du micro-réseau. Dans le cas du projet RECIF, ce micro-réseau est voué à être isolé du réseau électrique et à fonctionner de manière autonome, la première des contraintes est donc de toujours répondre aux demandes en électricité et en froid. Ainsi, à chaque pas de temps, la minimisation de la valeur absolue de la différence entre la production et la consommation d'électricité et de froid permet de contraindre l'algorithme à respecter ces demandes comme le montre respectivement les équations (II.9) et (II.10).

$$Score_{elec} = \sum_{t=0}^{T_f} |\dot{W}_{pv}(t) + \dot{W}_{fc}(t) - \dot{W}_{charge}(t) - \dot{W}_{el}(t) - \dot{W}_{hp}(t)| \quad (II.9)$$

$$Score_{froid} = \sum_{t=0}^{T_f} |\dot{W}_{hp}(t) \cdot COP_{hp} + \dot{Q}_{tcs_1}(t) + \dot{Q}_{tcs_2}(t) - \dot{Q}_{froid}(t)| \quad (II.10)$$

Il est également souhaitable que l'état des stockages soient supérieurs ou égal à l'état initial à la fin de la simulation. La différence entre l'état initial et final du stock est alors calculée pour l'électricité et le froid en sommant à chaque pas de temps la quantité d'énergie fournie ou puisée dans les stockages comme le montre les équations (II.11) et (II.12). Le score ainsi obtenu est négatif si le stock final est supérieur à l'état initial et positif si l'inverse se produit. La minimisation de ces deux scores permet ainsi de contraindre l'algorithme à obtenir un stock supérieur à l'état initial en fin de simulation.

$$Score_{H_2} = \sum_{t=0}^{T_f} \left(\left(\frac{\dot{W}_{fc}(t)}{\eta_{fc}} - \eta_{el} \cdot \dot{W}_{el}(t) \right) \cdot \Delta t \right) \quad (II.11)$$

$$Score_{NH_3} = \sum_{t=0}^{t_f} \left(\dot{Q}_{tcs}(t) - \left((1 - \eta_{el}) \cdot \dot{W}_{el}(t) + \frac{1 - \eta_{fc}}{\eta_{fc}} \cdot \dot{W}_{fc}(t) \right) \cdot COP_{tcs} \right) \cdot \Delta t \quad (II.12)$$

Enfin, un dernier critère doit également être ajouté afin que l'algorithme minimise la taille des composants. En effet, sans un critère de ce type, il suffirait de prendre une surface infiniment grande de panneaux solaires pour obtenir un système remplissant toutes les contraintes précédentes. Dans le cas présent, un critère économique a été choisi afin de minimiser le coût global du système sur son cycle de vie. Le coût sur le cycle de vie du système (*LCC*) est défini comme la somme, pour chaque composant, de l'investissement initial, des coûts de maintenance et également des coûts de leur remplacement en considérant des durées de vie propres à chaque composant. La durée de vie totale du système est de 25 ans dans cette étude. Afin d'appliquer ce critère, les coûts unitaires décrits dans le Tableau II.1 sont utilisés. Ceux-ci ont été extraits des articles [59–61].

| Composant | Coût initial | Coût de maintenance | Coût de remplacement | Durée de vie |
|----------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|--------------|
| Panneaux photovoltaïques | 250 €/m ² | 7 €/m ² /an | 200 €/m ² | + 25 ans |
| Électrolyseur | 1 500 €/kW | 80 €/kW/an | 1 300 €/kW | 10 ans |
| Pile à combustible | 4 000 €/kW | 200 €/kW/an | 2 000 €/kW | 8 ans |
| Réservoir d'hydrogène | 30 €/kWh | 5 €/kWh/an | 25 €/kWh | + 25 ans |
| Pompe à chaleur | 500 €/kW | 100 €/kW/an | 400 €/kW | + 25 ans |
| Système thermochimique | 500 €/kWh | 15 €/kWh/an | 400 €/kWh | + 25 ans |
| Batteries électrochimiques | 400 €/kWh | 10 €/kWh/an | 300 €/kWh | 4 ans |

Tableau II.1 : Tableau récapitulatif des coûts spécifiques d'investissement, de maintenance et de remplacement pour chacun des composants.

Il est important de noter ici que ces prix sont largement discutables, notamment le prix du système thermochimique puisque ce type de système n'est encore développé industriellement à l'heure actuelle. L'expérience passée du laboratoire PROMES en termes de fabrication de prototypes a ainsi permis d'obtenir une estimation du prix. Il est rappelé ici que les résultats qui suivent, notamment concernant le prix total du micro-réseau sont discutables mais que l'intérêt de cette étude réside plus dans sa méthodologie que dans les résultats affichés. Ayant défini un modèle de comportement du micro-réseau, des variables d'optimisation et une fonction objectif il a été possible de le tester sur deux études de cas différentes.

1.5. Études de cas

1.5.1. Bureaux à l'université de Polynésie française

a) Profils de charges

Une étude de cas est ici réalisée afin de vérifier la pertinence de la démarche ainsi développée. Afin d'évaluer une des applications possibles du projet RECIF, un bâtiment de l'université de Polynésie Française a été instrumenté. Une photo de ce bâtiment est disponible sur la Figure II.10 sur laquelle la zone rouge représente la partie instrumentée. Ce bâtiment est formé de 12 modules préfabriqués organisés en 10 bureaux. Le bureau double (en rouge) est formé de 2 préfabriqués pour une surface totale de 29m² qui abrite 2 personnes. La climatisation est réglée à 24°C par les utilisateurs. Le bureau est équipé de 2 ordinateurs de bureau, 4 écrans LED, 8 tubes fluorescents LED, une machine à café et un climatiseur split de 2,1kW électrique. Le bâtiment a été instrumenté pour connaître à chaque instant la consommation électrique du bâtiment à l'aide d'un analyseur de réseau. L'irradiation solaire a été mesurée à 100m de ce bâtiment.



Figure II.10 : Photo d'un bâtiment de l'université de Polynésie Française. La zone rouge correspond à la zone instrumentée.

4 jours consécutifs de mesures sur ce bâtiment sont disponibles. La Figure II.11 représente le GHI (à gauche) et la consommation électrique et froide (à droite) durant ces 4 jours.

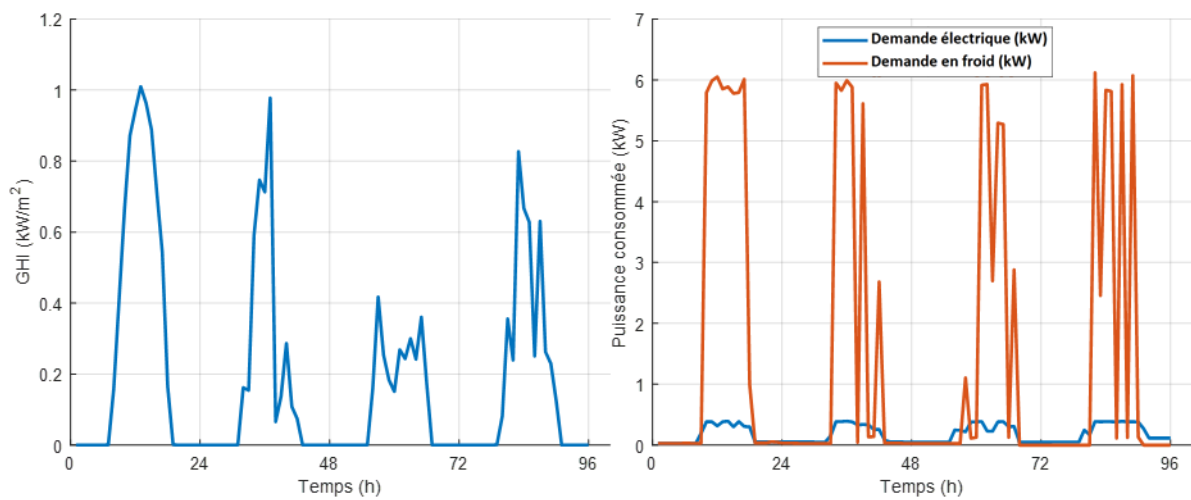


Figure II.11 : GHI (à gauche) et consommations mesurées (à droite) dans le bâtiment instrumenté.

b) Résultats de l'optimisation

Les résultats du dimensionnement ainsi que les coûts estimés pour chacun des composants pour une durée de vie de 25 ans sont donnés dans le Tableau II.2. La répartition des coûts est visible sur le diagramme de la Figure II.12.

| Composant | Dimensionnement | Coût |
|----------------------------|---------------------|----------|
| Panneaux photovoltaïques | 24,8 m ² | 10 500 € |
| Électrolyseur | 2,1 kW | 13 700 € |
| Pile à combustible | 1,0 kW | 16 800 € |
| Réservoir d'hydrogène | 11 kWh | 1 600 € |
| Pompe à chaleur | 1,5 kW | 4 500 € |
| Système thermochimique | 5,5 kWh | 5 600 € |
| Batteries électrochimiques | 2,0 kWh | 5 500 € |

≈ 58 500 € (tot.)

Tableau II.2 : Résultats du dimensionnement sur le bâtiment instrumenté à l'université de la Polynésie française.

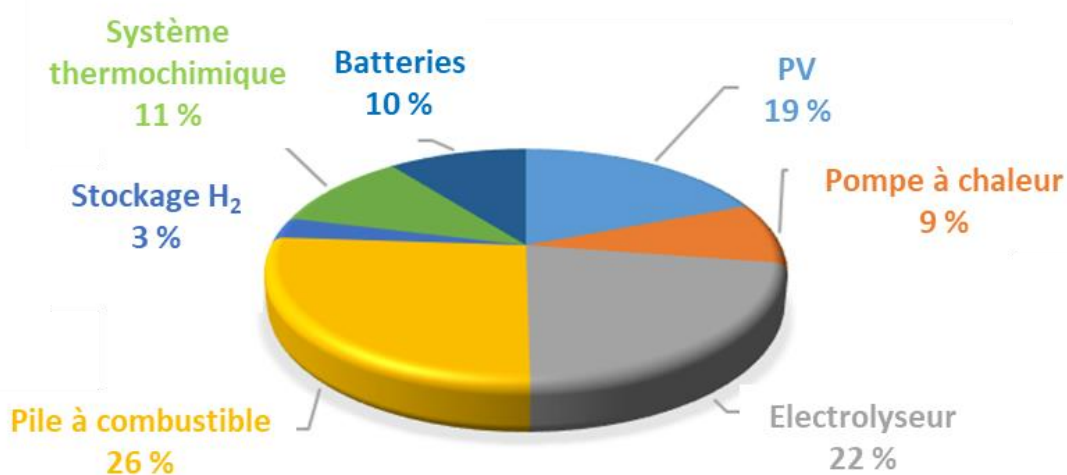


Figure II.12 : Répartition des coûts entre les différents composants du micro-réseau alimentant un bureau de l'université de la Polynésie française.

On peut ainsi constater que la majeure partie du coût (51%) est due au stockage électrique sous forme d'hydrogène (électrolyseur + stockage H₂ + pile à combustible). Le coût du système thermochimique est estimé à 11% du coût total soit un coût équivalent à la pompe à chaleur (9%). Il est également possible de noter que le système requiert environ 25m² de panneaux solaire ce qui représente une puissance crête installée de l'ordre de 4kW. Le coût

total du système est estimé à environ 60 000€ or, à titre de comparaison, 40 000€ auraient été dépensés pour alimenter ce bâtiment pendant 25 ans s'il était connecté au réseau électrique avec un coût de l'électricité à 30c€/kWh.

La Figure II.13 permet d'analyser la stratégie de gestion de l'énergie électrique obtenue grâce à cette optimisation. Sur cette figure, les puissances consommées sont négatives et les puissances produites positives. En comparant l'enveloppe externe des puissances cumulées positives avec celles négatives, on constate que la demande est toujours satisfaite. La puissance électrique fournie par les panneaux est représentée en orange et celle de la pile à combustible en bleu. La consommation électrique du bâtiment est en vert, celle de l'électrolyseur en jaune et celle de la pompe à chaleur en violet. La stratégie de pilotage est en accord avec ce qui a été défini puisque l'électrolyseur ne démarre que lorsque la puissance des panneaux est supérieure à la consommation du bâtiment et l'électrolyseur n'est jamais allumé en même temps que la pile à combustible, ce qui est cohérent.

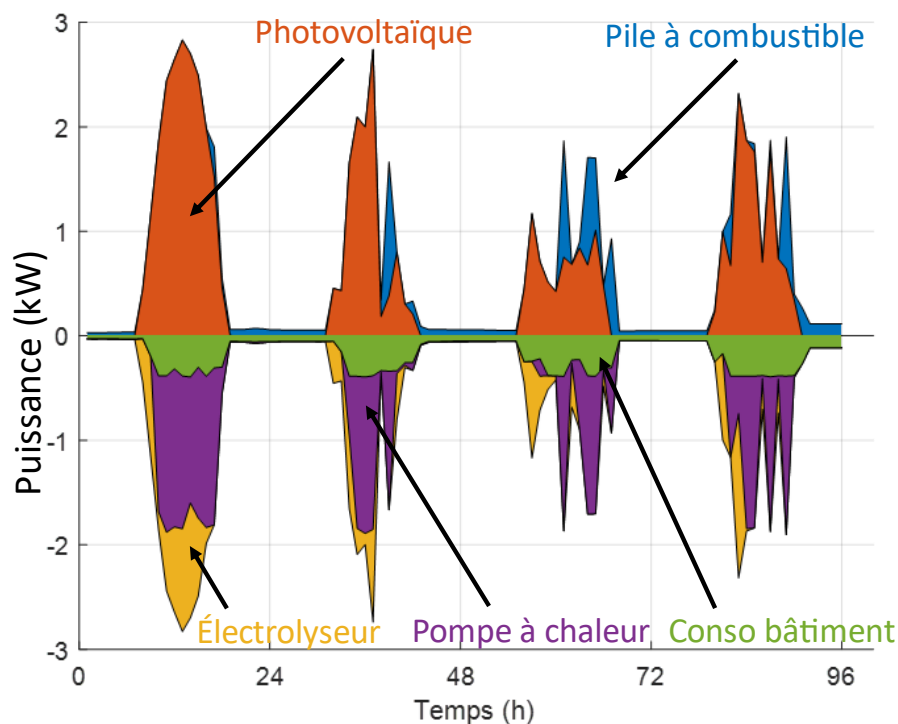


Figure II.13 : Gestion de l'énergie électrique au cours des 4 jours de simulation.

La Figure II.14 représente l'évolution de l'énergie stockée sous forme d'hydrogène au cours du temps. On constate ici que l'état du stock revient bien à l'état initial à la fin de la simulation. Cette figure permet également de calculer le volume du stock à prévoir car afin d'obtenir 11 kWh d'énergie au maximum dans le stock, il est nécessaire d'avoir 330 g d'hydrogène soit environ 85 L pour un stockage à 50 bar.

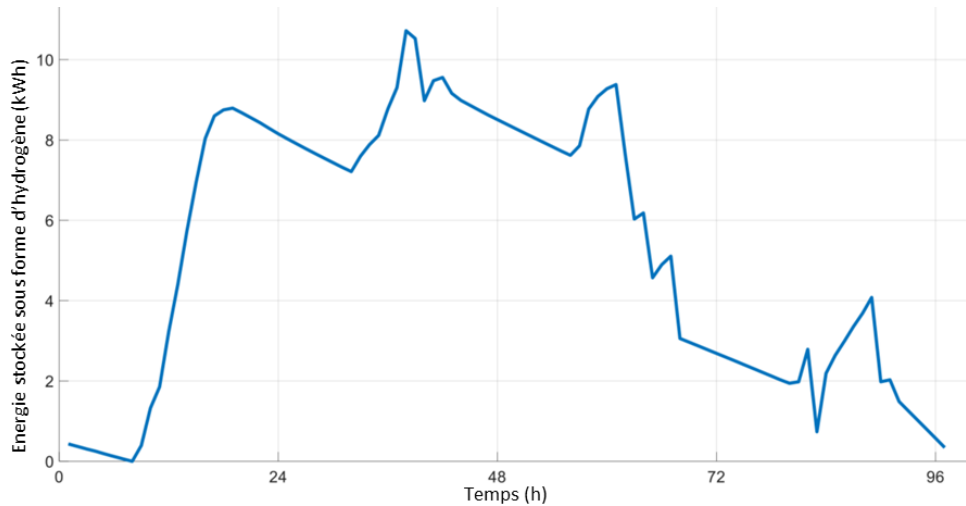


Figure II.14 : Evolution de l'énergie stockée sous forme d'hydrogène au cours des 4 jours de simulation.

La gestion de l'énergie frigorifique obtenue pour la charge froide est visible sur la Figure II.15. Sur cette figure, la consommation en froid du bâtiment est représentée en violet, la puissance frigorifique fournie par la pompe à chaleur en jaune et par le système thermochimique en bleu et orange afin de pouvoir différencier les 2 réacteurs. Ici encore la demande est toujours satisfaite mais il est cependant possible de constater que la majeure partie de la consommation de froid est fournie par la pompe à chaleur (92%). Cette valeur est à mettre en regard du coût du système thermochimique qui représente 11% du coût total alors qu'il ne fournit que 8% de l'énergie nécessaire au bâtiment, son intérêt est donc fortement discutable dans le cas de cette étude. Cette constatation a notamment motivé l'étude suivante qui permet de discuter de l'intérêt d'un système thermochimique en fonction des profils de charge du bâtiment.

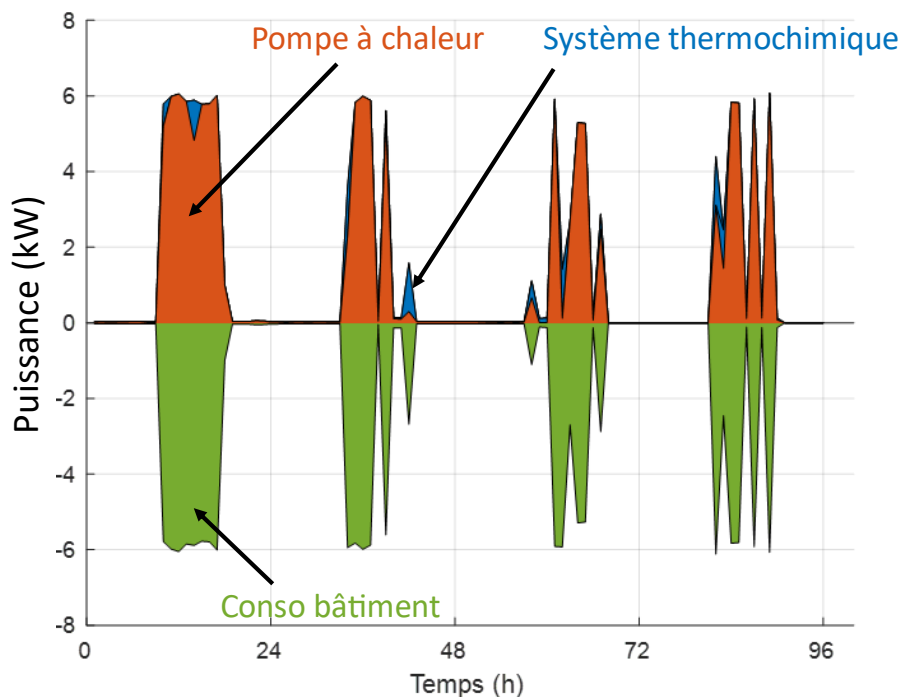


Figure II.15 : Gestion de l'énergie frigorifique au cours des 4 jours de simulation.

1.5.2. Bâtiment résidentiel à Hawaï

a) Profils de charge

Une seconde étude de cas a été menée et présentée dans [57]. Cette étude porte sur un bâtiment résidentiel à Hawaï dont le comportement a été simulé. Cette étude est complémentaire puisque la typologie du bâtiment est différente, la consommation de ce nouveau bâtiment correspondant à la consommation de 3 à 4 ménages. L'optimisation effectuée sur ce bâtiment entraîne donc des composants de bien plus grande capacité que dans l'étude de cas précédente. Les données sont disponibles pour une année complète. Afin que le dimensionnement tienne compte des pires conditions subies au cours de l'année, la période la moins favorable a été extraite afin d'effectuer le dimensionnement. Afin de décider de la durée de cette période une étude a été menée pour étudier l'impact de cette durée sur le prix du système. Les résultats sont présentés sur la Figure II.16. On constate ainsi qu'il existe un nombre de jours (environ 7) à partir duquel le prix du système diminue fortement. Cela s'explique par le fait que plus la période considérée est longue et plus il est probable qu'elle contienne des journées à fort ensoleillement permettant de recharger les niveaux de stocks.

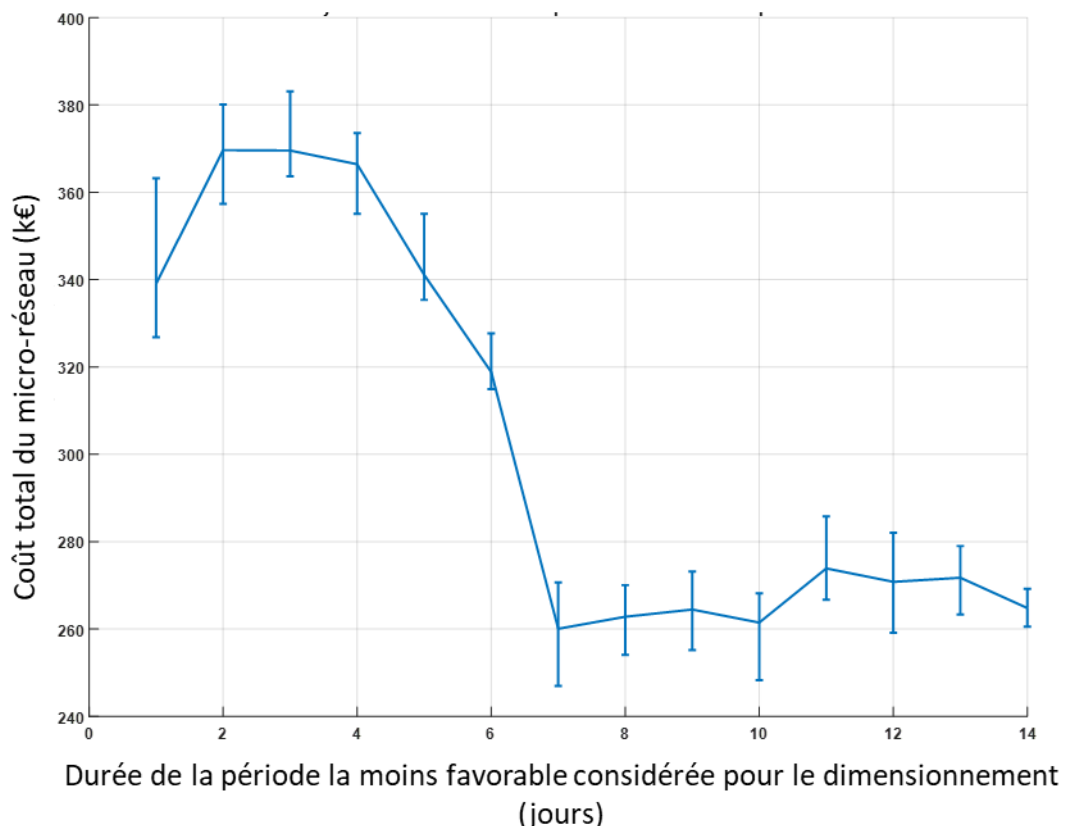


Figure II.16 : Impact de la durée de la période considérée pour le dimensionnement sur le prix du micro-réseau.

Les profils d'ensoleillement et de consommation pour la période de 7 jours la moins favorable sont décrits sur la Figure II.17.

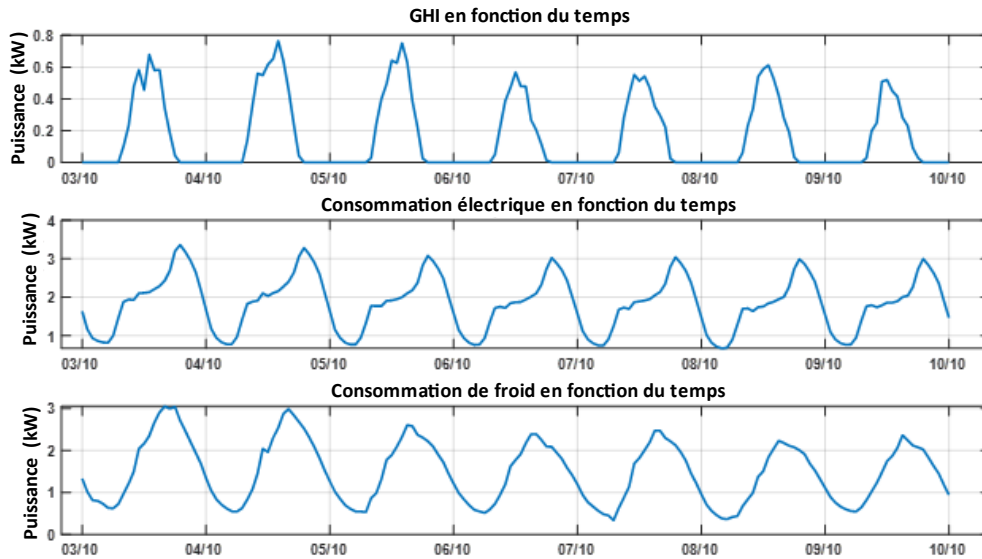


Figure II.17 : Profils d'ensoleillement et de consommation en électricité et en froid durant la période de 7 jours la moins favorable de l'année.

b) Résultats de l'optimisation

La stratégie de gestion du micro-réseau obtenue sur la période de 7 jours est présentée sur la Figure II.18 pour l'électricité et Figure II.19 pour le froid.

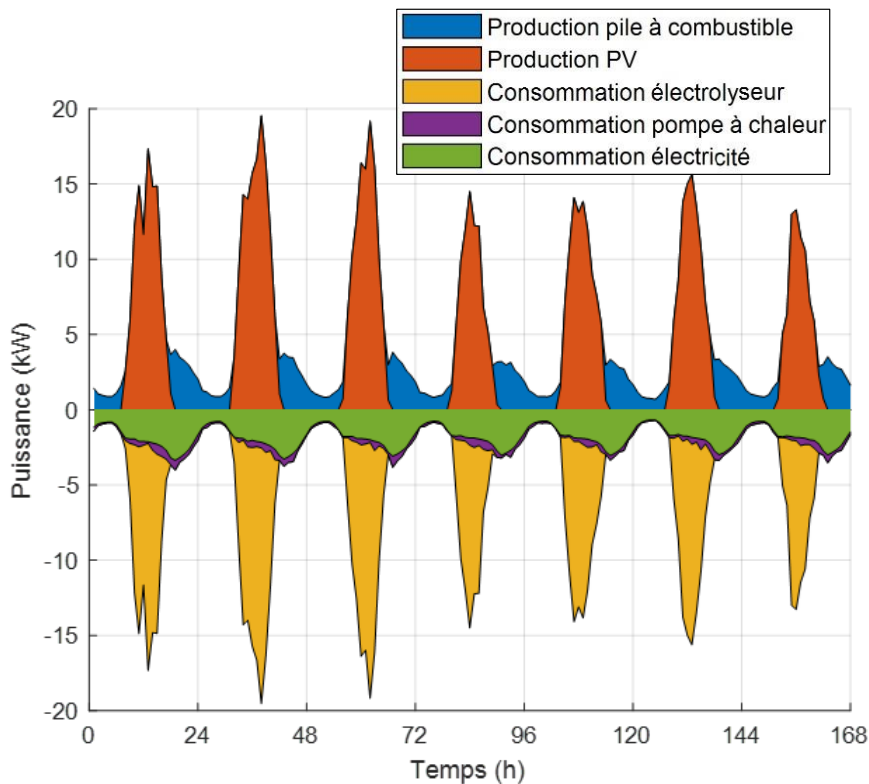


Figure II.18 : Gestion de l'énergie électrique au cours des 7 jours de simulation.

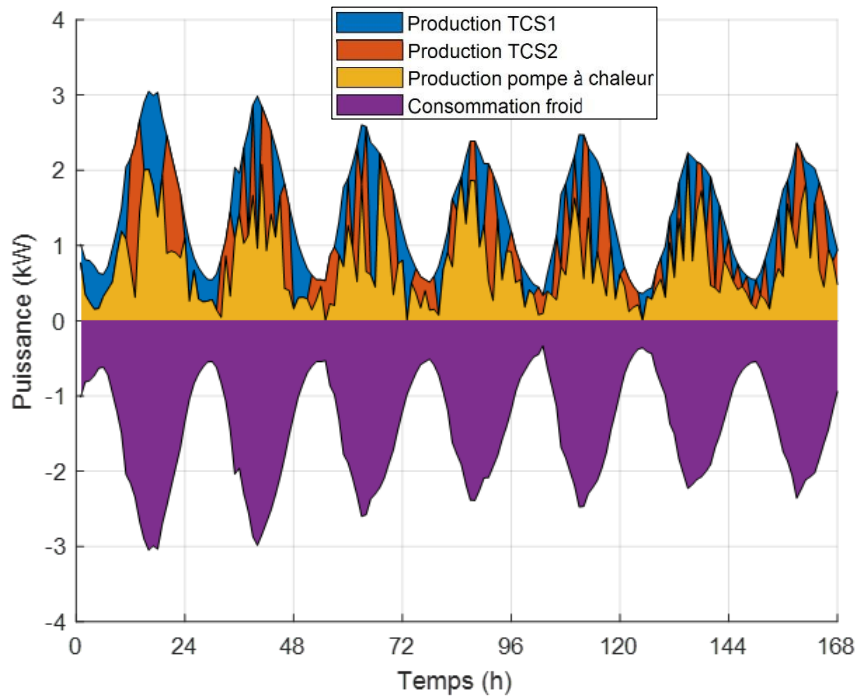


Figure II.19 : Gestion de l'énergie frigorifique au cours des 7 jours de simulation.

On constate pour ce cas d'étude que les demandes sont également toujours satisfaites. Les états des stocks, non représentés ici pour éviter de surcharger ce chapitre, reviennent également au moins à l'état initial à la fin de la simulation. Le système thermochimique présente néanmoins ici un intérêt plus important puisqu'il assure 46 % de la demande en froid. Néanmoins, comme présenté dans le Tableau II.3 qui présente le dimensionnement et les coûts de chaque composant sur la durée de vie du système (25 ans), le système thermochimique coûte ici 15 000 € contre seulement 2 000€ pour la pompe à chaleur.

| Composant | Dimensionnement | Coût |
|----------------------------|--------------------|-----------|
| Panneaux photovoltaïques | 168 m ² | 71 000 € |
| Électrolyseur | 17 kW | 103 000 € |
| Pile à combustible | 3,7 kW | 48 000 € |
| Réservoir d'hydrogène | 78 kWh | 12 000 € |
| Pompe à chaleur | 600 W | 2 000 € |
| Système thermochimique | 9 kWh | 15 000 € |
| Batteries électrochimiques | 2 kWh | 5 000 € |

≈ 258 000 € (tot.)

Tableau II.3 : Résultats du dimensionnement sur un bâtiment résidentiel à Hawaï.

La répartition des coûts est présentée sur la Figure II.20. La part du coût imputable à la gestion électrique est bien plus importante que dans le cas précédent car le bâtiment simulé ici présente une consommation de climatisation faible par rapport à la consommation électrique. En effet, la partie gestion du froid du micro-réseau représente ici seulement 7 % du prix (contre 20 % dans l'autre étude de cas). Comme mentionné précédemment, la majeure partie du coût du système de gestion du froid est due au système thermochimique. Cela s'explique par le fait que la gestion électrique fait souvent appel à l'électrolyseur et à la pile à combustible et donc qu'une importante quantité de chaleur est dégagée ce qui permet d'utiliser plus régulièrement le système thermochimique.

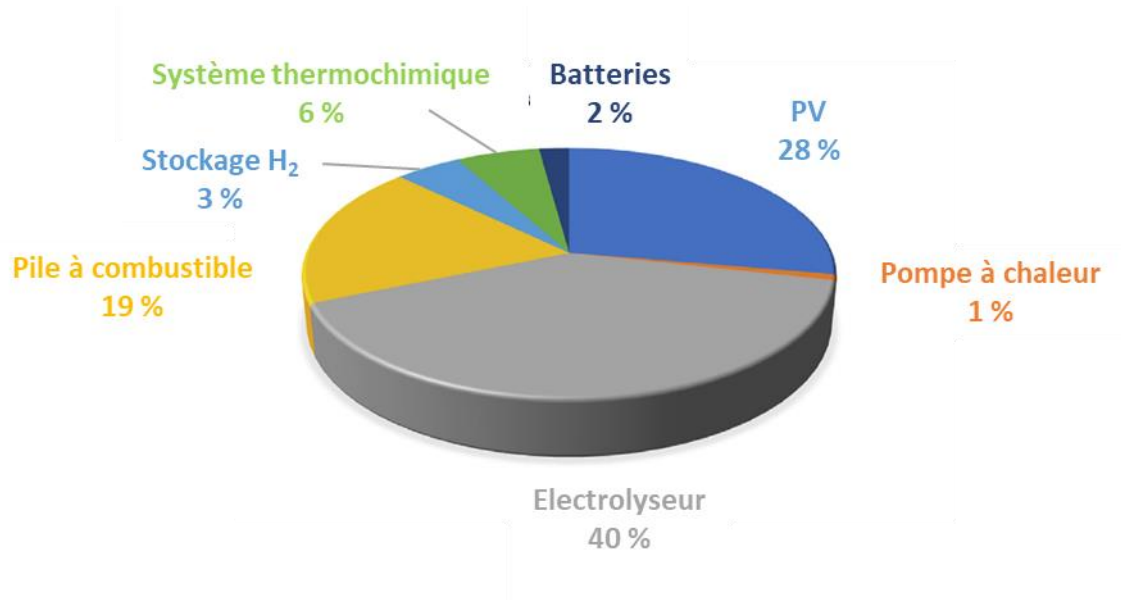


Figure II.20 : Répartition des coûts entre les différents composants du micro-réseau alimentant un bâtiment résidentiel à Hawaï.

1.6. Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence l'intérêt d'utiliser une telle méthodologie d'optimisation par essais de particules. L'algorithme développé se révèle en effet capable de simultanément dimensionner le système et d'en proposer une stratégie de gestion en accord avec le dimensionnement obtenu. La gestion obtenue respecte les contraintes imposées : respect des demandes en électricité et en froid, retour à l'état initial des stocks en fin de simulation et minimisation du coût.

On constate également que la typologie du bâtiment étudié a un impact non négligeable sur la répartition des coûts du micro-réseau. Cette constatation a mené à réaliser une étude supplémentaire afin de déterminer la typologie des profils de charge les plus pertinents pour la mise en œuvre d'un stockage hydrogène par rapport à un stockage à l'aide de batteries électrochimiques d'une part et, d'autre part, à l'utilisation d'un stockage thermochimique. Cette étude est particulièrement intéressante dans le cadre du projet RECIF car elle doit permettre d'identifier et cibler les typologies de bâtiments les plus adaptées à ce type de micro-réseau.

2. Impact des profils de consommation

2.1. Impact des profils de consommation sur l'intérêt d'utiliser un stockage hydrogène

Pour mener cette étude, une série de profils de charges a été construite en faisant varier les parts de l'énergie électrique et de l'énergie frigorifique consommées la nuit et le jour. 7 profils de consommation électrique et 7 profils de consommation de froid ont ainsi été créés, aboutissant alors à 49 profils tous caractérisés par une même consommation globale sur la journée, de 48 kWh d'électricité et de 36 kWh de froid. Ces quantités correspondent à l'énergie moyenne consommée chaque jour dans le bâtiment de la seconde étude de cas.

Afin d'illustrer le processus de création de ces profils, la Figure II.21 présente 9 de ces profils. On constate ainsi que l'ensoleillement est gardé constant chaque jour et suit une courbe de beau temps (en cloche) entre 6h et 18h. Les différentes courbes de charges sont construites selon un ratio variable entre l'énergie consommée le jour et la nuit : un ratio de 1 correspond donc à un profil constant durant toute la journée et un ratio de 2 correspond à une consommation de jour deux fois supérieure à la consommation de nuit.

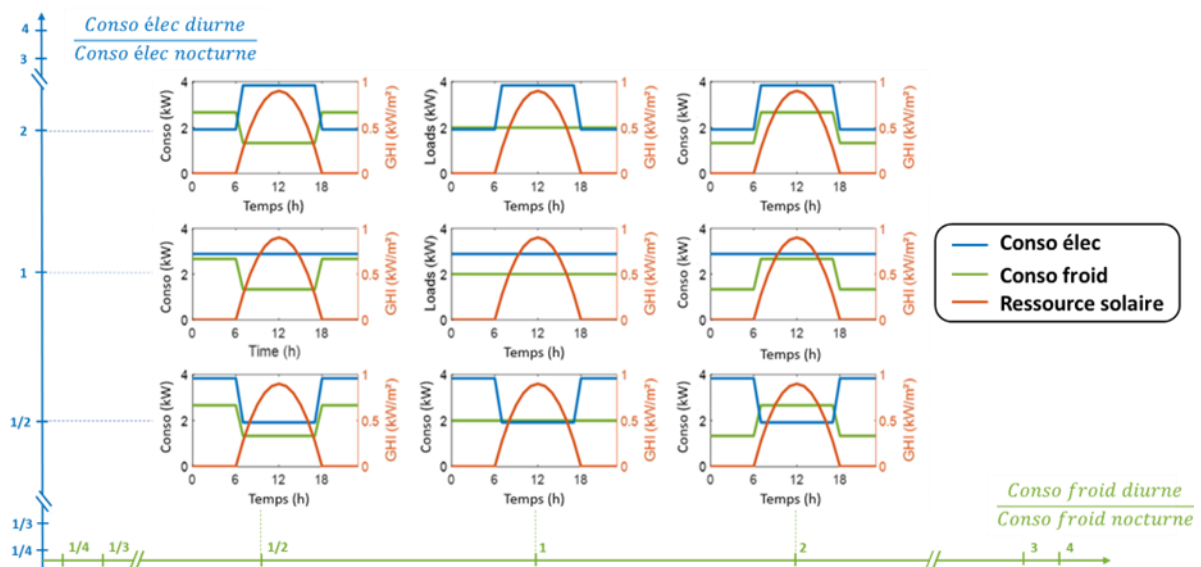


Figure II.21 : Représentation de 9 des 49 profils de charges conçus pour l'étude.

Dans un premier temps, l'objectif est de comparer un système utilisant des batteries électrochimiques pour le stockage d'électricité par rapport à un système de stockage basé sur de l'hydrogène. Il sera considéré pour cette étude que toute la production de froid est assurée par la pompe à chaleur et qu'il n'y a pas de système thermochimique dans le système. Une profondeur de décharge maximale de 50% a été considérée pour les batteries comme mentionné dans l'étude menée par [62]. Cette valeur de profondeur de décharge correspond plutôt à des batteries au plomb mais permet de maximiser la durée de vie des batteries si celles-ci sont des batteries au lithium.

Les résultats de cette étude sont présentés dans le Tableau II.4. Pour chacun des 49 profils de charge, est mentionnée la réduction de prix obtenue grâce à l'utilisation d'un système utilisant l'hydrogène. Lorsque le résultat est négatif, cela signifie qu'il est plus intéressant d'utiliser un stockage basé sur l'hydrogène. On peut voir ici qu'il est toujours plus intéressant d'utiliser de l'hydrogène mais ce résultat est à nuancer fortement car cela dépend

des prix considérés dans l'étude. On constate que la répartition des réductions de coût n'est pas totalement uniforme, cela s'explique par le fait que l'algorithme PSO donne des résultats sous-optimaux. On constate cependant une tendance qui se dégage. En effet, d'une part il est possible de constater le faible impact du profil de consommation de froid sur les résultats (uniformité des réductions de coût sur chaque colonne) et d'autre part le fait que plus la consommation a lieu la nuit, donc plus la quantité d'énergie à stocker est importante, et plus l'hydrogène devient intéressant.

| | | Ratio de consommation élec jour/nuit | | | | | | |
|--|-----|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1/4 | 1/3 | 1/2 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Ratio de consommation de froid jour/nuit | 4 | -21% | -20% | -19% | -16% | -17% | -16% | -16% |
| | 3 | -21% | -20% | -19% | -16% | -17% | -17% | -16% |
| | 2 | -22% | -21% | -19% | -17% | -17% | -17% | -16% |
| | 1 | -24% | -22% | -21% | -18% | -17% | -17% | -17% |
| | 1/2 | -25% | -24% | -21% | -18% | -16% | -17% | -17% |
| | 1/3 | -25% | -25% | -23% | -19% | -17% | -16% | -17% |
| | 1/4 | -26% | -24% | -24% | -18% | -16% | -16% | -17% |

Tableau II.4 : Réduction du coût global apportée par l'utilisation de l'hydrogène en fonction du profil de charge considéré.

2.2. Impact des profils de charge sur l'intérêt d'utiliser un système thermochimique

En utilisant la même typologie de profils, il est possible de comparer un système de stockage à hydrogène utilisant une pompe à chaleur pour la production de froid à un système hybride intégrant un système thermochimique à une pompe à chaleur. Les résultats de l'étude sont présentés dans le Tableau II.5 dans lequel un résultat négatif indique qu'il devient plus intéressant d'un point de vue économique d'intégrer dans le micro-réseau un système de stockage sous forme thermochimique. On peut par ailleurs constater que le profil de répartition jour/nuit de la consommation électrique a peu d'impact sur les résultats. En revanche, plus la consommation de froid a lieu la nuit et plus il devient intéressant d'ajouter un système thermochimique au réseau. Enfin, il est possible de constater que la réduction des coûts est de 3% au maximum ce qui signifie que le gain est relativement faible pour les profils de consommation étudiés.

| | | Ratio de consommation élec jour/nuît | | | | | | |
|--|-----|--------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 1/4 | 1/3 | 1/2 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Ratio de consommation de froid jour/nuît | 4 | 7% | 8% | 8% | 4% | 9% | 8% | 9% |
| | 3 | 7% | 6% | 6% | 3% | 7% | 8% | 8% |
| | 2 | 5% | 4% | 4% | 3% | 2% | 6% | 7% |
| | 1 | 2% | 2% | 4% | 2% | 0% | 3% | 4% |
| | 1/2 | 1% | 1% | 1% | 0% | -1% | -1% | 2% |
| | 1/3 | 1% | 1% | 1% | 0% | -1% | -3% | -1% |
| | 1/4 | 1% | 0% | 0% | -2% | -2% | 0% | -1% |

Tableau II.5 : Réduction du coût global du micro-réseau apportée par l'intégration d'un système de stockage thermochimique pour la production de froid en fonction du profil de charge considéré.

Enfin, il est possible d'exploiter les 2 études précédentes pour comparer un système utilisant des batteries alimentant une pompe à chaleur au micro-réseau RECIF utilisant un stockage « hydrogène » qui alimente une pompe à chaleur intégrant un système thermochimique pour la production de froid. On constate alors, comme résumé dans le Tableau II.6, que plus les besoins énergétiques ont lieu la nuit et plus il devient intéressant économiquement de mettre en œuvre un système comme celui du projet RECIF.

Ce phénomène est relativement intuitif puisque, comme expliqué précédemment, plus les profils de charges requièrent du stockage d'énergie et plus il faut augmenter la quantité de batteries. En revanche, le fait qu'il faille stocker beaucoup d'énergie a moins d'impact sur le dimensionnement en puissance de l'électrolyseur et de la pile à combustible.

| | | Ratio de consommation élec jour/nuît | | | | | | |
|--|-----|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1/4 | 1/3 | 1/2 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Ratio de consommation de froid jour/nuît | 4 | -15% | -14% | -12% | -12% | -10% | -10% | -8% |
| | 3 | -16% | -15% | -14% | -14% | -12% | -10% | -9% |
| | 2 | -18% | -17% | -16% | -14% | -15% | -12% | -11% |
| | 1 | -23% | -20% | -18% | -16% | -16% | -15% | -14% |
| | 1/2 | -24% | -23% | -20% | -18% | -17% | -18% | -16% |
| | 1/3 | -25% | -24% | -22% | -19% | -17% | -19% | -18% |
| | 1/4 | -25% | -24% | -24% | -19% | -17% | -17% | -17% |

Tableau II.6 : Réduction du coût global apportée par la mise en œuvre d'un micro-réseau de type RECIF en comparaison d'un système à batterie et pompe à chaleur en fonction du profil de charge considéré.

2.3. Conclusion

Cette étude a donc permis d'évaluer différentes typologies de profil de consommation énergétique et dégager ceux qui semblent pertinents pour le système RECIF à l'aide de l'algorithme d'optimisation précédemment développé. Ainsi, il s'avère que plus la consommation électrique est déphasée de la production photovoltaïque diurne et plus il devient intéressant de passer sur un système hydrogène, et plus les besoins en froid sont déphasés de la production diurne d'électricité plus il devient également intéressant d'intégrer un stockage thermochimique au réseau.

Il a ainsi été montré que le micro-réseau RECIF est adapté à des applications nécessitant un stockage énergétique important, ce qui était relativement prévisible. En effet, si la consommation est totalement en phase avec la production, il serait plus simple et donc moins coûteux d'alimenter la charge directement à l'aide des panneaux solaires avec une faible quantité de batteries pour s'affranchir des coupures du réseau et des intermittences de la ressource solaire de courte durée.

3. Architecture et gestion du réseau RECIF

Les choix technologiques effectués pour chacun des composants du micro-réseau RECIF sont décrits dans cette partie. Ce micro-réseau est destiné à faire de la recherche et à discuter de l'amélioration de l'efficacité apportée par le système thermochimique. Pour ces raisons, le micro-réseau n'est pas connecté physiquement à un bâtiment, les charges seront dans un premier temps émuloées afin de pouvoir étudier différentes typologies de bâtiment. De même, l'énergie fournie par les panneaux sera dans un premier temps émuloée afin de pouvoir tester le micro-réseau soumis à diverses contraintes météorologiques. Ne connaissant ni les profils de charge, ni les profils de production solaire, le dimensionnement du micro-réseau a été effectué approximativement à partir de l'expérience passée des différents laboratoires impliqués dans le projet. Le laboratoire FEMTO-ST, spécialisé dans l'hydrogène, a ainsi proposé un dimensionnement et des composants permettant de mettre en place l'intégralité du stockage d'électricité. Le laboratoire PROMES a quant à lui proposé un dimensionnement pour la partie froid. L'intégralité des composants ont été envoyés à Tahiti et placés dans un container qui servira par la suite de salle d'expérimentation. Une photographie de ce container est proposée sur la Figure II.22.



Figure II.22 : Photographie du container RECIF servant de salle d'expérimentation.

3.1. Production et stockage électrique

Le schéma de la Figure II.23 permet de présenter les interactions des différents composants électriques du réseau. Au cœur du micro-réseau, on trouve un bus continu (DC) 48V. Les panneaux solaires permettent d'alimenter ce bus grâce à un régulateur MPPT (Maximum Power Point Tracking). Ce régulateur permet de régler la tension fournie par les panneaux de telle sorte que la puissance produite soit maximisée. La pile à combustible alimente également le bus au travers d'un hacheur permettant d'élever le niveau de tension en sortie de la pile afin que le courant puisse être injecté sur le bus DC. Un onduleur triphasé permet d'alimenter les charges électriques du bâtiment en courant alternatif ainsi que le compresseur qui permet soit une production de froid directe (mode pompe à chaleur) ou assistée par le réacteur thermochimique (mode synthèse assistée), soit la régénération assistée du réacteur (décomposition assistée). Une des phases du triphasé permet également d'alimenter l'électrolyseur en courant alternatif monophasé.

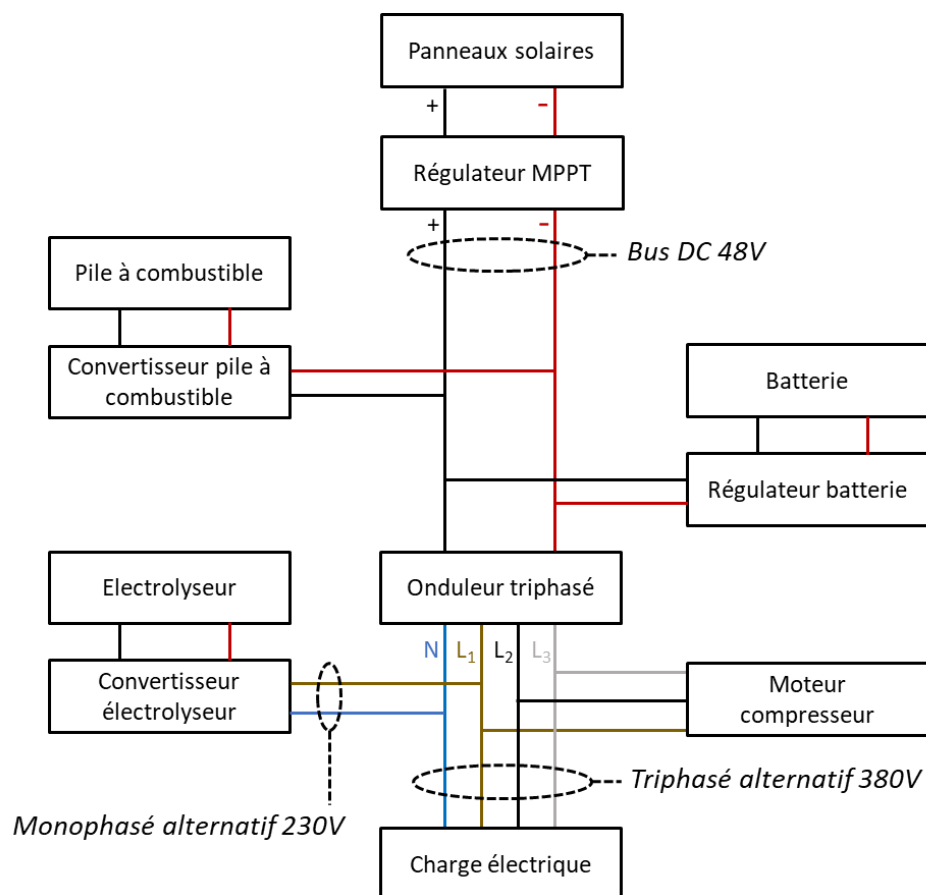


Figure II.23 : Schéma électrique du micro-réseau RECIF.

3.1.1. Électrolyseur

L'électrolyseur à membrane à échange de protons (PEM) utilisé pour le projet RECIF est le *HyProvide P1* de chez *GreenHydrogen*. Une photographie de cet électrolyseur est disponible sur la Figure II.24. Cet électrolyseur a une capacité de production d'environ $1 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Celui-ci est alimenté en monophasé 230V et consomme 36 A en fonctionnement. L'eau utilisée pour l'électrolyse doit être déminéralisée de manière à avoir une conductivité électrique inférieure à $1 \mu\text{S}/\text{cm}$. Son débit d'eau doit être au maximum de $5 \text{ L}/\text{min}$ et sa température d'entrée de maximum $65 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'hydrogène obtenu en sortie de cet électrolyseur est sous pression, environ 50 bar, ce qui permet de s'affranchir de l'utilisation d'un compresseur pour stocker l'hydrogène. On retrouve également en sortie de cet électrolyseur un sécheur permettant d'éliminer toute trace d'eau dans l'hydrogène et ainsi d'atteindre une pureté supérieure 99,9%. L'oxygène produit par cet électrolyseur est rejeté dans l'environnement. Le rendement en fonctionnement nominal de cet électrolyseur est donné à 70%.



Figure II.24 : Photographie de l'électrolyseur PEM du projet RECIF.

Le Tableau II.7 est un récapitulatif des caractéristiques de l'électrolyseur.

| | Donnée | Valeur |
|---------------|------------------------------------|-----------------------|
| Électrolyseur | Technologie | PEM |
| | Puissance électrique | 5,5 kW |
| | Tension d'alimentation | 230 V _{ac} |
| | Courant appelé | 36 A |
| | Capacité de production d'hydrogène | 1 N.m ³ /h |
| | Rendement nominal | 70 % |
| Sécheur | Puissance électrique | 400 W |
| | Tension d'alimentation | 230 V _{ac} |
| | Courant appelé | 13 A |
| | Capacité de traitement | 1 N.m ³ /h |

Tableau II.7 : Récapitulatif des caractéristiques de l'électrolyseur PEM du projet RECIF.

3.1.2. Pile à combustible

La pile à combustible à membrane à échange de proton a été fournie par l'entreprise H2SYS partenaire du projet. Cette pile est construite autour d'un stack *Ballard FCgen-1310* refroidi par eau et composé de 27 cellules. Une photographie de cette pile est disponible sur la Figure II.25. Cette pile produit environ 1,3 kW d'électricité en fonctionnement nominal et délivre alors 80 A sous 16 V_{dc}. Son rendement est d'environ 50%. La pression d'hydrogène en entrée doit être comprise entre 4 et 10 bar, il est donc nécessaire de placer un détendeur entre le réservoir et la pile. L'oxygène nécessaire à la réaction est directement puisé dans l'environnement.



Figure II.25 : Photographie de la pile à combustible PEM du projet RECIF.

Le Tableau II.8 est un récapitulatif des caractéristiques de la pile à combustible.

| Donnée | Valeur |
|----------------------|--------------------|
| Technologie | PEM |
| Puissance électrique | 1,3 kW |
| Tension | 16 V _{dc} |
| Courant | 80 A |
| Rendement nominal | 50 % |

Tableau II.8 : Récapitulatif des caractéristiques de la pile à combustible.

3.1.3. Circuit d'hydrogène

L'électrolyseur et la pile à combustible sont connectés au travers d'un circuit d'hydrogène. L'hydrogène produit par l'électrolyseur s'écoule directement dans un réservoir de 850L au travers d'un clapet anti-retour. Lors du fonctionnement de la pile à combustible, l'hydrogène gazeux est détendu afin de diminuer sa pression entre 4 et 10 bar puis s'écoule au travers d'un clapet anti-retour. Un schéma du couplage est proposé sur la Figure II.26.

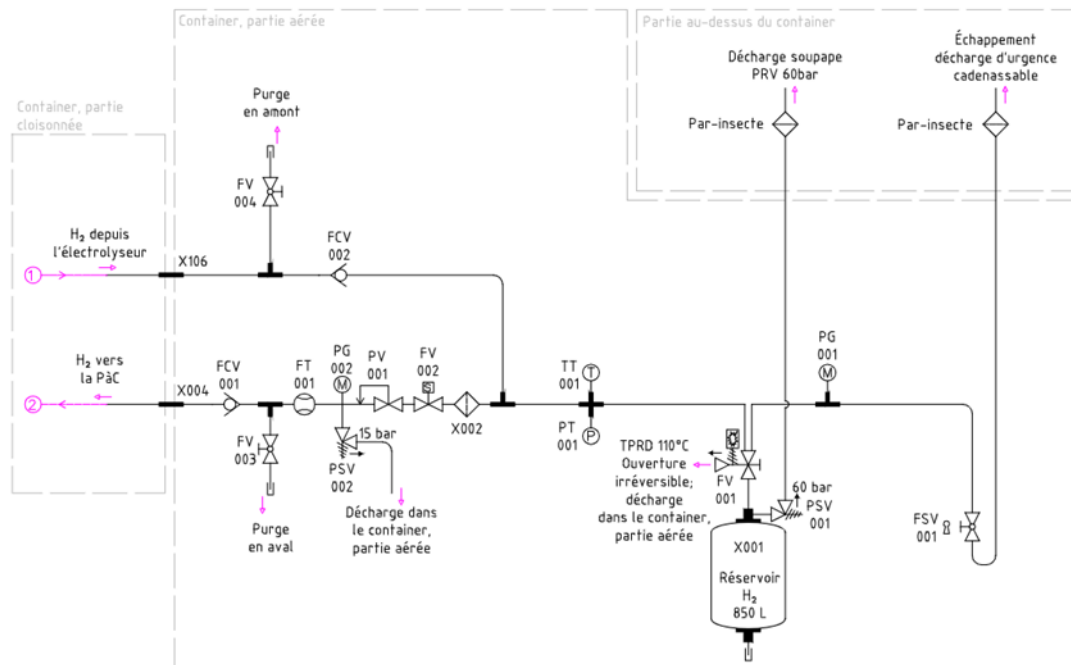


Figure II.26 : Schéma du circuit d'hydrogène entre l'électrolyseur et la pile à combustible.

Le Tableau II.9 est un récapitulatif des caractéristiques du couplage hydrogène entre l'électrolyseur et la pile à combustible.

| Donnée | Valeur |
|----------------------------|------------|
| Pression de sortie sécheur | 50 bar |
| Pression entrée pile | 4 – 10 bar |
| Pression maximale stockage | 60 bar |
| Capacité de stockage | 850 L |

Tableau II.9 : Récapitulatif des caractéristiques de la boucle d'hydrogène.

3.1.4. Circuit hydraulique

Un circuit hydraulique permet d'alimenter l'électrolyseur en eau déminéralisée. On retrouve sur ce circuit une cuve de stockage d'eau brute de 1000 L permettant de récupérer les rejets d'eau non consommée par l'électrolyseur et ceux de la pile à combustible. L'eau traverse ensuite un déminéralisateur puis est stockée temporairement dans un réservoir de 100 L avant d'entrer dans l'électrolyseur. Le niveau de ce réservoir tampon est contrôlé par

un flotteur déclenchant la pompe d'alimentation dès que le niveau est insuffisant. Le circuit hydraulique est donc un circuit fermé qu'il est cependant possible de recharger au niveau du réservoir d'eau brute si le niveau devient insuffisant. Le schéma du circuit hydraulique de l'électrolyseur est présenté sur la Figure II.27.

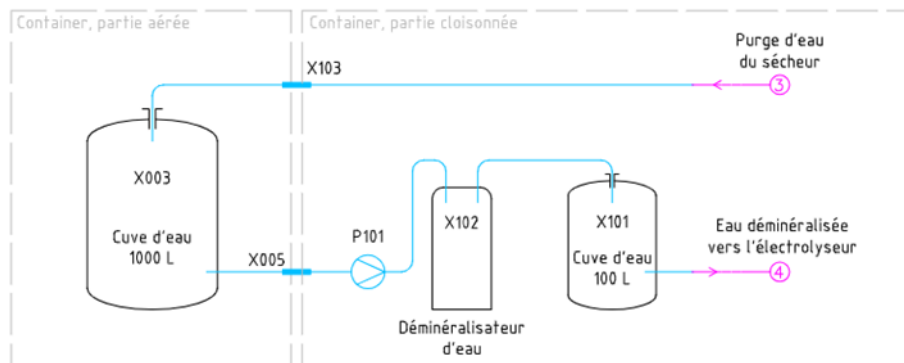


Figure II.27 : Schéma de la boucle d'eau nécessaire à la production d'hydrogène du projet RECIF.

Les caractéristiques du circuit hydraulique sont récapitulées dans le Tableau II.10

| Donnée | Valeur |
|---|---------|
| Cuve de stockage d'eau brute | 1000 L |
| Cuve d'eau déminéralisée | 100 L |
| Capacité de production déminéralisateur | 7 L/min |
| Pression de service déminéralisateur | 4 bar |

Tableau II.10 : Récapitulatif des caractéristiques du circuit hydraulique.

3.1.5. Batteries électrochimiques

Comme présenté en introduction de cette thèse, la quantité de batteries a été réduite au maximum afin d'éviter les problèmes dus au recyclage de celles-ci. Pour cette raison, 2 packs de batteries lithium-ion de 2,2 kWh chacun sont présents dans le micro-réseau. Ce pack de batteries a une tension nominale de 48 V_{dc}, pour un courant nominal de 25 A. Cependant, afin de pouvoir répondre aux appels transitoires de puissance, ce pack de batteries est capable de fournir 100 A pendant une durée de 15s. Une photographie d'un des deux packs est montrée sur la Figure II.28



Figure II.28 : Illustration d'un des deux packs de batterie pour le projet RECIF.

L'ensemble des caractéristiques des batteries sont redonnées dans le Tableau II.11.

| Donnée | Valeur |
|------------------------|--------------------|
| Technologie | Lithium-ion |
| Capacité installée | 4,4 kWh |
| Tension nominale | 48 V _{dc} |
| Courant nominal | 25 A |
| Pic de courant maximum | 100 A (15s max) |
| Durée de vie | < 6000 cycles |

Tableau II.11 : Récapitulatif des caractéristiques des packs batteries.

3.2. Production et stockage de froid

La production de froid est centrée autour d'un prototype conçu et fabriqué sur place à l'université de la Polynésie française lors de la thèse de F. Ferrucci [50]. Ce prototype a par la suite été modifié pour les besoins du projet RECIF. Une brève description des principaux composants est proposée dans ce chapitre. Le lecteur pourra se référer à la thèse de F. Ferrucci pour de plus amples informations ou bien à l'annexe B qui décrit les modifications apportées au prototype pour les besoins du projet RECIF et de la campagne expérimentale menée lors de cette thèse.

Le prototype, qui peut être visualisé sur la Figure II.29, est construit autour de 5 composants majeurs :

- Un réacteur thermochimique, siège des réactions chimiques entre l'ammoniac et le sel réactif BaCl₂(8/0) et dont la paroi est en contact avec un fluide caloporteur.
- Un réservoir d'ammoniac liquide.
- Un compresseur à piston à vitesse variable.
- Un condenseur à plaques spiralées, refroidi par un circuit d'eau.
- Un évaporateur à plaques spiralées de type « noyé » alimenté en eau glycolée.

Un schéma complet et détaillé du système est disponible sur la Figure II.30. Ce prototype est capable de fonctionner selon différentes phases de fonctionnement :

- **La décomposition thermique** : le réacteur est chauffé à une température permettant une désorption d'ammoniac à la pression du condenseur. L'ammoniac ainsi désorbé est directement condensé puis stocké sous forme liquide dans le réservoir.
- **La décomposition mécaniquement assistée** : Le réacteur est chauffé à une température ne permettant pas de faire désorber l'ammoniac à une pression suffisante pour le faire condenser au condenseur. Le compresseur est alors utilisé entre le réacteur et le condenseur afin d'aspirer et comprimer l'ammoniac à la pression du condenseur.
- **La synthèse thermique** : le réacteur étant refroidi, celui-ci absorbe l'ammoniac et aspire naturellement l'ammoniac gazeux de l'évaporateur, induisant alors l'évaporation de l'ammoniac liquide dans l'évaporateur à une pression sensiblement égale à celle du réacteur.

- **La synthèse assistée** : le compresseur aspire les vapeurs de l'évaporateur et les comprime à la pression du réacteur refroidi à température ambiante. L'effet est alors double, la chute de pression à l'aspiration permet une température d'évaporation bien plus basse et l'augmentation de la pression dans le réacteur favorise la cinétique de la réaction de synthèse. Ce mode de couplage est innovant. Les expérimentations menées autour de ce mode de fonctionnement sont décrites dans le Chapitre IV.
- **Le mode pompe à chaleur classique** : le réacteur n'est plus utilisé, l'ammoniac subit un cycle de pompe à chaleur à compression mécanique de vapeur (compression, condensation, détente isenthalpique, évaporation).
- **Un mode hybride pompe à chaleur/décomposition thermique** : ce mode de fonctionnement permet de réaliser une décomposition du réacteur en lui apportant de la chaleur tout en faisant fonctionner la pompe à chaleur. Ce mode a fait l'objet d'une étude approfondie lors des travaux de thèse de F. Ferrucci [50] et ne sera donc pas abordé ici.

L'ensemble de ces phases de fonctionnement sont décrites sur des schémas disponibles en Annexe B.

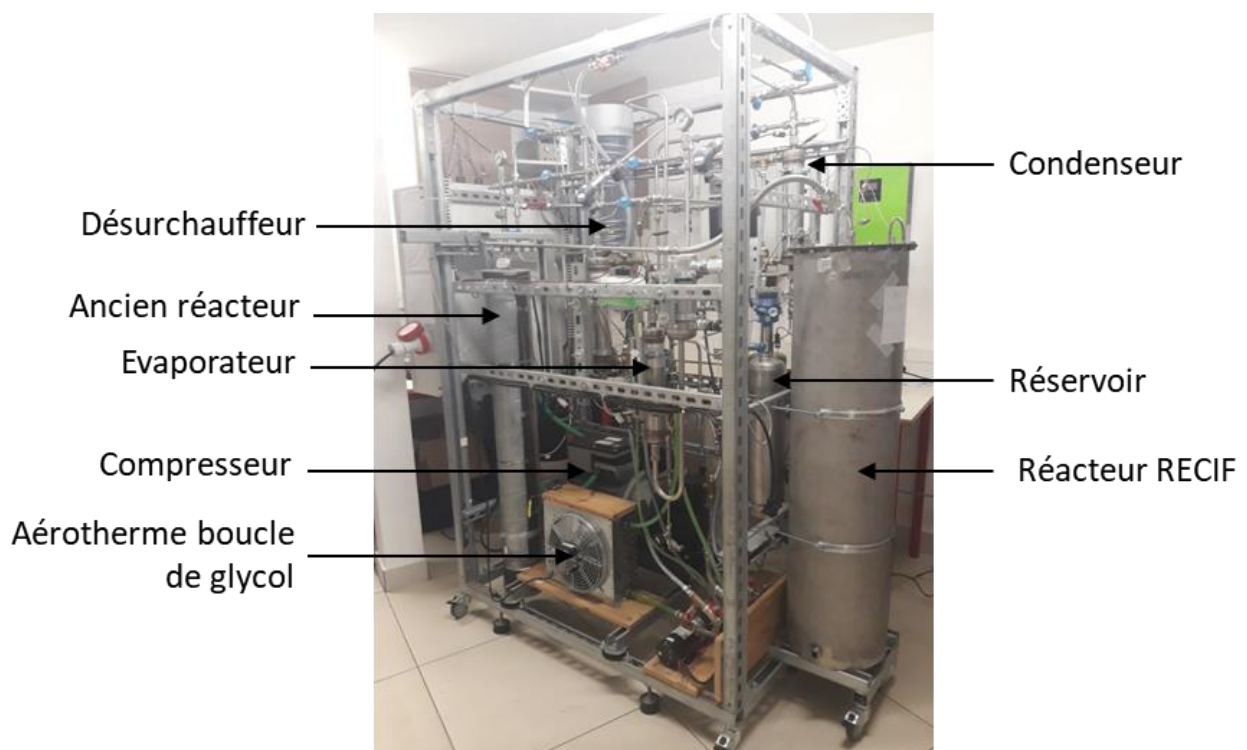


Figure II.29 : Photographie du prototype expérimental.

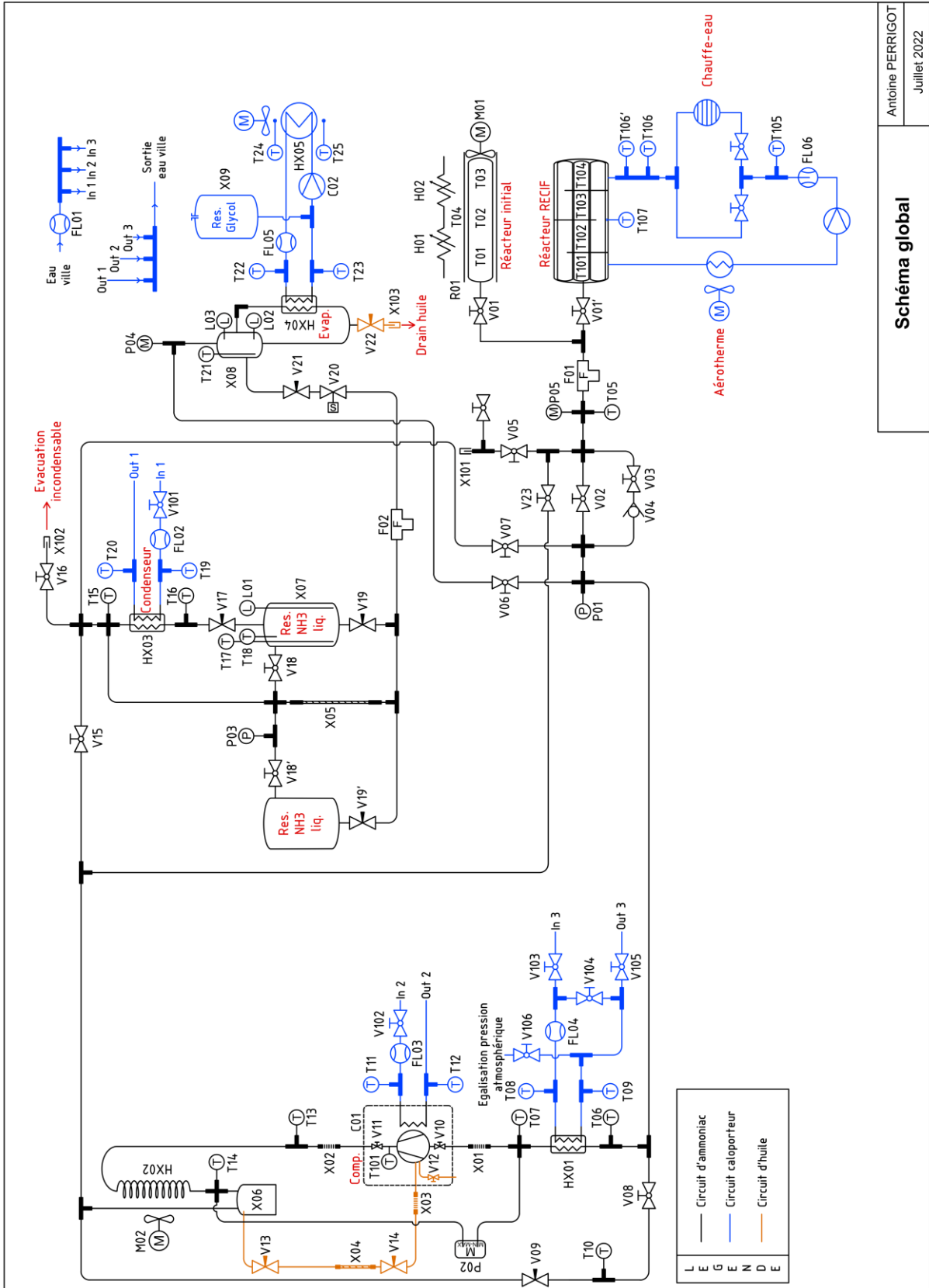


Figure II.30 : Schéma détaillé du prototype expérimental.

3.2.1. Réacteurs

Le prototype comprenait initialement un unique réacteur rempli à l'aide de galettes de composite constituée d'un mélange de chlorure de baryum (BaCl_2) et de graphite naturel expansé (GNE). Le lecteur trouvera de plus amples informations sur ce réacteur dans la Table A4.2 de la thèse de F. Ferrucci [50]. Du fait de sa faible capacité de stockage énergétique et de son mode de refroidissement par air non adaptés aux spécificités du projet RECIF, ce réacteur, illustré sur la Figure II.31, n'a été utilisé que comme un stockage tampon d'ammoniac permettant de stocker environ 1,5 kg d'ammoniac.

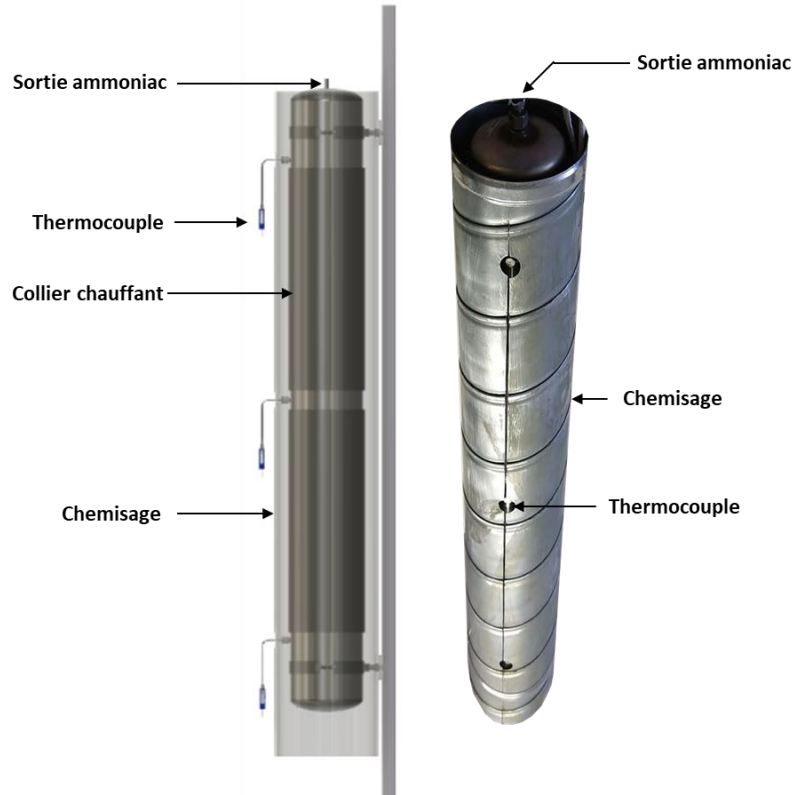


Figure II.31 : Modèle 3D (à gauche) et photographie (à droite) du réacteur initialement présent sur le prototype.

Dans le cadre du projet RECIF, un nouveau réacteur a été conçu et fabriqué au laboratoire PROMES. Ce réacteur a ensuite été ajouté en parallèle de l'ancien réacteur sur le dispositif expérimental. Ce nouveau réacteur est composé de 7 tubes réacteurs récupérés du réacteur réalisé lors de la thèse de N. Le-Pierres [63]. Les tubes ont été insérés dans une calandre en inox dans laquelle circule l'eau utilisée comme fluide caloporteur. Des chicanes ont été installées afin de favoriser les échanges thermiques entre le fluide caloporteur et la paroi des tubes réacteurs. Une illustration de ce réacteur calandre est disponible sur la Figure II.32.

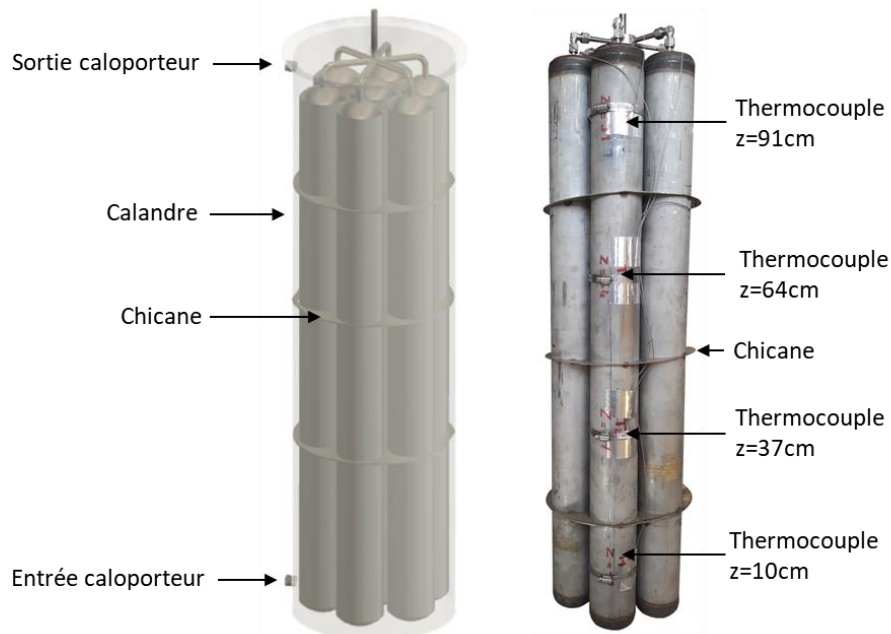


Figure II.32 : Modélisation 3D (à gauche) et photographie (à droite) du réacteur fabriqué pour le projet RECIF.

A l'aide des données expérimentales présentées dans la thèse de N. Le Pierres [63], il est possible d'estimer la quantité de sel présente dans ce réacteur. En effet, les proportions de sel, du chlorure de baryum ici (BaCl_2) et de graphite naturel expansé (GNE), ont été choisies de manière à obtenir un mélange de masse volumique $\rho_{\text{reac}} = 420 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ avec un taux massique de sel $\tau_{\text{sel}} = 0,8$. Cette mise en œuvre résulte d'une optimisation entre le taux de sel et la densité apparente du GNE qui permet de maximiser à la fois la densité énergétique (pour minimiser la taille du réacteur), la conductivité thermique du mélange (pour favoriser l'obtention de puissances élevées) et sa porosité (pour éviter les limitations dues aux transferts de masse dans le réactif) comme montré par D. Stitou [64].

Le mélange réactif/GNE a été comprimé in situ dans les tubes avant soudure du fond bombé supérieur du tube réacteur. Le volume occupé par le composite réactif dans le réacteur est ainsi composé du volume total des 7 tubes réactifs avec leur fond bombé inférieur auquel il convient de retrancher le volume des diffuseurs. En effet, comme il est possible de le voir sur la Figure II.33, 3 diffuseurs de 8 mm de diamètre sont présents dans chaque tube. Cela permet d'estimer le volume occupé par le mélange réactif dans le réacteur, soit $V_{\text{réactif}} = 40,5 \text{ L}$. Connaissant la masse volumique de ce mélange, il est possible de déduire sa masse $m_{\text{réactif}} = 17 \text{ kg}$ et par suite, la quantité de sel anhydre (BaCl_2) présent dans ce mélange en tenant compte du taux massique de sel dans le mélange réactif soit $m_{\text{sel}} = 13,6 \text{ kg}$. Enfin, connaissant la masse molaire du chlorure de baryum, le nombre de moles de sel à l'intérieur du réacteur global RECIF est donc estimé à $n_{\text{sel}}^{\text{th}} = 65,3 \text{ moles}$. Afin de vérifier la cohérence expérimentale de cette quantité, une pesée de la bouteille d'ammoniac a été effectuée avant et après un remplissage complet du réacteur initialement vide, la variation de masse obtenue était de $m_{\text{NH}_3} = 8,85 \pm 0,05 \text{ kg}$. Considérant une réaction totale et en tenant compte de la stœchiométrie de la réaction, il en découle le nombre de moles de sel réel ayant réagi lors du remplissage $n_{\text{sel}}^{\text{exp}} = 64,9 \pm 0,4 \text{ mol}$, confirmant ainsi la valeur théorique estimée précédemment.



Figure II.33 : Photographie de l'intérieur des tubes réactifs. Source : [63].

Une donnée importante concernant le réacteur est son volume mort, c'est-à-dire le volume du réacteur occupé par le gaz. Ce volume est constitué du volume des fonds bombés supérieurs, du volume des diffuseurs ainsi que du volume poreux du mélange. La porosité du mélange réactif ε peut être calculée à partir de l'équation (II.13) qui décrit l'évolution de la porosité en fonction de l'avancement.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\tau_{sel}}{1 - \tau_{sel}} \cdot \frac{\tilde{\rho}_{GNE}}{M_{sel} \cdot \left(\frac{1}{v_{m,X=0}} \cdot (1 - X) + \frac{1}{v_{m,X=1}} \cdot X \right)} - \frac{\tilde{\rho}_{GNE}}{\rho_{GNE}} \quad (II.13)$$

Dans cette équation τ_{sel} représente la proportion massique de sel anhydre insérée initialement dans le mélange réactif, $\tilde{\rho}_{GNE}$ représente la masse volumique apparente du GNE dans le mélange, ρ_{GNE} la masse volumique du graphite, $v_{m,0}$ le volume molaire du sel anhydre et $v_{m,1}$ le volume molaire du sel chargé. L'ensemble des caractéristiques du réacteur sont récapitulées dans le Tableau II.12.

| Donnée | Valeur |
|---|--|
| Longueur des tubes réactifs | 1000 mm |
| Nombre de tubes réactifs | 7 |
| Diamètre interne des tubes réactifs | 85,7 mm |
| Diamètre interne calandre | 300 mm |
| Volume d'un fond bombé | 0,16 L |
| Diamètre diffuseurs | 8 mm |
| Longueur diffuseurs | 1000 mm |
| Nombre moles de sel dans le réacteur | 64,9 mol |
| Masse GNE | 2,21 kg |
| Masse volumique du mélange réactif | 420 kg.m ⁻³ |
| Taux massique de sel anhydre (BaCl ₂) | 0,8 |
| Masse volumique apparente du GNE | 84 kg.m ⁻³ |
| Masse volumique du graphite compressé | 2250 kg.m ⁻³ |
| Volume molaire du sel anhydre (X=0) | 54.10 ⁻⁶ mol.m ⁻³ |
| Volume molaire du sel chargé (X=1) | 225.10 ⁻⁶ mol.m ⁻³ |
| Porosité à X=0 | 0,87 |
| Porosité à X=1 | 0,60 |
| Volume réactif | 40,3 L |
| Volume mort réacteur chargé | 17,2 L |
| Volume mort réacteur déchargé | 25,0 L |
| Capacité thermique massique GNE | 800 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹ |
| Masse paroi réacteur | 25,7 kg |

Tableau II.12 : Récapitulatif des caractéristiques du réacteur RECIF.

3.2.2. Condenseur

Le condenseur est un échangeur à plaques spiralé permettant de mettre en contact thermique le fluide de travail à condenser et le fluide caloporteur. Une illustration de ce composant est proposée sur la Figure II.34.

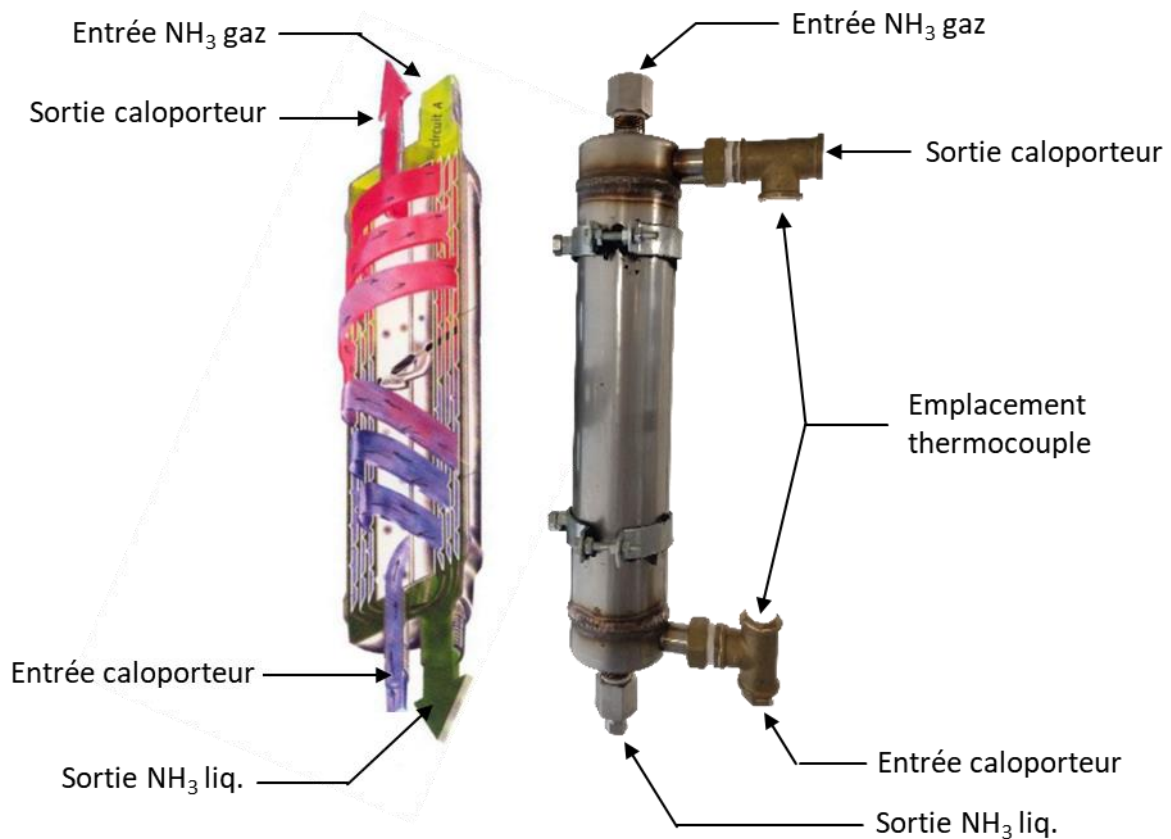


Figure II.34 : Schéma 3D (à gauche) et photographie (à droite) du condenseur.

Les caractéristiques du condenseur sont récapitulées dans le Tableau II.13.

| Donnée | Valeur |
|---|----------------------|
| Volume disponible pour le fluide de travail | 0,5 L |
| Surface d'échange | 0,351 m ² |
| Masse paroi condenseur | 2,5 kg |

Tableau II.13 : Récapitulatif des caractéristiques du condenseur.

3.2.3. Réservoir

Le réservoir initialement présent sur le banc expérimental développé par F. Ferrucci [50] à l'Université de Polynésie Française permet de stocker environ 4,3L d'ammoniac liquide à 40°C. Ce réservoir est instrumenté à l'aide de 2 thermocouples situés en partie haute et basse du réservoir afin de pouvoir mesurer l'homogénéité de température entre la phase liquide et le ciel gazeux. Une sonde capacitive est également présente dans ce réservoir afin d'estimer la quantité d'ammoniac liquide dans le réservoir. Enfin, un tube de visualisation en PTFE de diamètre intérieur 6 mm et extérieur 10 mm est placé en dérivation du réservoir afin de pouvoir visualiser le niveau d'ammoniac liquide. C'est notamment à l'aide de ce tube de visualisation qu'il a été possible d'effectuer un étalonnage de la canne de niveau. Un schéma ainsi qu'une photographie de ce réservoir sont disponibles sur la Figure II.35.

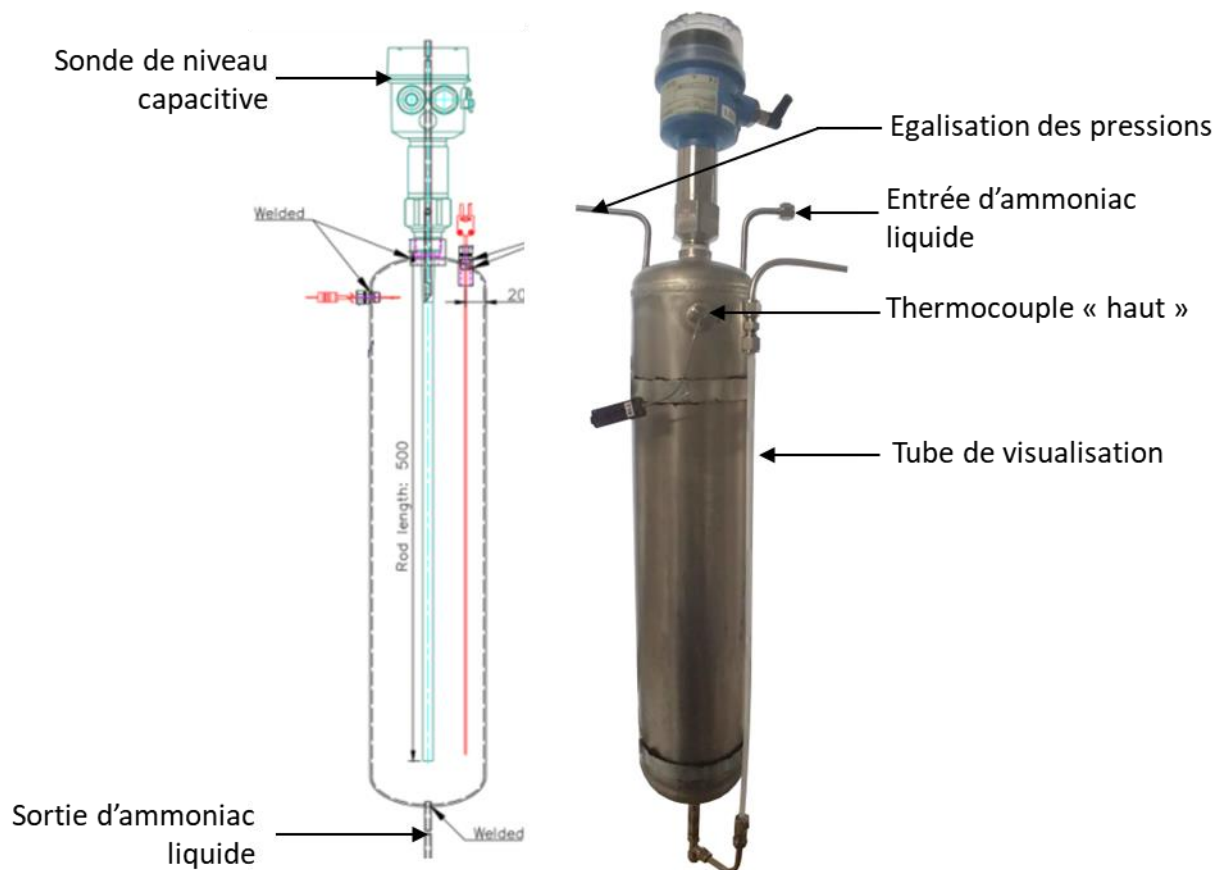


Figure II.35 : Schéma (à gauche) et photographie (à droite) du réservoir de 4,3L initialement présent dans le système.

Il s'est avéré que la quantité d'ammoniac qu'il était possible de stocker dans ce réservoir était insuffisante au regard des caractéristiques de sorption du nouveau réacteur qui a été installé. Afin d'augmenter la capacité de stockage, un second réservoir de 6,8L a été réalisé afin de porter la capacité de stockage d'ammoniac liquide à 11,1L. Afin de s'assurer que la hauteur d'ammoniac dans les deux réservoirs soient identiques le second réservoir a été installé à la même hauteur que le premier et connecté au premier par une tubulure liquide en partie basse et une tubulure gaz en partie haute pour permettre une égalisation des pressions. La canne de niveau située dans le premier réservoir permet ainsi de déduire la hauteur de la colonne d'ammoniac liquide accumulé dans ces 2 réservoirs.

3.2.4. Évaporateur

L'évaporateur est composé de plusieurs parties. La partie principale, celle où se déroule réellement l'évaporation est un échangeur à plaque spiralé (échangeur SPIREC) de mêmes caractéristiques que celui utilisé pour le condenseur avec une capacité du fluide de travail de 0,5L. Le lecteur pourra ainsi se référer au Tableau II.13 afin de retrouver l'ensemble de ses caractéristiques. Cependant, afin que cet échangeur soit constamment rempli de liquide, il est équipé en partie supérieure d'un réservoir d'un litre dans lequel le niveau d'ammoniac liquide est régulé à l'aide d'un capteur de niveau. En effet, dès que le niveau d'ammoniac est inférieur à ce capteur, l'électrovanne d'alimentation est activée afin d'alimenter l'évaporateur avec de l'ammoniac liquide en provenance du réservoir. Lorsque la colonne d'ammoniac atteint à nouveau le capteur, l'électrovanne est refermée. Un second

capteur de niveau a été ajouté par sécurité à ce réservoir tampon afin de s'assurer que l'expérimentation soit coupée dans le cas où le niveau d'ammoniac liquide devienne trop important ce qui risquerait notamment d'endommager le compresseur (risque de coups de liquide) ou le réacteur (risque de solubilisation du sel). Ce réservoir tampon, dans lequel est inséré un capteur de température, et l'évaporateur sont reliés par un siphon permettant à l'huile, potentiellement présente dans l'ammoniac du fait de la lubrification du compresseur, d'y être stockée (masse volumique de l'huile supérieure à celle de l'ammoniac liquide) puis évacuée occasionnellement par la suite grâce à une vanne dédiée. Ce montage est illustré sur la Figure II.36.

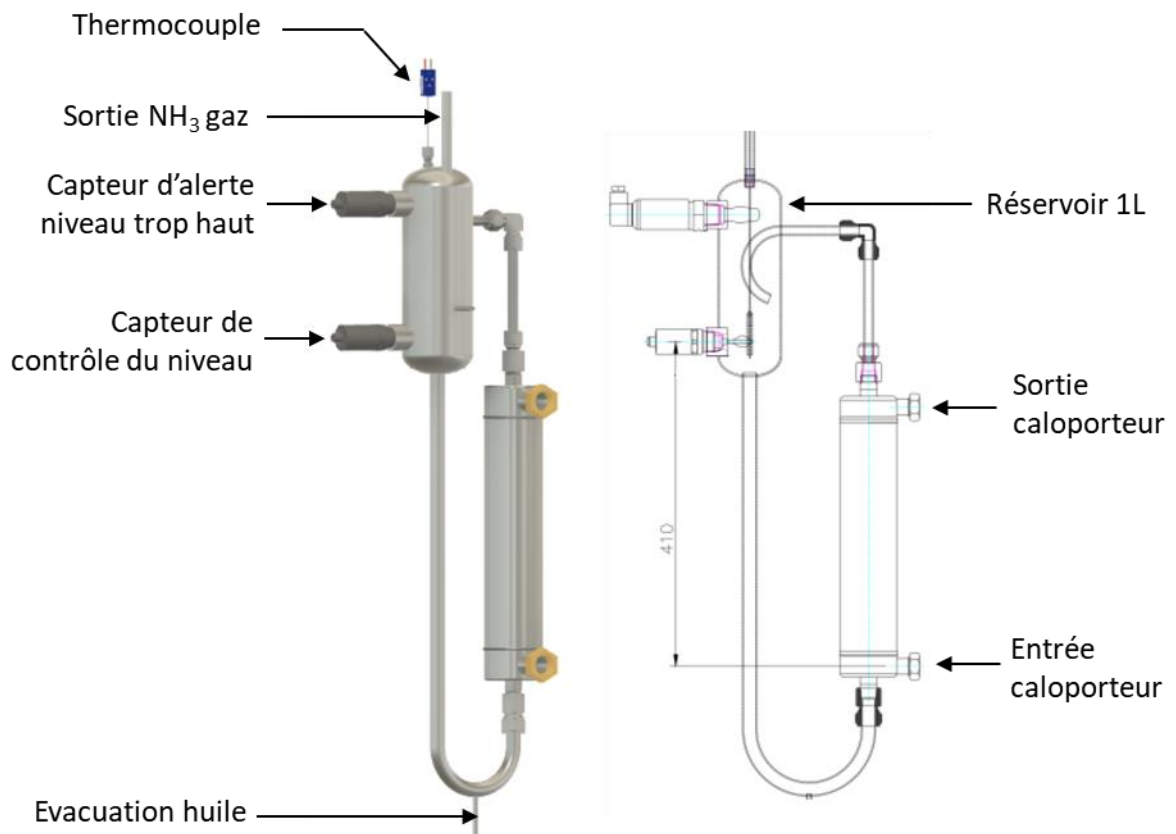


Figure II.36 : Modélisation 3D (à gauche) et schéma (à droite) de l'évaporateur noyé.

3.2.5. Compresseur

Le compresseur, illustré sur la Figure II.37, est un compresseur à double pistons refroidis par eau et ayant un débit nominal de $6\text{m}^3/\text{h}$ à la vitesse de rotation 1450tr/min. Il est associé à un moteur triphasé de 3kW piloté par un variateur de fréquence permettant réduire la vitesse de rotation. Ce variateur de fréquence a été modifié afin de pouvoir atteindre une vitesse de rotation de 580 tr/min (cf. Annexe B). Un by-pass du compresseur est également en place afin de permettre une recirculation du gaz entre l'aspiration et le refoulement. Cela permet de régler finement le débit de gaz à l'aspiration grâce à une vanne micrométrique installée sur le by-pass. Cependant cette solution technique ne permet pas de réaliser des bilans d'énergie précis sur le système puisque qu'une partie de l'énergie consommée par le compresseur est utilisée pour réaliser la recirculation de l'ammoniac entre le refoulement et l'aspiration du compresseur à travers ce by-pass.

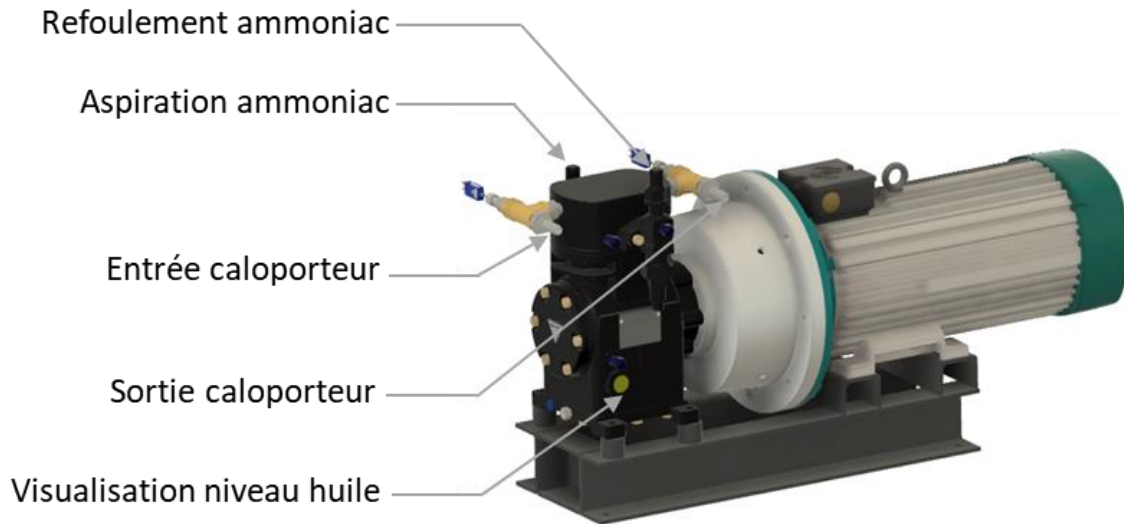


Figure II.37 : Modélisation 3D du compresseur.

3.3. Gestion du micro-réseau

La gestion future du micro-réseau RECIF se fera probablement à l'aide de deux algorithmes de gestions différents adaptés à différents horizons de temps. Un premier algorithme de gestion, que l'on qualifiera d'algorithme à grande échelle, récupèrera les prévisions d'ensoleillement et de consommation et décidera du comportement à adopter en fonction de l'état actuel du système. Un second algorithme, dit de contrôle, récupèrera alors les consignes obtenues et pilotera directement le système en actionnant les différentes électrovannes, pompe et interrupteurs du système.

Au vu des résultats obtenus avec l'algorithme PSO, celui-ci pourrait être utilisé comme algorithme à grande échelle. En effet, cet algorithme n'a pas besoin de tourner en temps réel, il sera nécessaire de le faire tourner à intervalle régulier, une fois par heure par exemple, afin de déterminer quel composant il semble judicieux d'utiliser dans l'heure qui vient. Des modifications sont cependant à envisager afin notamment d'intégrer les prévisions solaires et les prévisions de consommation à la stratégie de gestion des stockages et de pilotage du réseau.

D'autres algorithmes sont possibles comme ceux actuellement développés par H. Lambert, doctorant travaillant également sur le projet RECIF : l'algorithme de gestion par règles [65] et l'algorithme MILP [66]. Le second algorithme gérant le micro-réseau devra tourner en temps réel afin de commander à chaque instant les différents composants. Le modèle REM, développé en partie lors de cette thèse, paraît tout indiqué pour cela car ce formalisme permet d'obtenir une structure de commande par inversion du modèle.

Une schématisation de ce que pourrait être la logique de pilotage du micro-réseau RECIF est illustrée sur la Figure II.38.

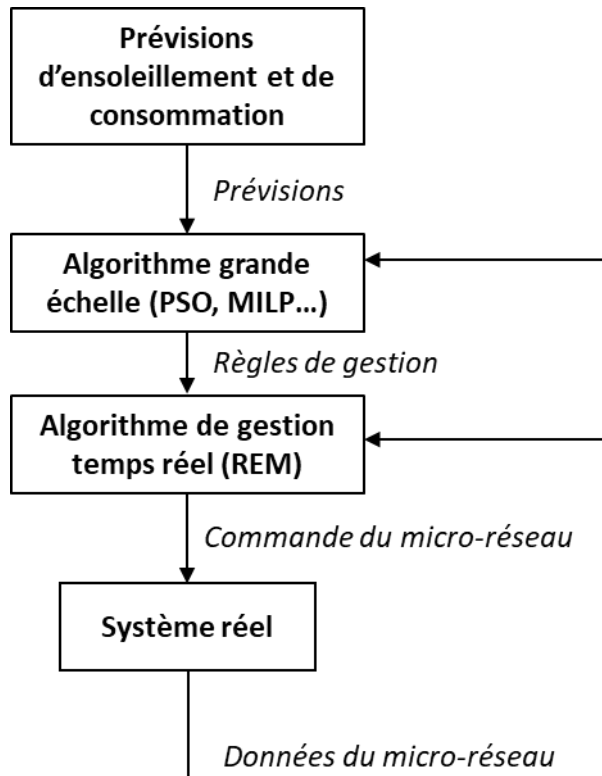


Figure II.38 : Proposition de schéma de gestion du micro-réseau RECIF.

4. Conclusion

Cette partie est consacrée à l'étude d'un micro-réseau dans sa globalité. Dans un premier temps, un algorithme d'optimisation par essaims de particules a été présenté. Celui-ci permet, comme démontré sur deux études de cas différents, de simultanément dimensionner un micro-réseau adapté à des besoins électriques et frigorifiques donnés et de proposer également une stratégie de gestion.

Les résultats de cette étude préliminaire ont motivés une seconde étude afin d'identifier les profils temporels de charges les plus pertinents pour le micro-réseau développé dans le cadre du projet RECIF. Il a ainsi été montré que les profils pour lesquels production solaire et consommation sont déphasées sont plus adaptés pour ce micro-réseau.

Les différents composants du micro-réseau RECIF ont ensuite été présentés. Enfin, une proposition d'amélioration de l'algorithme PSO est proposée afin de participer à la gestion future du micro-réseau RECIF. L'objectif serait alors d'intégrer les prévisions solaires et les prévisions de consommation à l'algorithme afin que celui-ci décide d'une stratégie de gestion du micro-réseau. Cette stratégie serait ensuite utilisée par un algorithme temps réel permettant de piloter le micro-réseau.

Chapitre III : Systèmes thermochimiques hybrides à compresseur

Bien qu'intéressante pour améliorer l'efficacité globale du micro-réseau, l'intégration d'un système thermochimique pour valoriser de la chaleur basse température ne présente pas réellement d'avancée scientifique sur les systèmes thermochimiques à proprement parlé. C'est pourquoi il a été décidé de centrer une partie des travaux menés lors de cette thèse sur les systèmes hybrides à compresseurs. En effet, comme explicité lors de l'étude bibliographique du Chapitre I, ces hybridations sont soit relativement nouvelles dans la littérature scientifique soit inexistantes pour l'hybridation utilisant le compresseur lors de la phase de synthèse dans le but de produire du froid à plus basse température.

Le fait qu'un système thermochimique soit capable d'utiliser de la chaleur pour produire du froid sans recourir à aucune autre ressource d'énergie coûteuse est un atout majeur. L'intégration d'un compresseur dans ces systèmes peut sembler contre-productif du fait de la nécessité de consommer de l'électricité supplémentaire pour valoriser la chaleur et produire du froid. Néanmoins, ces systèmes hybrides proposent cependant un service nouveau : l'utilisation d'un compresseur pour assister la phase de décomposition du réacteur permet de valoriser des sources de chaleur non exploitables par les procédés thermochimiques conventionnels. De plus, la mise en fonctionnement de ce même compresseur en phase de synthèse permet de produire du froid à des températures beaucoup plus basses et ainsi d'envisager de nouvelles applications frigorifiques.

Ce chapitre se focalise sur l'étude de ces deux types d'hybridations qui intègrent un compresseur pour assister la phase de décomposition et/ou améliorer la production frigorifique en phase de synthèse. L'objectif est ici d'évaluer en régime stationnaire les performances de différents systèmes incluant ou non ce compresseur selon plusieurs critères : le coefficient de performance (COP), le rendement exergetique (η_{ex}) et le rendement en énergie primaire (η_{ep}). Cette étude se concentre sur les systèmes thermochimiques à ammoniac visant des applications de production de froid. L'évaluation de 103 ammoniacates différents a permis de mettre en avant les sels les plus intéressants selon l'application envisagée. Les données thermodynamiques concernant ces sels sont issues des expériences passées du laboratoire PROMES.

Afin de réaliser une étude comparative indépendante du dimensionnement du système (surface d'échange, volume de réactif...), du choix des composants (technologie des échangeurs, du compresseur...) et de la mise en œuvre du réactif, une approche thermodynamique en régime stationnaire a été choisie en considérant les hypothèses suivantes :

- L'impact des phases transitoires entre les phases de fonctionnement du procédé qui permettent par exemple au réacteur d'atteindre la température de fonctionnement, n'est pas considéré. De par l'expérience acquise au laboratoire, la non prise en compte de ces phases conduit à surestimer les performances énergétiques de ces procédés d'environ 10 à 15%.
- Les échangeurs thermiques sont idéalisés de telle sorte que les températures des deux fluides échangeant de la chaleur sont égales en sortie d'échangeur. Cette hypothèse conduit à considérer des échangeurs à pincements thermiques nuls.

- Les pertes de charges liées aux transferts de gaz dans le système sont négligées.
- Le compresseur fonctionne avec un rendement isentropique constant pris égal à 0,7 dans cette étude. D'autres causes de dissipations énergétiques ont également été négligées (rendements mécanique et électrique parfaits). Le rendement volumétrique de compression n'a pas été pris en compte. En effet, celui-ci dépend du volume mort du compresseur donc de considérations technologiques sur celui-ci. Néanmoins, pour des ratios de compressions relativement faibles, le rendement volumétrique peut être considéré comme suffisamment élevé pour être négligé sans engendrer une erreur trop importante. En effet, à titre d'illustration, pour un gaz parfait subissant un ratio de compression de 5 dans un compresseur ayant un volume mort de l'ordre de 2% de la cylindrée, le rendement volumétrique est supérieur à 95% [67]. Pour cette raison, le ratio de compression a été limité à 5 dans cette étude.
- Les masses thermiques des parois des différents composants n'ont pas été prises en compte. Leurs températures sont donc considérées égales à la température du composant.
- Les points de fonctionnement dans les composants tels que le réacteur, l'évaporateur et le condenseur sont supposés correspondre à l'équilibre thermodynamique.

L'ensemble de ces hypothèses entraîne de fait une surestimation des performances des différents cycles étudiés. Les valeurs sont ici données à titre indicatif et peuvent être vues comme des valeurs limites de performances. Néanmoins, cette étude reste cohérente dans le cadre de la méthodologie employée ici, avec l'objectif de comparer les différents cycles et systèmes entre eux en valeur relative et non absolue.

L'objectif de cette étude comparative est de cibler les sels et les configurations potentiellement les plus performantes pour des conditions opératoires ou finalités applicatives visées. Le lecteur intéressé pourra ainsi sélectionner quelques sels intéressants pour son application et définir la configuration de système la plus appropriée. Le second point d'intérêt de cette étude est l'évaluation du gain apporté par l'intégration d'un compresseur. En effet, bien que celui-ci fasse globalement baisser les performances du fait de la consommation d'électricité, il permet d'étendre la plage d'utilisation d'un sel. Pour une application donnée le nombre de sels à disposition est ainsi bien plus important que pour les procédés thermochimiques classiques ce qui permet globalement d'améliorer les performances que l'on peut attendre des systèmes thermochimiques en choisissant un sel présentant de meilleures caractéristiques pour l'application visée.

1. Présentation des systèmes hybrides étudiés

Différentes hybridations « procédé thermochimique/compresseur » sont étudiées ici. Bien qu'ayant déjà fait l'objet d'études antérieures, notamment dans les articles de Ferruci *et al.* [49] et de Fitó *et al.* [51], la décomposition assistée par compresseur est une nouvelle fois abordée ici et complète les études précédentes. Les résultats exposés dans ce chapitre permettent ainsi de caractériser les performances de nombreux sels, confirmant ceux de la littérature obtenus, en particulier pour le sel $\text{BaCl}_2(8/0)$. Cette étude propose également d'utiliser le compresseur lors de la phase de synthèse, cette hybridation est appelée "synthèse assistée" dans la suite. Comme exposé au Chapitre I, cette phase n'a encore jamais été étudiée dans le but de produire du froid à plus basse température.

Une phase de décomposition se fait classiquement à l'aide d'une source de chaleur dont la température (T_{chaud}) est suffisante pour amener le réacteur à la pression de condensation. Une fois cette pression atteinte, le réacteur peut être mis hors équilibre car soumis à une double contrainte thermodynamique en pression et température, contraignant le réacteur à se placer dans les conditions de décomposition du sel réactif chargé en ammoniac. Le sel réactif se décompose et produit alors un flux d'ammoniac gazeux qui s'écoule du réacteur vers le condenseur en sortie duquel le liquide est collecté dans un réservoir. Un schéma du système ainsi que la représentation du trajet thermodynamique de l'ammoniac au cours de cette phase dans le diagramme de Clausius-Clapeyron est schématisé sur la Figure III.1.

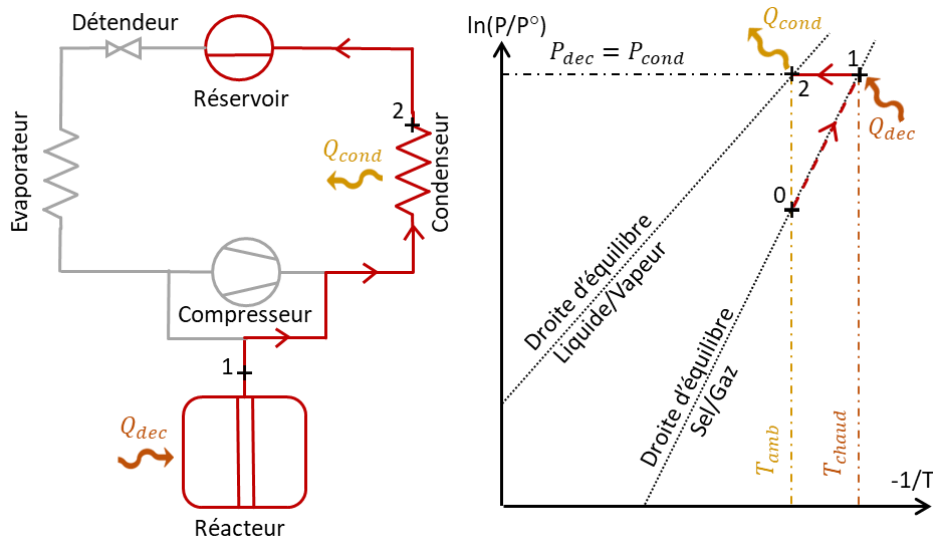


Figure III.1 : Schéma du fonctionnement du système lors de la phase de décomposition thermique du système (à gauche) et trajet thermodynamique de l'ammoniac dans le diagramme de Clausius-Clapeyron (à droite).

Lorsque la température (T'_{chaud}) de la source chaude n'est pas suffisante pour atteindre la pression de condensation, l'utilisation d'un compresseur permet de combler l'écart de pression entre le réacteur et le condenseur. C'est donc la pression d'aspiration du compresseur qui joue le rôle de pression de contrainte pour le réacteur et qui permet de le maintenir hors équilibre afin que la réaction de décomposition ait lieu. Un schéma des composants utilisés lors d'une phase de décomposition ainsi que la représentation du trajet thermodynamique sont proposés sur la Figure III.2.

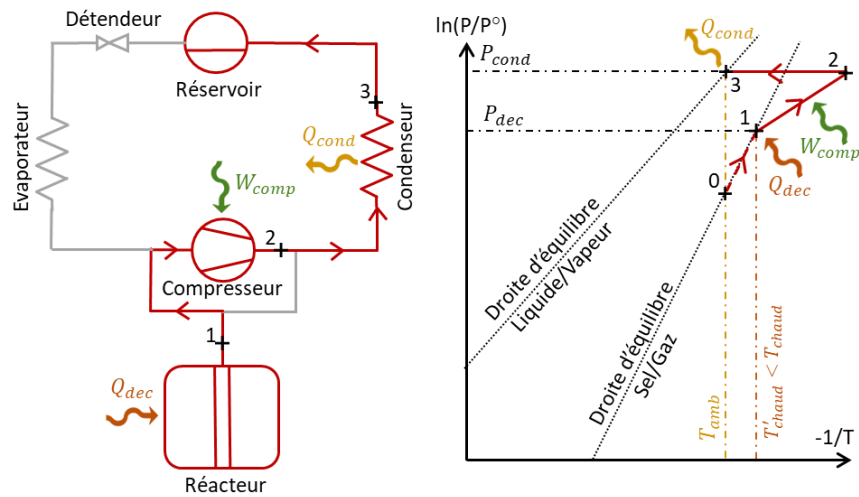


Figure III.2 : Schéma du fonctionnement du système lors de la phase de décomposition assistée par compresseur (à gauche) et trajet thermodynamique subi par l'ammoniac dans un diagramme de Clausius-Clapeyron (à droite).

Lors d'une phase de synthèse classique, décrite sur la Figure III.3, le réacteur et l'évaporateur sont initialement à température ambiante et isolés l'un de l'autre. La pression d'équilibre dans l'évaporateur est donc bien supérieure à celle dans le réacteur. Lorsque ces 2 composants sont connectés au moyen d'une vanne, il s'établit alors un écoulement d'ammoniac gazeux de l'évaporateur vers le réacteur. L'apport de gaz au réacteur tend à faire augmenter sa pression, le plaçant ainsi hors équilibre et permettant la réaction de synthèse et l'absorption chimique de l'ammoniac par le sel. La pression dans l'évaporateur se met alors à diminuer jusqu'à ce qu'un nouvel équilibre thermodynamique se mette en place entre ces deux composants en fonction des interactions thermiques avec leur environnement respectif. Au fur et à mesure que le gaz est soutiré dans l'évaporateur, celui-ci est alimenté en ammoniac liquide depuis le réservoir à température ambiante au travers d'un détendeur.

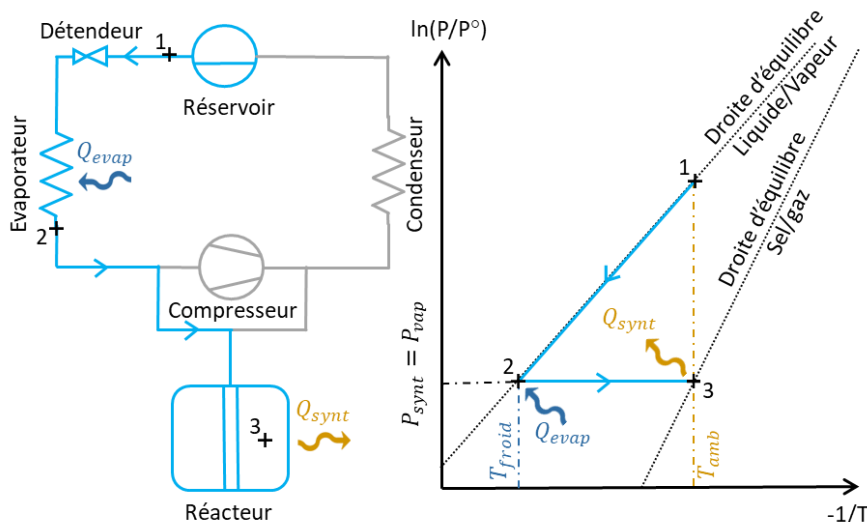


Figure III.3 : Schéma du fonctionnement du système lors de la phase de synthèse thermique (à gauche) et trajet thermodynamique de l'ammoniac dans un diagramme de Clausius-Clapeyron (à droite).

L'utilisation d'un compresseur en phase de synthèse permet de découpler et de rendre indépendantes les pressions de l'évaporateur et du réacteur comme le montre la Figure III.4. Un nouvel équilibre thermodynamique se met alors en place avec une pression d'équilibre à l'évaporateur plus faible que celle du réacteur et permet ainsi de produire du froid à plus basse température que dans le cas d'une phase de synthèse uniquement pilotée par la « thermique » des composants.

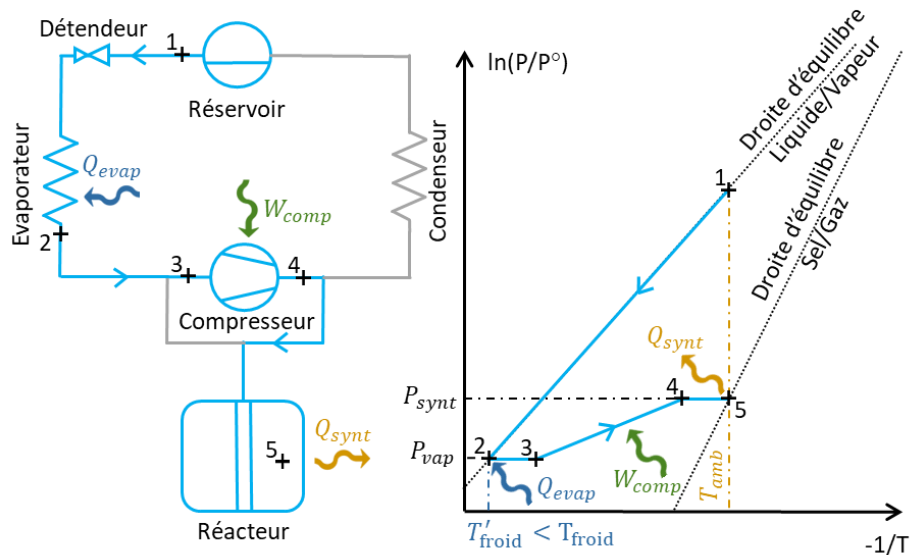


Figure III.4 : Schéma du fonctionnement du système lors de la phase de synthèse assistée par compresseur (à gauche) et trajet thermodynamique de l'ammoniac dans un diagramme de Clausius-Clapeyron (à droite).

1.1. Diagrammes thermodynamiques

Afin de mieux visualiser le trajet thermodynamique subi par l'ammoniac dans les cycles hybrides, ce trajet est par la suite représenté dans 3 diagrammes thermodynamiques différents :

- Le **diagramme de Clausius-Clapeyron** $[-\frac{1}{T}; \ln(\frac{P}{P_0})]$, présenté sur la Figure III.5, est fréquemment utilisé car il permet de représenter les équilibres monovariants par des droites. Certains points du trajet thermodynamiques sont cependant superposés dans ce diagramme.
- Le **diagramme enthalpique** ou de **Mollier** $[h; P]$, présenté sur la Figure III.6, permet de lever ce problème car les courbes de saturations, d'une part des phases vapeur et liquide de l'ammoniac, d'autre part, de l'ammoniac sorbé et désorbé du sel, sont alors distinctes. Ce type de diagramme permet également de visualiser l'évolution du contenu énergétique du fluide travail au cours du cycle. Ce diagramme peut ainsi être utilisé pour évaluer des COP ou des rendements énergétiques.
- Le **diagramme entropique** $[T; s]$, présenté sur la Figure III.7, permet quant à lui d'identifier les sources d'irréversibilités thermodynamiques dans le cycle. Il permet également de discuter de la valeur du rendement exergetique.

Le système thermochimique hybride représenté sur les diagrammes qui suivent, exploite une source de chaleur à 60 °C pour produire du froid à -35 °C. La température

ambiante a été prise à égale à 25°C. Tous les pincements thermiques ont été considérés comme nuls, de telle sorte que les différents points de fonctionnement du cycle soient représentés à l'équilibre thermodynamique.

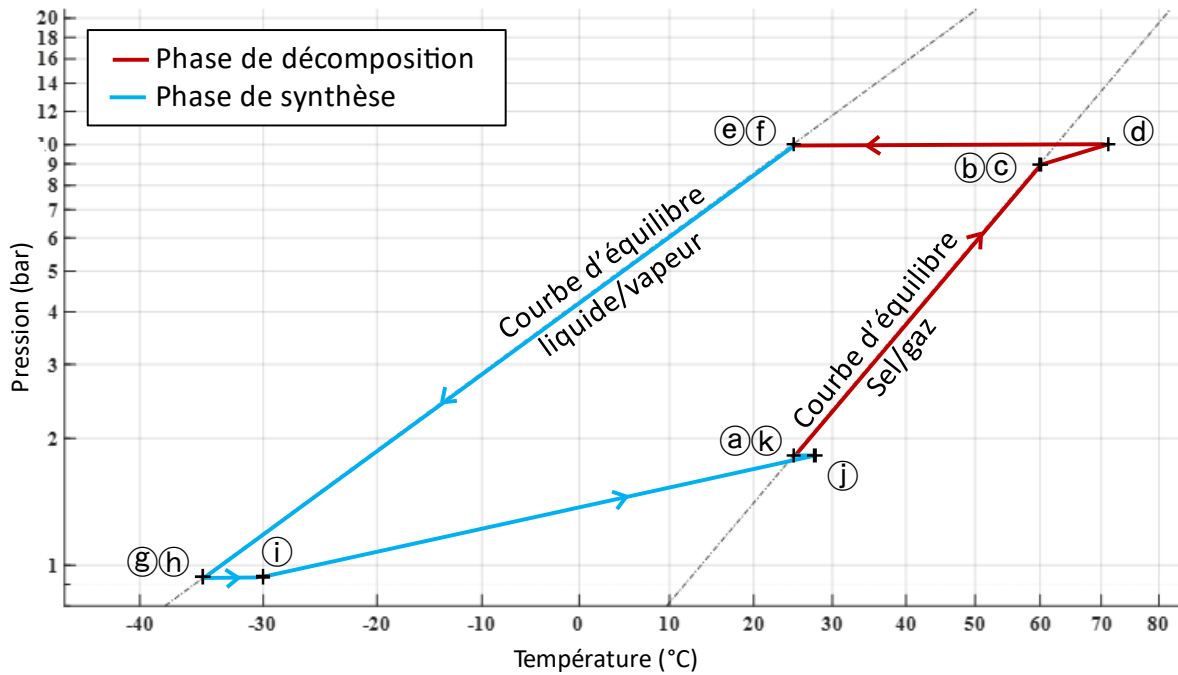


Figure III.5 : Représentation dans le diagramme de Clausius-Clapeyron d'un cycle thermochimique hybride utilisant un compresseur pour assister la phase de décomposition (en rouge) et intensifier la production de froid en phase de synthèse (en bleu).

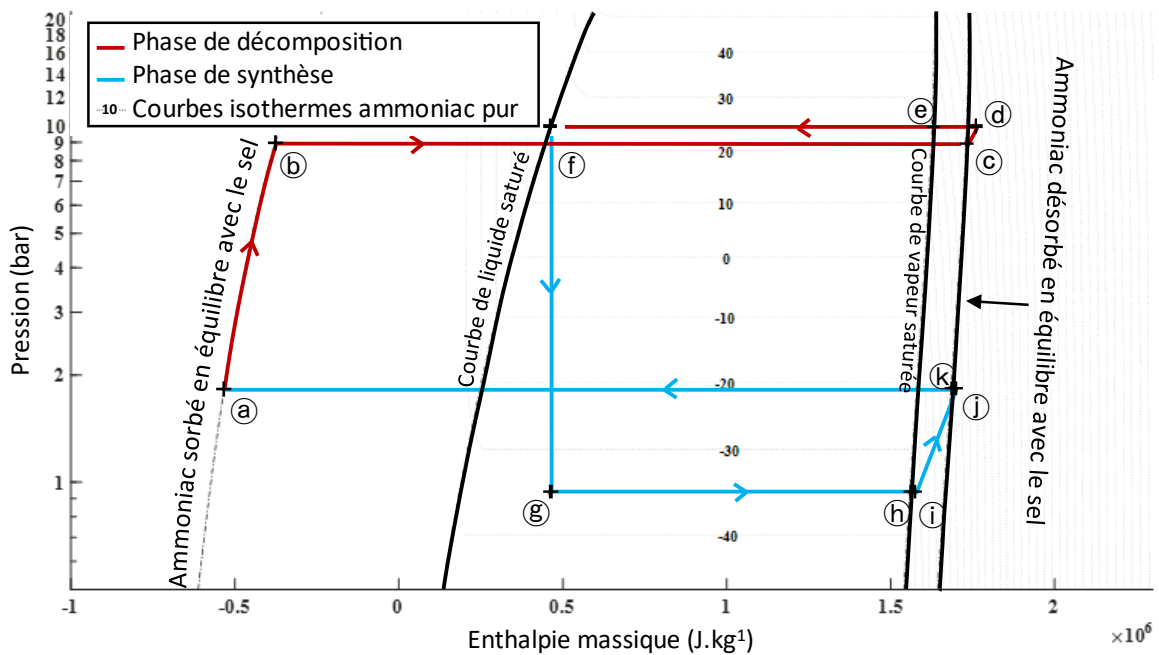


Figure III.6 : Représentation dans le diagramme de Mollier d'un cycle de système thermochimique utilisant un compresseur pour assister la décomposition (en rouge) et la synthèse (en bleu).

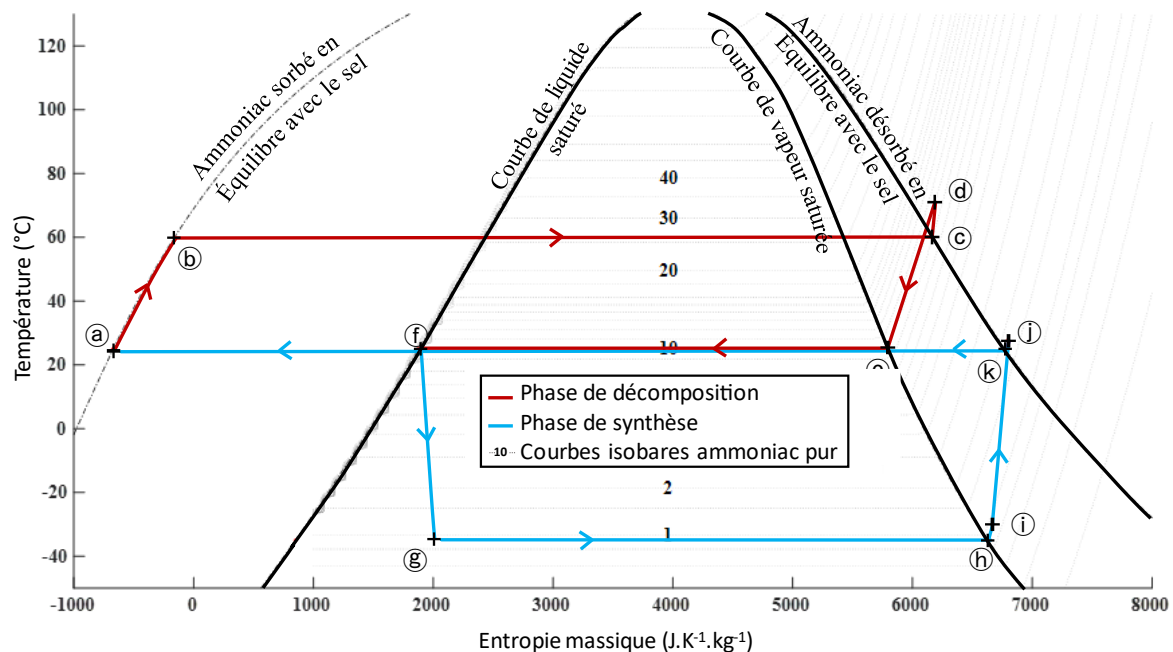


Figure III.7 : Représentation dans le diagramme entropique d'un cycle thermochimique hybride utilisant un compresseur pour assister la phase de décomposition (en rouge) et intensifier la production de froid en phase de synthèse (en bleu).

Sur chaque diagramme sont représentés les différents points de fonctionnement du cycle. Le trajet thermodynamique de l'ammoniac lors de la phase de décomposition ($\text{a} \rightarrow \text{f}$), représentée en rouge sur les différents diagrammes est précisé ci-dessous :

$\text{a} \rightarrow \text{b}$: Le réacteur, isolé et fermé, est mis en contact avec la source chaude, sa température augmente en suivant la courbe d'équilibre.

$\text{b} \rightarrow \text{c}$: Le réacteur est ouvert et le compresseur est mis en fonctionnement. Le réacteur est ainsi mis hors équilibre et la désorption se met en place. La décomposition est supposée se faire de manière isobare et isotherme.

$\text{c} \rightarrow \text{d}$: Le compresseur comprime l'ammoniac jusqu'à la pression de condensation. Cette compression est réalisée avec un rendement isentropique constant ($\eta_{is} = 0,7$).

$\text{d} \rightarrow \text{e}$: La vapeur d'ammoniac surchauffée en sortie de compresseur est d'abord refroidie de manière sensible avec l'extérieur jusqu'à atteindre la température de saturation. Ce processus est supposé se faire de manière isobare (pertes de charge négligées).

$\text{e} \rightarrow \text{f}$: L'ammoniac est condensé dans le condenseur selon un processus isotherme et isobare. Le liquide est évacué par gravité vers un réservoir où il est stocké à température ambiante.

La phase de synthèse ($\text{f} \rightarrow \text{a}$), représentée en bleu, correspond à la phase de production de froid :

①→② : L'ammoniac liquide est puisé dans le réservoir et détendu jusqu'à la pression d'évaporation. Ce processus est supposé être isenthalpique.

②→③ : Le liquide est vaporisé. Ce phénomène étant endothermique, de la chaleur provenant de l'environnement de l'évaporateur est absorbée, c'est la production de froid.

③→④ : Le gaz en sortie d'évaporateur est légèrement surchauffé (5 K) afin de s'assurer qu'à l'aspiration du compresseur, le fluide soit totalement sous forme vapeur.

④→⑤ : Le gaz est comprimé jusqu'à la pression du réacteur en synthèse en considérant une compression avec un rendement isentropique constant.

⑤→⑥ : Le gaz, plus chaud que le réacteur en sortie de compresseur, se refroidit dans un processus isobare.

⑥→⑦ : L'ammoniac est sorbé par le réacteur car celui-ci est soumis à une double contrainte en pression et température qui le place dans les conditions nécessaires à la synthèse. Cette réaction de synthèse est réalisée de manière isobare et isotherme.

2. Cadre de l'étude

2.1. Plage opératoire de l'étude et identification des sels possibles

Pour cette étude, les données thermodynamiques de 103 ammoniacates ont été utilisées. La stœchiométrie de chaque couple réactif, l'enthalpie et l'entropie de réaction ainsi que la capacité thermique molaire de chaque sel sont connues. Toutes ces données sont accessibles dans une base de données disponible au laboratoire PROMES, établie à partir de la littérature scientifique et des caractérisations thermodynamiques menées au laboratoire.

Cette liste de sels a été restreinte en accord avec la plage opératoire en température de l'étude. En effet, pour s'affranchir des limitations par transfert de masse au sein du réacteur, une pression minimale opératoire de 0,5 bar est considérée. De même, le procédé est contraint par la température de cristallisation de l'ammoniac à -77 °C. Afin de garder une marge par rapport à cette température de cristallisation et parce que peu d'applications nécessite un froid à une telle température, il a été décidé de limiter l'étude à -50 °C. Enfin, parce que le principal intérêt des systèmes thermochimiques réside dans le fait de pouvoir valoriser les sources de chaleur à basse température, la température haute de la source de chaleur a été limitée à 150 °C. Ces différentes considérations opératoires ont ainsi exclu de nombreux sels de l'étude. En effet, comme on peut le constater sur la Figure III.8 la courbe d'équilibre de certains sels est en dehors de la fenêtre opératoire considérée lors de cette étude.

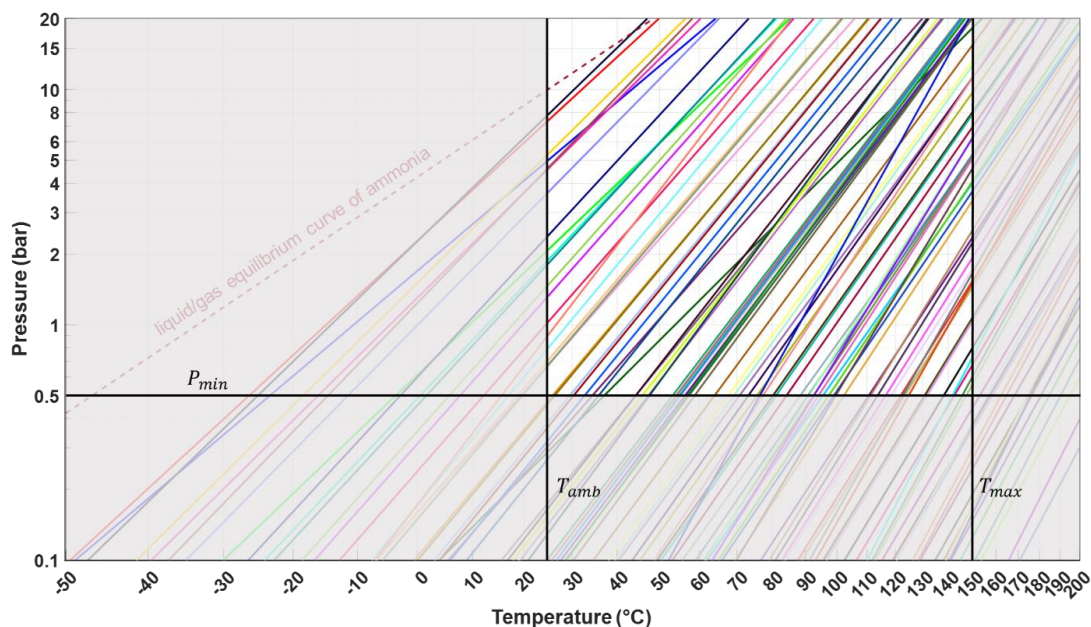


Figure III.8 : Illustration dans un diagramme de Clausius-Clapeyron des sels potentiellement utilisables dans la fenêtre opératoire considérée pour l'étude.

L'étude s'est ainsi restreinte à l'étude de 84 ammoniacates différents qui sont tous répertoriés dans le Tableau III.1. Chaque sel est associé à un numéro qui sera par la suite utilisé pour identifier chaque sel sur les différentes figures. Il est important de noter que d'autres critères, non liés aux conditions opératoires, auraient également pu être pris en compte dans cette étude afin de restreindre d'avantage la liste de sels. Afin de rester le plus général possible, la température de fusion des sels, leur caractère toxique ou explosif, leur coût, leur disponibilité ou encore leurs impacts environnementaux n'ont pas été considérés.

| n° | Nom du sel | n° | Nom du sel | n° | Nom du sel | n° | Nom du sel |
|----|----------------|----|---------------|----|----------------|----|----------------|
| 1 | NH4Cl (3/0) | 22 | BaBr2 (8/4) | 43 | PbCl2 (1,5/1) | 64 | CuBr (1.5/1) |
| 2 | KI (4/0) | 23 | BaI2 (9/8) | 44 | PbI2 (2/1) | 65 | PbI2 (1/0,5) |
| 3 | NH4Br (1/0) | 24 | CaCl2 (4/2) | 45 | MnCl2 (6/2) | 66 | MgCl2 (6/2) |
| 4 | LiBr (5/4) | 25 | LiBr (4/3) | 46 | PbBr2 (2/1) | 67 | SnI2 (2/1) |
| 5 | PbCl2 (8/3,25) | 26 | BaBr2 (4/2) | 47 | LiCl (2/1) | 68 | PbCl2 (1/0) |
| 6 | PbBr2 (8/5,5) | 27 | SnI2 (5/3) | 48 | LiI (4/3) | 69 | FeBr2 (6/2) |
| 7 | NH4I (1/0) | 28 | CuI (3/2) | 49 | CaBr2 (6/2) | 70 | BaI2 (2/0) |
| 8 | NaBr (5.25/0) | 29 | BaBr2 (2/1) | 50 | LiBr (2/1) | 71 | CuCl2 (3.33/2) |
| 9 | CaI2 (8/6) | 30 | LiCl (3/2) | 51 | BaBr2 (1/0) | 72 | CuBr2 (5/3.33) |
| 10 | LiCl (4/3) | 31 | BaI2 (8/6) | 52 | ZnCl2 (4/2) | 73 | ZnBr2 (4/2) |
| 11 | BaCl2 (8/0) | 32 | ZnCl2 (6/4) | 53 | SnI2 (3/2) | 74 | LiBr (1/0) |
| 12 | PbBr2 (5,5/3) | 33 | ZnSO4 (5/4) | 54 | CuCl2 (5/3.33) | 75 | SnBr2 (2/1) |
| 13 | SnCl2 (4/2,5) | 34 | SrBr2 (8/2) | 55 | LiI (3/2) | 76 | LiI (2/1) |
| 14 | NaI (4.5/0) | 35 | ZnI2 (6/4) | 56 | FeCl2 (6/2) | 77 | ZnSO4 (4/3) |
| 15 | PbCl2 (3,25/2) | 36 | SrI2 (8/6) | 57 | LiCl (1/0) | 78 | CaI2 (6/2) |
| 16 | CuBr (3/1.5) | 37 | PbCl2 (2/1,5) | 58 | SnBr2 (3/2) | 79 | CuBr (1/0) |
| 17 | PbBr2 (3/2) | 38 | ZnBr2 (6/4) | 59 | SrI2 (6/2) | 80 | CuI (1/0.5) |
| 18 | PbI2 (5/2) | 39 | LiBr (3/2) | 60 | CuCl (1.5/1) | 81 | CuBr2 (3.33/2) |
| 19 | CaCl2 (8/4) | 40 | BaI2 (6/4) | 61 | MnBr2 (6/2) | 82 | CuSO4 (5/4) |
| 20 | SnBr2 (5/3) | 41 | CuI (2/1) | 62 | SrBr2 (2/1) | 83 | CuI (0.5/0) |
| 21 | SrCl2 (8/1) | 42 | BaI2 (4/2) | 63 | CoCl2 (6/2) | 84 | CuSO4 (4/2) |

Tableau III.1 : Liste des 84 sels étudiés.

2.2. Les indicateurs de performance

L'évaluation des performances énergétiques est uniquement basée sur des considérations thermodynamiques. Toutes les quantités d'énergie et d'exergie calculées sont rapportées à une mole d'ammoniac cyclé. Des notations minuscules sont utilisées pour les grandeurs molaires dans la suite.

2.2.1. Le coefficient de performance

Le coefficient de performance (COP) est régulièrement utilisé pour caractériser les systèmes frigorifiques. Il s'exprime comme le ratio entre l'énergie associée à l'effet utile du système et l'énergie consommée par le système. Dans notre cas, l'effet utile est le froid produit par le système (q_{froid}) et l'énergie consommée est l'énergie thermique apportée au réacteur en décomposition (q_{chaud}) ainsi que l'énergie électrique consommée par le compresseur (w). Le COP peut ainsi s'exprimer grâce à l'équation (III.1).

$$COP = \frac{q_{froid}}{w + q_{chaud}} \quad (III.1)$$

2.2.2. Le rendement exergetique

Le rendement exergetique permet de tenir compte de la qualité de l'énergie utilisée ou fournie. En effet, l'énergie thermique n'a pas la même valeur que l'énergie électrique fournie au compresseur. Pour produire un travail par un système thermodynamique en exploitant une source d'énergie thermique disponible à une température T_{chaud} , celui-ci devra être mis en contact également avec un puit de chaleur à une température inférieure. L'énergie transformable en énergie mécanique ne représentera alors qu'une fraction de l'énergie transférée entre les deux sources. Pour quantifier l'énergie mécanique (travail) qu'il est possible de produire par un tel système ditherme, des facteurs de Carnot sont introduits dans l'équation (III.2).

$$\begin{cases} \theta_{froid} = \frac{T_{amb}}{T_{froid}} - 1 \\ \theta_{chaud} = 1 - \frac{T_{amb}}{T_{chaud}} \end{cases} \quad (III.2)$$

L'exergie est définie comme la part d'énergie thermique transformable en énergie mécanique. Ainsi, le rendement exergetique s'exprime à l'aide des facteurs de Carnot définis précédemment comme indiqué dans l'équation (III.3).

$$\eta_{ex} = \frac{Ex_{froid}}{w + Ex_{chaud}} = \frac{q_{froid} \cdot \theta_{froid}}{w + q_{chaud} \cdot \theta_{chaud}} \quad (III.3)$$

2.2.3. Le rendement en énergie primaire

Le rendement en énergie primaire permet de tenir compte des différentes transformations et conversions énergétiques qui permettent d'aboutir à l'énergie finale. En d'autres termes, plutôt que de tenir uniquement compte de la quantité d'électricité consommée par le compresseur, on considère plutôt l'énergie primaire totale nécessaire pour produire cette électricité. Le journal officiel de l'union européenne rédigé par la commission

européenne [68] définit un ratio entre l'énergie primaire et l'énergie électrique d'environ $\beta = 2,5$. Ce ratio varie d'un pays à l'autre en fonction du mix énergétique national. Le rendement en énergie primaire s'exprime alors selon l'équation (III.4).

$$\eta_{pri} = \frac{q_{froid}}{\beta \cdot w + q_{chaud}} \quad (III.4)$$

2.3. Expression des énergies consommées et produites

Les indicateurs proposés ne tiennent finalement compte que de 3 quantités d'énergie qu'il est nécessaire d'estimer : l'énergie électrique consommée par le compresseur en phase de décomposition et/ou en phase de synthèse, l'énergie thermique consommée par le réacteur lors de la phase de décomposition et l'effet frigorifique produit par l'évaporation de l'ammoniac en phase de synthèse.

2.3.1. Énergie électrique consommée lors de la compression

Le rendement isentropique d'une compression se définit comme le rapport du travail de compression isentropique sur le travail de compression réel comme le montre l'équation (III.5). Ce rendement est supposé constant dans cette étude ($\eta_{is} = 0,7$).

$$\eta_{is} = \frac{w_{comp}^{is}}{w_{comp}} \quad (III.5)$$

Le travail de compression isentropique d'un fluide peut s'exprimer par l'équation (III.6).

$$w_{comp}^{is} = h_{out,is}(P_{out}, s_{in}) - h_{in}(P_{in}, T_{in}) \quad (III.6)$$

La température d'aspiration (T_{in}) étant connue du fait des pincements thermiques considérés comme nuls, il est ainsi possible de déterminer les pressions d'aspiration et de refoulement du compresseur qui correspondent aux divers équilibres thermodynamiques liquide/vapeur de l'ammoniac et de la réaction solide/gaz. Connaissant la pression et la température, il est alors possible de déterminer l'entropie et l'enthalpie de la vapeur en utilisant des tables thermodynamiques telles que *CoolProp* dans notre cas. L'équation (III.7) permet ainsi d'obtenir l'expression finale de l'énergie électrique consommée par le compresseur en supposant les rendements mécanique et électrique du compresseur égaux à 1.

$$w_{comp} = \frac{h_{out,is}(P_{out}, s_{in}) - h_{in}(P_{in}, T_{in})}{\eta_{is}} \quad (III.7)$$

2.3.2. Énergie thermique consommée lors de la phase de décomposition

L'énergie thermique transférée depuis la source chaude vers le réacteur permet d'une part d'élever la température du réacteur jusqu'à la température de la source puis d'alimenter la réaction de désorption en chaleur car cette réaction est endothermique. L'élévation de température du réacteur est calculée à partir de la capacité thermique moyenne du sel rapportée à 1 mole d'ammoniac (c_{moy}). Les hypothèses suivantes sont considérées :

- Les masses thermiques de la paroi ainsi que celle de la matrice poreuse graphitée à laquelle le sel est mélangé sont négligées afin de s'affranchir de toutes considérations de dimensionnement, choix des composants et mise en œuvre du composite réactif.
- Les pincements thermiques sont négligés, la température du réacteur est donc égale à la température de la source chaude.

L'énergie thermique apportée au réacteur peut alors s'exprimer selon l'équation (III.8).

$$q_{chaud} = c_{moy} \cdot (T_{chaud} - T_{amb}) + \Delta_r H^\circ \quad (III.8)$$

2.3.3. Énergie frigorifique prélevée à la source froide

L'énergie thermique absorbée pour l'évaporation d'une mole d'ammoniac est déterminée en considérant les hypothèses suivantes :

- La détente subie par le fluide à travers la vanne entre le réservoir et l'évaporateur est supposée isenthalpique. L'enthalpie du fluide en entrée d'évaporateur peut ainsi être estimée à partir de l'enthalpie du liquide dans le réservoir supposé à saturation à la température ambiante.
- Le pincement thermique entre le fluide caloporteur et l'évaporateur est supposé être nul, la température d'évaporation est ainsi égale à la température de froid produit.
- L'évaporateur fonctionne à l'équilibre thermodynamique, la pression peut donc être estimée à partir de la température d'évaporation grâce à la relation de Clausius-Clapeyron.

Ces hypothèses permettent d'exprimer l'énergie frigorifique produite à l'évaporateur à l'aide de l'équation (III.9).

$$q_{froid} = h_{in,evap}(P_{sat}(T_{amb}), T_{amb}) - h_{out,evap}(P_{sat}(T_{froid}), T_{froid}) \quad (III.9)$$

3. Résultats de l'étude et discussion

Le modèle précédemment présenté permet d'évaluer les performances des différents cycles pour l'ensemble des 84 sels réactifs. Pour une température de source chaude donnée et une température de froid produit, une liste de sels peut ainsi être établie et les performances pour chacun de ces sels estimées.

3.1. Extension de la plage opératoire du procédé

On appelle plage de fonctionnement, ou plage opératoire, l'ensemble des couples de températures (T_{chaud}, T_{froid}) de la source de chaleur et de la source froide pour lesquels le système thermochimique est capable de fonctionner. Le couple (T_{chaud}, T_{froid}) est appelé point de fonctionnement ou condition opératoire.

Comme évoqué précédemment, pour une même température de condensation, l'utilisation d'un compresseur en phase de décomposition permet de faire désorber l'ammoniac du sel à l'aide d'une source de chaleur, dont la température est plus basse que celle requise pour une phase de décomposition purement thermique (condenseur et réacteur à la même pression).

De même, pour une température de réaction de synthèse donnée, l'utilisation d'un compresseur en phase de synthèse permet de diminuer la pression d'évaporation et ainsi la température de froid produit en comparaison d'une phase s'effectuant de manière purement thermique (réacteur et évaporateur à même pression).

Un exemple de cette extension de plage de fonctionnement est proposé pour le sel $BaCl_2(8/0)$ sur la Figure III.9. Sur cette figure, l'évolution du COP est tracée en fonction des températures de la source chaude et de la température de froid produit pour une température ambiante de 25°C. Les températures limites pour chaque phase apparaissent sur ce graphique.

Dans le cas où une phase peut être réalisée sans compresseur, ce sont les pressions opératoires, du condenseur en phase de décomposition ou du réacteur en phase de synthèse, qui fixent les limites basses de la plage de fonctionnement du système. Par exemple, pour la phase de décomposition, la température minimale requise pour que le réacteur atteigne la pression du condenseur de 10 bar est de 63 °C. La pression du condenseur étant fixée par les échanges thermiques avec le milieu ambiant. Pour la phase de synthèse, lorsque le réacteur est à température ambiante (25°C), sa pression d'équilibre est de 1,8 bar, ce qui entraîne une température minimale d'évaporateur à cette pression de -21 °C.

Dans le cas où une phase est réalisée avec l'assistance d'un compresseur, de nouvelles limites minimales opératoires peuvent alors être redéfinies en fonction du taux de compression limite du compresseur. Dans le cadre de cette évaluation, ce ratio est ici limité à 5, valeur généralement retenue pour un compresseur à piston.

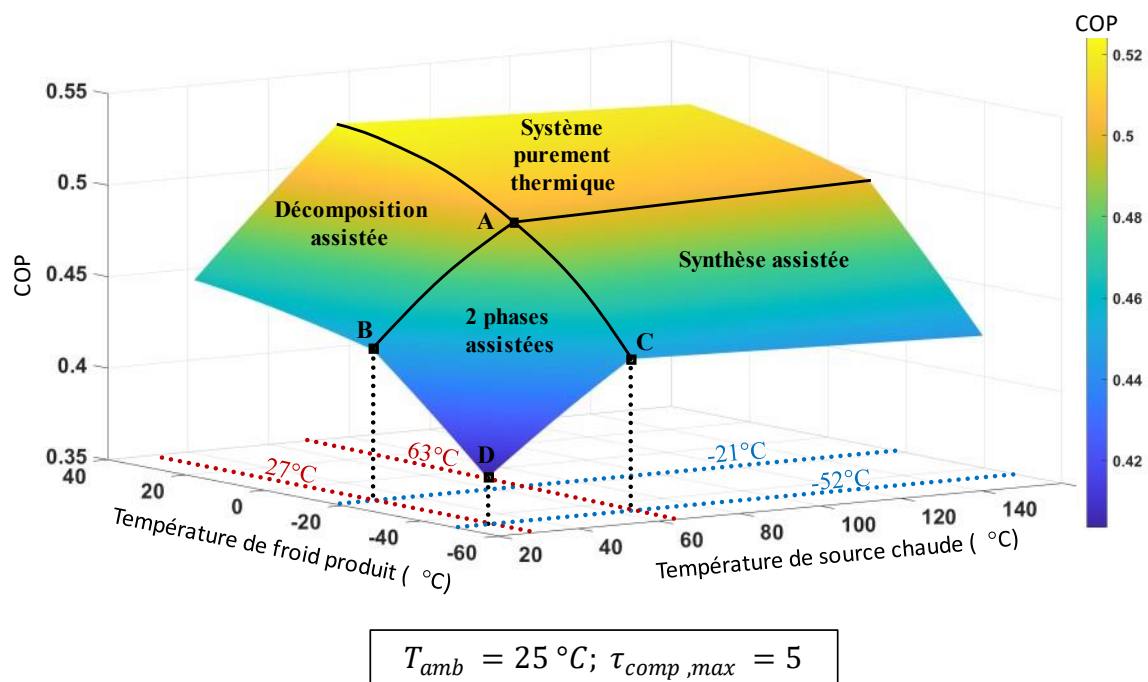


Figure III.9 : Représentation 3D du COP en fonction de la plage de fonctionnement pour le sel $BaCl_2(8/0)$ pour une température ambiante de 25°C et un ratio de compression maximal de 5. Les échanges thermiques sont supposés se faire sans pincement.

4 points de fonctionnement caractéristiques notés A, B, C et D sont représentés sur la Figure III.9. Ces points correspondent respectivement aux limites de la plage opérationnelle de chacun des 4 systèmes étudiés :

- Le **point A** correspond au système purement thermique. Dans l'exemple du BaCl_2 , il faut une source de chaleur supérieure à 63°C pour décomposer le sel réactif et il sera impossible de produire du froid à une température inférieure à -21°C .
- Le **point B** correspond au système dans lequel la décomposition est assistée par compresseur. La température du froid produit reste inchangée et il est alors possible d'exploiter une source de chaleur inférieure à 63°C pour réaliser la décomposition du réacteur. Pour ce sel, la température limite de la source chaude est de 27°C . En dessous de cette température, la pression du réacteur est trop basse et le taux de compression dépasse la limite fixée.
- Le **point C** correspond au système avec une synthèse assistée. Dans ce cas, la température de la source chaude doit rester supérieure à 63°C mais le système pourra produire du froid jusqu'à une température minimale de -52°C , limitée par le taux de compression défini comme le rapport de la pression d'équilibre du réacteur à la température ambiante et la pression d'équilibre de l'évaporateur à cette température minimale.
- Le **point D** correspond au système où les deux phases sont assistées. Dans ce cas, la plage est la plus large possible, le système peut produire du froid à -52°C à l'aide d'une source de chaleur à 25°C . Cette plage est limitée par les conditions opératoires admissibles du compresseur en fonction de la température ambiante.

Il semble essentiel ici de mettre le lecteur en garde contre les valeurs de plage de fonctionnement mentionnées ici. D'une part celles-ci sont variables en fonction du choix de ratio de compression limite mais également des valeurs des pincements thermiques considérés dans les échangeurs (évaporateur, condenseur, réacteur). En effet, à titre d'exemple, le Tableau III.2 montre l'évolution des plages limites de fonctionnement, pour un système thermochimique mettant en œuvre le BaCl_2 (8/0) comme sel réactif, en fonction des pincements considérés. Il est possible de constater ici que les résultats sont fortement dépendants de ces pincements, eux-mêmes fonction de la technologie d'échangeur employée, du débit et de la nature du fluide caloporteur notamment. Avec des pincements de 15°C dans les échangeurs (échangeur à air), il faut, pour un système thermochimique sans assistance de compresseur, a minima une source de chaleur de 101°C (contre 63°C sans pincement) et le système ne pourra produire du froid qu'à une température minimale de 12°C (contre -21°C sans pincement).

| Pincement ($^\circ\text{C}$) | Décomposition | | | | Synthèse | | | |
|-----------------------------------|---|----------------------------|---|--|--|----------------------------|---|--|
| | T_{cond} ($^\circ\text{C}$) | P_{cond} (bar) | $T_{\text{reac,dec}}$ ($^\circ\text{C}$) | T_{chaud} ($^\circ\text{C}$) | $T_{\text{reac,synt}}$ ($^\circ\text{C}$) | P_{synt} (bar) | T_{evap} ($^\circ\text{C}$) | T_{froid} ($^\circ\text{C}$) |
| 0 | 25 | 10.0 | 63 | 63 | 25 | 1.8 | -21 | -21 |
| 5 | 30 | 13.6 | 71 | 76 | 30 | 2.3 | -16 | -11 |
| 10 | 35 | 18.2 | 79 | 89 | 35 | 3.0 | -9 | 1 |
| 15 | 40 | 23.8 | 86 | 101 | 40 | 3.8 | -3 | 12 |

Tableau III.2 : Températures de fonctionnement pour un système purement thermique en fonction du pincement considéré dans les échangeurs.

3.2. Influence de l'utilisation d'un compresseur sur le COP

En considérant la même approche que celle représentée sur la Figure III.9, le COP de chacun des 84 sels réactifs peut être calculé sur leur plage de fonctionnement respective et reporté sur un diagramme représentant la valeur du COP en fonction de la température de source chaude et de la température de froid produit. Le résultat est porté sur la Figure III.10.

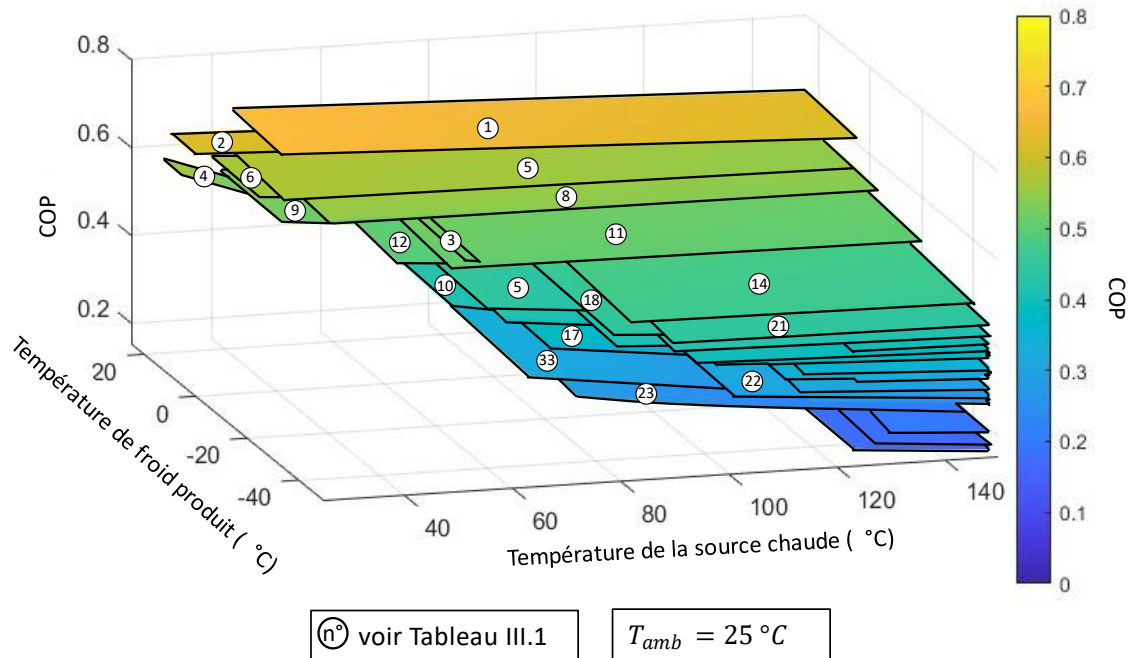


Figure III.10 : Représentation 3D du COP des 84 sels référencés au Tableau III.1 en fonction de leur plage respective de fonctionnement pour un système thermochimique sans assistance par compresseur. La température ambiante est prise à 25 °C.

Cette figure est peu exploitable mais permet de mieux saisir le principe de cette étude. Pour chaque point de fonctionnement tous les sels capables d'atteindre ce point sans utiliser de compresseur sont représentés. Le sel placé le plus haut sur cette figure pour un point de fonctionnement donné aura le COP le plus élevé et sera donc le plus intéressant pour notre application. Pour cette raison, toutes les figures qui suivent sont du même type que la Figure III.10 mais seront représentées vues du dessus, de telle sorte que seuls seront visibles les « meilleurs » sels permettant d'obtenir la valeur la plus élevée de l'indicateur de performance considéré. Le vue 3D présentée sur la Figure III.10 devient ainsi la vue 2D présentée sur la Figure III.11.

Cette figure permet de tirer quelques conclusions. Le COP varie de 0,15 à 0,67 pour un COP moyen de 0,55. Ces valeurs sont peu intéressantes dans l'absolu mais permettront de comparer ce système purement thermique aux systèmes hybrides à compresseur.

Comme attendu, il existe toute une plage de fonctionnement qui n'est pas accessible sans l'assistance d'un compresseur. Cette limite de fonctionnement est conservée et sera tracée sur les figures suivantes afin de pouvoir constater l'extension de la plage de fonctionnement résultante de l'utilisation du compresseur.

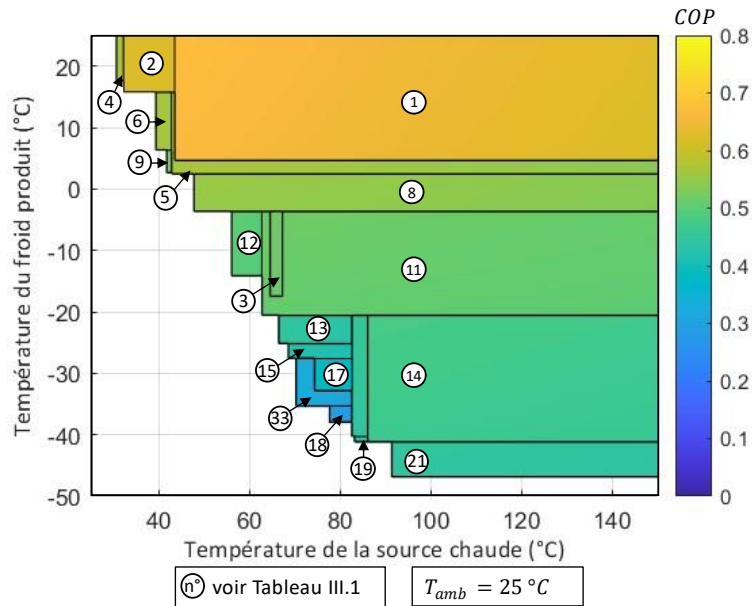


Figure III.11 : Représentation du COP d'un système sans compresseur en fonction de la plage de fonctionnement. Pour chaque point de fonctionnement, seul le « meilleur sel » permettant d'atteindre la performance la plus élevée, est gardé.

Le COP d'un système thermochimique dont la phase de décomposition est assistée par un compresseur est représenté pour tous les sels étudiés sur la Figure III.12.

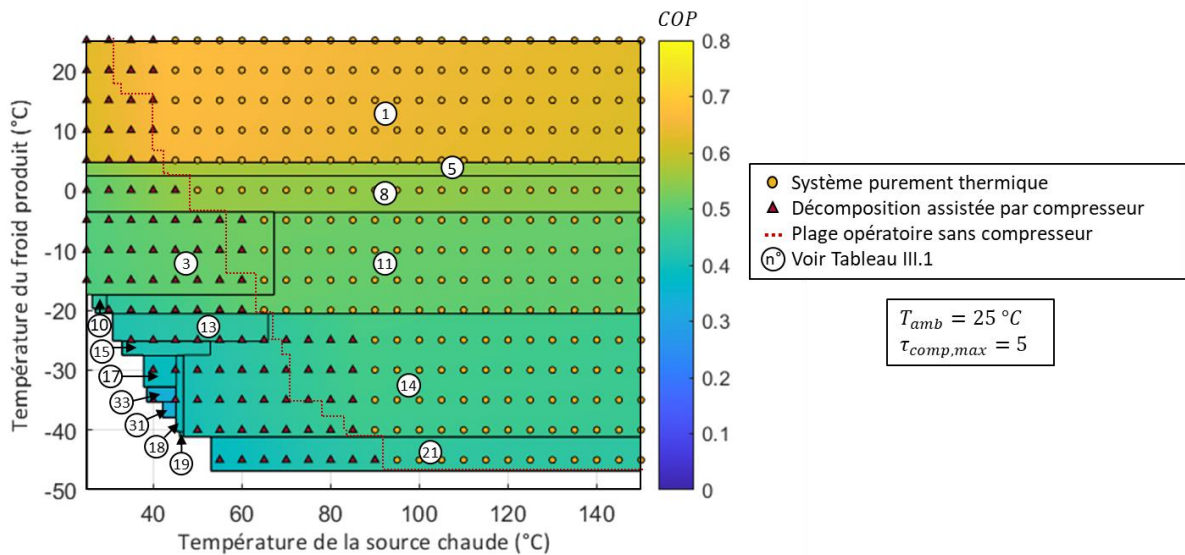


Figure III.12 : Représentation du COP d'un système où la décomposition assistée est autorisée en fonction de la plage de fonctionnement. Pour chaque point de fonctionnement, seul le meilleur sel est gardé.

Sur cette figure, il est possible de constater l'extension de la plage de fonctionnement par rapport au système sans compresseur dont la plage de fonctionnement limite est représentée par la ligne pointillée rouge.

Plusieurs symboles sont présents sur cette figure, les ronds jaunes représentent les points de fonctionnement pour lesquels le meilleur COP est atteint sans compresseur tandis que les triangles marrons représentent les points où un compresseur est utilisé en phase de

décomposition. Bien évidemment, tous les nouveaux points de fonctionnement qui sont situés à gauche de la ligne pointillée rouge requièrent l'utilisation d'un compresseur. Il est néanmoins possible de relever quelques points de fonctionnement (à droite de la ligne pointillée rouge) pour lesquels il est désormais préférable d'utiliser un compresseur en décomposition alors que ces points de fonctionnement étaient déjà accessibles sans compresseur. Cela peut paraître étonnant à première vue mais s'explique par le fait que l'extension de la plage de fonctionnement des sels permet de mettre en œuvre de nouveaux sels pour certains points de fonctionnement et, parfois, ces sels présentent de meilleures performances. Le point (80°C, -30°C) par exemple était accessible sans compresseur avec le sel $\text{PbBr}_2(3/2)$ [n°17] qui permettait d'obtenir un COP de 0,38. L'utilisation d'un compresseur permet d'exploiter un nouveau sel $\text{NaI}(4,5/0)$ [n°14] présentant de meilleures performances et d'atteindre un COP de 0,46, soit une augmentation de COP de 20%.

Le compresseur en décomposition permet ainsi d'étendre la plage de fonctionnement de manière significative. Sur la plage de fonctionnement d'un système purement thermique une augmentation du COP moyen de 0,6% est obtenue. Hormis pour certains points bien particuliers comme le point (80°C, -30°C) évoqué précédemment, l'utilisation d'un compresseur en décomposition ne permet donc pas réellement d'améliorer les performances du système vis-à-vis du COP.

Concernant la synthèse assistée, la Figure III.13 présente l'évolution du COP sur la fenêtre d'étude pour l'ensemble des 84 sels.

Sur cette figure, la plage de fonctionnement des systèmes purement thermiques est toujours délimitée par la ligne pointillée rouge. Les ronds jaunes correspondent toujours à des points de fonctionnement où le système purement thermique présente le meilleur COP et les carrés gris représentent les points de fonctionnement où le système à synthèse assistée est le plus performant.

Le premier constat est que la plage de fonctionnement est beaucoup plus étendue par rapport au système purement thermique mais relativement similaire au système à décomposition assistée. Néanmoins, bien que leur plage de fonctionnement soit similaire, la nature des sels mis en œuvre est bien différente. Les « meilleurs » sels de l'étude de la synthèse assistée sont moins nombreux avec notamment $\text{NH}_4\text{Cl}(3/0)$ [n°1] qui occupe une très large plage de fonctionnement. Les points de fonctionnement indiquant que la synthèse assistée permet d'atteindre un meilleur COP qu'un système thermique sont bien plus nombreux que pour la décomposition assistée. Cela se traduit notamment par un COP moyen sur la plage de fonctionnement d'un système purement thermique de 0,59 soit une augmentation de près de 7,8 %. Sur la totalité de la plage de fonctionnement il est désormais possible d'atteindre un COP moyen est de 0,57. Valeur plus élevée que le COP moyen du système sans compresseur sur sa plage de fonctionnement alors que celle-ci est moins étendue.

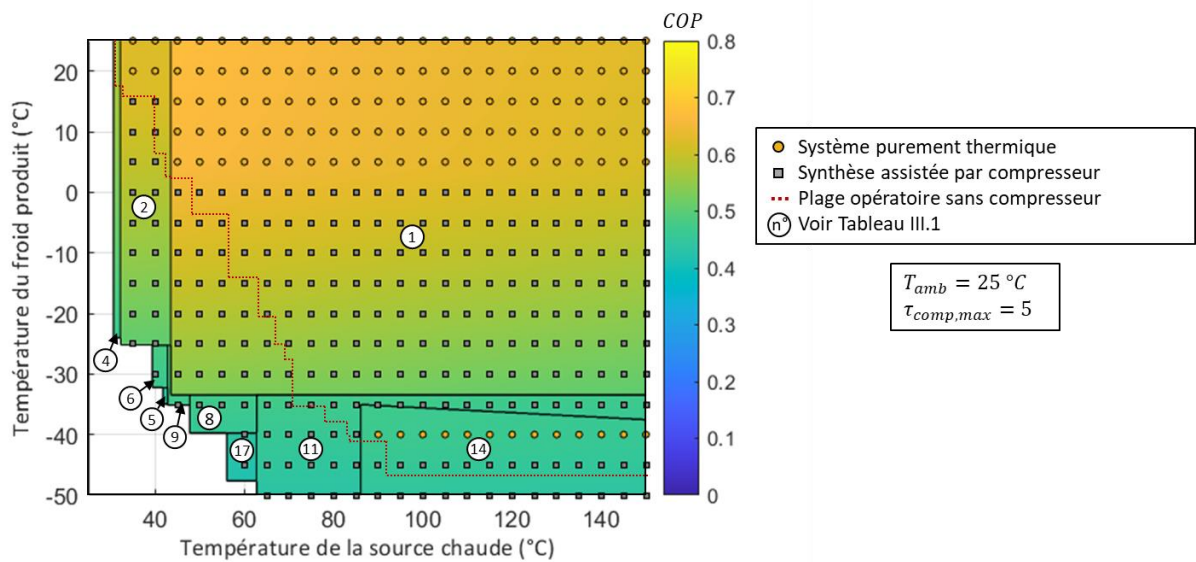


Figure III.13 : Représentation du COP d'un système thermochimique où la synthèse assistée est autorisée en fonction de la plage de fonctionnement. Pour chaque point de fonctionnement, seul le meilleur sel est gardé.

Enfin, sur la Figure III.14 sont représentées les performances des meilleurs sels au regard du COP, obtenues pour un système thermochimique dont les phases de décomposition et de synthèse sont toute deux assistées par un compresseur.

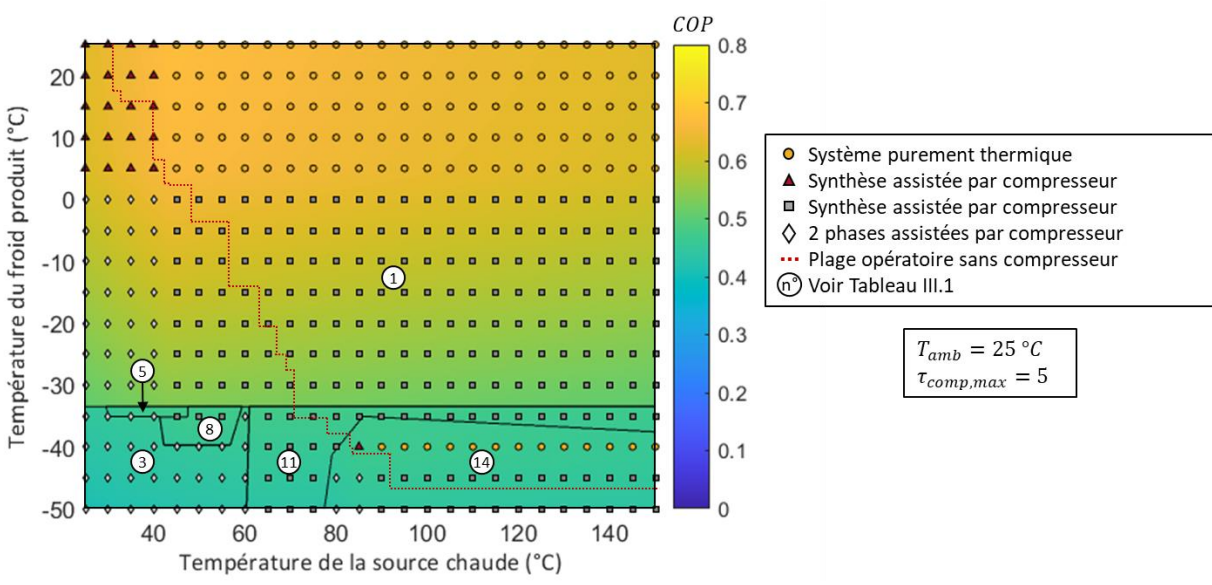


Figure III.14 : Représentation du COP d'un système où les 2 phases peuvent être assistées en fonction de la plage de fonctionnement. Pour chaque point de fonctionnement seul le meilleur sel est gardé.

La ligne pointillée rouge représente toujours la plage de fonctionnement d'un système purement thermique. Les losanges blancs représentent les points de fonctionnement où il est plus intéressant d'utiliser 2 compressions.

Le premier constat est qu'il est désormais possible d'atteindre l'intégralité de la fenêtre d'étude. Le système est ainsi capable de valoriser de la chaleur jusqu'à la température ambiante et de produire du froid jusqu'à -50°C. Il est également possible de remarquer que

de nombreux points nécessitent une compression en synthèse afin de maximiser le COP. Le COP moyen sur la plage de fonctionnement d'un système purement thermique reste à 0,59, ce qui est similaire au système utilisant uniquement le compresseur en synthèse. L'intérêt principal du système à deux compressions réside donc dans l'élargissement de la plage de fonctionnement.

Il est ainsi possible de suivre l'évolution d'un point de fonctionnement selon les différentes configurations d'utilisation d'un compresseur. A titre d'exemple, le point de fonctionnement (60°C, -35°C) est discuté ci-après. Une liste des sels disponibles selon la configuration envisagée ainsi que le COP obtenu pour chacun d'entre eux sont mentionnés dans le Tableau III.3. Ce point de fonctionnement n'est pas accessible sans compresseur. En utilisant un compresseur pour assister la décomposition, 10 sels sont disponibles parmi lesquels le sel NaI(4,5/0) [n°14] donne le COP le plus élevé (0,43). Avec l'utilisation d'un compresseur en synthèse, la liste des sels est totalement différente et seulement 3 sels sont disponibles avec notamment NaBr(5,25/0) [n°8] qui donne un COP de 0,47. Enfin, si les 2 compressions sont autorisées, 19 sels peuvent être disponibles et NH₄Br(1/0) [n°3] donne le meilleur COP (0,47).

| Système purement thermique | | Décomposition assistée | | Synthèse assistée | | Décomposition et synthèse assistées | |
|----------------------------|-----|------------------------------|------|--------------------------------|------|-------------------------------------|------|
| Nom de sels | COP | Nom de sels | COP | Nom de sels | COP | Nom de sels | COP |
| - | - | NaI (4,5/0) [14] | 0,43 | PbCl ₂ (8/3,25) [5] | 0,47 | NH ₄ Br (1/0) [3] | 0,47 |
| | | CuBr (3/1,5) [16] | 0,37 | NaBr (5,25/0) [8] | 0,47 | PbCl ₂ (8/3,25) [5] | 0,47 |
| | | PbI ₂ (5/2) [18] | 0,41 | PbBr ₂ (5,5/3) [12] | 0,45 | NaBr (5,25/0) [8] | 0,47 |
| | | CaCl ₂ (8/4) [19] | 0,41 | | | LiCl (4/3) [10] | 0,40 |
| | | SnBr ₂ (5/3) [20] | 0,40 | | | BaCl ₂ (8/0) [11] | 0,47 |
| | | SrCl ₂ (8/1) [21] | 0,40 | | | PbBr ₂ (5,5/3) [12] | 0,45 |
| | | BaBr ₂ (8/4) [22] | 0,39 | | | SnCl ₂ (4/2,5) [13] | 0,42 |
| | | BaI ₂ (9/8) [23] | 0,32 | | | NaI (4,5/0) [14] | 0,43 |
| | | CaCl ₂ (4/2) [24] | 0,37 | | | PbCl ₂ (3,25/2) [15] | 0,41 |
| | | BaBr ₂ (4/2) [26] | 0,37 | | | PbBr ₂ (3/2) [17] | 0,39 |
| | | ZnSO ₄ (5/4) [33] | 0,33 | | | PbI ₂ (5/2) [18] | 0,41 |
| | | | | | | CaCl ₂ (8/4) [19] | 0,41 |
| | | | | | | SnBr ₂ (5/3) [20] | 0,40 |
| | | | | | | SrCl ₂ (8/1) [21] | 0,40 |
| | | | | | | BaBr ₂ (8/4) [22] | 0,39 |
| | | | | | | BaI ₂ (9/8) [23] | 0,32 |
| | | | | | | CaCl ₂ (4/2) [24] | 0,37 |
| | | | | | | BaBr ₂ (4/2) [26] | 0,37 |
| | | | | | | ZnSO ₄ (5/4) [33] | 0,33 |

Tableau III.3 : Récapitulatif des sels disponibles et du COP obtenu pour le point de fonctionnement (60°C, -35°C) selon les différentes hybridations.

Afin de faciliter l'analyse de ces résultats, la Figure III.15 réutilise les figures précédemment obtenues pour obtenir une visualisation du COP obtenu pour chacun des systèmes considérés.

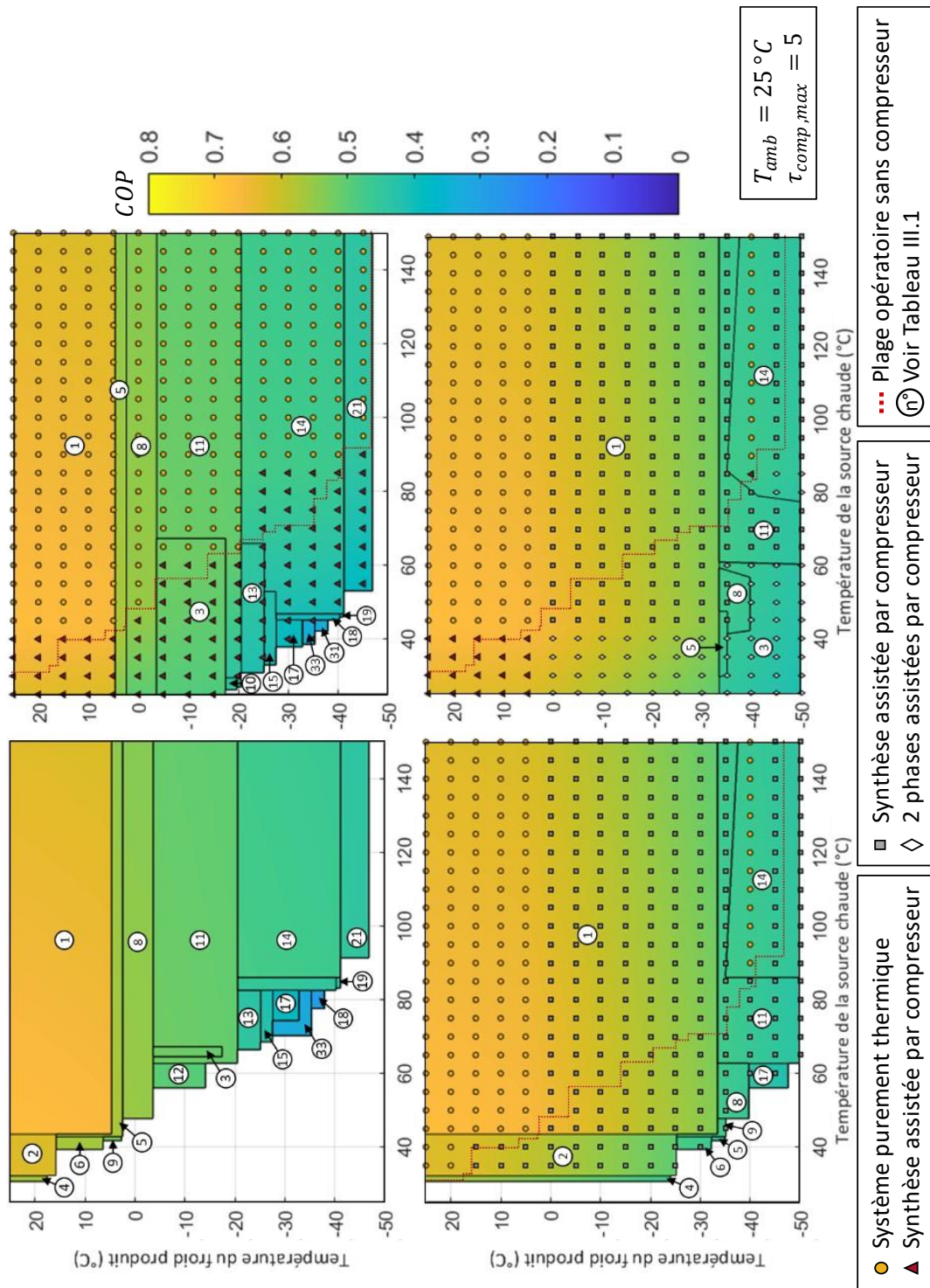


Figure III.15 : COP obtenu pour chacune des hybridations proposées. Système purement thermique (en haut à gauche), décomposition assistée (en haut à droite), synthèse assistée (en bas à gauche) et 2 phases assistées (en bas à droite).

Les résultats obtenus concernant le COP montre l'intérêt des systèmes hybrides qui permettent à la fois d'étendre la plage de fonctionnement et, en moyenne, d'augmenter le COP du système. Cette étude permet également d'orienter le choix d'un sel en fonction de l'application envisagée. Prenons l'exemple d'une valorisation de chaleur à 80°C pour produire

du froid compatible avec de la climatisation. En regardant la Figure III.15, il est possible de constater que le $\text{BaCl}_2(8/0)$ [n°11] est tout indiqué pour cette application car il permet effectivement de faire fonctionner le système sans compresseur. Néanmoins l'utilisation d'un compresseur pour assister la phase de synthèse pourrait également permettre de produire du froid à plus basse température car ce sel reste le meilleur des sels pour une production de froid à -35°C . Il est également possible en assistant la phase de décomposition, de valoriser des sources de chaleur inférieures à 80°C et ce jusqu'à 27°C pour ce sel. Cette température minimale de source chaude est limitée par le taux de compression admissible pour le compresseur (ici considéré à 5). Ces différents points seront rediscutés au Chapitre IV de ce mémoire puisque qu'une campagne expérimentale de validation de ce concept a été menée avec ce sel.

3.3. Impact de l'utilisation du compresseur sur le rendement exergetique.

L'évolution du rendement exergetique pour le sel $\text{BaCl}_2(8/0)$ en fonction de la plage de fonctionnement et donc de l'utilisation d'un compresseur est présentée sur la Figure III.16.

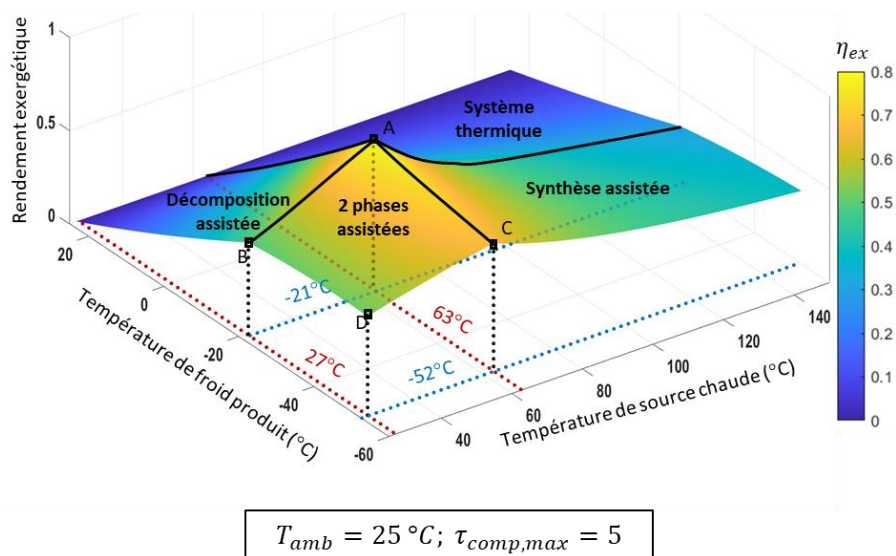


Figure III.16 : Représentation 3D du rendement exergetique en fonction de la plage de fonctionnement pour le sel BaCl_2 . La température ambiante est prise à 25°C et le ratio de compression maximal est de 5.

On retrouve sur cette figure les 4 points A, B, C et D qui représentent, comme sur la Figure III.9, les points limites de fonctionnement de chaque phase. Cette figure est particulièrement intéressante pour comprendre l'évolution du rendement exergetique sur la plage de fonctionnement. Le rendement exergetique est bien entendu nul pour une production de froid à température ambiante car le facteur de Carnot (équation (III.2)) est nul. Le rendement maximal est atteint au point A. Passé ce point, le rendement diminue dans toutes les directions mais pour des raisons différentes :

- Si T_{froid} augmente, le facteur de Carnot froid (θ_{froid}) fait décroître le rendement exergetique.

- Si T_{froid} diminue, le facteur de Carnot augmente mais il devient obligatoire d'utiliser un compresseur pour atteindre ce point de fonctionnement, ce qui tend à faire diminuer le rendement.
- Si T_{chaud} augmente, le facteur de Carnot chaud (θ_{chaud}) augmente et une fraction croissante de l'énergie thermique est consommée sous forme de chaleur sensible, et ne contribue pas à accroître la désorption de l'ammoniac.
- Si T_{chaud} diminue, le facteur de Carnot diminue mais il devient nécessaire d'utiliser le compresseur, impliquant une consommation d'énergie électrique, donc une diminution du rendement.

La Figure III.17 représente l'évolution du rendement exergetique d'un système purement thermique sur sa plage de fonctionnement.

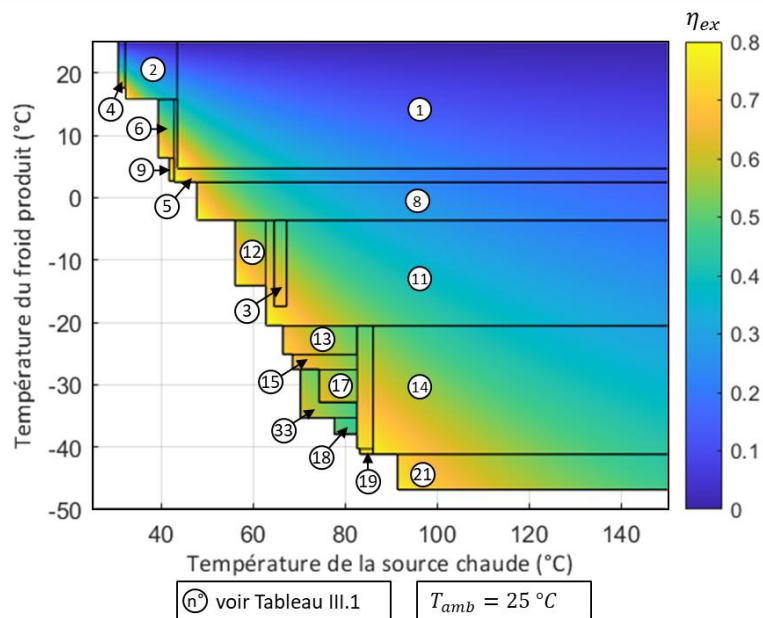


Figure III.17 : Représentation du rendement exergetique d'un système sans compresseur en fonction de la plage de fonctionnement. Pour chaque point de fonctionnement seul le meilleur sel est gardé.

Bien entendu, la plage de fonctionnement reste similaire à celle obtenue pour le COP. Il est également possible de remarquer que la nature des sels mis en œuvre est similaire que l'on regarde le COP ou le rendement exergetique. En effet, pour un point de fonctionnement donné, le rendement exergetique est simplement le COP multiplié par le rapport des facteurs de Carnot puisque, pour ce mode de fonctionnement, il n'y a pas de consommation d'électricité.

On peut voir sur cette figure que le point de rendement exergetique maximal pour chaque sel correspond au point de fonctionnement présentant les températures minimales de source chaude et de froid. Cette observation est en accord avec ce qui a été observé pour le point A sur la Figure III.16. La valeur maximale du rendement exergetique est de 0,83 et la valeur moyenne de 0,33 sur l'intégralité de la plage de fonctionnement. Ces valeurs sont encore une fois peu intéressantes dans l'absolu mais servent d'élément de comparaison avec les résultats qui suivent.

La Figure III.18 présente l'évolution du rendement exergetique pour un système à deux compressions.

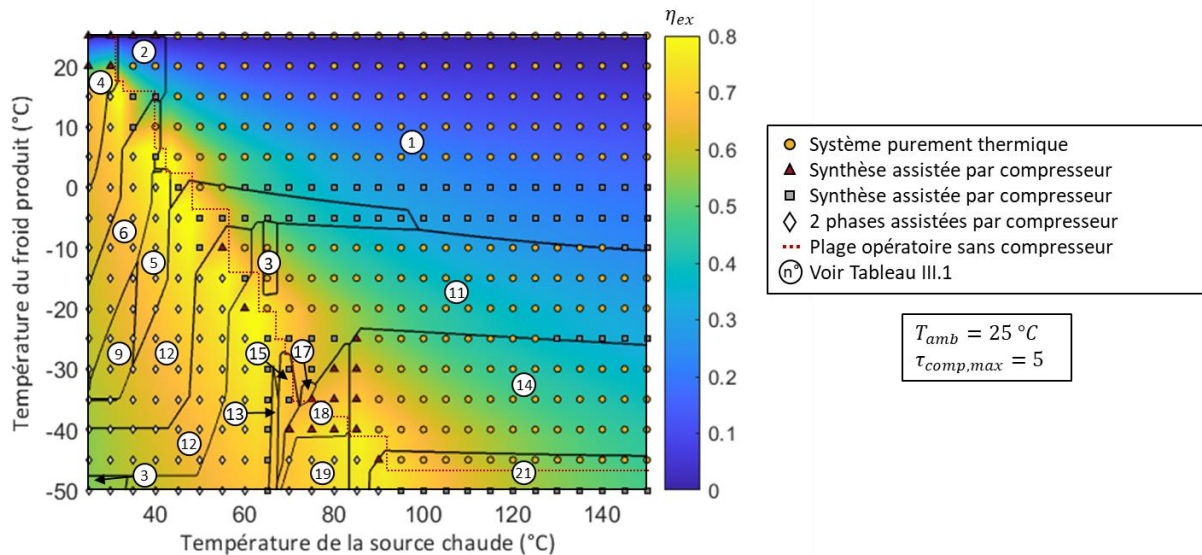


Figure III.18 : Représentation du rendement exergetique d'un système où les 2 phases peuvent être assistées en fonction de la plage de fonctionnement. Pour chaque point de fonctionnement seul le meilleur sel dans la meilleure configuration est gardé.

Comme lors de l'étude du COP, l'intégralité de la plage opératoire définie pour l'étude peut être accessible avec un système utilisant le compresseur dans les 2 phases. La nature des sels est cependant différente avec plus de « meilleurs sels » lorsque l'on s'intéresse au rendement exergetique. Une autre information intéressante donnée par ce graphique est la région en jaune formant une ligne de crête où le rendement est plus élevé qu'ailleurs. Cette région peut s'expliquer à travers l'observation faite précédemment : pour chaque sel, le point de rendement maximal correspond au point où la température de froid est maximale et la température de la source chaude minimale sans recourir à un compresseur.

Concernant les valeurs du rendement exergetique, celui-ci atteint en moyenne 0,34 si l'on regarde uniquement la plage de fonctionnement d'un système purement thermique délimitée par les traits pointillés rouges. L'augmentation est alors seulement de 2% en comparaison avec le système sans compresseur sur cette même plage de fonctionnement. En revanche, en regardant sur l'intégralité de la plage de fonctionnement pour le système hybride un rendement de 0,43 est obtenu en moyenne, soit une amélioration d'environ 32%. Cette conclusion est donc intéressante puisqu'au regard du rendement exergetique, le compresseur agrandit la plage de fonctionnement tout en proposant des nouveaux points de fonctionnement ayant des rendements exergetiques plus élevés.

La Figure III.19 permet de rendre compte de l'évolution du rendement exergetique pour chacun des systèmes étudiés.

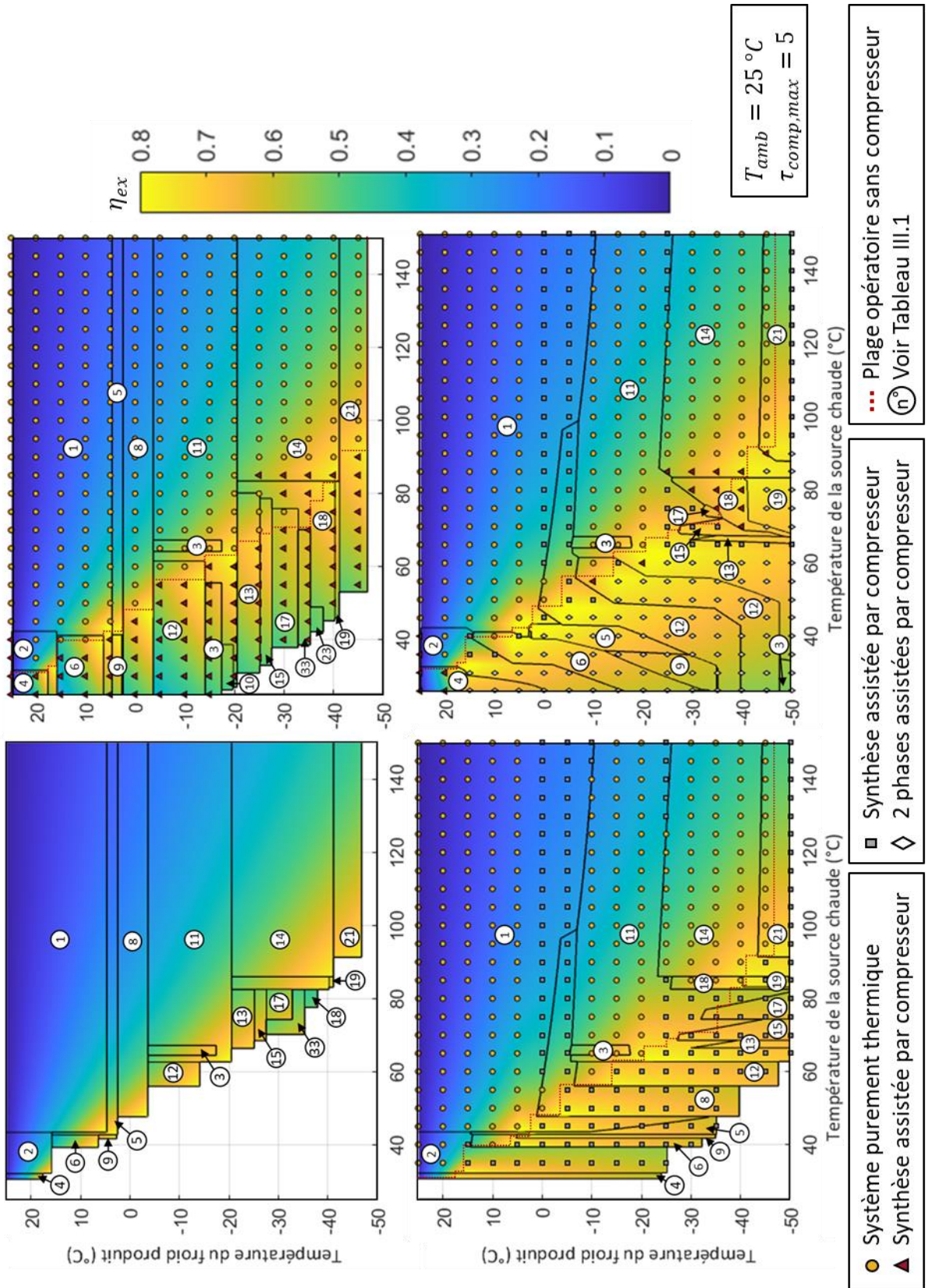


Figure III.19 : Rendement exergetique obtenu pour chacune des hybridations proposées. Système purement thermique (en haut à gauche), décomposition assistée (en haut à droite), synthèse assistée (en bas à gauche) et 2 phases assistées (en bas à droite).

3.4. Influence du compresseur sur le rendement en énergie primaire

Concernant le rendement en énergie primaire, il est inutile de présenter le système purement thermique puisque sans compresseur le COP et le rendement en énergie primaire sont égaux. Les résultats concernant le système où les deux phases sont assistées sont présentés sur la Figure III.20.

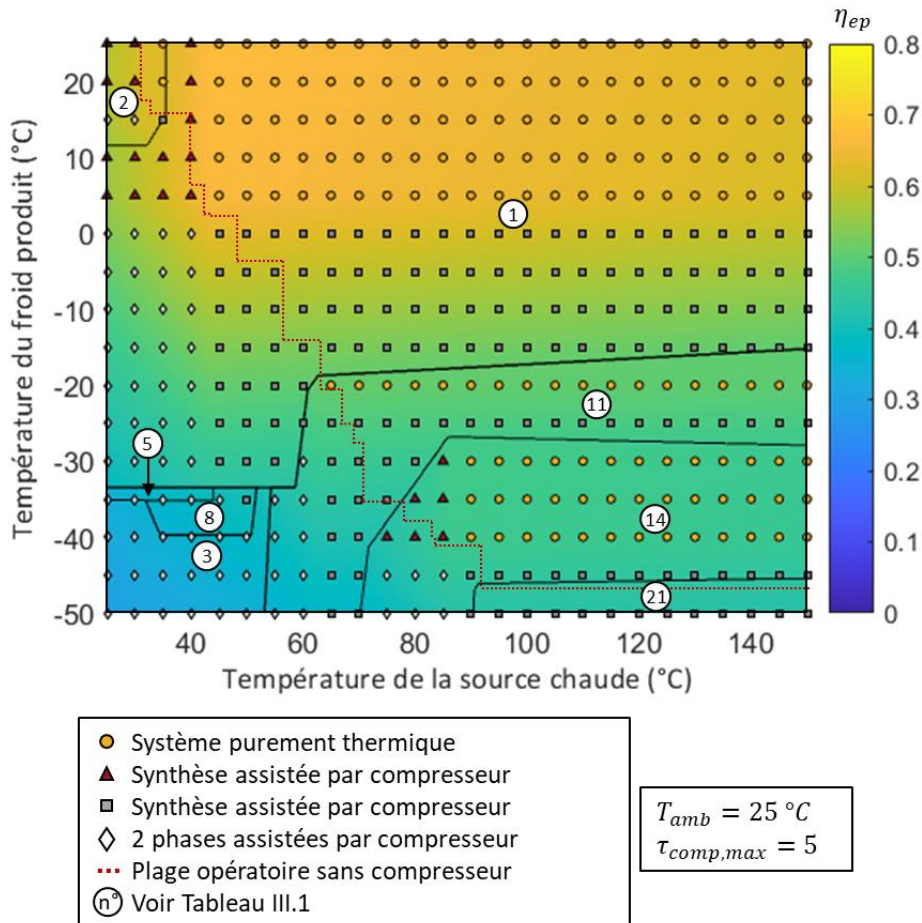


Figure III.20 : Représentation du rendement en énergie primaire d'un système où les 2 phases peuvent être assistées en fonction de la plage de fonctionnement. Pour chaque point de fonctionnement seul le meilleur sel dans la meilleure configuration est gardé. La température ambiante est prise à 25 °C et le ratio de compression maximal est de 5.

En comparant cette figure à la Figure III.14 qui présente les résultats de cette hybridation concernant le COP, il est possible de remarquer que moins de points de fonctionnement font appel à un compresseur. Ce résultat est cohérent puisqu'une pénalité est appliquée à l'énergie électrique consommée du fait du coefficient de conversion de l'énergie primaire en électricité ($\beta = 2,5$). Il est également possible de remarquer que les sels sont quasiment similaires que l'on s'intéresse au COP ou au rendement en énergie primaire. Leur répartition diffère cependant légèrement.

La Figure III.21 permet de rendre compte de l'évolution du rendement en énergie primaire pour chacun des systèmes étudiés.

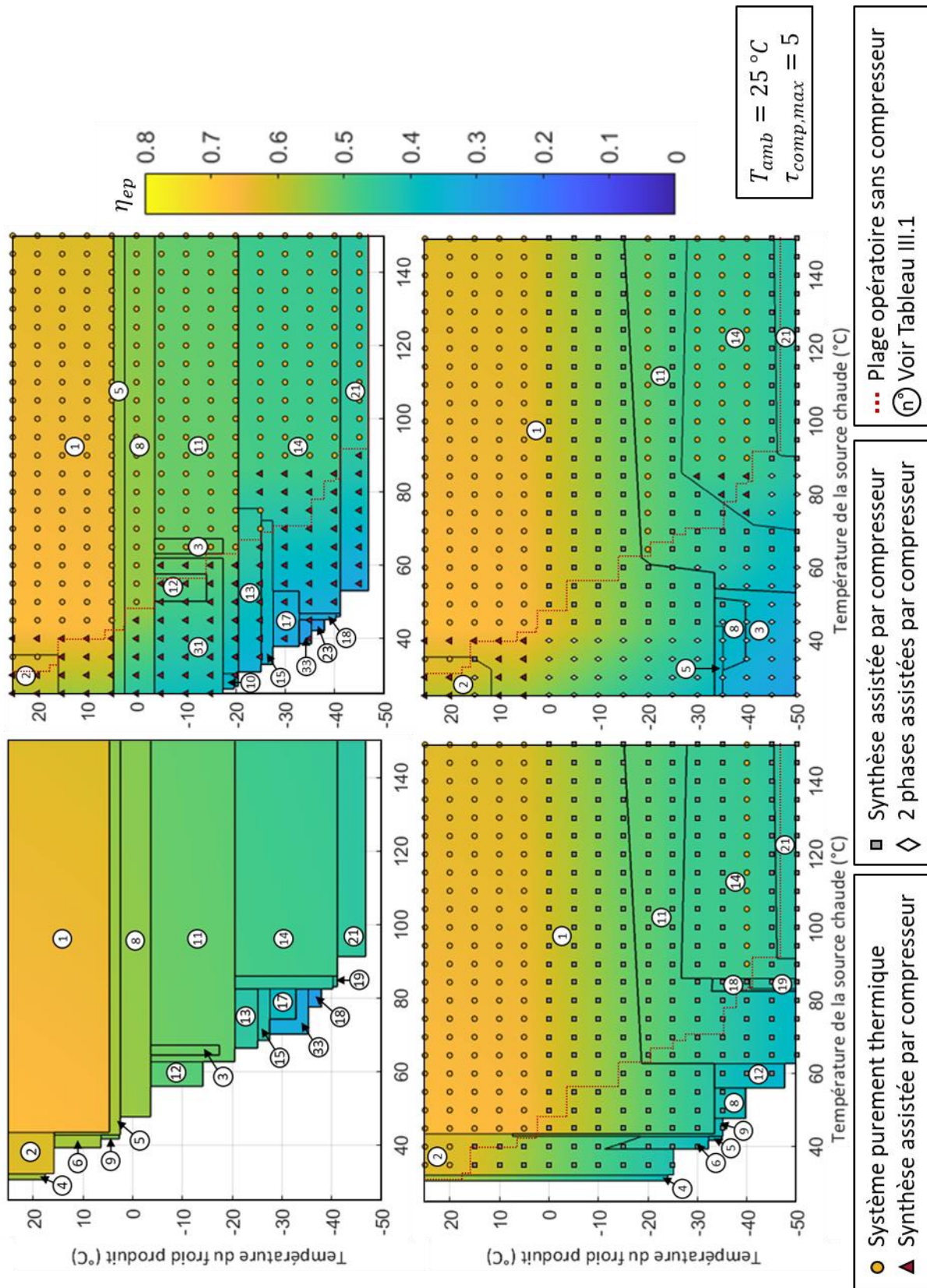


Figure III.21 : Rendement en énergie primaire obtenu pour chacune des hybridations proposées. Système purement thermique (en haut à gauche), décomposition assistée (en haut à droite), synthèse assistée (en bas à gauche) et 2 phases assistées (en bas à droite).

4. Conclusion

La Figure III.22 permet de synthétiser les performances moyennes obtenues par chaque hybridation concernant chacun des 3 indicateurs de performances. Plusieurs conclusions peuvent s'énoncer à partir de cette figure :

- La décomposition assistée est intéressante uniquement pour étendre la plage de fonctionnement en réduisant la température de la source chaude exploitable par le système mais apporte peu de gain de performance.
- La synthèse assistée permet une extension de la plage de fonctionnement (par diminution de la température du froid produit) qui est du même ordre que celle obtenue en utilisant le compresseur en décomposition mais apporte ici de meilleures performances.
- De ces deux premières conclusions il est possible de dire que si l'objectif est de rendre possible un nouveau point de fonctionnement pour le système thermochimique, alors il est pertinent d'utiliser en priorité un compresseur en phase de synthèse et choisir un sel qui permet d'atteindre ce point de fonctionnement.
- Le système à deux compressions permet d'étendre encore plus la plage de fonctionnement tout en pouvant espérer des performances accrues.

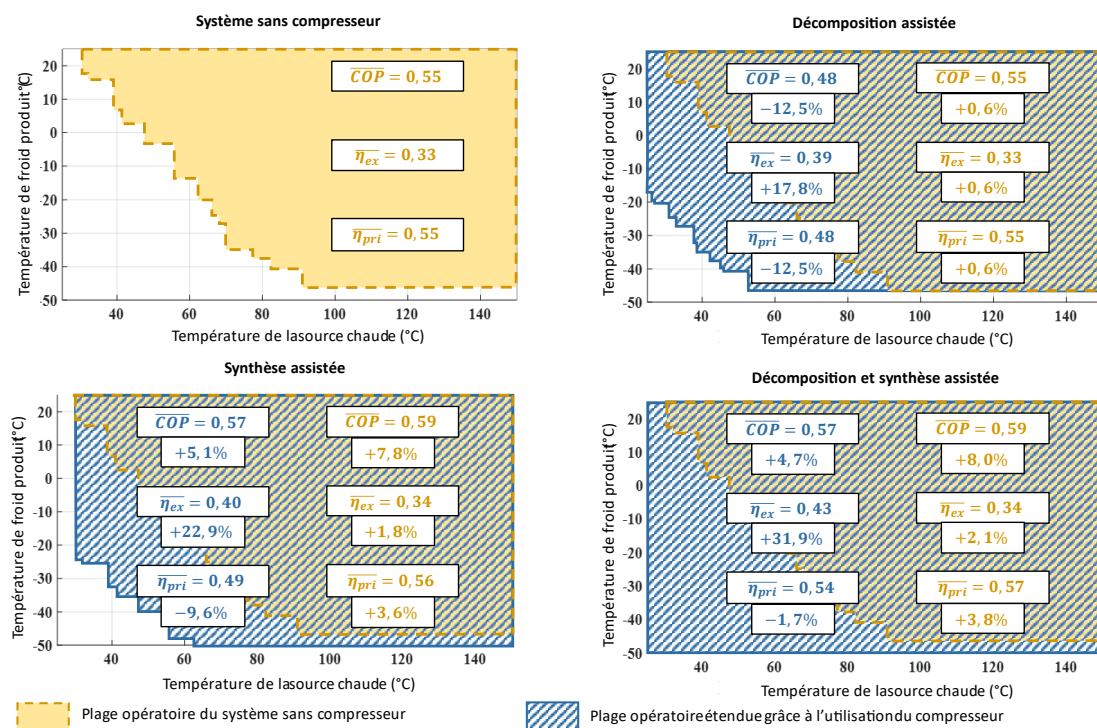


Figure III.22 : Récapitulatif des performances moyennes de chaque configuration de compresseur sur la plage de fonctionnement d'un système purement thermique (en jaune) et sur l'intégralité de la plage de fonctionnement (en bleu).

En conclusion de ce chapitre, il est possible d'affirmer que l'apport des systèmes hybrides est non négligeable. En plus de la flexibilité apportée par ces hybridations, les performances peuvent être accrues. Cette étude permet d'orienter le choix des sels à mettre en œuvre pour une application visée et de justifier le recours ou non à un compresseur pour assister les phases opératoires du procédé. Ainsi, pour un utilisateur qui souhaite faire du

froid à 0°C à partir d'une source de chaleur à 80°C par exemple, cette étude montre qu'il sera préférable de choisir le sel $\text{NH}_4\text{Cl}(3/0)$ [n°1] et utiliser un compresseur pour assister la synthèse plutôt que le sel $\text{NaBr}(5,25/0)$ [n°8] sans recourir au compresseur, et ce au regard des 3 indicateurs de performances considérés dans cette étude.

Il est néanmoins nécessaire de se rappeler que cette d'étude théorique a été réalisée en considérant de nombreuses hypothèses simplificatrices. Les performances obtenues sous ces hypothèses sont ici indiquées à titre de comparaison et pour discuter de la pertinence des différentes hybridations selon les sels mis en œuvre. De même, il n'est pas possible d'utiliser directement les figures de cette étude pour choisir un sel pour une application donnée mais il est néanmoins possible et relativement aisé d'appliquer cette même méthodologie, en tenant compte de manière plus réaliste des caractéristiques physiques du système (pincements thermiques dans les échangeurs, type de compresseur ...).

Chapitre IV : Analyse expérimentale

L'étude précédente a permis de mettre en avant l'intérêt des systèmes hybrides à compresseur. Les différentes hybridations proposées ont été testées expérimentalement afin de notamment valider l'élargissement de la plage opératoire démontrée par l'étude du chapitre précédent.

Les différentes études expérimentales décrites ci-après ont été réalisées sur le prototype de pompe chaleur thermochimique destiné au micro-réseau RECIF. Le réacteur contient le sel $\text{BaCl}_2(8/0)$. Une description de ce prototype est proposée dans le Chapitre II de ce mémoire (cf. II.3.2). Le lecteur trouvera également de nombreuses informations des caractéristiques des composants du système dans la thèse de F. Ferrucci [50] ainsi que les modifications apportées dans le cadre de ces travaux de thèse en Annexe B de ce mémoire.

Les objectifs de cette campagne expérimentale sont les suivants :

- Expérimenter le système thermochimique dans les conditions opératoires visées dans le projet RECIF
- Recueillir suffisamment de données expérimentales pour valider le modèle développé dans le Chapitre V
- Etablir une preuve de concept du système utilisant le compresseur lors de la phase de synthèse

L'instrumentation permettant de récupérer les données expérimentales est décrite dans un premier temps. Une analyse des différentes expérimentations représentatives des différents modes de fonctionnement du procédé (synthèse et décomposition purement thermique ou assistée par compresseur) est ensuite menée. Les données collectées doivent in fine permettre d'identifier les paramètres caractéristiques du procédé thermochimique et ainsi permettre la validation du modèle REM, présentée dans le Chapitre V. Enfin, les performances du procédé sous ces différents modes de fonctionnement seront estimées.

1. Présentation de l'instrumentation

1.1. Températures

Le système était initialement équipé de 25 thermocouples de type T (T01 à T25 sur le schéma de la Figure II.30). La mise en œuvre du nouveau réacteur RECIF a nécessité l'ajout de 8 thermocouples supplémentaires :

- 4 thermocouples permettent de mesurer la température de la paroi d'un des tubes réactifs (T101 à T104). La disposition de ces thermocouples est visible sur la Figure II.32.
- 3 thermocouples permettent l'acquisition de la température du fluide caloporteur en entrée du réacteur, au milieu et à sa sortie (T105 à T107).
- 1 dernier thermocouple permet de réguler la température d'entrée du caloporteur à l'aide d'un régulateur PID permettant de piloter le chauffe-eau (T106').

Cependant, la réutilisation d'anciens tubes réacteurs pour le nouveau réacteur RECIF n'a pas permis de mettre en place une mesure de la température du sel, cette température sera donc estimée soit à partir de la pression lorsque le réacteur est à l'équilibre soit à partir

de la température de la paroi en tenant compte d'un pincement thermique découlant de la puissance de réaction.

Tous les thermocouples accessibles ont été étalonnés. Seuls les thermocouples T01 à T03 et T101 à T104 situés dans les réacteurs n'ont pas pu être étalonnés. L'étalonnage a été réalisé en mesurant la tension délivrée par les thermocouples lorsqu'ils sont plongés successivement dans un bain d'eau glacée puis dans de l'eau portée à ébullition. La correction a été effectuée en supposant une relation linéaire entre la tension et la température sur la plage de mesure considérée. Cela permet de ramener l'incertitude concernant ces capteurs à moins de 1 °C. Le Tableau IV.1 récapitule les caractéristiques de ces capteurs.

| Type de capteur | Thermocouple type T |
|-----------------------|---|
| Code schéma | T01 à T25 et T101 à T108 |
| Marque | TC-direct |
| Modèle | 405-385 (150mm) / 405-113 (300mm) / 405-391 (500mm) |
| Plage de mesure | -200 à 350 °C |
| Plage d'utilisation | -30 à 80°C |
| Incertitude de mesure | ±1 °C |

Tableau IV.1 : Récapitulatif des données concernant les capteurs de température.

1.2. Pressions

Deux manomètres (P04 et P05) permettent d'avoir une indication visuelle sur la pression relative en sortie du réacteur et dans l'évaporateur. Une photo de ces capteurs est visible sur la Figure IV.1.

Deux capteurs de pression supplémentaires de type piézométriques permettent une mesure non loin du réacteur (P01) et au niveau du condenseur (P03). Le capteur du réacteur est cependant situé après le by-pass permettant le mode opératoire de la « synthèse assistée », couplant l'évaporateur au réacteur via le compresseur. Cette mesure n'est donc pas disponible lors de ces essais. Pour pallier cela, une lecture visuelle à intervalle régulier de P04 permet de retrouver cette donnée expérimentale. Les deux capteurs de pression n'ont pas été étalonnés car l'incertitude est de l'ordre de grandeur de la dizaine de millibar ce qui est largement acceptable pour nos expérimentations.

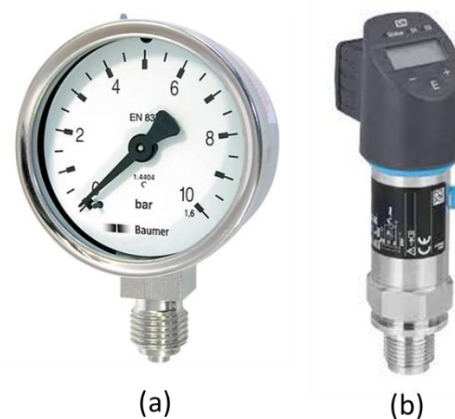


Figure IV.1 : Capteurs de pression utilisés sur le prototype expérimental. Manomètre (a) et capteur piézométrique (b).

Les caractéristiques de ces 2 types de capteurs sont reportées dans le Tableau IV.2.

| Type de capteur | Manomètre (a) | Capteur piézométrique (b) |
|-----------------------|---------------|---------------------------|
| Code schéma | P04 et P05 | P01 et P03 |
| Marque | Baumer | Endress Hauser |
| Modèle | MEX2D50B26 | PTP31B-AA3M2SGBVUJ+RZ |
| Plage de mesure | 1 à 25 bar | 0 à 400 bar |
| Plage d'utilisation | 1 à 20 bar | 1 à 20 bar |
| Incertitude de mesure | ±0.4 bar | ±0.2 bar |

Tableau IV.2 : Récapitulatif des données concernant les capteurs de pression.

1.3. Débits

Le système est équipé de 5 débitmètres équipés de turbine à effet hall. Les débits suivants sont mesurés :

- Débit du caloporteur du condenseur (FL02)
- Débit de refroidissement du compresseur (FL03)
- Débit du caloporteur du pré-cooler du compresseur (FL04)
- Débit du circuit de glycol au niveau de l'évaporateur (FL05)
- Débit du caloporteur du réacteur RECIF (FL06)

Tous les débitmètres ont été étalonnés par empotage à l'aide d'une éprouvette graduée pouvant contenir 1 L et d'un chronomètre. Le nuage de points reliant le débit mesuré à la fréquence de rotation du capteur est ensuite approximé par la droite des moindres carrés comme montré sur la Figure IV.2. Pour chaque point de mesure, l'incertitude concernant le débit est estimée en considérant une erreur de 20mL sur le volume et 0,5s sur le temps. Les coefficients de régression linéaire obtenus pour chaque droite permettent par la suite de transcrire la fréquence de rotation mesurée (en Hz) en débit (en L/min) pour chaque capteur.

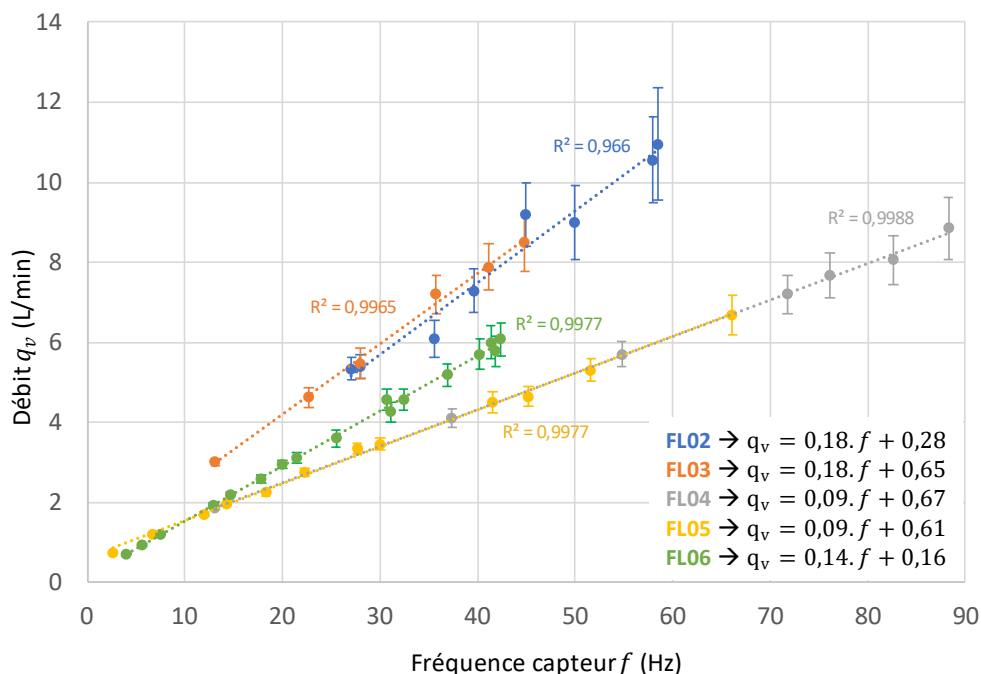


Figure IV.2 : Points de mesure par empotage pour les 5 débitmètres, leur régression linéaire respective et incertitude de mesure estimée pour chaque point.

En visualisant l'incertitude en fonction de la fréquence indiquée par le débitmètre, il est possible de constater que l'incertitude est une fonction croissante du débit. Afin de simplifier la suite du calcul des incertitudes, il sera considéré que cette croissance est linéaire. Ainsi, pour un débit donné, l'incertitude sera prise égale à la valeur donnée par la droite des moindres carrés. Cette méthode est illustrée sur la Figure IV.3 sur laquelle le graphique du haut représente le débit du fluide caloporteur en fonction de la fréquence de rotation du capteur et le graphique du bas l'incertitude sur le débit en fonction de la fréquence pour le capteur FL02. Il est en effet possible de constater que l'incertitude est une fonction croissante de la fréquence et qu'une régression linéaire permet d'estimer correctement la distribution de ce nuage de points. A titre d'exemple pour un point de fonctionnement donné à 60Hz le débit sera ainsi estimé à $q_v = 11,1 \pm 1,3$ L/min.

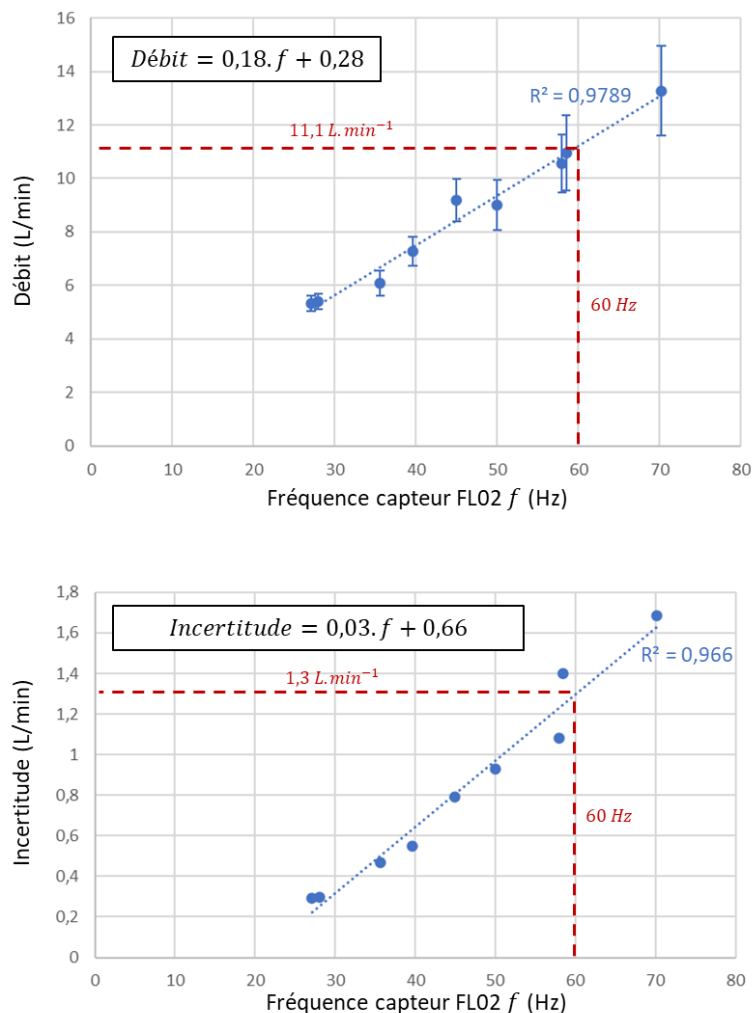


Figure IV.3 : Exemple de calcul du débit de fluide caloporteur et de l'incertitude de la mesure pour un point de fonctionnement donné.

Comme il sera possible de le constater par la suite, l'incertitude sur les débits est importante ce qui se répercute sur les incertitudes pour les estimations de performance des procédés. Ces débitmètres seront changés à l'avenir.

1.4. Niveau d'ammoniac dans les réservoirs

La hauteur d'ammoniac dans les réservoirs est déterminée à l'aide d'une sonde capacitive située dans le réservoir de 4,3 L. Connaissant le diamètre des réservoirs, il est ainsi possible d'estimer le volume d'ammoniac liquide. Cette sonde mesure 10mm de diamètre et a une longueur de 500 mm. Un schéma de la mise en place de cette sonde est disponible sur la Figure IV.4.

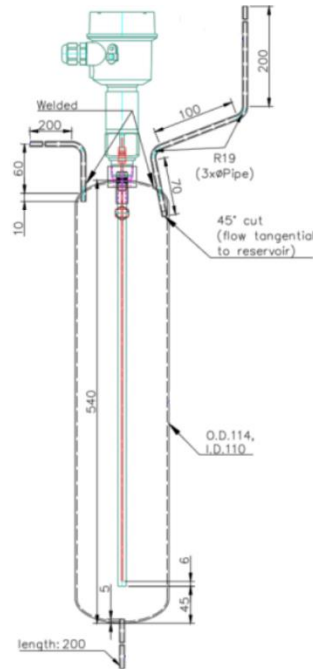


Figure IV.4 : Schéma d'implantation de la sonde de niveau dans le réservoir [50].

L'étalonnage de la canne de niveau est essentiel car c'est à partir de la quantité de moles d'ammoniac dans le réservoir que l'avancement de la réaction est déterminé. La quantité de moles est estimée à partir de la hauteur de la colonne d'ammoniac liquide et de la température. L'étalonnage a été effectué en s'assurant à la fois de rester dans la plage de mesure du tube de visualisation et en s'assurant de rester dans la partie cylindrique des réservoirs afin de ne pas tenir compte des fonds bombés dans le calcul du volume. Pour ces 2 raisons, le niveau à 85 % a été défini 375 mm au-dessus du niveau défini comme étant le 0%. Connaissant le diamètre des 2 tubes constituant les réservoirs et le diamètre de la canne de niveau qu'il faut retrancher il est possible d'estimer le volume d'ammoniac cyclable de manière à rester dans la plage de mesure de la canne de niveau $V_{NH_3,mesurable} = 10,96 \pm 0,16 L$. Ce volume est insuffisant pour effectuer des cycles complets avec le réacteur RECIF car celui-ci contient $V_{NH_3,cyclable} = 15,3 L$. Afin d'obtenir une symétrie entre les réactions de décomposition et de synthèse, il est possible d'estimer la quantité d'ammoniac à désorber du réacteur RECIF initialement complètement chargé. En effet, la variation d'avancement que l'on pourra obtenir sans dépasser la capacité de mesure de la sonde de niveau peut s'exprimer à l'aide de l'équation (IV.1).

$$\Delta X_{cyclable} = \frac{n_{NH_3,mesurable}}{n_{NH_3,tot}} = \frac{V_{NH_3,mesurable}}{v_m} = \frac{V_{NH_3,mesurable}}{v \cdot N_{sel}} = 0,74 \pm 0,01 \quad (IV.1)$$

Dans cette équation, $\Delta X_{cyclable}$ représente la variation maximale de l'avancement qu'il est possible de mesurer au vu de la capacité de mesure de la sonde de niveau notée $n_{NH_3,mesurable}$ et de la quantité totale d'ammoniac dans le réacteur notée $n_{NH_3,tot}$.

Afin de symétriser la réaction il est donc nécessaire de désorber une quantité d'ammoniac correspondant à un avancement de 0,13 soit 69 moles d'ammoniac ce qui correspond à 18 % pour une lecture sur la canne de niveau si l'ammoniac contenu dans le réservoir est à 30 °C. Expérimentalement, la décomposition a été arrêtée lorsque la sonde de niveau indiquait 17 %, ce qui correspond à un avancement de 0,87 puisque le réacteur était initialement complètement chargé. Cette procédure permet de remonter à une estimation de l'avancement $X(t)$ à partir de la quantité d'ammoniac présente dans le réservoir $n_{res}(t)$ selon l'équation (IV.2) :

$$X(t) = -\frac{1}{v \cdot N_{sel}} \cdot n_{res}(t) + 0,87 \quad (IV.2)$$

In fine, l'avancement mesurable par la sonde de niveau est compris en 0,14 et 0,87. Afin de faciliter la compréhension de cette procédure, le lecteur pourra se référer au schéma présenté sur la Figure IV.5.

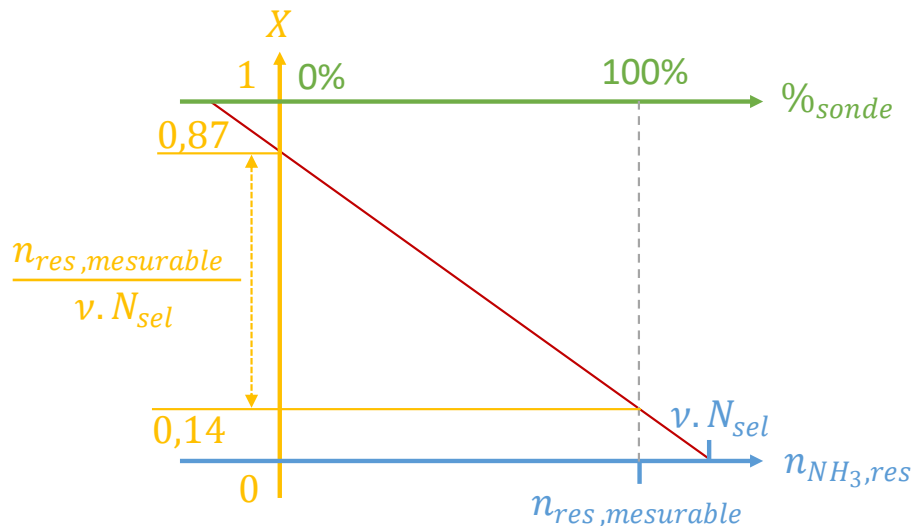


Figure IV.5 : Schéma de la transcription entre l'avancement et la quantité de moles dans le réservoir.

Les différentes caractéristiques de la sonde de niveau sont récapitulées dans le Tableau IV.3.

| Type de capteur | Sonde de niveau |
|-----------------------|-------------------|
| Code schéma | L01 |
| Marque | Endress Hauser |
| Modèle | FMI51-A1ARDJA2E1A |
| Plage de mesure | 0 à 500 mm |
| Plage d'utilisation | 30 à 470 mm |
| Incertitude de mesure | ±5 mm |

Tableau IV.3 : Récapitulatif des données concernant la sonde de niveau capacitive.

Par répercussion des incertitudes concernant la section des réservoirs, la mesure de température ainsi que la hauteur d'ammoniac, une incertitude de $\pm 0,02$ est obtenue sur l'avancement.

1.5. Vitesse de rotation du compresseur

Le ventilateur du compresseur est en liaison directe avec l'arbre du compresseur. La vitesse de rotation du compresseur est donc obtenue par mesure de la vitesse de rotation du ventilateur. Cette mesure est effectuée à l'aide d'un capteur à effet hall et d'un aimant placé sur les ailettes du ventilateur. Ce capteur permet de créer un signal PWM dont il suffit de mesurer la fréquence pour retrouver la fréquence de rotation du compresseur. Les différentes caractéristiques de ce capteur sont récapitulées dans le Tableau IV.4.

| Type de capteur | Tachymètre à effet hall |
|-----------------------|-------------------------|
| Code schéma | Non représenté |
| Marque | Cherry |
| Modèle | MP101401 |
| Plage de mesure | Non spécifiée |
| Plage d'utilisation | 0 à 25 Hz |
| Incertitude de mesure | Non spécifiée |

Tableau IV.4 : Récapitulatif des caractéristiques du capteur à effet hall pour la mesure de la vitesse de rotation du compresseur.

Ce type de capteur change d'état dès que le champ magnétique mesuré est compris dans une certaine plage. Dès lors que le capteur est placé de telle sorte que le champ mesuré entre dans cette plage lorsque l'aimant passe devant le capteur il est possible de négliger l'incertitude sur la mesure de la vitesse de rotation du compresseur.

1.6. Puissance électrique du compresseur

Les mesures des tensions et courant du compresseur ont été réalisées à l'aide de l'analyseur de réseau triphasé *Fluke1735*. Une photographie est disponible sur la Figure IV.6 et les caractéristiques sont données dans le Tableau IV.5.



Figure IV.6 : Photographie et caractéristiques techniques de l'analyseur de réseau triphasé *Fluke1735*.

| Type de capteur | Analyseur de réseau triphasé |
|----------------------------|------------------------------|
| Code schéma | Non représenté |
| Marque | Fluke 1735 |
| Plage de mesure tension | 0 – 480 V_{ac} |
| Incertitude mesure tension | 0,5 % de la pleine échelle |
| Plage de mesure courant | 0 – 15 A |
| Incertitude mesure courant | 1 % de la pleine échelle |

Tableau IV.5 : Récapitulatif des caractéristiques de l'analyseur de réseau utilisé pour la mesure de la puissance électrique consommée par le compresseur.

2. Expérimentations menées

Des expérimentations selon différentes conditions opératoires ont été réalisées pour être représentatif de 4 modes opératoires du procédé thermo-chimique : décomposition assistée par compresseur ou non, synthèse assistée par compresseur ou non. Une expérimentation représentative de chaque mode de fonctionnement est détaillée dans la suite. Ces 4 expérimentations permettront d'identifier les paramètres caractéristiques du dispositif expérimental permettant de caler le modèle REM développé au chapitre suivant. Les 4 jeux de paramètres opératoires sont présentés dans le Tableau IV.6. Les valeurs reportées dans ce tableau ont été moyennées sur la durée de l'expérimentation.

| | Décomposition | Synthèse |
|------------------|--|--|
| Sans compresseur | $T_{calo,in} = 70,4 \text{ } ^\circ\text{C}$ $q_{m,calo,react} = 6,3 \text{ kg/min}$ $T_{calo,cond,in} = 25,3 \text{ } ^\circ\text{C}$ $q_{m,calo,cond} = 7,3 \text{ kg/min}$ | $T_{calo,react,in} = 36,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ $q_{m,calo,react} = 11,7 \text{ kg/min}$ $q_{m,calo,evap} = 2,4 \text{ kg/min}$ |
| Avec compresseur | $\Omega_{comp} = 1280 \text{ tr/min}$ $T_{calo,in} = 53,9 \text{ } ^\circ\text{C}$ $q_{m,calo,react} = 7,8 \text{ kg/min}$ $T_{calo,cond,in} = 24,6 \text{ } ^\circ\text{C}$ $q_{m,calo,cond} = 11,9 \text{ kg/min}$ | $\Omega_{comp} = 757 \text{ tr/min}$ $T_{calo,react,in} = 39,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $q_{m,calo,react} = 11,6 \text{ kg/min}$ $q_{m,calo,evap} = 1,7 \text{ kg/min}$ |

Tableau IV.6 : Présentation des conditions opératoires représentatives des 4 phases de fonctionnement et permettant la validation du modèle REM.

L'intégralité des mesures expérimentales à notre disposition ont été relevées et stockées pour chaque expérimentation. Cependant, seuls quelques paramètres représentatifs de chaque phase de fonctionnement sont présentés dans la suite afin de ne pas surcharger

cette partie. Ainsi, dans les expérimentations qui suivent, le lecteur trouvera les données suivantes :

- Les pressions dans le réacteur, le condenseur et l'évaporateur.
- La température de paroi du réacteur, prise égale à la moyenne des 4 thermocouples installés (T101 à T104). Cette approximation semble valable dans le cas présent car, dans le pire des cas, une différence de température de 7 °C est relevée entre le haut et le bas du réacteur. L'écart maximal relevé entre la température moyenne et les différentes températures relevées par les thermocouples est de 4 °C. Cet écart est nettement réduit en synthèse car les débits de caloporteurs sont plus importants du fait de la diminution des pertes de charge dues à l'absence du chauffe-eau en synthèse.
- La température de condensation prise égale à T16 et celle de l'évaporation égale à T21.
- Les températures de caloporteurs en entrée et sortie du réacteur (T106 et T108), celle en entrée et sortie du condenseur (T19 et T20) et enfin celle en entrée et sortie de l'évaporateur (T22 et T23).
- L'avancement déduit à partir des données issues de la sonde de niveau dans le réservoir.
- Les puissances thermiques échangées évaluées à partir des débitmètres et des températures de caloporteur, ainsi que la puissance électrique consommée par le compresseur, mesurée par l'analyseur de réseau triphasé.

Afin d'estimer les quantités d'énergie thermique dans la suite, les débits (\dot{m}) et températures d'entrée (T_{in}) et de sortie (T_{out}) de caloporteur sont utilisées. En négligeant les pertes lors du transfert de chaleur, l'énergie thermique (Q) peut être estimée à partir de l'équation (IV.3).

$$Q = \int \dot{m} \cdot c_p \cdot (T_{out} - T_{in}) \cdot dt \quad (IV.3)$$

2.1. Décomposition thermique

La première expérimentation présentée ici est une décomposition thermique à l'aide d'une source de chaleur à 70 °C comme le montre les courbes expérimentales de la Figure IV.7. Cette expérimentation est particulièrement intéressante dans le cadre du projet RECIF car ce niveau de température correspond environ à la température du caloporteur en sortie de la pile à combustible et de l'électrolyseur. La Figure IV.7 permet d'observer l'évolution de la pression du réacteur, des températures du réacteur et du condenseur ainsi que de leur caloporteur respectif, de l'avancement et des puissances transférées à la paroi du réacteur et du condenseur.

Pour cette décomposition, 1h50 a été nécessaire pour passer d'un avancement de 0,8 à 0,15. Sur la durée de l'expérimentation, $3,2 \pm 1,2 \text{ kWh}$ d'énergie thermique ont été absorbés au niveau de la paroi du réacteur. On constate une diminution progressive de la puissance échangée, cela est dû au fait qu'au fur et à mesure de la réaction, le réacteur désorbe de moins en moins d'ammoniac et donc consomme de moins en moins de chaleur. On remarque le même type de comportement dans le condenseur.

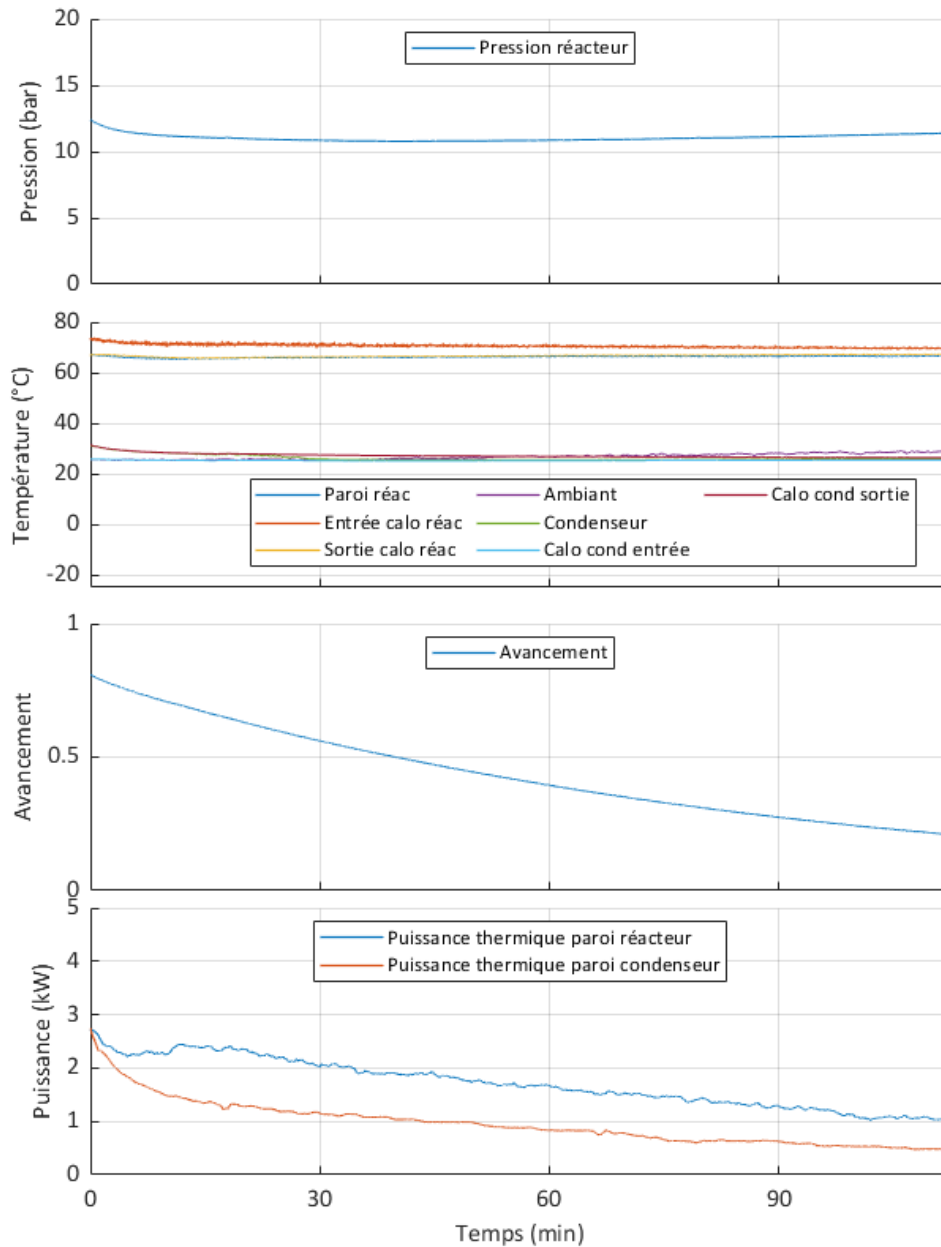


Figure IV.7 : Expérimentation d'une décomposition thermique à 70°C.

Une seconde décomposition thermique a été effectuée à 60 °C afin de tester le fonctionnement du procédé thermochimique dans le cas où le couplage thermique avec la partie hydrogène présente une température plus faible en entrée du réacteur. Les courbes expérimentales obtenues pour cette décomposition ainsi que celles qui sont mentionnées dans la suite sans être présentées sont disponibles en Annexe A. Cette décomposition s'est faite beaucoup plus lentement puisque 8h ont été nécessaires pour passer d'un avancement de 0,85 à 0,35, soit une décomposition de la moitié du réacteur. Dans le cas où la température est inférieure ou égale à 60 °C dans le cadre du projet RECIF, il sera donc probablement préférable d'utiliser le compresseur afin d'accélérer le processus.

2.2. Décomposition assistée

La décomposition assistée retenue ici, dont les courbes expérimentales sont visibles sur la Figure IV.8, a été faite à l'aide d'une source de chaleur à 55 °C. Au vu de la décomposition

thermique à 60 °C qui est relativement lente, cette expérimentation est intéressante pour le projet RECIF car elle reflète le comportement du système thermochimique que l'on pourrait obtenir dans le cadre du projet. Pour cette expérimentation, le compresseur a été réglé à 1280 tr/min. La puissance électrique absorbée par le compresseur est relativement constante et égale à $720 \pm 50 \text{ W}$. Cela représente $0,74 \pm 0,05 \text{ kWh}$ d'énergie électrique consommée. La puissance thermique absorbée au niveau du réacteur est en moyenne de $3393 \pm 824 \text{ W}$ ce qui représente $3,5 \pm 0,8 \text{ kWh}$ d'énergie. Lors de cet essai, l'avancement est passé de 0,8 à 0,2 en environ 1h. Les niveaux de puissances mises en jeu dans cet essai permettent d'envisager la possibilité de réutiliser la totalité de la chaleur émise par la pile à combustible et l'électrolyseur sans devoir recourir à un aérotherme pour évacuer une partie de cette chaleur.

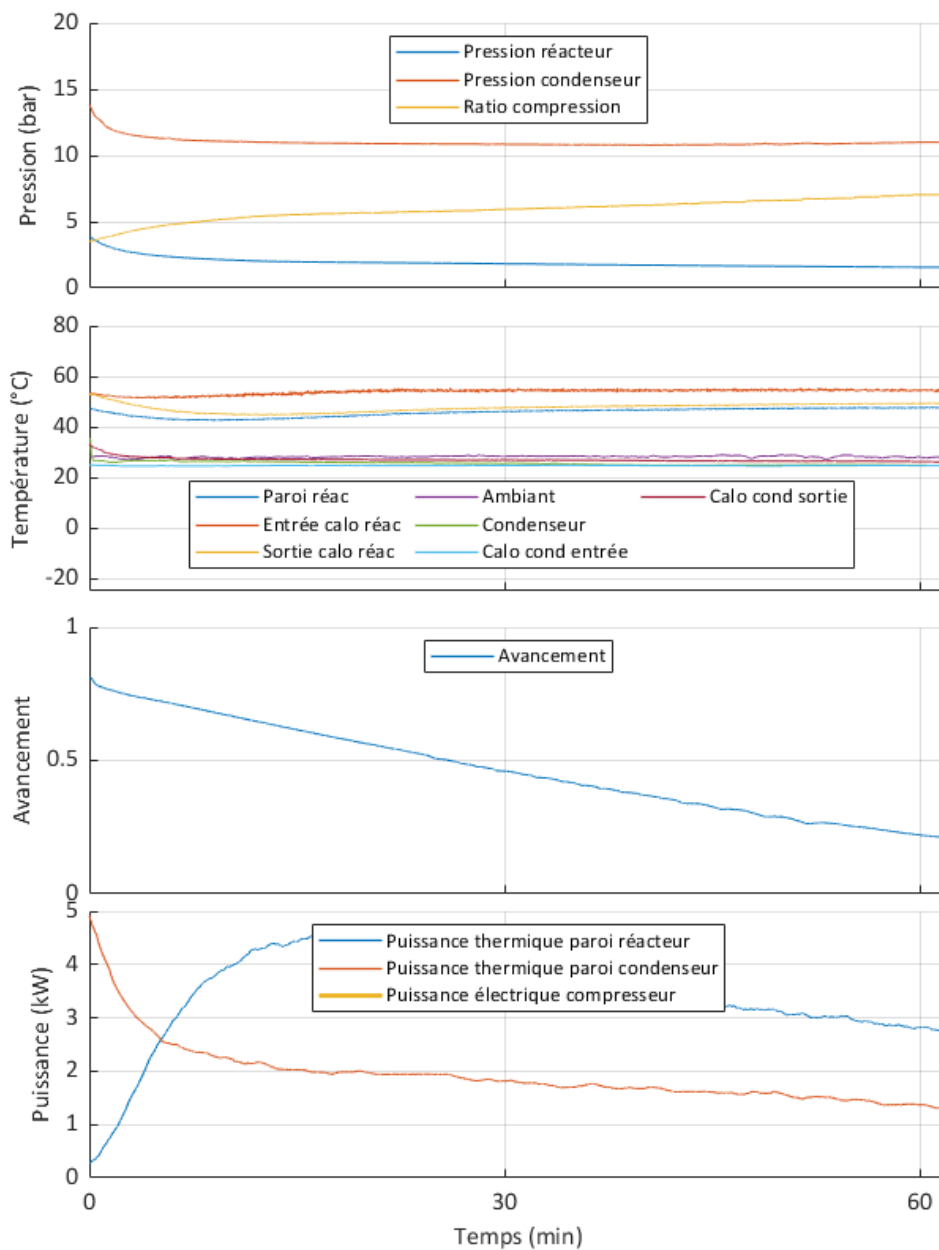


Figure IV.8 : Expérimentation d'une décomposition à 55°C assistée par compresseur.

Une seconde décomposition assistée, décrite en Annexe A, a été réalisée à l'aide d'une source de chaleur à 45°C afin d'envisager le cas d'une source de chaleur basse température en entrée du réacteur. Malgré la faible température de la source de chaleur, l'avancement est passé de 0,8 à 0,15 en seulement 1h30.

2.3. Synthèse non assistée

Lors de tous les essais en synthèse qui suivent, la chaleur récupérée par le caloporteur est évacuée à l'aide d'un aérotherme (HX05). La première synthèse thermique, représentée sur la Figure IV.9, a été réalisée avec la boucle de glycol réglée à environ la moitié de sa capacité soit 2,5 L/min. La température d'évaporation est d'environ 20 °C pour une température ambiante moyenne à 30 °C. Ce mode de fonctionnement est donc seulement compatible avec une application de climatisation. La puissance thermique moyenne absorbée par la paroi de l'évaporateur est de $828 \pm 243 \text{ W}$ ce qui correspond à une énergie frigorifique de $1,7 \pm 0,5 \text{ W}$. Lors de cet essai, il a fallu 2h26 pour passer d'un avancement de 0,15 à 0,86. On constate ici que cette synthèse est peu prometteuse du fait de la faible puissance qui ne permet pas réellement d'envisager la climatisation d'une pièce.

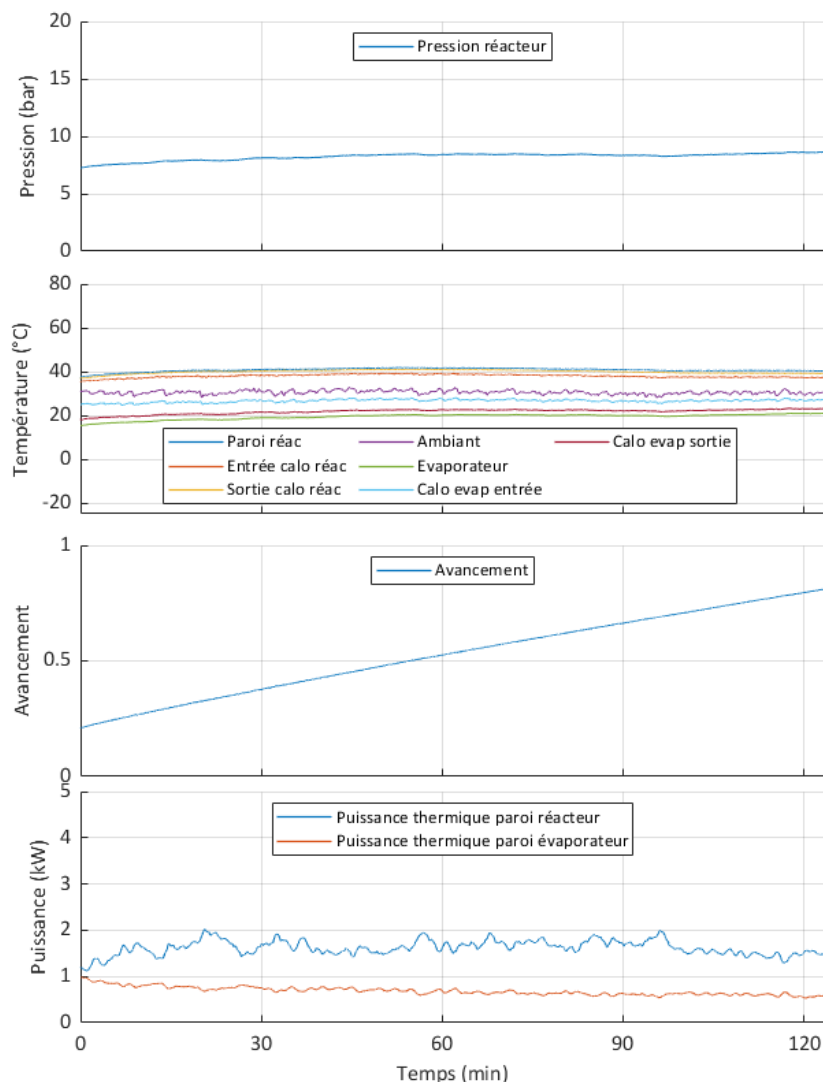


Figure IV.9 : Expérimentation d'une synthèse sans compresseur avec la boucle de glycol à la moitié de sa capacité.

Une seconde synthèse thermique, décrite en Annexe A, a été effectuée avec la boucle de glycol au maximum de son débit, soit environ $4,7 \text{ L/min}$. Cette synthèse est relativement similaire à la précédente. Lors de cette synthèse la température d'évaporation a légèrement augmenté par rapport à l'expérimentation précédente et atteint désormais 22°C . La puissance de froid absorbée à la paroi de l'évaporateur est désormais de 657 W en moyenne. Le temps de réaction est ici de $2\text{h}20$ et a permis de passer d'un avancement de $0,13$ à $0,86$, soit un temps de demi-réaction de $1\text{h}36$.

Une dernière synthèse sans compresseur a été testée sans allumer la boucle de glycol. Il est notamment possible de constater que cette expérimentation est beaucoup plus lente, de l'ordre de 8h pour passer d'un avancement de $0,32$ à $0,8$. En revanche la température d'évaporation est nettement plus basse puisqu'elle est d'environ 6°C en moyenne.

2.4. Synthèse assistée

Une première synthèse assistée, décrite sur la Figure IV.10, s'est faite avec le compresseur 757 tr/min et la boucle de glycol allumée de façon à obtenir un débit de $1,7 \text{ L/min}$. Seulement 48 minutes sont nécessaires pour passer d'un avancement de $0,25$ à $0,83$. La température d'évaporation est d'environ 0°C ce qui serait compatible avec des applications de réfrigération. Durant cette expérimentation le compresseur consommait en moyenne $642 \pm 50 \text{ W}$ et a donc consommé $0,52 \pm 0,04 \text{ kWh}$ d'énergie électrique. Dans le même temps, $1,8 \pm 0,1 \text{ kWh}$ d'énergie frigorifique ont été produits. Cette expérimentation a également été l'occasion de constater qu'une importante quantité de chaleur est dégagée au niveau du réacteur, cette chaleur ne pouvant être intégralement évacuée, il est possible d'observer une montée en température du réacteur au cours du temps. Le ratio de compression étant d'environ 4 , cela laisse une marge de manœuvre et permet d'envisager d'augmenter la pression du réacteur et ainsi de produire de la chaleur à plus haute température afin de valoriser ce rejet de chaleur.

Une seconde synthèse assistée par compresseur, décrite en Annexe A, a été effectuée avec la boucle de glycol au minimum et le compresseur à 739tr/min . Cet essai présente un inconvénient majeur car un problème sur le débitmètre a rendu impossible le calcul de la puissance frigorifique à la paroi de l'évaporateur. Cette expérimentation reste néanmoins intéressante car elle permet de constater une baisse importante de la température de la production de froid puisque la température d'évaporation est d'environ -15°C en moyenne ce qui serait potentiellement compatible avec des applications de congélation. Concernant la durée de cet essai, 48 minutes auront été nécessaires pour passer d'un avancement de $0,45$ à $0,86$.

A titre d'information, d'autres essais de synthèse assistée ont été effectués mais aucun n'est réellement exploitable pour des raisons soit de défaut de l'instrumentation soit d'une réaction interrompue pour laquelle la variation de l'avancement n'est pas suffisante pour être exploitée lors de la validation du modèle REM détaillée au chapitre suivant. Il est néanmoins intéressant de noter qu'en régime transitoire, une température de -28°C a pu être atteinte.

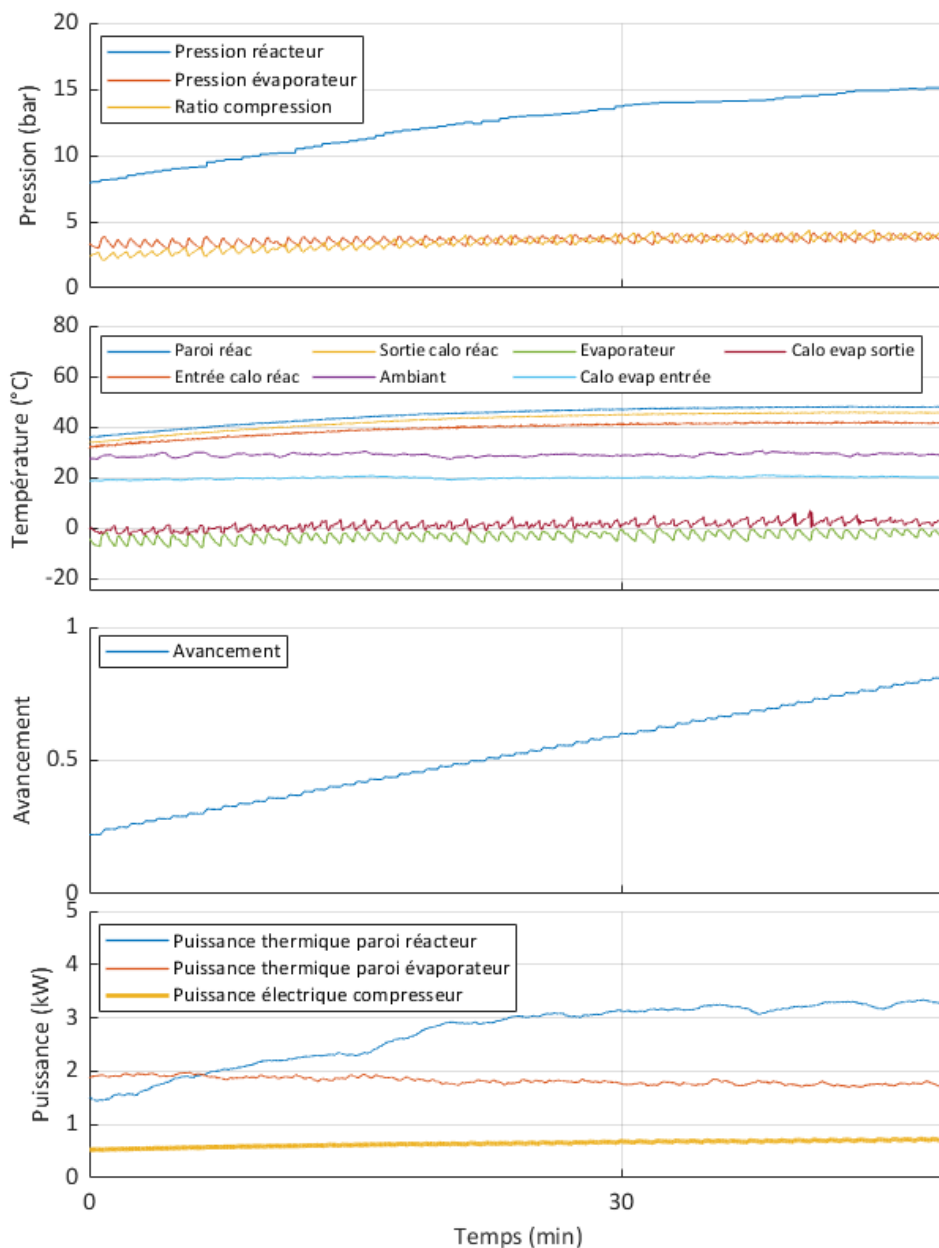


Figure IV.10 : Expérimentation d'une synthèse assistée par compresseur avec la boucle de glycol au maximum de sa capacité.

3. Évaluation des performances

Pour évaluer les performances du système thermochimique dans les différents modes opératoires, une phase de synthèse est associée à une phase de décomposition. Trois typologies de cycles sont ainsi définies :

- Décomposition et synthèse sans compresseur.
- Décomposition purement thermique avec production de froid assistée par compresseur.
- Décomposition et synthèse assistées par compresseur.

Dans chacune de ces configurations opératoires, un coefficient de performance ainsi que le rendement exergetique est déterminé. Il est cependant essentiel de noter que le fait d'associer une réaction de décomposition à une réaction de synthèse de la sorte conduit à négliger les phases transitoires pour amener le système dans l'état initial de la réaction. On ne tient donc pas compte des chaleurs sensibles et cela engendre une surestimation des performances que l'on obtiendrait réellement.

3.1. Coefficient de performance et rendement exergetique

Le coefficient de performance (COP) d'un système est défini par le ratio de l'énergie produite par l'effet utile sur l'énergie consommée. Dans notre cas l'énergie est consommée soit sous forme d'énergie thermique lors de la décomposition du réacteur soit sous forme d'énergie électrique pour alimenter le compresseur. L'énergie utile est celle qui est absorbée à la paroi de l'évaporateur. Le COP peut ainsi être défini selon l'équation (IV.4).

$$COP_{froid} = \frac{Q_{evap}^{synt}}{W_{comp} + Q_{reac}^{dec}} \quad (IV.4)$$

Dans cette équation, W_{comp} représente l'énergie électrique consommée par le compresseur, que celui-ci soit utilisé en décomposition ou en synthèse et Q représente une énergie thermique.

Le COP est un critère intéressant car il permet de comparer du point de vue énergetique ces systèmes entre eux. Cependant, la faiblesse de cet indicateur de performance est qu'il ne prend pas en compte la qualité des formes énergetiques impliquées et les considère toutes comme ayant un potentiel équivalent. La notion d'exergie est pertinente pour comparer qualitativement les formes énergetiques. L'exergie de la chaleur est le travail qui peut être produit idéalement au moyen d'une machine de Carnot. En tenant compte du facteur de Carnot θ , défini pour une source de chaleur donnée Q par son niveau de température à laquelle elle est utilisée, le contenu exergetique de cette quantité de chaleur est obtenu par le produit $Q \cdot \theta$. Il est alors possible de définir un rendement exergetique par l'équation (IV.5).

$$\eta_{ex} = \frac{Q_{froid} \cdot \theta_{froid}}{W_{comp} + Q_{chaud} \cdot \theta_{chaud}} = \frac{Q_{froid} \cdot \left(\frac{T_{amb}}{T_{froid}} - 1 \right)}{w + Q_{chaud} \cdot \left(1 - \frac{T_{amb}}{T_{chaud}} \right)} \quad (IV.5)$$

3.2. Système sans compresseur

Afin d'évaluer les performances d'un système sans compresseur, l'essai en décomposition à 70°C et la synthèse thermique avec la boucle de glycol réglée à 2,5L/min sont retenus. Les courbes expérimentales sont tracées sur la Figure IV.11. Les puissances tracées sur le graphique du bas représentent ici des puissances thermiques et sont donc notée P_{th} .

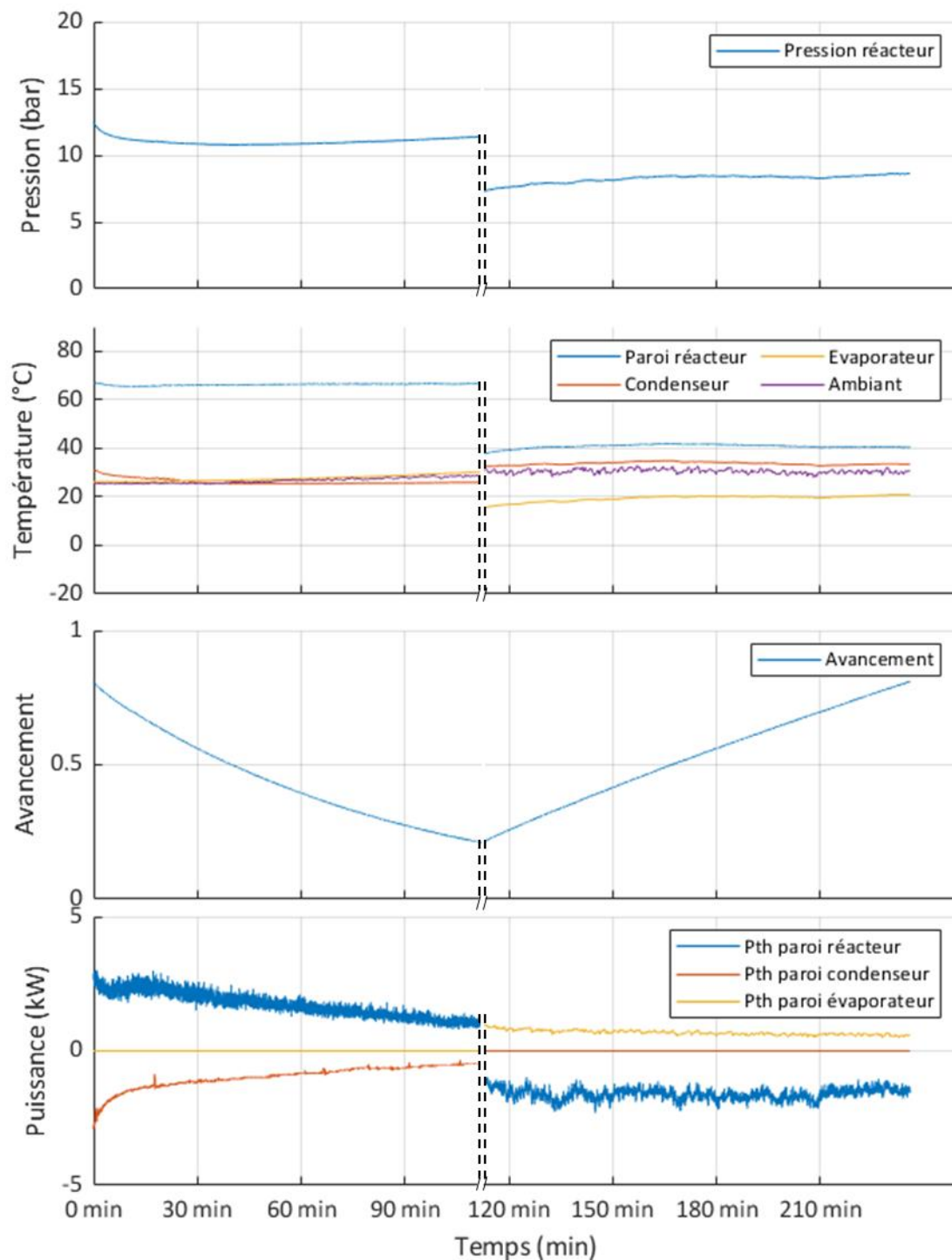


Figure IV.11 : Décomposition thermique à 70°C suivie d'une synthèse sans compresseur.

Le cycle proposé ici est effectué en 3h53. Le cycle réel sera nécessairement plus long car le passage d'une phase à l'autre n'est pas instantané puisqu'un certain temps est nécessaire pour amener le réacteur à l'état initial de la décomposition ou de la synthèse. A l'aide de ce cycle une production frigorifique de $1,7 \pm 0,5 \text{ kWh}$ de froid à 21 °C est obtenue. Ce cycle permet d'obtenir un COP moyen de $0,53 \pm 0,25$ pour un rendement exergétique de $0,12 \pm 0,06$. Les incertitudes sur le calcul des performances sont relativement grandes car les mesures de débits à partir desquelles elles sont calculées présentent une forte incertitude. Il reste cependant intéressant de comparer ces valeurs aux valeurs obtenues lors de l'étude en régime stationnaire menée au Chapitre III. Lors de cette étude, pour une température de

source chaude de 70°C qui correspond ici à la température moyenne de la température d'entrée du fluide caloporteur et une température de froid de 21°C qui correspond à la température moyenne du fluide caloporteur en sortie d'évaporateur, un COP de 0,52 ainsi qu'un rendement exergetique de 0,25 sont obtenus. Les valeurs de performances de l'étude en régime stationnaire sont donc proches de ce qui a été obtenu expérimentalement notamment pour le COP. Le rendement exergetique expérimental est nécessairement plus bas car aucun pincement thermique n'avait été considéré dans l'étude en régime stationnaire. Les données expérimentales caractéristiques de ce cycle sont récapitulées dans le Tableau IV.7.

| Donnée | Valeur |
|---|------------------------------|
| Durée de la décomposition | 1h50 |
| Durée de la synthèse | 2h03 |
| Durée du cycle | 3h53 |
| Débit moyen caloporteur réacteur en décomposition | $6,3 \pm 0,56 \text{ L/min}$ |
| Température moyenne d'entrée du fluide caloporteur dans le réacteur | $70,6 \pm 1 \text{ °C}$ |
| Puissance thermique moyenne réacteur | $1721 \pm 627 \text{ W}$ |
| Énergie thermique réacteur | $3,2 \pm 1,2 \text{ kWh}$ |
| Débit moyen caloporteur évaporateur | $2,4 \pm 0,1 \text{ L/min}$ |
| Température moyenne de sortie du fluide caloporteur à l'évaporateur | $21,7 \pm 1 \text{ °C}$ |
| Puissance thermique moyenne évaporateur | $828 \pm 243 \text{ W}$ |
| Énergie thermique évaporateur | $1,7 \pm 0,5 \text{ kWh}$ |
| COP | $0,53 \pm 0,25$ |
| Rendement exergetique | $0,12 \pm 0,06$ |

Tableau IV.7 : Caractéristiques du cycle sans compresseur.

3.3. Décomposition thermique et synthèse assistée par compresseur

Afin d'étudier ce mode de fonctionnement, la décomposition thermique à 70°C et la synthèse assistée avec la boucle réglée à 1,7L/min sont concaténées, les courbes obtenues pour ce cycle sont présentées sur la Figure IV.12. Ce cycle correspond à une production de froid pour une application de réfrigération car la température d'évaporation est proche de 0°C. Lors de ce cycle, $1,8 \pm 0,1 \text{ kWh}$ d'énergie frigorifique ont été produits à l'évaporateur ce qui est cohérent avec la valeur obtenue lors de la synthèse thermique puisque les avancements sont quasiment égaux. Le cycle complet se déroule sur 2h38, soit 1h15 de moins que sans utiliser de compresseur pour la synthèse. Le COP obtenu est de $0,47 \pm 0,15$ ce qui est proche de ce qui était obtenu sans compresseur (-10%). Le rendement exergetique est quant à lui supérieur $0,19 \pm 0,04$ (+58%) ce qui s'explique par le fait que peu d'énergie

électrique est consommée par le compresseur et qu'en contrepartie le froid est produit à bien plus basse température.

Les incertitudes sur les performances étant relativement importantes, il est difficile de conclure sur l'intérêt d'un compresseur sur l'amélioration des performances. Il semblerait néanmoins que celui-ci soit intéressant du point de vue du rendement exergetique. Il est également possible d'affirmer que le compresseur présente ici un double intérêt, il permet de baisser la température du froid produit, ce qui permet notamment d'envisager des applications de réfrigération et il permet de diminuer le temps du cycle.

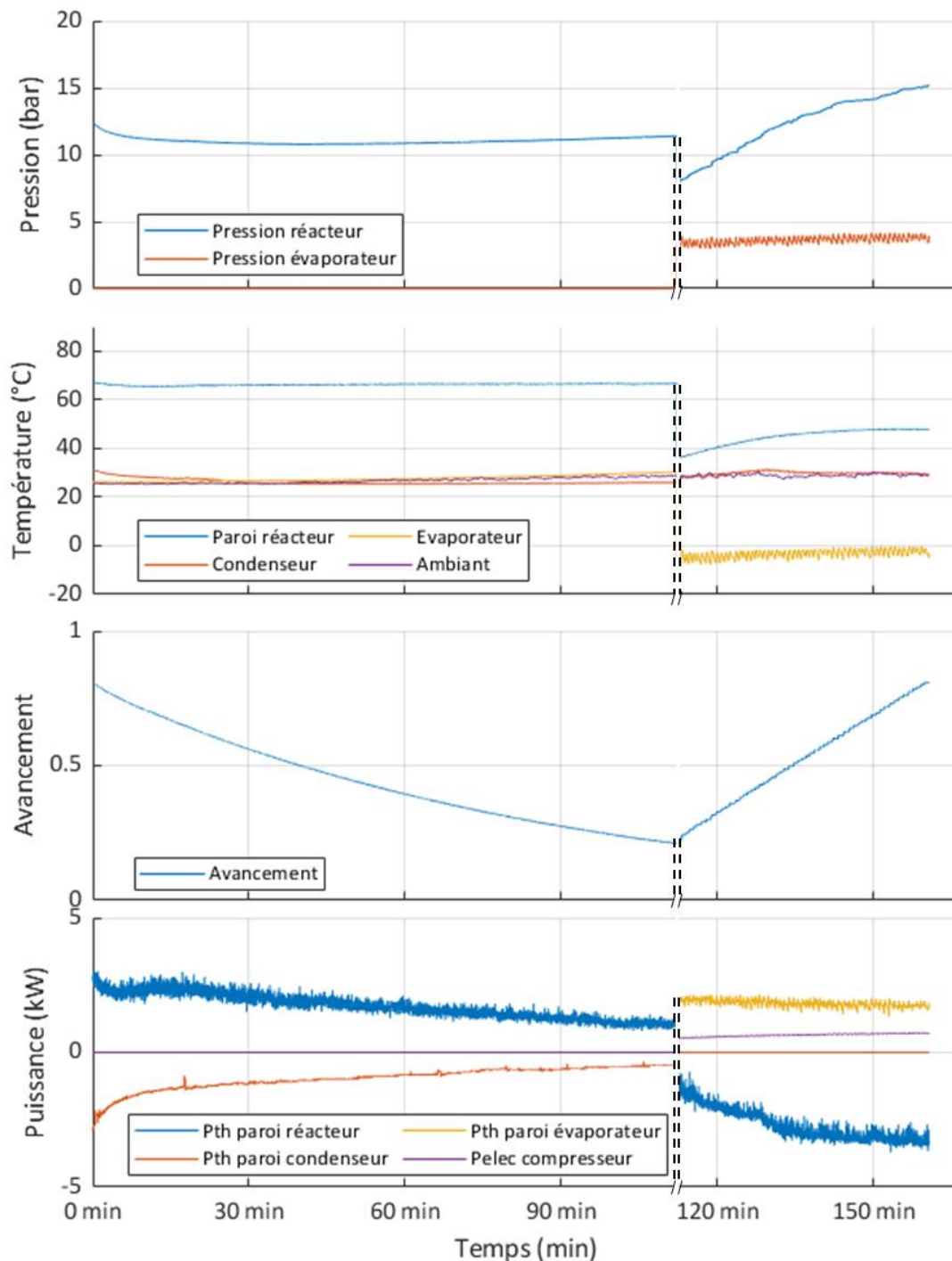


Figure IV.12 : Décomposition thermique à 70°C suivie d'une synthèse assistée par compresseur.

L'ensemble des caractéristiques de ce cycle sont résumées dans le Tableau IV.8.

| Donnée | Valeur |
|---|-------------------------------------|
| Durée de la décomposition | 1h50 |
| Durée de la synthèse | 48 min |
| Durée du cycle | 2h38 |
| Débit moyen caloporteur réacteur en décomposition | $6,3 \pm 0,56 \text{ L/min}$ |
| Température moyenne d'entrée du fluide caloporteur dans le réacteur | $70,6 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| Puissance thermique moyenne réacteur | $1721 \pm 627 \text{ W}$ |
| Énergie thermique réacteur | $3,2 \pm 1,2 \text{ kWh}$ |
| Débit moyen caloporteur évaporateur | $1,7 \pm 0,04 \text{ L/min}$ |
| Température moyenne de sortie du fluide caloporteur à l'évaporateur | $0,1 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| Puissance thermique moyenne évaporateur | $2204 \pm 175 \text{ W}$ |
| Énergie thermique évaporateur | $1,8 \pm 0,1 \text{ kWh}$ |
| Puissance électrique moyenne compresseur | $642 \pm 50 \text{ W}$ |
| Énergie électrique compresseur | $0,52 \pm 0,04 \text{ kWh}$ |
| COP | $0,47 \pm 0,15$ |
| Rendement exergetique | $0,19 \pm 0,04$ |

Tableau IV.8 : Caractéristiques du cycle composé d'une décomposition thermique et d'une synthèse mécaniquement assistée.

3.4. Décomposition et synthèse assistées par compresseur

Enfin, un cycle où les deux phases sont assistées est étudié en concaténant la décomposition assistée à 55°C et la synthèse assistée avec la boucle de glycol réglée à 1,7L/min. Les courbes expérimentales ainsi obtenues sont visibles sur la Figure IV.13.

La durée du cycle complet est de 1h02 ce qui est bien inférieur au cycle sans compresseur. Le coefficient de performance est de $0,37 \pm 0,07$ légèrement inférieur au cycle précédent dû à l'utilisation du compresseur pour assister la décomposition. Le rendement exergetique est de $0,12 \pm 0,01$ ce qui est également inférieur au cycle où seule la synthèse était assistée. Ceci peut s'expliquer par le fait que lors de cet essai, le gain obtenu sur la baisse de la température de décomposition ne compense pas l'énergie électrique dépensée pour alimenter le compresseur.

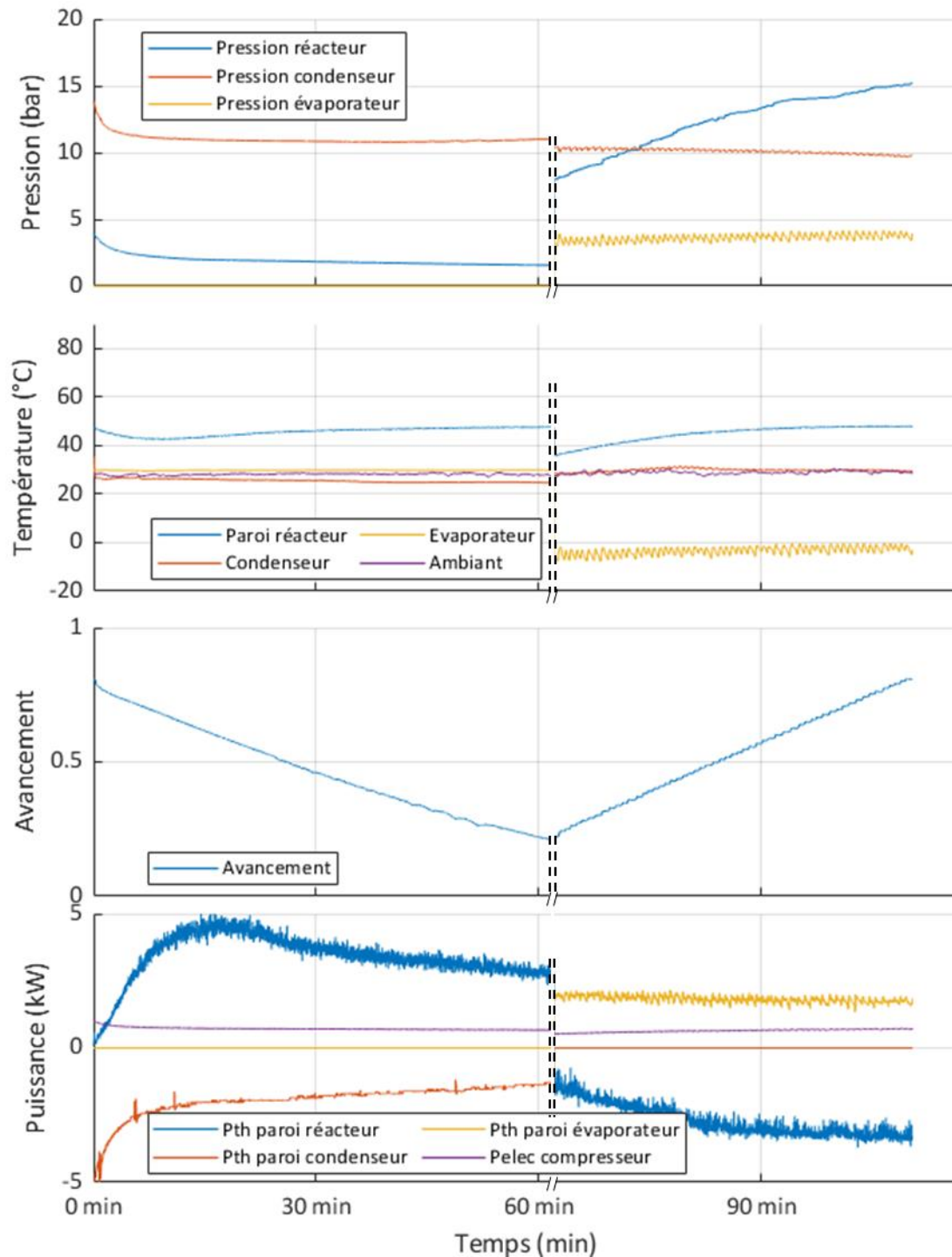


Figure IV.13 : Décomposition assistée à 55°C suivie d'une synthèse assistée par compresseur.

Cet essai permet donc de dire que le compresseur en décomposition tend à faire baisser les performances du système tant du point de vue du COP que du rendement exergétique. Il permet néanmoins de valoriser de la chaleur à plus basse température et de nettement diminuer la durée du cycle. De plus, l'énergie nécessaire pour passer d'une phase à l'autre est grandement diminuée car la température du réacteur est quasiment constante tout au long du cycle. Cela permet également d'éviter les pertes de chaleur sensible, les indicateurs de performances calculés ici devraient donc être en réalité très proches des valeurs obtenues expérimentalement. L'ensemble des caractéristiques de ce cycle sont résumées dans le Tableau IV.9.

| Donnée | Valeur |
|---|-------------------------------------|
| Durée de la décomposition | 1h02 |
| Durée de la synthèse | 48 min |
| Durée du cycle | 1h50 |
| Débit moyen caloporteur réacteur en décomposition | $7,8 \pm 0,67 \text{ L/min}$ |
| Température moyenne d'entrée du fluide caloporteur dans le réacteur | $53,9 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| Puissance thermique moyenne réacteur | $3393 \pm 824 \text{ W}$ |
| Énergie thermique réacteur | $3,5 \pm 0,8 \text{ kWh}$ |
| Débit moyen caloporteur évaporateur | $1,7 \pm 0,04 \text{ L/min}$ |
| Température moyenne de sortie du fluide caloporteur à l'évaporateur | $0,1 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| Puissance thermique moyenne évaporateur | $2204 \pm 175 \text{ W}$ |
| Énergie thermique évaporateur | $1,8 \pm 0,1 \text{ kWh}$ |
| Puissance électrique moyenne compresseur décomposition | $720 \pm 50 \text{ W}$ |
| Énergie électrique compresseur décomposition | $0,74 \pm 0,05 \text{ kWh}$ |
| Puissance électrique moyenne compresseur synthèse | $642 \pm 50 \text{ W}$ |
| Énergie électrique compresseur synthèse | $0,52 \pm 0,04 \text{ kWh}$ |
| COP | $0,37 \pm 0,07$ |
| Rendement exergetique | $0,12 \pm 0,01$ |

Tableau IV.9 : Caractéristiques du cycle composé d'une décomposition et d'une synthèse mécaniquement assistée.

4. Conclusion

Les expérimentations réalisées ont permis de mettre en exergue la faisabilité et l'intérêt d'un couplage évaporateur/compresseur/réacteur pour réaliser une phase de synthèse, ce qui, à notre connaissance, n'avait encore pas été testé. Le compresseur permet de découpler les pressions d'évaporation et de réaction en phase de synthèse, permettant ainsi d'obtenir des températures d'évaporation de l'ammoniac très basses et d'envisager de nouvelles applications telle que la réfrigération ou la congélation. Les essais menés montrent par exemple qu'il est possible de maintenir sans difficultés une température d'évaporation de l'ordre de -15°C et que des températures proches de -30°C peuvent être atteintes.

L'hybridation avec un compresseur permet également de diminuer considérablement la durée des cycles. Ce point est particulièrement intéressant car l'enchaînement des cycles permet d'envisager une diminution de la quantité d'ammoniac dans le système. En effet, le cycle se rapprocherait alors d'un fonctionnement continu grâce

un enchaînement rapide des phases. Le fait que les températures du réacteur en décomposition et en synthèse soient proches entraîne moins de pertes énergétiques sous forme de chaleur sensible, ainsi les performances obtenues sont encourageantes car les différents COP et rendements exergétiques obtenus sont du même ordre de grandeur que pour un système purement thermique.

Enfin, il serait intéressant d'approfondir les expérimentations autour de l'utilisation du compresseur en synthèse car le découplage entre la pression d'évaporation et celle du réacteur en synthèse permettrait une production de chaleur au niveau du réacteur intéressante à exploiter. En se référant au cycle constitué d'une décomposition assistée par compresseur à 55°C et à une synthèse assistée par compresseur, il serait possible de stocker la chaleur de la réaction de synthèse à 55°C pour la réutiliser pour la décomposition. L'énergie thermique réellement consommée à la source chaude s'en verrait alors grandement diminuée. Afin d'obtenir un ordre de grandeur de l'amélioration de performance qui serait ainsi obtenue, un nouveau coefficient de performance peut être défini par l'équation (IV.6).

$$COP_{froid} = \frac{Q_{evap}^{synt}}{W_{comp} + Q_{reac}^{dec} - Q_{reac}^{synt}} \quad (IV.6)$$

Pour le cycle lors duquel les 2 phases sont assistées par compresseur, un COP de $0,69 \pm 0,35$ pourrait ainsi être obtenu soit une augmentation de COP de l'ordre de 33% par rapport au système sans compresseur. Ce résultat est à confirmer expérimentalement mais paraît particulièrement intéressant car le cycle obtenu serait alors plus rapide et plus performant que le système sans compresseur tout en proposant une production de froid à plus basse température.

Chapitre V : Modélisation REM

Plusieurs raisons ont motivé la conception d'un nouveau modèle de système thermochimique. Bien que de nombreuses modélisations aient été proposées par le passé, il n'existe pas à ce jour de modélisation permettant de simuler le comportement du système thermochimique fonctionnant selon les 4 phases de fonctionnement permises par le compresseur : les deux décompositions (thermique et assistée) et les deux synthèses (thermique et assistée). De plus, l'objectif étant l'intégration du système thermochimique à un micro-réseau, il semblait intéressant d'obtenir un modèle pouvant être facilement couplé à d'autres modèles afin d'obtenir un modèle global du micro-réseau. Enfin, l'ajout d'un compresseur aux systèmes thermochimiques permet une pilotabilité supplémentaire du procédé. Il semble alors intéressant d'intégrer des notions d'automatismes aux procédés thermochimiques afin de pouvoir déduire des lois de commande de la vitesse du compresseur permettant d'obtenir un comportement particulier.

La modélisation selon le formalisme « REM » (Représentation Énergétique Macroscopique) a été choisie car elle présente deux avantages majeurs. Elle permet d'une part de coupler différents modèles REM de composants entre eux si tous les modèles respectent ce formalisme. D'autre part, une structure de commande du système peut être déduite par inversion du modèle. Il s'agit donc ici de proposer une approche nouvelle de modélisation cohérente de l'intégralité du procédé thermochimique, et ce pour les 4 configurations de fonctionnement hybridées ou non.

La première partie est dédiée à la présentation du formalisme et à la présentation d'une étude bibliographique qui permet de replacer ce modèle dans son contexte scientifique. Différents formalismes sont présentés afin de cerner la place de la REM parmi ceux-ci. Les différents types de systèmes modélisés selon le formalisme REM sont également listés afin de voir que la modélisation d'un procédé thermochimique est un apport à la littérature scientifique. Enfin, la place de cette modélisation parmi les autres modèles de systèmes thermochimiques est discutée.

La deuxième partie de ce chapitre est dédiée à la description de la modélisation REM des différents composants d'un système thermochimique. Le réacteur thermochimique, composant central du système, sera d'abord abordé avant de s'intéresser par la suite aux autres composants : condenseur, évaporateur noyé, compresseur.

L'agencement de ces différents composants entre eux, qui permet d'obtenir un modèle du procédé thermochimique complet, est ensuite présenté. L'inversion du modèle et les possibilités qui en découlent seront abordées dans le chapitre suivant.

Enfin, la quatrième partie est consacrée à la validation du modèle à partir des résultats expérimentaux présentés au chapitre précédent.

1. Formalisme REM et modèles de système thermochimique

1.1. Place de la REM parmi les autres formalismes

Différents outils de modélisation des systèmes complexes sont couramment utilisés dans la littérature. Les approches plus traditionnelles sont dans un premier temps exposées afin de pouvoir cerner la place de la REM parmi celles-ci.

1.1.1. Approches mathématiques traditionnelles

a) Représentation par fonction de transfert

Le plus connu des formalismes de modélisation est sans doute la modélisation par fonction de transfert. Cette approche consiste en une représentation mathématique de la relation entre l'entrée et la sortie d'un système linéaire, continu et invariant. La fonction de transfert est calculée en utilisant la transformée de Laplace de l'équation différentielle qui régit le système. Ce type de formalisme est en général associé à la création d'un schéma bloc représentant le système. Dans notre cas, ce type de formalisme n'est pas adapté du fait des non-linéarités du système ainsi que du grand nombre d'entrées/sorties. Une des perspectives de cette thèse pourrait d'ailleurs être d'obtenir une approximation des fonctions de transfert soit du système complet soit des différents composants afin d'appliquer les méthodes d'analyse des systèmes aux procédés thermochimiques. Ces différentes fonctions de transfert pourraient être obtenues numériquement à partir du modèle REM en linéarisant le comportement du système autour de certains points de fonctionnement. Une telle approche permettrait par exemple de se raccrocher aux différentes méthodes de synthèse des correcteurs afin d'apporter des notions d'automatismes aux procédés thermochimiques, notion peu développée dans la littérature à ce jour.

b) Représentation d'état

L'approche par représentation d'état permet de modéliser un système dynamique non-linéaire en utilisant les variables d'état qui le caractérisent. Cette représentation est issue d'une démarche globale, le système est regardé dans son ensemble en définissant les entrées, les sorties et les variables d'état. Ces dernières sont regroupées dans un vecteur d'état dont on cherchera à déterminer l'évolution au cours du temps. Contrairement à la modélisation par fonction de transfert, on a donc ici accès aux variables d'état internes au système au cours du temps et pas seulement aux entrées sorties. Les variables d'état sont liées aux accumulateurs d'énergie présents dans le système car ce sont eux qui fixent la dynamique du système. La représentation d'état fournit des outils mathématiques puissants qui permettent de déduire certaines caractéristiques du système comme sa stabilité, sa commandabilité ou son observabilité. Une structure de commande peut être déduite de ce type de modélisation à condition d'avoir accès à une mesure des variables d'état. Cependant, pour des systèmes d'ordres élevés, c'est-à-dire des systèmes possédants un grand nombre de variables d'états, ce type de modélisation fait perdre le sens physique du système. On voit uniquement le système dans sa globalité sans voir les interactions des composants entre eux, c'est pourquoi ce type de modélisation a été exclu dans le cas présent.

1.1.2. Approches par graphes

Les approches par graphe semblent plus intéressantes dans le cas de systèmes complexes multiphysiques car elles permettent de mettre en exergue les différentes relations entre les composants du système. De plus, il est ensuite relativement aisé de revenir aux représentations classiques décrites précédemment pour des parties du système.

a) Représentation par graphe de lien (Bond Graph)

Ce type de représentation a été développé dans les années 60. C'est un langage graphique unifié mettant en avant les transferts d'énergie entre les composants. Ce type de formalisme autorise la causalité dérivée ce qui rend difficile l'extraction d'une structure de commande.

b) Graphe Informationnel Causal (GIC)

En excluant la causalité dérivée du bond graph mais en reprenant les grands principes de modélisation de ce dernier le graphe informationnel causal (GIC) a été développé dans les années 90 avec un réel objectif de commande des systèmes complexes. On voit donc apparaître les notions d'inversions que l'on retrouve dans la REM. Ce type de modélisation aurait pu être retenu dans notre cas mais il semblait préférable de se tourner vers la représentation énergétique macroscopique (REM) qui est basée sur ce formalisme.

1.2. Présentation de la REM

La REM est un formalisme qui permet de représenter un système multiphysique afin d'en déduire une structure commande de manière systématique. Elle a été développée dans les années 2000 par le L2EP, laboratoire de recherche de génie électrique situé à Lille. C'est une extension macroscopique du GIC.

La déduction systématique d'une structure de commande ne peut se faire qu'au prix du respect d'un certain nombre de principes détaillés dans la suite.

Une modélisation REM se doit de respecter la notion de causalité intégrale. La notion de causalité implique que la sortie d'un système ne peut agir qu'avec un retard sur l'entrée et ne pourra en aucun cas précéder la cause qui lui a donné naissance. De plus, la causalité « naturelle » d'un système ne pourra être qu'intégrale, c'est-à-dire que la sortie du système ne pourra s'écrire que comme une fonction intégrale de l'entrée. En effet, l'écriture sous la forme dérivée impliquerait que pour une entrée de type échelon, la sortie aurait la forme d'une impulsion de Dirac donc une puissance infinie comme l'illustre la Figure V.1. Il n'existe donc pas de système physique à causalité dérivée. Cette remarque nous permet, à partir de l'écriture des équations différentielles qui régissent le système, d'identifier les entrées et sorties des différents blocs.

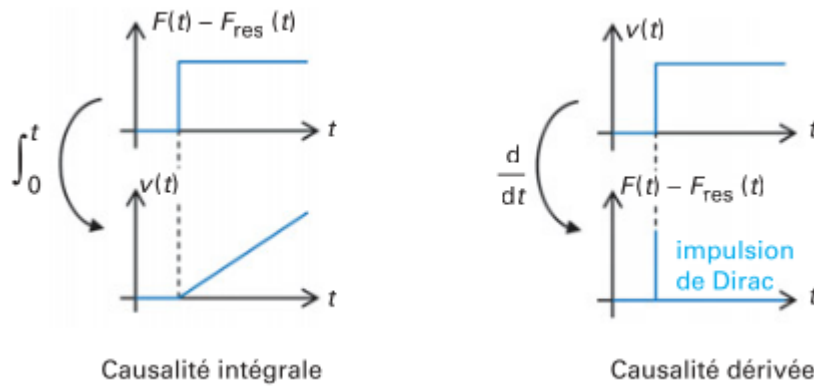


Figure V.1 : Illustration de la causalité intégrale et dérivée (Source : [69]).

La REM est également basée sur la notion d'action et de réaction. En effet, toute action d'un sous-système à un autre impose une réaction du sous-système visé. On impose dans le formalisme REM que le produit de l'action et de la réaction entre deux sous-systèmes soit homogène à une puissance. On a donc une modélisation de type effort-flux dans laquelle la connaissance des 2 variables d'action-réaction entre deux sous-systèmes permet de caractériser la puissance échangée entre ces deux blocs.

Dans le cadre de la thermodynamique néanmoins, il a été nécessaire d'étendre la REM à l'utilisation de 3 variables car la description d'un fluide à l'aide de 2 variables uniquement ne permet pas de caractériser totalement son état thermodynamique. Les variables température, pression et débit molaire sont alors utilisées. On retrouve notamment l'utilisation de ces 3 variables dans [70]. Les différentes variables qu'il est possible d'utiliser dans la modélisation REM sont dépendantes du domaine physique considéré, celles-ci sont répertoriées dans le Tableau V.1.

| Puissance | Variable d'effort | | Variable de flux |
|--------------------------|-------------------|---------------|------------------------------------|
| Électrique | Tension [V] | | Courant [A] |
| Mécanique de translation | Force [N] | | Vitesse [$m.s^{-1}$] |
| Mécanique de rotation | Couple [N.m] | | Vitesse angulaire [$rad.s^{-1}$] |
| Hydraulique | Pression [Pa] | | Débit [$m^3.s^{-1}$] |
| Thermique | Température [K] | | Flux d'entropie [$W.K^{-1}$] |
| Thermodynamique | Température [K] | Pression [Pa] | Débit molaire [$mol.s^{-1}$] |

Tableau V.1 : Descriptions des différentes variables d'effort et de flux pour la modélisation REM.

Les blocs à disposition pour représenter le système thermochimique sont listés dans le tableau de la Figure V.2. On retrouve des éléments source, des éléments d'accumulation, de conversion ou encore de couplage.

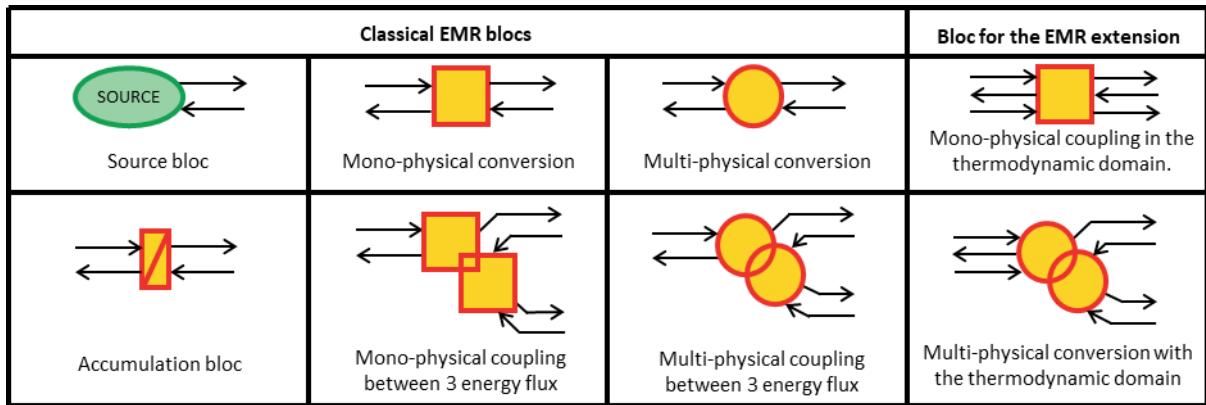


Figure V.2 : Blocs disponibles pour la modélisation au formalisme REM.

Pour un bloc donné, d'autres variables que celles d'entrées et de sorties peuvent intervenir en tant que variables de réglages. Celles-ci sont représentées par une flèche rouge sur la partie supérieure du bloc comme le montre la Figure V.3.

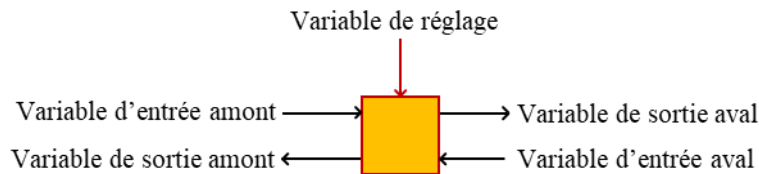


Figure V.3 : Schéma d'un bloc ayant une variable de réglage (en rouge).

La modélisation REM a été appliquée à de nombreux systèmes complexes comme les éoliennes [71], un véhicule hybride [72], une chaîne de traction d'un métro [73], un moteur diesel [74] ou encore un moteur Stirling [75]. On retrouve également des modèles d'électrolyseur [76] et de pile à combustible PEM [70, 77] dans la littérature.

La REM n'a encore jamais été appliquée pour des systèmes à sorption, le modèle développé ici est donc novateur.

1.3. Les modèles existants de réacteur thermochimique

Les premiers modèles décrits dans la littérature partent de la description d'un élément de volume réactif et tiennent compte des transferts de matière et de chaleur à l'échelle locale. On définit alors localement un état thermodynamique du système en considérant à chaque instant la pression, la température et l'avancement de la réaction. Ce modèle notamment décrit par Lu *et al.* [78], est basé sur la résolution des équations différentielles découlant de bilans thermique et massique locaux couplés à une cinétique chimique locale. La résolution de ces équations permet d'établir que la transformation globale d'un réacteur est liée à la progression de deux fronts réactionnels plus ou moins diffus selon les paramètres caractéristiques des transferts, l'un relatif à la qualité de diffusion du gaz réactif qui impacte la pression locale et le second à la diffusion de chaleur qui impacte la température locale. L'utilisation de ce type de modèle permet la compréhension fine des phénomènes locaux se déroulant dans le réacteur mais requiert néanmoins la connaissance de nombreux paramètres caractéristiques du milieu réactif. Des réductions de ce modèle ont alors été proposées.

Une première simplification de ce modèle, décrite par Hui-Bo *et al.* [79] consiste à supposer que la cinétique chimique, définie localement comme la vitesse de transformation du réactif, est infinie. On parle alors de modèle à fronts raides.

Il est également possible de supposer que dès lors que la pression est suffisante dans le réacteur, c'est-à-dire dès que la pression est supérieure à 1 bar généralement, le transfert de masse n'est plus limitant. La pression est alors uniforme dans le réacteur et cela se traduit par un modèle composé d'un unique front [80].

Une deuxième méthode de modélisation des réacteurs thermochimiques consiste à supposer que la pression et la température sont uniformes au sein du réacteur. Ces modèles, qualifiés de modélisation nodale, permettent de représenter de manière simplifiée la transformation sous la forme d'un système d'équations différentielles plus simple à résoudre. Ce type de modèle nodal est établi en considérant des bilans d'énergie interne et de masse à l'échelle du mélange réactif dans sa globalité. Il est également nécessaire d'intégrer à ce type de modèle une cinétique globale de réaction, tenant compte de l'écart à l'équilibre thermodynamique imposé au mélange réactif. Ce type de modèle a par exemple été utilisé pour modéliser le comportement d'un procédé de production de froid par N. Le Pierres [63].

Enfin, une autre approche de modélisation, de type stationnaire peut également être envisagée notamment, par exemple, pour estimer des performances énergétiques d'un procédé thermochimique. En s'appuyant uniquement sur les propriétés thermodynamiques des réactions mises en œuvre (enthalpie et entropie de réaction), il est possible d'estimer simplement les différents transferts d'énergie et ainsi obtenir des valeurs de coefficient de performance par exemple. Dans ce type de modèle, on suppose que la température et la pression sont constantes et uniformes dans le réacteur et les différents échangeurs avec lesquels le réacteur interagit : on qualifie cette approche simplifiée de modélisation en régime stationnaire. Ce type de modélisation a été utilisé lors de l'étude sur les systèmes hybrides présentée au Chapitre III. On retrouve également cette approche dans l'article de Ferrucci *et al.* [49] où les performances d'un système à sorption assisté par un compresseur sont évaluées.

L'objectif de la modélisation décrite ici est d'obtenir un modèle dynamique représentatif du fonctionnement des systèmes thermochimiques hybrides mais suffisamment simplifié pour faciliter son intégration dans des systèmes plus complexes. Pour ces raisons, le deuxième type de modèle a été choisi. La modélisation nodale retenue implique de considérer une pression et une température uniforme dans le réacteur. Afin que le comportement expérimental du réacteur soit relativement conforme à cette approximation, il est important de favoriser les transferts thermiques et les transferts de masse dans le composite réactif en utilisant un mélange de sel et de GNE.

2. Modèles REM des différents composants

2.1. Le réacteur thermochimique

Pour la plupart des composants d'un système thermochimique, tels que le condenseur, l'évaporateur, le compresseur, les vannes, la modélisation ne pose pas de problème particulier car leur comportement est bien connu. En revanche, pour le réacteur thermochimique en lui-même, il est nécessaire d'établir un jeu d'équations différentielles

décrivant son comportement dans le temps qui soit adapté au formalisme de la modélisation REM. Les différents types de modèles qui ont été réalisés par le passé ont été présentés dans le Chapitre I de cette thèse. L'approche proposée ici se base sur une modélisation de type nodale pour laquelle la température, la pression et l'avancement de réaction sont supposées uniformes dans le réacteur. L'ensemble des composants qui sont modélisés dans ce chapitre sont rappelés sur le schéma du système proposé sur la Figure V.4.

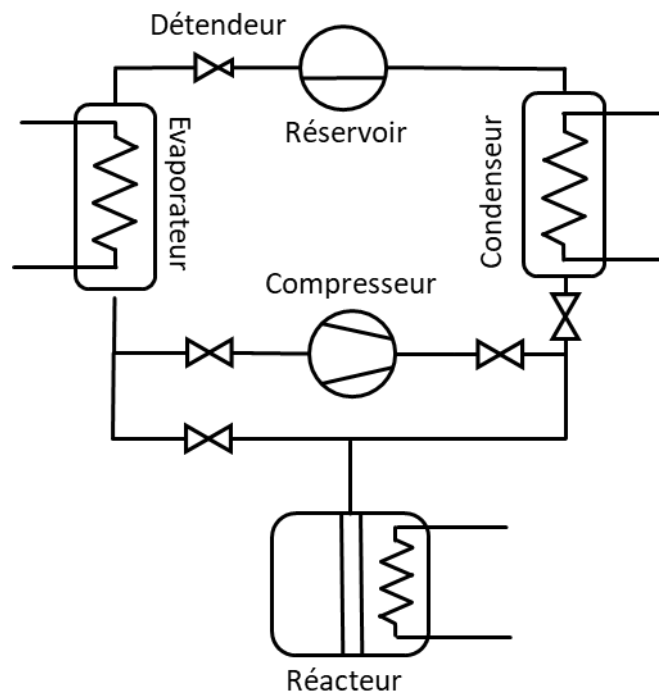


Figure V.4 : Schéma représentant l'agencement des différents composants du système thermo-chimique.

Le réacteur est constitué d'une enceinte métallique dans laquelle est contenu le matériau réactif poreux composé d'un mélange comprimé de sel et de graphite naturel expansé (GNE) permettant d'améliorer à la fois la diffusion du gaz réactif et de la chaleur. La paroi du réacteur est soumise à un échange thermique avec un fluide caloporteur, qui est généralement soit de l'air soit de l'eau circulant avec un certain débit. Au centre du réacteur se trouve un ou plusieurs diffuseurs, généralement un tube percé et enveloppé d'une toile métallique qui permet de distribuer verticalement le gaz le long du réacteur. Le volume mort qui représente tout le volume du réacteur qui n'est pas occupé par de la matière, est donc principalement constitué du volume des diffuseurs, du volume libre du réacteur non occupé par le réactif ainsi que le volume de vide constituant la porosité du matériau réactif.

La modélisation REM étant basée sur une vision macroscopique des transferts d'énergie entre les différents sous-systèmes, il a été décidé de considérer le réacteur comme un ensemble de 3 sous-composants : la paroi du réacteur, le mélange réactif et le volume mort. Afin de simplifier la modélisation des flux énergétiques entre ces 3 parties, les interactions entre la paroi et le volume mort sont négligées. Il est ainsi supposé que la paroi du réacteur échange de la chaleur avec le sel réactif et non avec le volume mort. La température est supposée uniforme et homogène dans le réacteur, identique pour le mélange réactif et le volume mort. Le réacteur est schématisé sur la Figure V.5 avec ces 3 sous-systèmes.

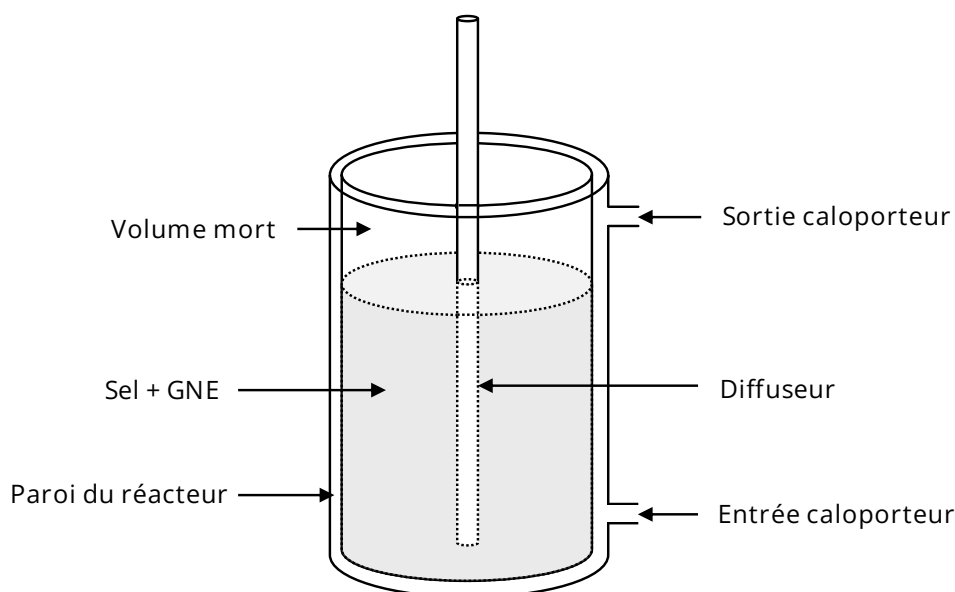


Figure V.5 : Schéma du réacteur thermochimique.

L'environnement du réacteur est composé de deux sources ou puits, massique et thermique. Il est soumis d'une part à un échange thermique entre le fluide caloporteur et sa paroi, d'autre part, à un échange de gaz par le haut du diffuseur avec les autres composants du système (évaporateur, condenseur ou compresseur). Ces échanges avec les sources imposent la connaissance de la température du fluide caloporteur et du débit molaire de gaz échangé entre le réacteur et le reste du système.

La paroi du réacteur ainsi que le sel lui-même peuvent accumuler de l'énergie thermique, le volume mort peut quant à lui stocker une certaine quantité de gaz. On dénombre ainsi donc 3 accumulateurs d'énergie dans ce système, qui correspondront in fine à 3 variables d'état pour le modèle de réacteur. Une représentation schématique de ces différents blocs à concevoir, avec leurs interactions thermiques ou massiques est réalisée sur la Figure V.6.

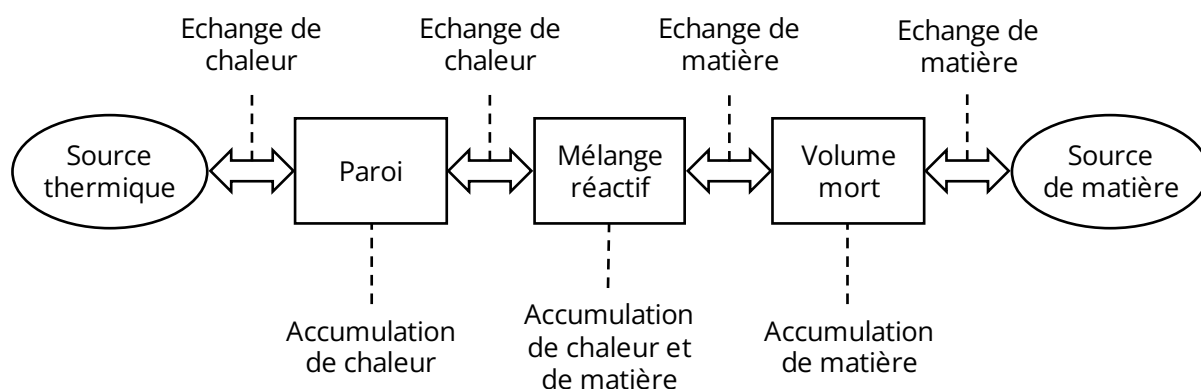


Figure V.6 : Schéma représentant les sources thermique et massique interagissant avec les blocs d'accumulation d'énergie ou de matière dans le modèle de réacteur thermochimique.

Le schéma final, décrit sur la Figure V.7, possède donc 2 sources aux deux extrémités qui constituent l'environnement du système, 3 blocs d'accumulation représentant les accumulateurs d'énergies ou de matière ainsi que des blocs de couplages caractérisant l'interaction entre ces blocs.

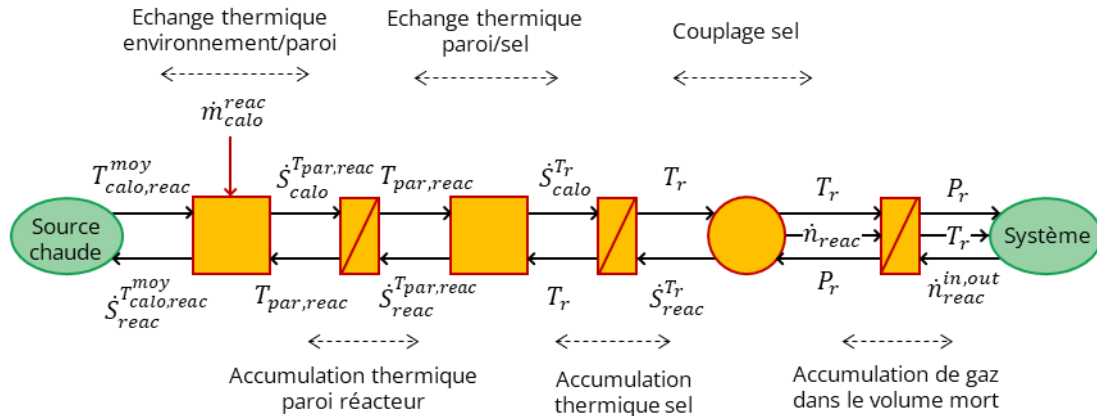
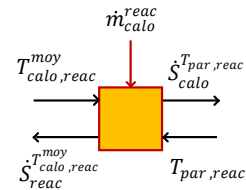


Figure V.7 : Représentation des différents blocs constituant la modélisation REM du réacteur thermo-chimique.

Une fois ces différents blocs identifiés, il est alors possible de s'intéresser aux différentes équations qui les composent. Rappelons ici que ces équations devront être mises en forme afin de respecter le formalisme REM, pour lequel les sorties de chaque bloc devront donc être exprimées comme des fonctions intégrales des entrées et le produit des deux variables d'action et de réaction entre chaque bloc doivent être homogènes à une puissance.

a) Echange thermique entre l'environnement et la paroi du réacteur

Le bloc représentant l'échange thermique entre la paroi du réacteur et le fluide caloporteur est un bloc dit de conversion monophysique comme illustré ci-contre. Les deux températures sont des données d'entrées du bloc et les deux sorties sont les flux d'entropie associés à l'échange thermique.



Le flux d'entropie à calculer ici à partir de la connaissance des températures de l'échange correspond à l'entropie échangée entre les deux corps. Or l'entropie associée à une énergie thermique à la température T_{ech} peut s'exprimer comme décrit par l'équation (V.1).

$$S = \frac{Q}{T_{ech}} \quad (V.1)$$

Dans l'équation précédente, Q représente la quantité de chaleur échangée, c'est donc l'intégrale au cours du temps du flux thermique $\Phi_{calo,react}$. Il est ainsi possible d'exprimer le flux d'entropie par dérivation de l'expression précédente comme le montre l'équation (V.2).

$$\begin{aligned} \dot{S}_{calo}^{T_{par,react}} &= \frac{\Phi_{calo,react}}{T_{par,react}} \\ \dot{S}_{react}^{T_{calo,react}^{moy}} &= \frac{\Phi_{calo,react}}{T_{calo,react}^{moy}} \end{aligned} \quad (V.2)$$

Or le flux thermique peut s'exprimer à partir de la connaissance d'un coefficient d'échange thermique $(H.S)_{\text{reac,ext}}$ qui dépend du débit de fluide caloporteur, de la surface d'échange $S_{\text{reac,ext}}$ et de la différence de température logarithmique moyenne entre le fluide caloporteur et la paroi. Dans le cas où la différence de température entre l'entrée et la sortie du fluide caloporteur est faible, l'écart de température logarithmique moyen peut être estimé en première approximation par l'écart entre la température moyenne du fluide caloporteur et la température de la paroi. Le flux thermique peut ainsi s'exprimer à l'aide de l'équation décrite dans (V.3).

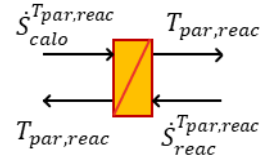
$$\Phi = (H.S)_{\text{reac,ext}} \cdot (T_{\text{calo, reac}}^{\text{moy}} - T_{\text{par, reac}}) \quad (\text{V.3})$$

La relation entre le débit et le coefficient d'échange peut théoriquement être évaluée à partir de corrélations de Nusselt en fonction de la configuration de l'échangeur thermique, du débit, de la nature du fluide caloporteur et du régime d'écoulement (naturel, forcé, turbulent, laminaire). Le calcul du coefficient d'échange à partir des corrélations de la littérature s'avère délicat car il est difficile de caractériser l'écoulement du fluide dans le réacteur du fait de sa géométrie complexe. Pour pallier ce problème, l'équation (V.4) a été utilisée en considérant l'écoulement comme forcé et en régime turbulent. Le coefficient A servira de variable de calage du modèle. Le coefficient en exposant du débit a été choisi en fonction des corrélations présentes dans la littérature.

$$HS_{\text{reac,ext}} = A \cdot (\dot{m}_{\text{calo}}^{\text{reac}})^{0,6} \quad (\text{V.4})$$

b) Accumulation thermique dans la paroi du réacteur

Le bloc qui représente l'accumulation thermique dans la paroi du réacteur est un bloc d'accumulation qui reçoit deux flux d'entropie l'un provenant du fluide caloporteur et le second du mélange réactif. Ce bloc caractérisé par la variable d'état $T_{\text{par, reac}}$, impose alors la température de la paroi du réacteur à sa sortie.



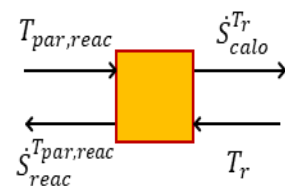
Une équation bilan sur la paroi permet d'obtenir la relation (V.5).

$$(m \cdot c_p)_{\text{par, reac}} \cdot \frac{dT_{\text{par, reac}}}{dt} = (\dot{S}_{\text{calo}}^{T_{\text{par, reac}}} - \dot{S}_{\text{reac}}^{T_{\text{par, reac}}}) \cdot T_{\text{par, reac}} \quad (\text{V.5})$$

On obtient ainsi une équation différentielle du premier ordre dans laquelle la sortie ($T_{\text{par, reac}}$) s'exprime comme une fonction intégrale des entrées (flux d'entropie). La causalité intégrale imposée par le formalisme REM est ainsi respectée.

c) Echange thermique entre la paroi et le mélange réactif

Cet échange thermique est légèrement différent de l'échange entre le fluide caloporteur et la paroi car il est ici question d'un échange thermique entre deux solides. En définissant un coefficient d'échange $(H.S)_{\text{reac,int}}$, caractérisant une conductance de contact entre la paroi et le mélange réactif, il est possible d'estimer le flux thermique à partir des données d'entrées du bloc comme le montre l'équation (V.6). Le coefficient $HS_{\text{reac,int}}$ sera



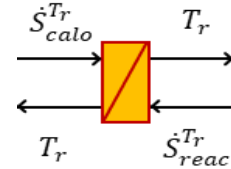
ultérieurement pris comme une variable de calage du modèle car il n'existe pas de corrélation permettant de le calculer.

$$\Phi = (HS)_{reac,int} \cdot (T_{par,react} - T_r) \quad (V.6)$$

L'expression du flux d'entropie est ensuite obtenue de manière similaire à ce qui a été présenté dans l'équation (V.2).

d) Accumulation thermique dans le mélange réactif

Le bloc représentant l'accumulation thermique dans le mélange réactif est un bloc ayant pour entrées deux flux d'entropie. Le premier provient de l'échange thermique avec la paroi ($\dot{S}_{calo}^{T_r}$) et le second de la réaction de décomposition ou de synthèse qui se déroule au sein du mélange réactif ($\dot{S}_{reac}^{T_r}$). Ces deux flux d'entropies sont obtenus à l'aide d'un bilan premier principe sur le mélange réactif comme le montre l'équation (V.7). Dans ce bilan, il est essentiel de noter que la chaleur sensible du gaz arrivant dans le réacteur lors de la synthèse est négligée. Cette approximation permet de simplifier la modélisation REM tout en restant une hypothèse acceptable puisque la chaleur sensible est faible devant la chaleur de réaction car le gaz arrive dans le réacteur à une température relativement proche de celui-ci.



$$\frac{dU_{sel+GNE}}{dt} = (HS)_{reac,int} \cdot (T_{par,react} - T_r) + \dot{n}_{reac} \cdot h_g(T_r) \quad (V.7)$$

Dans cette équation, le terme \dot{n}_{reac} représente le débit molaire de gaz dû à la réaction chimique. On considère le débit positif pour la réaction de synthèse. Il est possible d'exprimer ce débit à partir de la variation de l'avancement de la réaction (X) et du nombre total de moles de sel dans le réactif (n_{sel}) par l'équation (V.8).

$$\dot{n}_{reac} = \nu \cdot n_{sel} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (V.8)$$

L'énergie interne étant une variable d'état extensive, il est possible de la décomposer comme présenté par l'équation (V.9).

$$\frac{dU_{sel+GNE}}{dt} = \frac{dU_{sel}}{dt} + \frac{dU_{GNE}}{dt} \quad (V.9)$$

Le cas du graphite naturel expansé GNE est assez simple puisqu'on peut faire l'hypothèse d'un solide incompressible et indilatable. On obtient ainsi la relation de l'équation (V.10).

$$\frac{dU_{GNE}}{dt} = m_{GNE} \cdot c_{GNE} \cdot \frac{dT_r}{dt} \quad (V.10)$$

En ce qui concerne le sel, il est nécessaire de tenir compte de la composition de celui-ci (proportion de sel chargé et de sel déchargé) qui varie dans le temps en fonction de l'avancement. Afin d'exprimer l'énergie interne du sel, il est préférable de passer par le calcul de l'enthalpie car dans le cas où le sel est considéré comme un solide incompressible et indilatable, on peut considérer que $dH_{sel} = dU_{sel}$. L'enthalpie du sel peut alors être

décomposée en fonction du sel chargé (h_1) et du sel déchargé (h_0) en gaz comme le montre l'équation (V.11).

$$H_{sel} = n_0 \cdot h_0 + n_1 \cdot h_1 \quad (V.11)$$

Dans l'équation précédente, l'indice 0 fait référence au sel déchargé en ammoniac (sel pauvre) et l'indice 1 au sel chargé (sel riche) et n fait référence à la quantité molaire de sel en moles. On peut alors introduire l'avancement afin de tout exprimer en fonction de la quantité totale de moles de sel (n_s) qui est une constante comme présenté dans l'équation (V.12).

$$H_{sel} = n_s \cdot [h_0 \cdot (1 - X) + h_1 \cdot X] \quad (V.12)$$

En réutilisant l'équation définissant l'enthalpie de réaction (I.3), l'enthalpie du sel peut être réécrite sous la forme présentée dans l'équation (V.13).

$$H_{sel} = n_s \cdot [h_0 + \nu(h_g - \Delta_r H) \cdot X] \quad (V.13)$$

Quelques hypothèses permettent alors de simplifier la différentiation de l'expression ainsi obtenue :

- Le sel déchargé (S_0) peut être assimilé à un solide indilatable et incompressible : $dh_0 = c_{p,0} \cdot dT_r$
- Le gaz peut être assimilé à un gaz parfait : $dh_g = c_{p,g} \cdot dT_r$
- L'enthalpie de réaction est supposée constante en fonction de la température et de la pression : $d\Delta_r H = 0$

L'équation (V.14) exprimant la variation d'énergie interne du sel est ainsi obtenue :

$$dU_{sel} = n_s \cdot [(c_{p,0} + \nu \cdot X \cdot c_{p,g}) \cdot dT_r + \nu \cdot (h_g - \Delta_r H) \cdot dX] \quad (V.14)$$

En regroupant l'expression de dU_{sel} , dU_{GNE} et le bilan premier principe de l'équation (V.9), on obtient finalement l'équation bilan (V.15).

$$n_s \cdot \left[(c_{p,0} + \nu \cdot X \cdot c_{p,g}) \cdot \frac{dT_r}{dt} + \nu(h_g - \Delta_r H) \cdot \frac{dX}{dt} \right] + m_{GNE} \cdot c_{GNE} \cdot \frac{dT_r}{dt} \quad (V.15)$$

$$= (HS)_{reac,int} \cdot (T_{par,reac} - T_r) + \dot{n}_{reac} \cdot h_g(T_r)$$

Le terme $(c_{p,0} + \nu \cdot X \cdot c_{p,g})$ correspond à la capacité thermique molaire du sel en fonction de l'avancement. Ce terme peut être simplifié en première approximation en considérant une capacité thermique molaire moyenne pour le sel. En utilisant (V.8) et après simplification, l'expression (V.16) est obtenue.

$$(n_s \cdot c_{p,sel,moy} + m_{GNE} \cdot c_{GNE}) \cdot \frac{dT_r}{dt} = (HS)_{reac,int} \cdot (T_{par,reac} - T_r) - \dot{n}_{reac} \cdot \Delta_r H \quad (V.16)$$

Des couleurs ont été ajoutées à cette expression afin de faciliter l'identification des différents termes. On comprend ainsi que la modification de la température du mélange réactif (terme en bleu) est due d'une part à l'échange thermique avec la paroi (terme en vert) et à la chaleur absorbée ou rejetée par la réaction chimique (terme en rouge).

Afin de respecter le formalisme imposé par la REM, il est nécessaire d'exprimer la température du réacteur en fonction des deux flux d'entropie fournis par les blocs adjacents. Grâce à l'équation précédente, il est possible d'identifier ces 2 flux d'entropie exprimés par les termes de l'équation (V.17).

$$\begin{aligned}\dot{S}_{reac}^{T_r} &= -\frac{\dot{n}_{reac} \cdot \Delta H_r}{T_r} \\ \dot{S}_{calo}^{T_r} &= \frac{(HS)_{reac,int} \cdot (T_{par,reac} - T_r)}{T_r}\end{aligned}\quad (V.17)$$

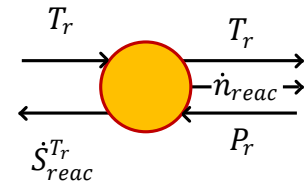
Une expression de la température en fonction des deux flux d'entropie qui respecte la causalité intégrale est ainsi obtenue comme le montre l'équation (V.18).

$$(n_s \cdot c_{p,sel,moy} + m_{GNE} \cdot c_{GNE}) \cdot \frac{dT_r}{T_r} = [\dot{S}_{calo}^{T_r} + \dot{S}_{reac}^{T_r}] \cdot dt \quad (V.18)$$

L'expression ainsi obtenue permet bien d'exprimer la sortie du bloc (T_r) comme une fonction intégrale des flux d'entropies qui sont les entrées du bloc.

e) Bloc de couplage entre la partie thermique et fluidique

Le couplage entre la partie thermique et la partie fluidique s'effectue au travers d'un bloc de couplage multiphysique dans lequel on utilise les entrées du blocs pour exprimer le flux d'entropie ($\dot{S}_{reac}^{T_r}$) à l'aide de l'équation (V.17). Afin d'exprimer le débit de gaz absorbé ou relâché par le mélange réactif, il est nécessaire de connaître la variation du taux d'avancement, comme le montre l'équation (V.8), et ainsi d'introduire une loi cinétique.



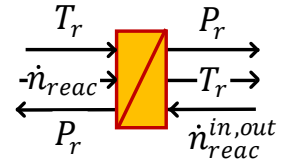
Plusieurs loi cinétiques ont été proposées dans la littérature scientifique, celles-ci sont déterminées soit à partir de bilans sur le mélange réactif comme dans l'article de Neveu *et al.* [81] soit empiriquement à partir d'observations expérimentales. Cette seconde méthode a été retenue ici car de nombreux phénomènes viennent influencer la cinétique et qu'il est difficile d'en rendre compte par une mise en équations du milieu. La loi cinétique choisie résulte donc des considérations suivantes : la cinétique de la réaction dépend principalement de l'écart à l'équilibre et de l'avancement actuel de la réaction. L'expression (V.19) issue de l'article de Mazet *et al.* [82] est retenue.

$$\frac{dX}{dt} = k_{cin} \cdot X^n \cdot \ln\left(\frac{P_r}{P_{eq}(T_r)}\right) \quad (V.19)$$

Cette expression est uniquement valable en décomposition. Pour la synthèse, le terme X sera remplacé par $(1 - X)$. Deux paramètres, qui seront par la suite identifiés, sont présents dans cette équation. Le coefficient cinétique k_{cin} est utilisé pour influencer directement sur la vitesse de la réaction. L'exposant n permet de rendre compte de la dépendance de la cinétique à l'avancement. Ce coefficient est pris entre 0 et 2.

f) Accumulation de matière dans le volume mort

On peut calculer la quantité de gaz présente dans le volume mort à partir d'un bilan de matière sur le volume mort du réacteur. En effet, ce volume est soumis à deux flux de matière, d'une part celui produit ou absorbé par le sel réactif (\dot{n}_{reac}), d'autre part celui qui est échangé avec l'extérieur ($\dot{n}_{reac}^{in,out}$). La quantité de gaz dans le volume mort peut ainsi s'exprimer selon (V.20).



$$\frac{dn_g}{dt} = \dot{n}_{reac} + \dot{n}_{reac}^{in,out} \quad (V.20)$$

On remonte ensuite à la pression du réacteur en supposant que le gaz se comporte comme un gaz parfait. Cette approximation est valable ici car on travaille suffisamment loin de l'équilibre liquide/vapeur de l'ammoniac pour s'affranchir des effets de saturation du fluide. Ce calcul fait intervenir le volume mort du réacteur qui peut être estimé en tenant compte de la variation de la porosité du mélange avec l'avancement, équation décrite lors du Chapitre II par (II.13).

Le modèle de réacteur est ainsi complet et permet de rendre compte de son comportement aussi bien durant la phase de décomposition que de synthèse en considérant des paramètres de la loi cinétique différents pour ces 2 phases.

2.2. Condenseur

Le condenseur est un composant qui a déjà été modélisé selon le formalisme REM dans l'article de Chrenko *et al.* [83]. Il a néanmoins été décidé de revisiter l'approche et d'utiliser des équations correspondant mieux à la description de nos observations expérimentales. La cinétique de condensation est ainsi considérée comme infinie car elle est très grande devant la cinétique de la réaction thermochimique. En effet, à partir des données expérimentales décrites dans le Chapitre IV il est possible d'observer que la température du condenseur est très proche de sa température de saturation à la pression du condenseur. De plus, le condenseur est directement placé au-dessus d'un réservoir, ce qui implique que la présence de liquide dans le condenseur est quasiment nulle puisque le liquide s'écoule naturellement vers le réservoir par gravité. De ces 2 considérations découle le fait qu'il n'y a pas d'accumulation de matière dans le condenseur puisque dès que du gaz arrive celui-ci est instantanément condensé et évacué vers le réservoir de liquide. Il a également été décidé de négliger l'impact de la paroi du condenseur. Celle-ci avait été considérée dans un premier temps mais sa prise en compte nécessite l'identification de deux coefficients d'échange, de chaque côté de la paroi, ce qui complexifie le système. Comme pour l'échange thermique entre le fluide caloporteur et la paroi du réacteur, le coefficient d'échange thermique est calculé à partir d'une loi extraite de la littérature permettant d'exprimer celui-ci en fonction du débit de fluide caloporteur comme le montre (V.21).

$$(HS)_{cond} = B. (\dot{m}_{calo}^{cond})^{0,8} \quad (V.21)$$

Dans l'équation précédente, le coefficient B représente une variable qui sera identifiée par la suite à partir des différents jeux de données expérimentales. Finalement, la seule accumulation d'énergie que l'on retrouve dans le modèle de condenseur est une accumulation thermique qui fixe la température de condensation à partir de la donnée des

flux d'entropie issus de la condensation et de l'échange thermique avec le fluide caloporteur. Un schéma du modèle de condenseur est disponible sur la Figure V.8.

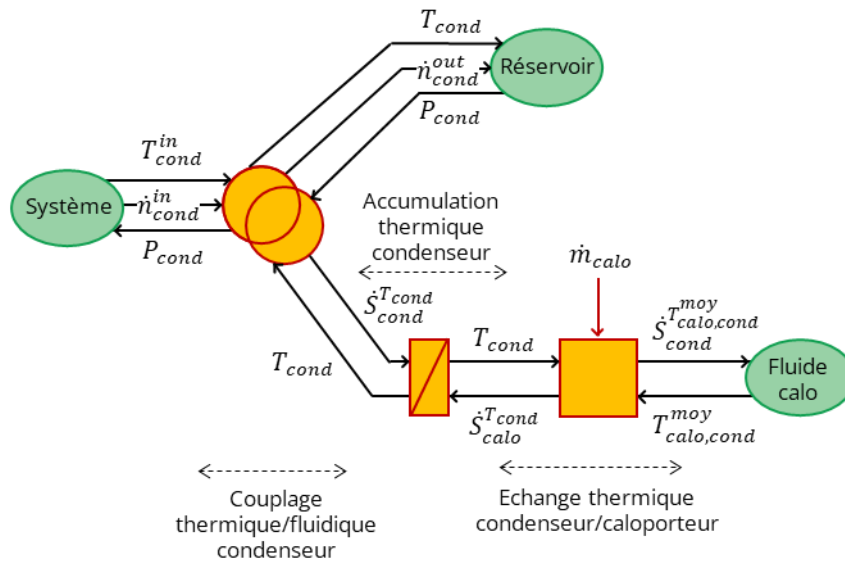


Figure V.8 : Représentation des différents blocs constituant la modélisation REM du condenseur.

Le modèle ainsi obtenu est alors relativement simple. Le réservoir agit ici comme une source imposant la pression de condensation. Cette pression est simplement déduite de la température de condensation car le réservoir est supposé être à l'équilibre thermodynamique.

Le bloc de couplage entre les flux thermique et les flux de matière est également relativement simple, la seule inconnue qu'il est nécessaire de calculer est le flux d'entropie lié à la condensation. Les hypothèses formulées précédemment impliquent une égalité entre les débits molaires de gaz en entrée et de liquide en sortie, on a donc $\dot{n}_{cond}^{in} = \dot{n}_{cond}^{out} = \dot{n}_{cond}$. Un bilan premier principe permet alors de déterminer le flux d'entropie comme décrit par l'équation (V.22).

$$\dot{S}_{cond}^{T_{cond}} = \frac{\Phi_{cond}}{T_{cond}} = \frac{\dot{n}_{cond} \cdot (h_g(T_{cond}^{in}) - h_l(T_{cond}))}{T_{cond}} \quad (V.22)$$

2.3. Évaporateur

L'évaporateur modélisé ici est un évaporateur de type noyé, donc constamment rempli de liquide avec seulement un léger ciel gazeux pour s'assurer de rester en présence d'un mélange liquide/gaz. Pour ce faire, l'évaporateur est placé sous un petit réservoir dans lequel le niveau de liquide est maintenu constant à l'aide d'une électrovanne pilotée par un capteur de niveau. Un schéma de cet évaporateur est présenté sur la Figure II.36. Finalement, dès que du gaz est absorbé dans le réacteur, la pression baisse et met le liquide hors équilibre, ce qui engendre l'évaporation du liquide. La baisse du niveau de liquide est compensée par l'arrivée de liquide depuis le réservoir au travers de l'électrovanne. L'hypothèse d'une évaporation instantanée reste valable car la cinétique de la réaction de changement d'état est toujours très supérieure à la cinétique de la réaction thermochimique. Comme pour le

condenseur, la paroi est ici négligée et le coefficient d'échange thermique global entre l'évaporateur et le caloporteur de débit massique donné s'exprime à l'aide du paramètre C de l'équation (V.23) qui sera identifié par la suite.

$$(HS)_{evap} = C \cdot (\dot{m}_{calo}^{evap})^{0,8} \quad (V.23)$$

La Figure V.9 représente l'agencement des différents blocs constituant la modélisation REM de l'évaporateur.

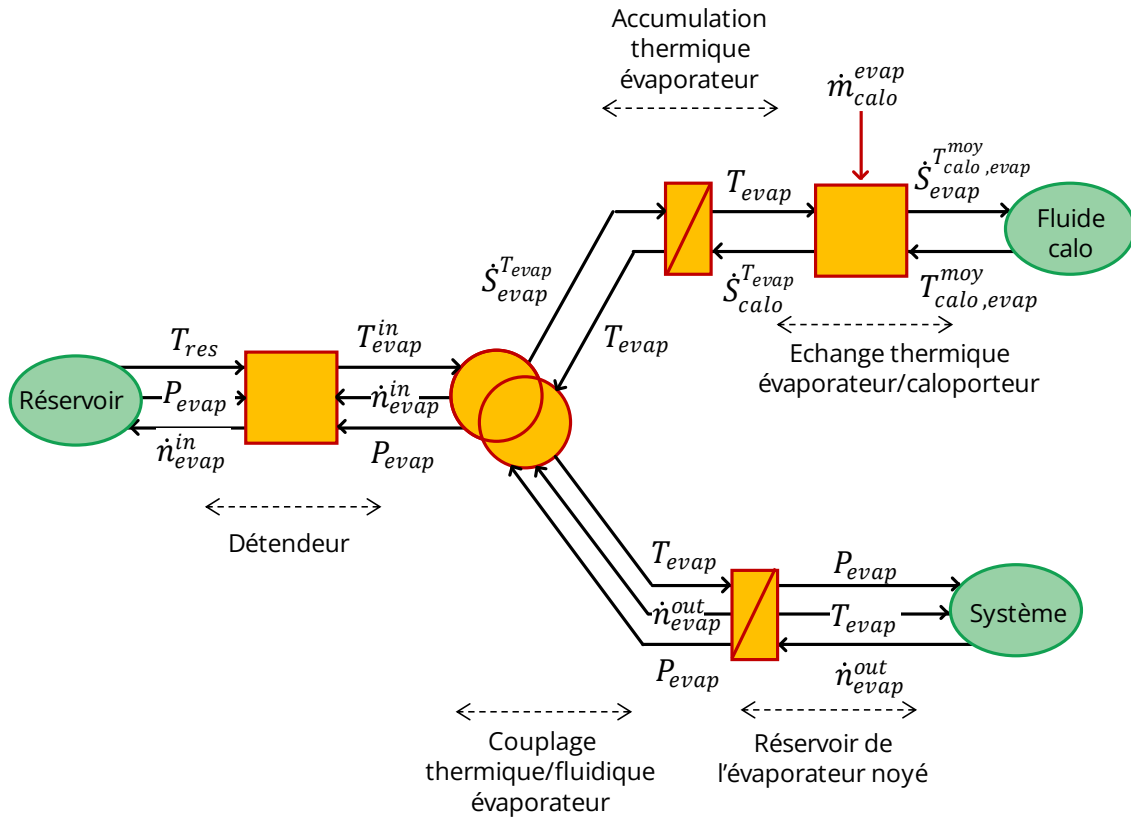


Figure V.9 : Représentation des différents blocs constituant la modélisation REM de l'évaporateur.

Le bloc détendeur permet simplement de calculer la température du fluide à l'entrée de l'évaporateur car celui-ci subit une détente, supposée être réalisée de manière isenthalpique.

Le bloc de couplage thermique/fluidique de l'évaporateur permet finalement de calculer le flux d'entropie lié à l'évaporation du liquide, en exprimant un bilan premier principe comme le montre l'équation (V.24).

$$\dot{S}_{evap}^{T_{evap}} = \frac{\Phi_{evap}}{T_{evap}} = \frac{\dot{n}_{evap} \cdot (h_l(T_{evap}^{in}) - h_g(T_{evap}))}{T_{evap}} \quad (V.24)$$

2.4. Compresseur

La modélisation d'un compresseur ou d'une pompe hydraulique avec le couple de variables débit volumique (q_v) et pression (P) ne pose pas de problème particulier. Dans le

cas d'un procédé thermochimique, la température de refoulement du compresseur revêt de l'importance et doit être une sortie du bloc compresseur. Il a ici été décidé de se donner un peu plus de liberté que ce qu'autorise le formalisme REM et de considérer 3 variables : le débit volumique (q_v), la pression (P) et la température (T). Le modèle proposé est schématisé sur la Figure V.10.

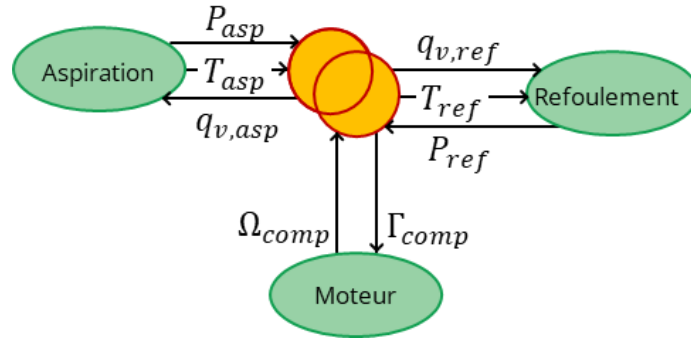


Figure V.10 : Modélisation REM du compresseur.

2.4.1. Expression du débit volumique

Le débit volumique de gaz dépend du rendement volumétrique du compresseur (η_v) et du volume balayé du compresseur à chaque seconde (\dot{V}_b) comme le montre l'équation (V.25).

$$q_{v,asp} = \eta_v \cdot \dot{V}_b \quad (V.25)$$

Le rendement volumétrique peut être estimé à partir de la connaissance du coefficient adiabatique du gaz considéré γ et du ratio entre le volume mort et le volume balayé $\varepsilon_{comp} = \frac{V_{mort}}{V_b}$ comme écrit par l'équation (V.26).

$$\eta_v = 1 - \varepsilon_{comp} \cdot \left(\left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\frac{1}{\gamma}} - 1 \right) \quad (V.26)$$

Le volume balayé à chaque seconde peut quant à lui être exprimé grâce à l'équation (V.27). Celui-ci est une fonction de la vitesse de rotation du compresseur (Ω_{comp}), du volume d'un cylindre (V_{cyl}) et du nombre de cylindres (N_{cyl}).

$$\dot{V}_b = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot V_{cyl} \cdot N_{cyl} \cdot \Omega_{comp} \quad (V.27)$$

Finalement, le débit volumique de gaz aspiré par le compresseur peut être obtenu par l'équation (V.28).

$$q_{v,asp} = \left[1 - \varepsilon_{comp} \cdot \left(\left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\frac{1}{\gamma}} - 1 \right) \right] \cdot \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot V_{cyl} \cdot N_{cyl} \cdot \Omega_{comp} \quad (V.28)$$

Le rapport des masses volumiques est ensuite utilisé pour trouver le débit volumique de refoulement.

2.4.2. Expression de la température de sortie

La température de sortie peut être estimée en utilisant le rendement isentropique (η_{is}) du compresseur comme le montre l'équation (V.29). Le rendement isentropique sera considéré constant en première approximation.

$$\eta_{is} = \frac{w_{comp}^{is}}{w_{comp}} = \frac{h_{ref}^{is} - h_{asp}}{h_{ref} - h_{asp}} \quad (V.29)$$

Connaissant l'enthalpie et la pression de refoulement, il est ainsi possible de remonter à la température de refoulement à l'aide de relations thermodynamiques ou bien de valeurs tabulées.

2.4.3. Expression du couple moteur

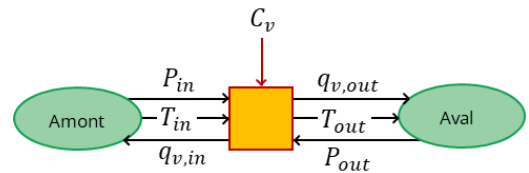
Afin de calculer le couple moteur du compresseur, un bilan de puissance sur l'arbre du compresseur est effectué comme le montre l'équation (V.30).

$$\Gamma_{comp} \cdot \Omega_{comp} = \dot{n}_g \cdot (h_{ref} - h_{asp}) \quad (V.30)$$

2.5. Vanne

Les équations permettant de calculer le débit à travers une vanne dépendent du régime d'écoulement. Dans le cas d'un ratio de détente supérieur à 2, on considérera que l'écoulement est supersonique et que le débit n'est fonction que des caractéristiques amont.

Dans le cas contraire, il faudra considérer la différence de pression entre l'amont et l'aval afin de calculer le débit. Les deux équations permettant d'estimer le débit sont données dans (V.31).



$$\text{Subsonique} \left(\frac{P_{in}}{P_{out}} < 2 \right) : q_v = N \cdot C_v \cdot P_{in} \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot \Delta P}{3 \cdot P_{in}} \right) \cdot \sqrt{\frac{\Delta P}{P_{in} \cdot G_g \cdot T_{in}}} \quad (V.31)$$

$$\text{Supersonique} \left(\frac{P_{in}}{P_{out}} > 2 \right) : q_v = 0.471 \cdot N \cdot C_v \cdot P_{in} \cdot \sqrt{\frac{1}{G_g \cdot T_{in}}}$$

3. Modèle REM global

L'ensemble des composants d'un système thermochimique étant ainsi modélisé, l'objectif est désormais de parvenir à un modèle complet de système thermochimique. Plusieurs blocs de répartition des flux ont été conçus pour cela. Ces blocs permettent de rediriger les flux en fonction de la phase considérée (décomposition ou synthèse) ou bien de l'utilisation ou non d'un compresseur. Le modèle complet, représenté sur la Figure V.11, a ensuite été implémenté à l'aide de *Simulink*. Les notations complètes des variables ne sont pas indiquées sur ce schéma pour des raisons de lisibilité mais le lecteur pourra se référer aux figures et équations précédentes afin d'identifier chacune des variables si nécessaire.

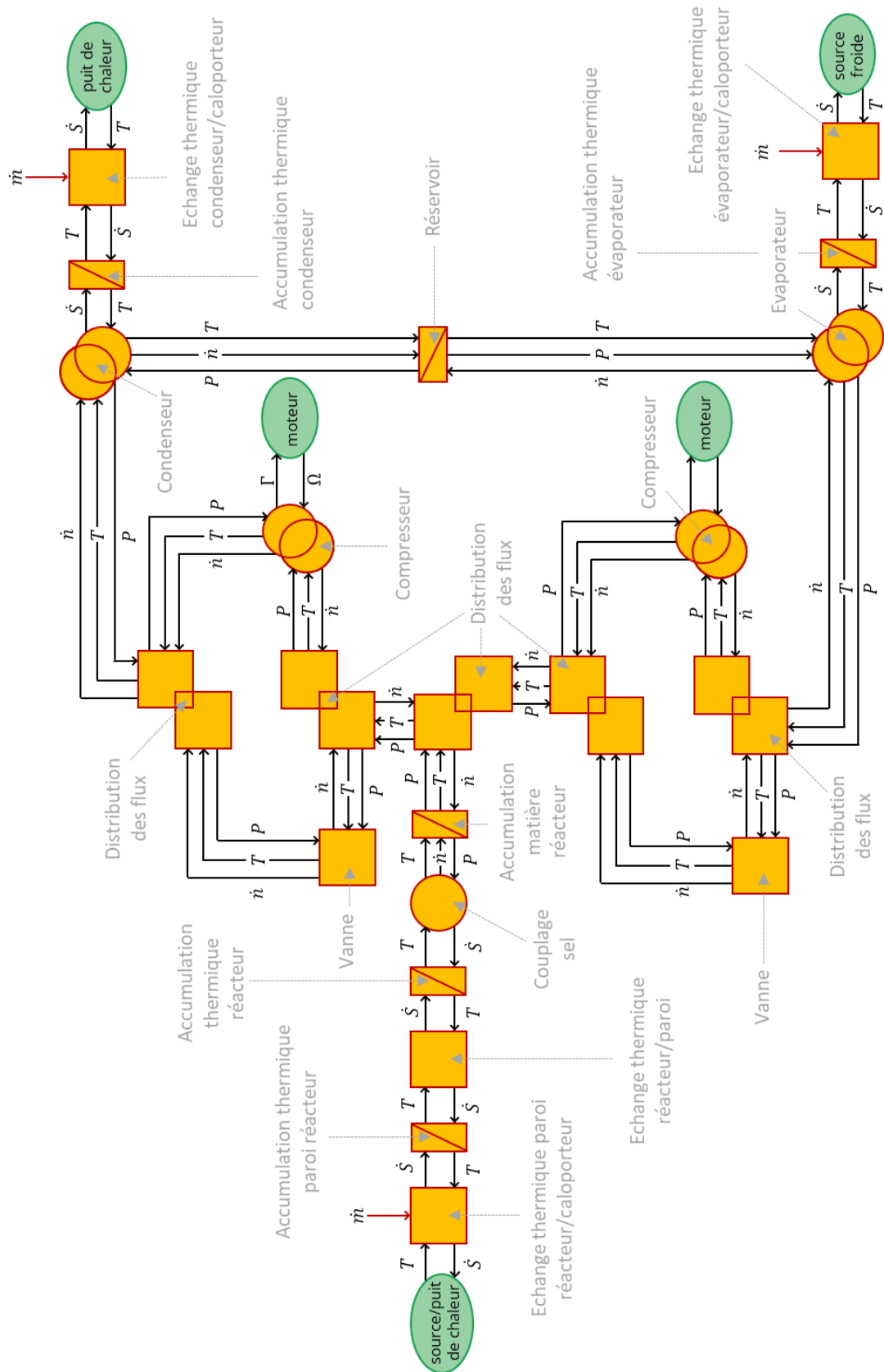


Figure V.11 : Schéma REM complet d'un système thermochimique couplant réacteur, compresseur, condenseur, réservoir et évaporateur.

On remarque dans ce modèle que deux compresseurs sont utilisés mais, dans le système réel, un unique compresseur est utilisé. Cet artifice permet de simplifier la modélisation du système complet qui permet de simuler les 4 phases de fonctionnement. Ce modèle comporte ainsi 4 sources énergétiques : 3 sources/puits de chaleur pour les différents fluides caloporteurs (relatifs au réacteur, condenseur et évaporateur) et une source de travail pour entraîner le compresseur. Dans le cadre du modèle REM global du système RECIF, présenté au Chapitre VI, le couplage thermique avec la pile à combustible s'effectuera alors directement en remplaçant la source thermique au niveau du réacteur par un bloc de couplage thermique. Il sera également nécessaire de modéliser un moteur électrique permettant de faire la liaison entre l'alimentation électrique et la puissance mécanique fournie au compresseur.

4. Validation du modèle

La série de 4 expérimentations (une pour chaque phase), décrites au Chapitre IV, est utilisée pour, d'une part, comparer les résultats de simulation aux résultats expérimentaux, d'autre part, d'identifier les paramètres caractéristiques du modèle. Du fait du faible nombre de jeux de données à disposition, il est envisagé de consolider la validation par la suite soit en menant une autre campagne expérimentale soit en validant ce modèle à l'aide d'un autre système expérimental.

4.1. Méthode d'optimisation

L'objectif est ici de trouver les meilleures valeurs pour les variables d'optimisation sélectionnées. Un algorithme PSO (Particle Swarm Optimisation) a été utilisé pour réaliser cette optimisation. Le lecteur pourra se référer au Chapitre II de cette thèse pour obtenir des informations sur le fonctionnement de cet algorithme.

Afin d'estimer le degré de corrélation entre le modèle et les observations expérimentales l'indicateur utilisé est la racine de l'erreur quadratique moyenne ($REQM$), définie par l'équation (V.32), qui exprime la distance moyenne entre les points expérimentaux et ceux obtenus par simulation dans les mêmes conditions opératoires. Cet indicateur correspond à la racine de la moyenne des erreurs quadratiques entre le modèle (X_{sim}) et l'expérimentation (X_{exp}) divisée par le nombre de points (N_f) acquis sur une durée donnée.

$$REQM = \sqrt{\frac{\sum_{n=0}^{N_f} (X_{sim}(n) - X_{exp}(n))^2}{N_f}} \quad (V.32)$$

Afin de déterminer le degré de cohérence du modèle de réacteur, 3 grandeurs pour lesquelles les données expérimentales sont connues sont sélectionnées :

- La pression dans le réacteur (P_r).
- L'avancement (X), déduit de la mesure de la sonde de niveau dans le réservoir d'ammoniac liquide.
- La pression dans le condenseur (P_{cond}) ou dans l'évaporateur (P_{evap}) selon la phase considérée.

Le score d'une particule pour une expérimentation donnée est ainsi calculé comme la somme de la REQM pour chacune de ces 3 variables. Pour identifier les paramètres caractéristiques et intrinsèques du modèle permettant de minimiser les REQM de ces variables et ainsi valider le modèle pour les 4 phases de fonctionnement, le score d'une particule est défini comme la somme des scores obtenus pour chaque phase comme le montre l'équation (V.33).

$$\begin{aligned}
 score = & REQM_{P_r}^{dec,th} + REQM_X^{dec,th} + REQM_{P_{cond}}^{dec,th} + \dots \\
 & \dots + REQM_{P_r}^{dec,as} + REQM_X^{dec,as} + REQM_{P_{cond}}^{dec,as} + \dots \\
 & \dots + REQM_{P_r}^{synt,th} + REQM_X^{synt,th} + REQM_{P_{evap}}^{synt,th} + \dots \\
 & \dots + REQM_{P_r}^{synt,as} + REQM_X^{synt,as} + REQM_{P_{evap}}^{synt,as}
 \end{aligned} \tag{V.33}$$

Une fonction objectif prenant les variables qu'il est nécessaire de caler en entrée et permettant de calculer le score obtenu avec ces variables a alors été définie. Cette fonction remplit les tâches suivantes :

- Récupération des résultats expérimentaux.
- Chargement des valeurs des variables d'optimisations dans le modèle.
- Simulation du modèle.
- Récupération des résultats de simulation.
- Calcul du score obtenu grâce à l'équation (V.33).

L'algorithme PSO fait appel à cette fonction pour chaque particule et pour chaque position de particule. Les variables d'optimisation sont bornées afin de diminuer la section de recherche des particules et une des particules est initialisée à une position permettant d'obtenir un bon score dès la première itération pour cette particule.

Les données d'entrées de la modélisation sont les conditions opératoires de l'expérimentation correspondante :

- Les températures des fluides caloporteur au niveau du réacteur, du condenseur et de l'évaporateur.
- Les débits des 3 fluides caloporteurs.
- La vitesse de rotation du compresseur lorsque celui-ci est utilisé.

4.2. Caractéristiques dimensionnelles connues

Un certain nombre de caractéristiques dimensionnelles du système thermochimique est connu. Certaines sont issues de données constructeur comme le nombre de cylindres du compresseur, d'autres ont été estimées expérimentalement comme la quantité de sel dans le réacteur et certaines ont été estimées par calcul comme le volume mort du réacteur par exemple. L'ensemble des valeurs utilisées comme données du modèle liées aux dimensions caractéristiques des composants du système sont récapitulées dans le Tableau V.2.

| | Paramètre | Nomenclature | Valeur |
|-------------|---|-------------------|---|
| Réacteur | Nombre moles de sel dans le réacteur | n_{sel} | 64,9 mol |
| | Masse GNE | m_{GNE} | 2,21 kg |
| | Masse paroi réacteur | $m_{paroi, reac}$ | 25,7 kg |
| | Capacité thermique massique de la paroi | $c_{p, inox}$ | 502 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹ |
| | Capacité thermique massique du GNE | $c_{p, GNE}$ | 800 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹ |
| | Capacité thermique molaire du sel | $c_{p, sel}$ | 76,8 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹ |
| | Enthalpie standard de réaction | ΔH_r | 38 248 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹ |
| | Entropie standard de réaction | ΔS_r | 232,4 J.mol ⁻¹ |
| Compresseur | Rendement isentropique | η_{is} | 0,7 |
| | Volume d'un cylindre | V_{cyl} | 0,345 L |
| | Nombre de cylindres | N_{cyl} | 2 |
| Condenseur | Masse paroi condenseur | $m_{paroi, cond}$ | 2,5 kg |
| | Capacité thermique massique de la paroi | $c_{p, inox}$ | 502 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹ |
| | Volume condenseur | V_{cond} | 0,5 L |
| | Fraction volumique de liquide | γ_{cond} | 1 % |
| Évaporateur | Masse paroi évaporateur | $m_{paroi, evap}$ | 2,5 kg |
| | Capacité thermique massique de la paroi | $c_{p, inox}$ | 502 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹ |
| | Volume évaporateur | V_{evap} | 0,5 L |
| | Fraction volumique de liquide | γ_{evap} | 99 % |

Tableau V.2 : Récapitulatif de l'ensemble des caractéristiques dimensionnelles connues du système thermochimique.

4.3. Paramètres de calage du modèle

Certains paramètres restent cependant inconnus ou sont simplement difficiles à estimer, tels que les coefficients cinétiques, les coefficients d'échange thermique ou des caractéristiques impactant le fonctionnement du compresseur. Cet ensemble de données inconnues va constituer les paramètres de calage du modèle.

Les coefficients de l'équation cinétique (V.19) k_{cin} et n ne peuvent être estimés par calcul et sont donc pris comme variables de calage. On retrouve régulièrement dans la littérature l'utilisation de coefficients différents pour la décomposition et la synthèse, cette méthode sera également appliquée ici ce qui impliquera l'identification de 4 paramètres cinétiques différents.

Comme expliqué précédemment, les coefficients d'échange thermique sont relativement difficiles à estimer par manque de corrélations adaptées du fait de la complexité des échangeurs. Pour cette raison, l'ensemble des coefficients de transfert thermique est calculé à partir de coefficients de calages qui seront à identifier. Le coefficient d'échange thermique entre le sel et la paroi est directement pris en tant que variable tandis que les 3 autres coefficients sont estimés à partir des équations présentées dans (V.34).

$$\begin{aligned}
 HS_{reac,ext} &= A \cdot \dot{m}_{calo,react}^{0,6} \\
 HS_{cond} &= B \cdot \dot{m}_{calo,cond}^{0,8} \\
 HS_{evap} &= C \cdot \dot{m}_{calo,evap}^{0,8}
 \end{aligned}
 \tag{V.34}$$

Enfin, le ratio ε_{comp} entre le volume mort du compresseur et le volume balayé est également ajouté car cette variable n'est pas fournie par le constructeur.

Le calage a ainsi été effectué à partir des 9 coefficients récapitulés dans le Tableau V.3. Pour chacune des variables, des bornes sont définies afin de limiter l'espace des solutions. Les bornes sont dans un premier temps prises assez large puis diminuée au fur et à mesure des itérations.

| Variables de calage | Equation |
|--|---|
| Coefficient cinétique décomposition ($k_{cin,dec}$) | $\frac{dX}{dt} = k_{cin,dec} \cdot X^{n_{dec}} \cdot \ln\left(\frac{P_{eq}(T_r)}{P_r}\right)$ |
| Exposant cinétique décomposition (n_{dec}) | $\frac{dX}{dt} = k_{cin,dec} \cdot X^{n_{dec}} \cdot \ln\left(\frac{P_{eq}(T_r)}{P_r}\right)$ |
| Coefficient cinétique synthèse ($k_{cin,synt}$) | $\frac{dX}{dt} = k_{cin,synt} \cdot (1 - X^{n_{synt}}) \cdot \ln\left(\frac{P_{eq}(T_r)}{P_r}\right)$ |
| Exposant cinétique synthèse (n_{synt}) | $\frac{dX}{dt} = k_{cin,synt} \cdot (1 - X^{n_{synt}}) \cdot \ln\left(\frac{P_{eq}(T_r)}{P_r}\right)$ |
| Coefficient de transfert sel/paroi ($HS_{reac,int}$) | $\Phi = HS_{reac,int} (T_{par,react} - T_r)$ |
| Coefficient de transfert calo/paroi réacteur (A) | $HS_{reac,ext} = A \cdot \dot{m}_{calo,react}^{0,6}$ |
| Coefficient de transfert global condenseur (B) | $HS_{cond} = B \cdot \dot{m}_{calo,cond}^{0,8}$ |
| Coefficient de transfert global évaporateur (C) | $HS_{evap} = C \cdot \dot{m}_{calo,evap}^{0,8}$ |
| Ratio volume mort/volume balayé (ε_{comp}) | $\eta_v = 1 - \varepsilon_{comp} \cdot \left(\frac{P_{out}}{P_{in}}\right)^{\frac{1}{\gamma}} - 1$ |

Tableau V.3 : Tableau récapitulatif des variables de calage du modèle.

4.4. Résultats

Une minimisation de l'erreur quadratique moyenne réalisée avec 20 particules sur 50 itérations donne les valeurs récapitulées dans le Tableau V.4 pour les différents paramètres de calage du modèle.

| Variables de calage | Nomenclature | Valeur |
|--|-------------------|-----------------|
| Coefficient cinétique décomposition | $k_{cin,dec}$ | 1.10^{-3} |
| Exposant cinétique décomposition | n_{dec} | 1,7 |
| Coefficient cinétique synthèse | $k_{cin,synt}$ | 1.10^{-3} |
| Exposant cinétique synthèse | n_{synt} | 0,3 |
| Coefficient de transfert sel/paroi | $HS_{reac,int}$ | $524 W. K^{-1}$ |
| Coefficient de transfert calo/paroi réacteur | A | 2500 |
| Coefficient de transfert global condenseur | B | 2500 |
| Coefficient de transfert global évaporateur | C | 2800 |
| Ratio volume mort/volume balayé compresseur | ϵ_{comp} | 0,2 |

Tableau V.4 : Valeurs retenues pour les paramètres de calage du modèle.

La Figure V.12 permet de visualiser l'écart entre les données expérimentales et simulées pour les 4 phases de fonctionnement. Il est ainsi possible de constater que quel que soit la phase de fonctionnement simulée, l'écart de pression entre l'expérimentation et la simulation n'est jamais supérieur à 1 bar tandis que pour l'avancement l'écart n'est jamais supérieur à 0,1.

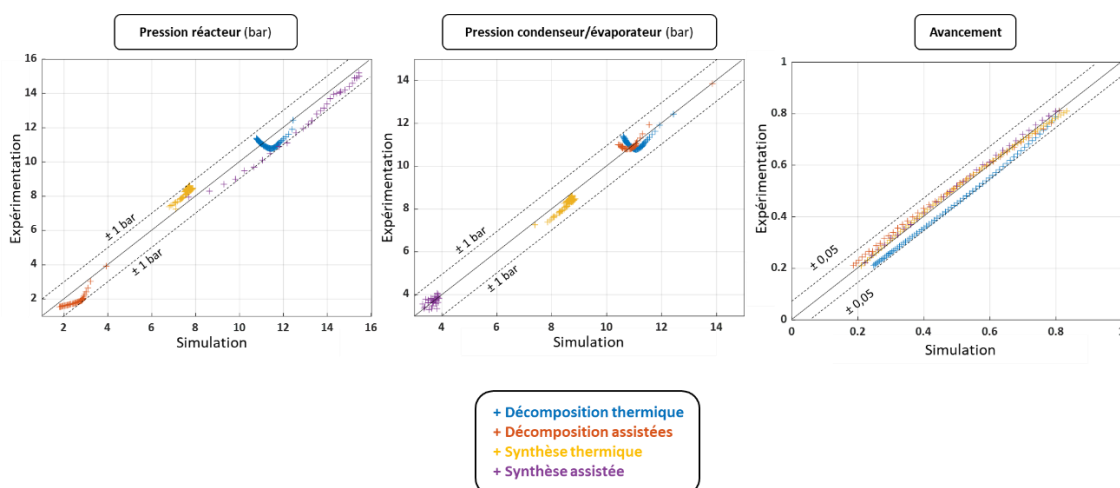


Figure V.12 : Ecart entre l'expérimentation et la simulation pour la pression du réacteur, du condenseur ou de l'évaporateur et de l'avancement.

Les figures suivantes montrent les évolutions temporelles comparées des variables caractéristiques du réacteur simulées et expérimentales : la pression, la température de paroi et l'avancement global de réaction. Pour la phase de décomposition thermique représentée sur la Figure V.13, on constate que le modèle est cohérent pour les pressions et les températures mais présente une légère dérive pour la pression. En analysant les résultats expérimentaux pour ce jeu de données, on constate que la remontée en pression observée pour cet essai, est due à l'évolution croissante de la température ambiante qui impacte la pression du condenseur. Le modèle ne tenant pas compte de l'échange thermique entre le condenseur et le milieu ambiant, il est normal d'observer cette dérive.

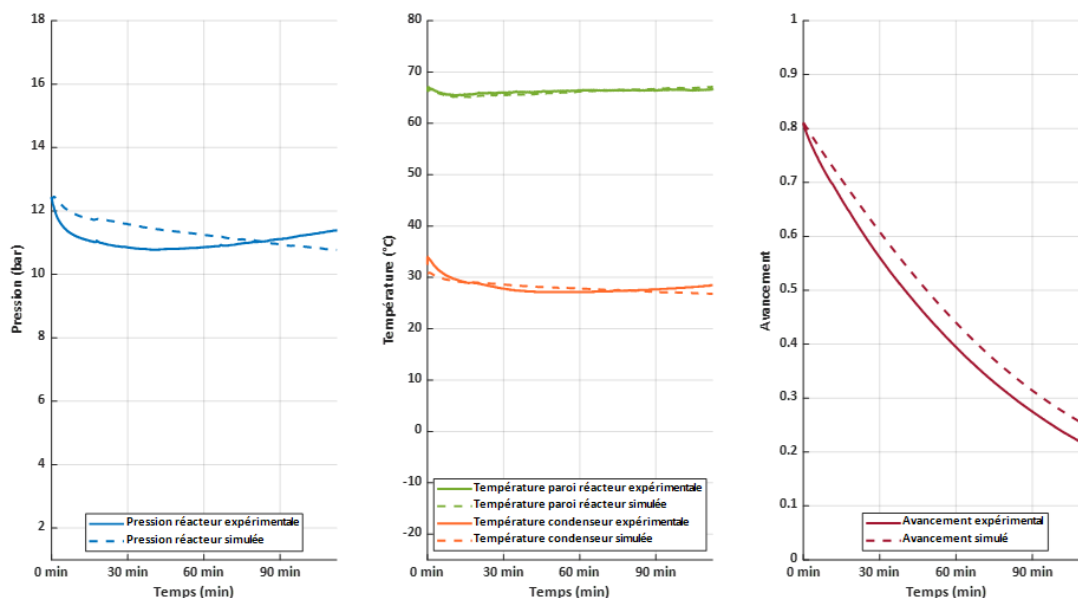


Figure V.13 : Comparaison des résultats simulés (en traits pointillés) et expérimentaux (en trait plein) pour la décomposition thermique.

Le même phénomène que pour la décomposition thermique est observé pour la décomposition assistée, la remontée en pression du condenseur due à l'augmentation de la température ambiante n'étant pas prise en compte dans le modèle. Les autres paramètres sont convenablement estimés comme il est possible de le constater sur la Figure V.14.

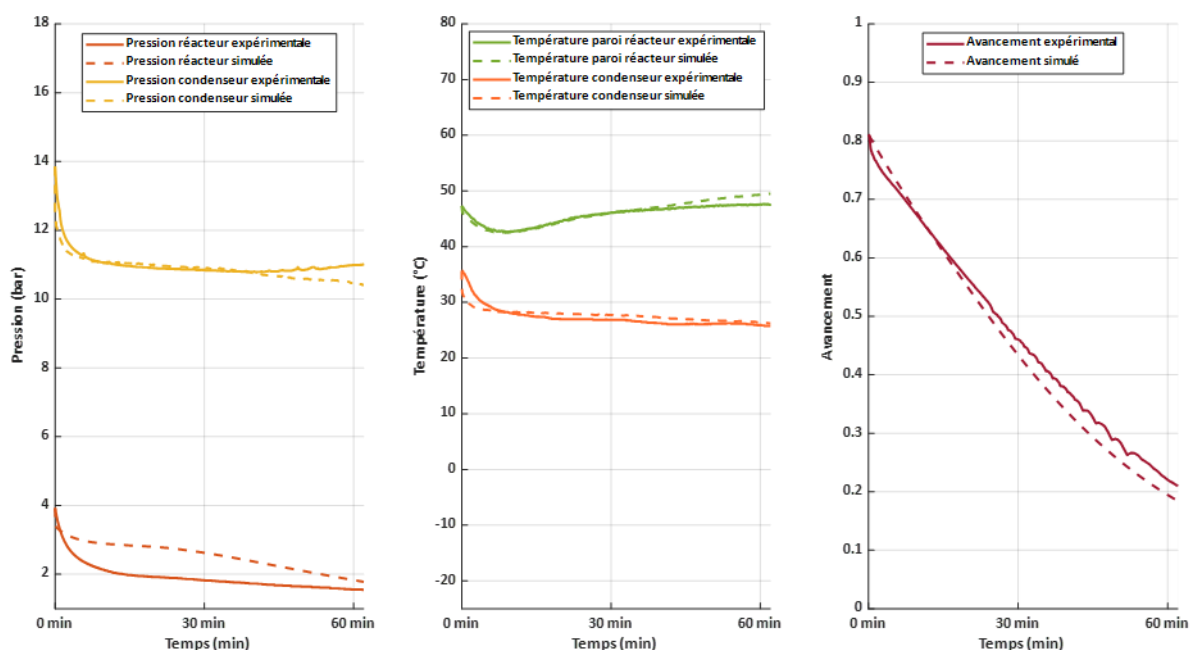


Figure V.14 : Comparaison des résultats simulés (en traits pointillés) et expérimentaux (en trait plein) pour la décomposition assistée.

Concernant la synthèse thermique, le modèle permet d'obtenir une très bonne estimation des températures et de l'avancement mais, comme il est possible de le constater

sur la Figure V.15, la pression est légèrement sous-estimée. Néanmoins, cette approximation reste convenable pour l'utilisation du modèle qui en sera faite par la suite car la différence de pression ne dépasse pas 1 bar ici.

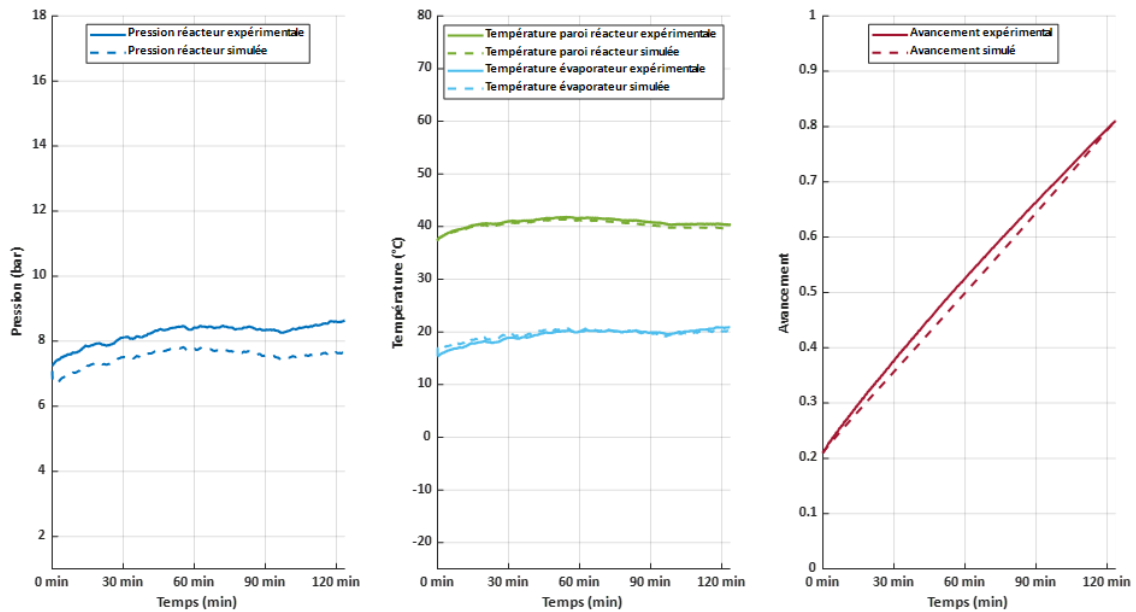


Figure V.15 : Modèle (en traits pointillés) et données expérimentales (en trait plein) pour la synthèse thermique.

Enfin, comme on peut le voir sur la Figure V.16, la synthèse assistée est quant à elle correctement décrite par le modèle.

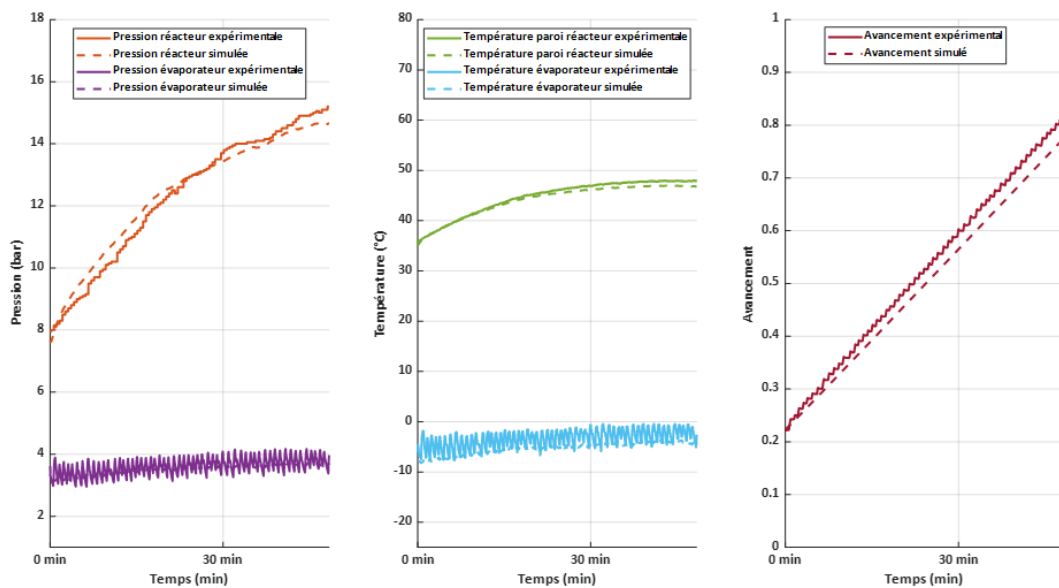


Figure V.16 : Modèle (en traits pointillés) et données expérimentales (en trait plein) pour la synthèse assistée.

5. Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter une nouvelle approche de modélisation de systèmes thermochimiques basées sur le formalisme multiphysique de la REM (Représentation Énergétique Macroscopique). Ce formalisme, appliqué à ce type de procédé présente divers avantages. Il permet notamment un couplage aisé avec d'autres systèmes modélisés selon ce formalisme. De plus, les structures de commande qu'il est possible d'obtenir par inversion du modèle peuvent s'avérer particulièrement intéressantes puisque l'utilisation du compresseur amène un degré de liberté supplémentaire au système.

Les résultats expérimentaux acquis sur le démonstrateur et présentés au Chapitre IV, ont permis d'identifier les paramètres de calage des composants. L'algorithme PSO utilisé ici s'est avéré efficace pour obtenir une estimation convenable des paramètres de calage. Le modèle permet ainsi une très bonne estimation du comportement expérimental sur les différents jeux de résultats expérimentaux. Il reste cependant nécessaire de valider le comportement du modèle sur d'autres jeux de données expérimentaux afin de s'assurer de sa validité pour d'autres conditions opératoires.

Le Chapitre VI est dédié aux différentes utilisations que peut offrir un tel outil numérique, ainsi validé expérimentalement.

Chapitre VI : Exploitation du modèle REM pour le contrôle de procédés thermochimiques hybrides

L'objet de ce chapitre est d'illustrer par des exemples d'application, ce que permet le modèle REM du système thermochimique développé au chapitre précédent et montrer ce que le formalisme REM peut apporter pour le contrôle du procédé. En effet, l'inversion du modèle REM permet d'obtenir une structure maximale de commande (SMC), comportant ainsi le nombre maximal de capteurs à utiliser pour réaliser cette commande. Il est ensuite possible d'effectuer divers compromis pour réduire ce nombre de capteurs afin d'obtenir une structure pratique de commande (SPC) ce qui peut s'avérer essentiel pour le pilotage d'un système réel.

L'inversion du modèle REM et les structures de commande qui en découlent sont présentées à travers deux cas d'études. Dans un premier temps, une production de froid par un procédé thermochimique hybride pour une chambre froide négative est proposée. Dans le cas d'un procédé thermochimique conventionnel, cette régulation est généralement effectuée par un contrôle du débit d'ammoniac à l'aide d'une électrovanne asservie. L'étude propose ici d'utiliser le compresseur pour réguler le débit d'évaporation et par conséquent la température de la chambre froide à une valeur de consigne lorsque sa charge frigorifique varie au cours du temps. Dans un second cas d'étude, un couplage est effectué entre le modèle REM de la pile à combustible et celui du système thermochimique hybride. L'inversion issue de ce couplage permet ainsi de montrer comment la température de la pile à combustible peut être régulée grâce à une commande en vitesse appliquée au compresseur. Ce point est particulièrement intéressant dans le cadre du projet RECIF car sans compresseur il serait nécessaire de dévier une partie du flux thermique de la pile vers un aérotherme pour éviter sa surchauffe, réduisant alors l'efficacité énergétique du réseau.

1. Régulation en température d'une chambre froide négative

Le modèle REM établi précédemment permet, par inversion du modèle, de piloter le compresseur en phase de synthèse afin de réguler la température d'une charge froide. L'intégration d'un compresseur au procédé thermochimique permettant d'atteindre des températures proches de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'application envisagée ici est la régulation de la température d'une chambre froide négative à $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, température courante pour les applications de congélation. Une illustration du procédé thermochimique étudié est proposée sur la Figure VI.1.

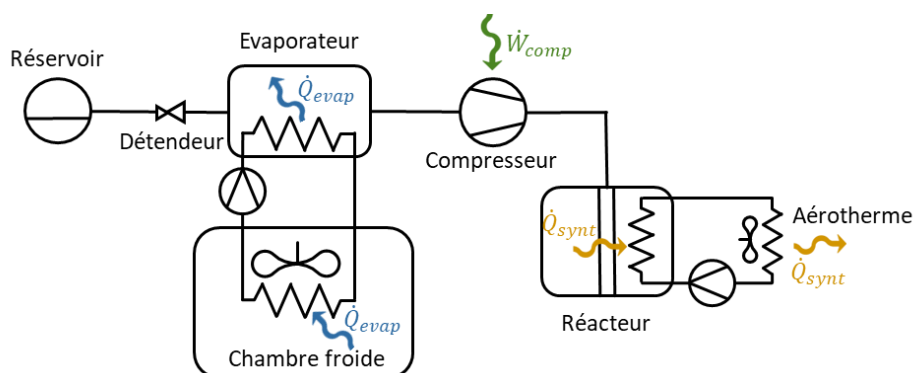


Figure VI.1 : Schématisation du procédé thermochimique hybride de régulation de la température d'une chambre froide négative.

Pour réaliser cette étude, il est nécessaire d’avoir une estimation de la charge frigorifique de la chambre froide à chaque instant. La première partie est donc dédiée à la présentation de la méthodologie employée pour y parvenir. L’inversion du modèle et le réglage des correcteurs sont détaillés dans un deuxième temps. Enfin, les résultats obtenus pour cette régulation sont présentés en dernière partie.

1.1. Modèle de chambre froide négative

1.1.1. Présentation de la chambre froide

Comme présenté dans le Chapitre V (cf. V.4.3), certaines variables du modèle sont difficiles à estimer et résultent ainsi d’une identification paramétrique permettant de les caler afin que le modèle suive au mieux le comportement réel du système. Pour cette étude, les paramètres caractéristiques du prototype identifiés précédemment pour valider le modèle REM en exploitant les résultats de la campagne expérimentale sont réutilisés. Pour cette raison, la chambre froide disponible dans le commerce, est choisie de telle sorte qu’elle puisse être alimentée à partir du prototype. Seul le nombre de tubes réactifs a été modifié pour être porté à 21 (au lieu de 7) afin d’obtenir une quantité d’énergie suffisante pour alimenter une chambre froide pendant 24h. Pour cette étude, une chambre froide de 1300 L a ainsi été sélectionnée, une photographie de celle-ci ainsi que le récapitulatif de ses caractéristiques est disponible sur la Figure VI.2.

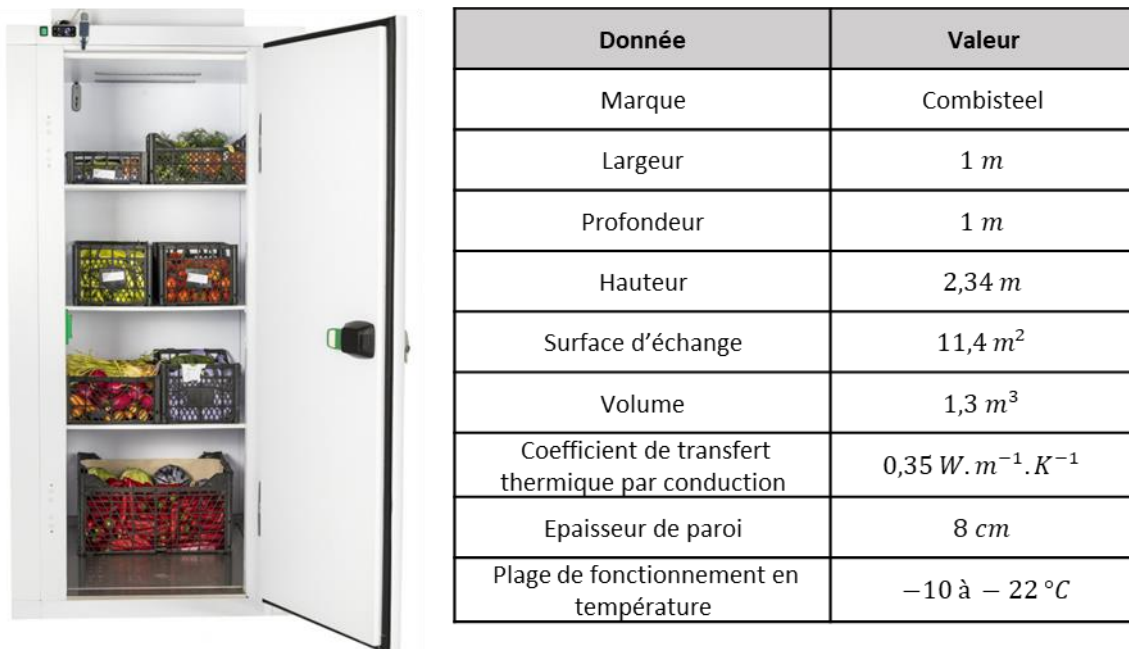


Figure VI.2 : Photographie de la chambre froide et récapitulatif des caractéristiques techniques.

L’objectif est ici de réguler la température de cette chambre froide à -18 °C pendant 24h. La température extérieure est supposée constante et égale à 25 °C. Afin de modéliser la puissance des apports thermiques en fonction du temps pour cette chambre, une étude énergétique a été effectuée pour quantifier les quantités de chaleur apportée en 24h. Ces apports thermiques sont de nature diverse, l’étude présentée ne considère cependant que 3 types d’apports différents :

- Les apports par transfert thermique à travers les parois.
- Le renouvellement de l'air dû à l'ouverture de la porte.
- La chaleur apportée par les ingrédients introduits dans la chambre froide.

1.1.2. Apports thermiques à travers la paroi

Les apports thermiques par transfert de chaleur à travers la paroi sont relativement aisés à déterminer grâce à l'équation (VI.1). L'évaluation de ces apports requiert la connaissance de la surface d'échange (S), du coefficient global de transfert thermique par la paroi (H), qui est une donnée constructeur, de la température de la chambre froide (T_{cf}), de celle du milieu extérieur (T_{amb}) et de la durée (Δt) sur laquelle ces pertes ont lieu (24h dans le cas présent).

$$Q_{trans} = H \cdot S \cdot (T_{cf} - T_{amb}) \cdot \Delta t \quad (VI.1)$$

1.1.3. Apports thermiques dus à l'ouverture de la chambre froide

L'ouverture régulière de la chambre froide, entraîne un renouvellement de l'air à l'intérieur de celle-ci. Afin de prendre en compte cet apport thermique l'équation (VI.2), extraite de [84], est utilisée. Dans cette équation τ représente le temps d'ouverture de la porte en minutes par heure, S_p la surface de la porte, ρ la masse volumique et h l'enthalpie massique de l'air aux conditions intérieures et extérieures.

$$Q_{air} = 24 \cdot \left(8 + 0.067 \cdot (T_{amb} - T_{cf}) \right) \cdot \tau_p \cdot S_p \cdot \sqrt{1 - \frac{\rho_{amb}}{\rho_{cf}}} \cdot (h(T_{amb}) - h(T_{cf})) \quad (VI.2)$$

Il sera considéré dans la suite que la porte est ouverte 4 minutes par heure pendant les 6h de fonctionnement du restaurant. Cela revient donc à considérer une ouverture d'une minute par heure sur 24h.

1.1.4. Apports thermiques dus à l'introduction de denrées dans la chambre froide

L'introduction d'une masse d'ingrédients (m_{ing}) à température ambiante dans la chambre froide représente un apport de chaleur qu'il est nécessaire de prendre en compte. Cet apport de chaleur résulte du refroidissement sensible de chaque ingrédient jusqu'à sa température de congélation (T_{cong}), de la chaleur latente nécessaire à son changement d'état (l), et de la chaleur sensible pour l'amener jusqu'à la température de la chambre froide ($c_{p,cong}$). L'équation (VI.3) est utilisée pour effectuer ce calcul.

$$Q_{ing} = m_{ing} \cdot c_{p,ref} \cdot (T_{amb} - T_{cong}) + m_{ing} \cdot l + m_{ing} \cdot c_{p,cong} \cdot (T_{cong} - T_{cf}) \quad (VI.3)$$

Cette chambre froide étant destinée à la restauration, il a été considéré qu'en moyenne 25kg d'ingrédients sont renouvelés chaque jour. Les différentes capacités thermiques ainsi que la chaleur latente sont disponibles dans la littérature pour un grand nombre d'ingrédients. Il a ainsi été possible d'estimer des valeurs moyennes pour chacun de ces paramètres qui sont récapitulés dans le Tableau VI.1.

| Donnée | Valeur |
|---|---|
| Capacité thermique massique au-dessus de la température de congélation | $3,5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| Chaleur latente | $250 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| Capacité thermique massique en-dessous de la température de congélation | $2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| Température de congélation | $-1 \text{ }^\circ\text{C}$ |

Tableau VI.1 : Récapitulatif des caractéristiques thermodynamiques moyennes des ingrédients.

A partir de ces données, l'apport de chaleur journalier dû à l'introduction d'ingrédients dans la chambre froide a été estimé à 2,6 kWh.

1.1.5. Bilan d'énergie

L'énergie thermique apportée à la chambre froide durant 24h est calculée en sommant les 3 types d'apports décrits précédemment. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau VI.2

| Type d'apport | Nomenclature | Valeur |
|--|---------------|----------------|
| Transfert thermique à travers la paroi | Q_{trans} | 4,1 kWh |
| Ouverture de la porte (1min/h) | Q_{air} | 2,8 kWh |
| Introduction de denrées à température ambiante | Q_{ing} | 2,6 kWh |
| Total | $Q_{apports}$ | 9,5 kWh |

Tableau VI.2 : Récapitulatif des apports de chaleur dans la chambre froide en 24h.

1.1.6. Profil de puissance

L'équation régissant la température de la chambre froide en fonction du temps peut être obtenue à partir d'un bilan de puissance comme le montre l'équation (VI.4).

$$(m \cdot c_p)_{cf} \cdot \frac{dT_{cf}}{dt} = \dot{Q}_{apports} - \dot{Q}_{evap} \quad (\text{VI.4})$$

Pour obtenir un modèle dynamique de la puissance thermique introduite dans la chambre froide, il serait nécessaire de définir un profil d'utilisation de celle-ci en considérant des horaires d'ouverture de porte ou d'introduction des aliments. Pour rester le plus générique possible, un profil type de puissance frigorifique a été sélectionné dans la littérature [85] et adapté à l'étude afin que l'intégrale de cette puissance sur la journée corresponde aux apports de chaleur calculés précédemment. Le profil de la Figure VI.3 est ainsi obtenu.

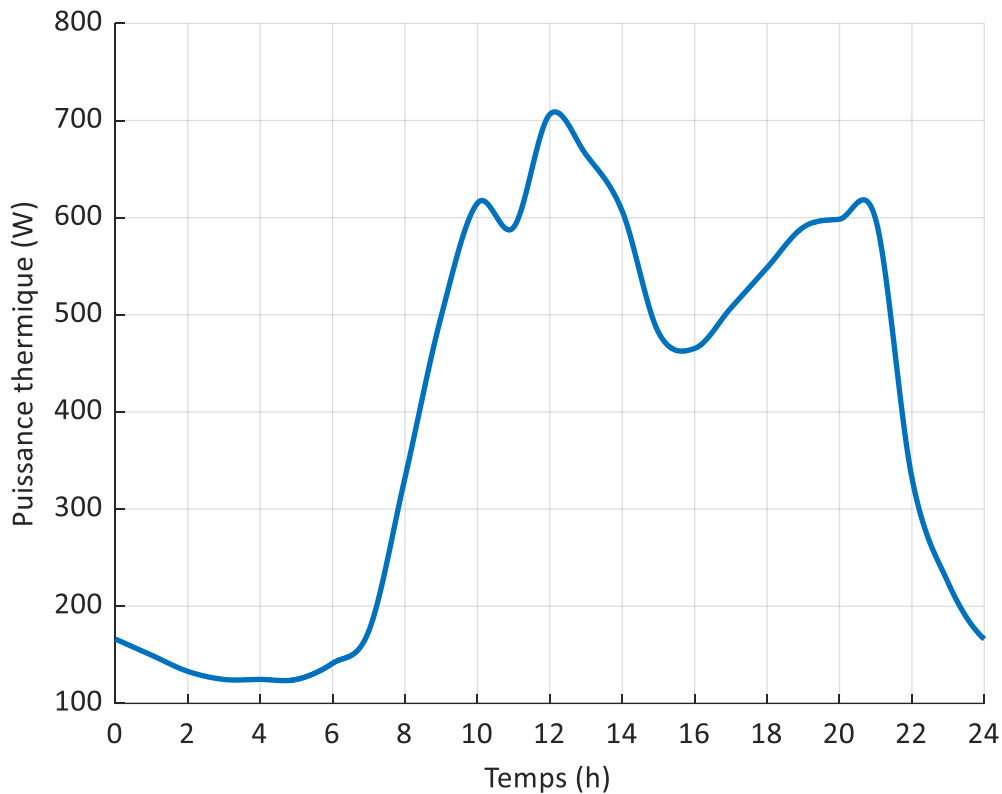


Figure VI.3 : Profil des apports thermiques de la chambre froide au cours d'une journée type.

1.2. Inversion du modèle

L'objectif est ici d'obtenir une structure de commande permettant de piloter le compresseur afin de réguler la température de la chambre froide. Une inversion de modèle doit alors être réalisée afin de déterminer la valeur de consigne de la vitesse de rotation du compresseur en fonction de la température de consigne de la chambre froide. Cette inversion peut être vue comme une inversion de la fonctionnalité physique du système. Une chaîne de réglage, correspondant à une série de paramètres à régler afin de passer de la variable de réglage d'entrée (la vitesse de rotation du compresseur), à la variable réglée de sortie (la température de la chambre froide) doit être définie à partir du modèle. Cette chaîne est ensuite inversée afin d'obtenir une chaîne de commande permettant de déterminer la loi de commande de la vitesse de rotation du compresseur en fonction de la température de la chambre froide. Cette méthodologie permet ainsi d'identifier les blocs qu'il sera nécessaire d'inverser ainsi que les variables à contrôler. Ces deux chaînes, ainsi que le modèle REM sont présentés sur la Figure VI.4.

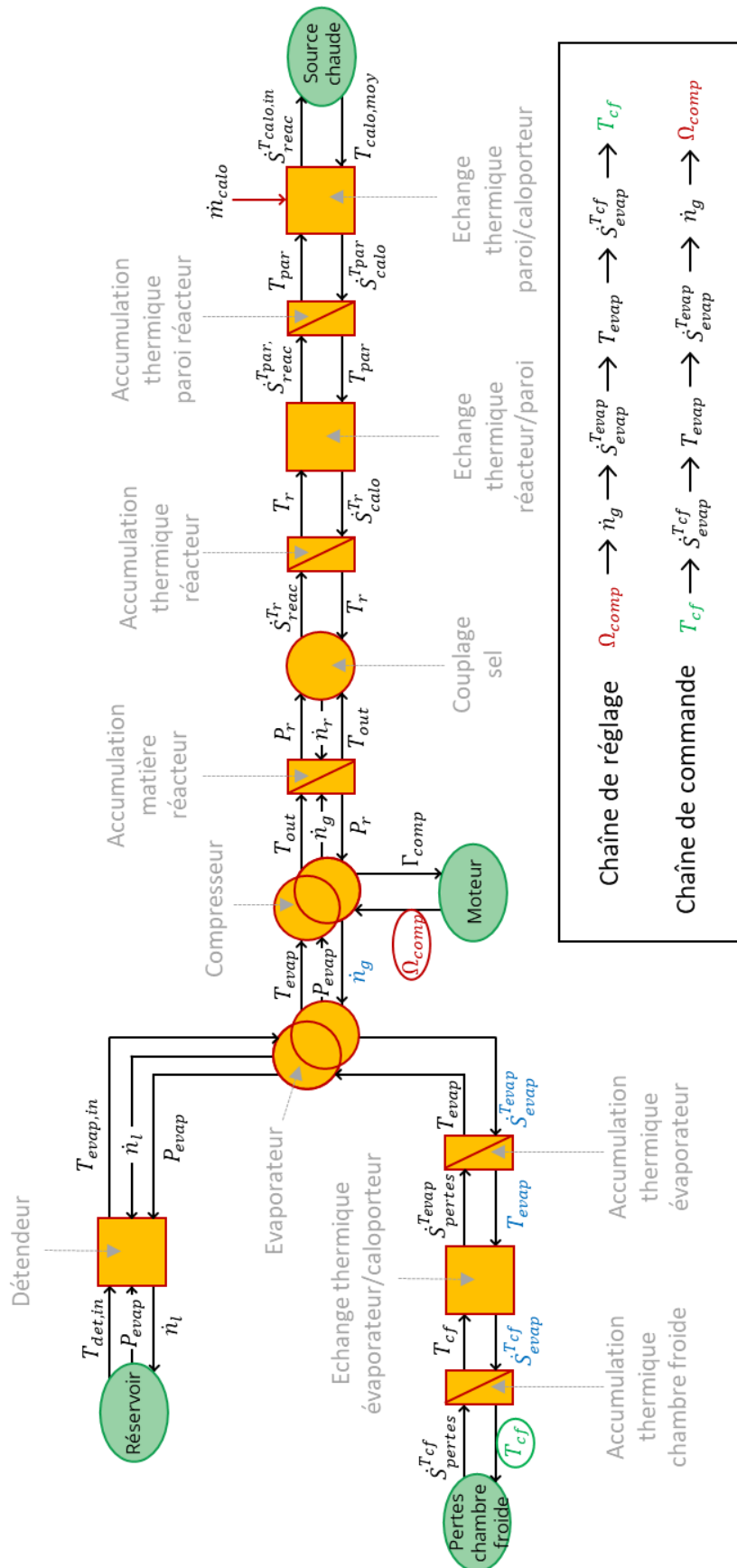


Figure VI.4 : Description des chaînes de réglage et de commande pour la régulation de la température de la chambre froide à partir de la variable de commande.

La méthode utilisée pour l'inversion de chaque bloc est décrite par Walter *et al.* [69]. Trois types de blocs interviennent dans la chaîne de commande : 2 blocs d'accumulation, un bloc de couplage monophysique et 2 blocs de conversion multiphysique. L'inversion fait apparaître deux correcteurs qu'il est nécessaire de régler et des boucles de régulations imbriquées. Le modèle obtenu après inversion de chacun de ces blocs ainsi que le schéma bloc équivalent de la régulation sont décrits sur la Figure VI.5.

Les boucles de régulation étant imbriquées il est essentiel que les constantes de temps, choisies à partir des paramètres des correcteurs, soient en cohérence les unes avec les autres de manière à ce que la boucle interne soit plus rapide que la boucle externe. Dans un premier temps, afin de simplifier le réglage, les correcteurs utilisés sont de type proportionnels. Leurs gains respectifs ont été réglés manuellement de façon à obtenir une boucle de régulation interne dont le temps de réponse est environ 10 fois inférieur à la boucle externe. Pour cette raison le gain du correcteur C_1 est égal à 1 et celui de C_2 à 10.

1.3. Résultats

Les paramètres géométriques et thermodynamiques considérés sont ceux du prototype RECIF hormis concernant le nombre de tubes réactifs qui a été passé à 21 au lieu de 7. Les surfaces d'échange, la masse des parois, du mélange réactif et le volume mort ont été modifiés en conséquence. Les paramètres de la chambre froide sont ceux décrits dans la Figure VI.1. La température ambiante est considérée constante et égale à 25 °C.

Les résultats obtenus sont décrits sur la Figure VI.6. On constate ainsi que l'objectif est atteint, la température de la chambre froide peut ainsi être maintenue à -18 °C pendant 24h en adaptant la vitesse de rotation du compresseur. On constate également que le choix d'utiliser 21 tubes réactifs au lieu de 7 est justifié car la réaction de synthèse est complète en fin de journée ($X \simeq 1$). On remarque néanmoins que le compresseur, bien qu'il corresponde à l'une des plus petites puissances disponible sur le marché est ici surdimensionné par rapport à la charge frigorifique de la chambre froide : sa vitesse de rotation est trop faible pour assurer une lubrification correcte de celui-ci. Il serait ainsi nécessaire de le faire tourner à une vitesse plus élevée qui soit convenable pour le compresseur (environ 35% de sa vitesse nominale, comme le préconise le constructeur) et utiliser un by-pass afin de réinjecter une partie des vapeurs comprimées du refoulement vers l'aspiration. A noter que ce type de modulation de capacité est peu efficace du point de vue énergétique.

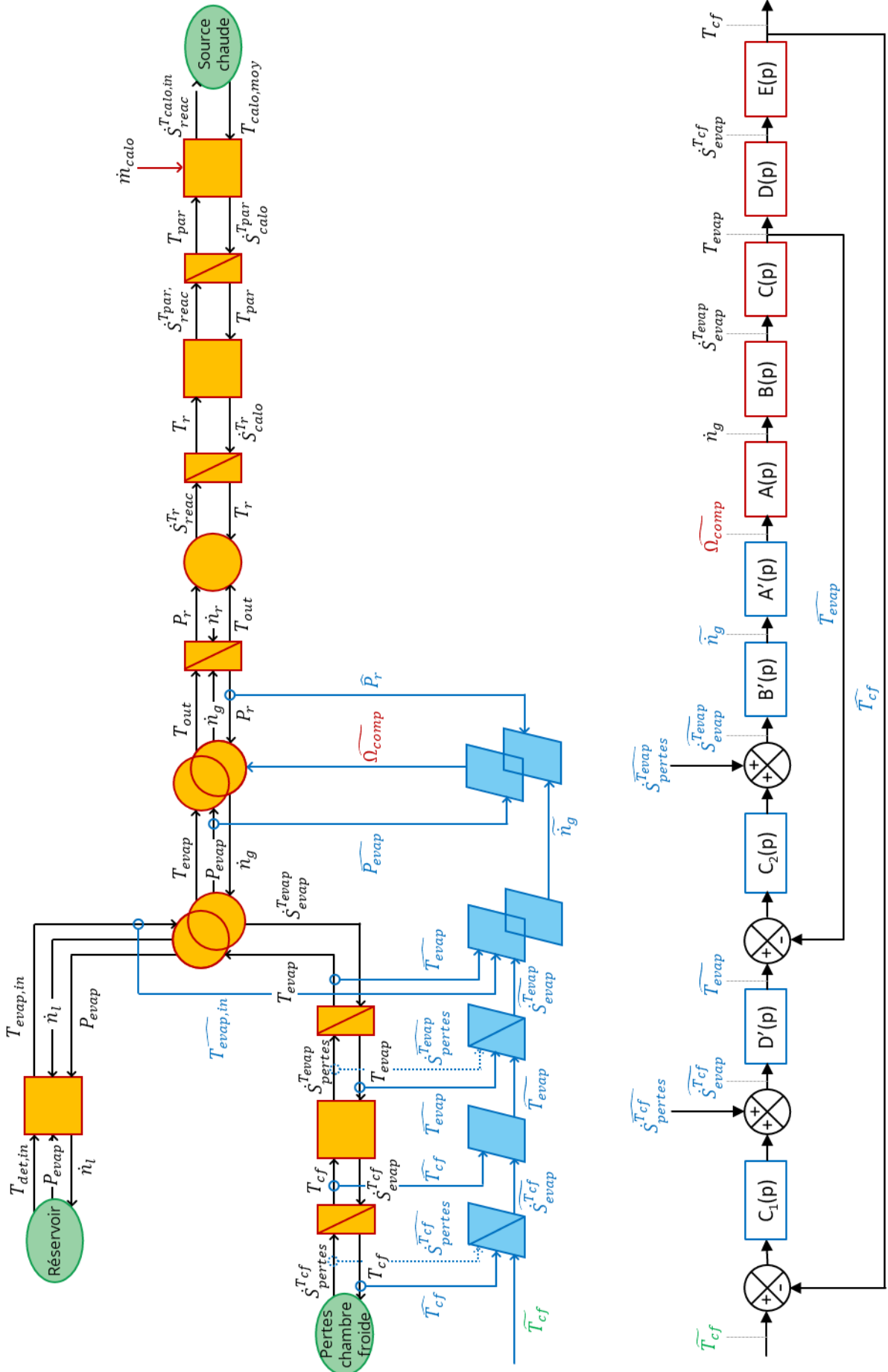


Figure VI.5 : Schéma de l'inversion du modèle permettant de réguler la température de la chambre froide à partir de la vitesse de rotation du compresseur.

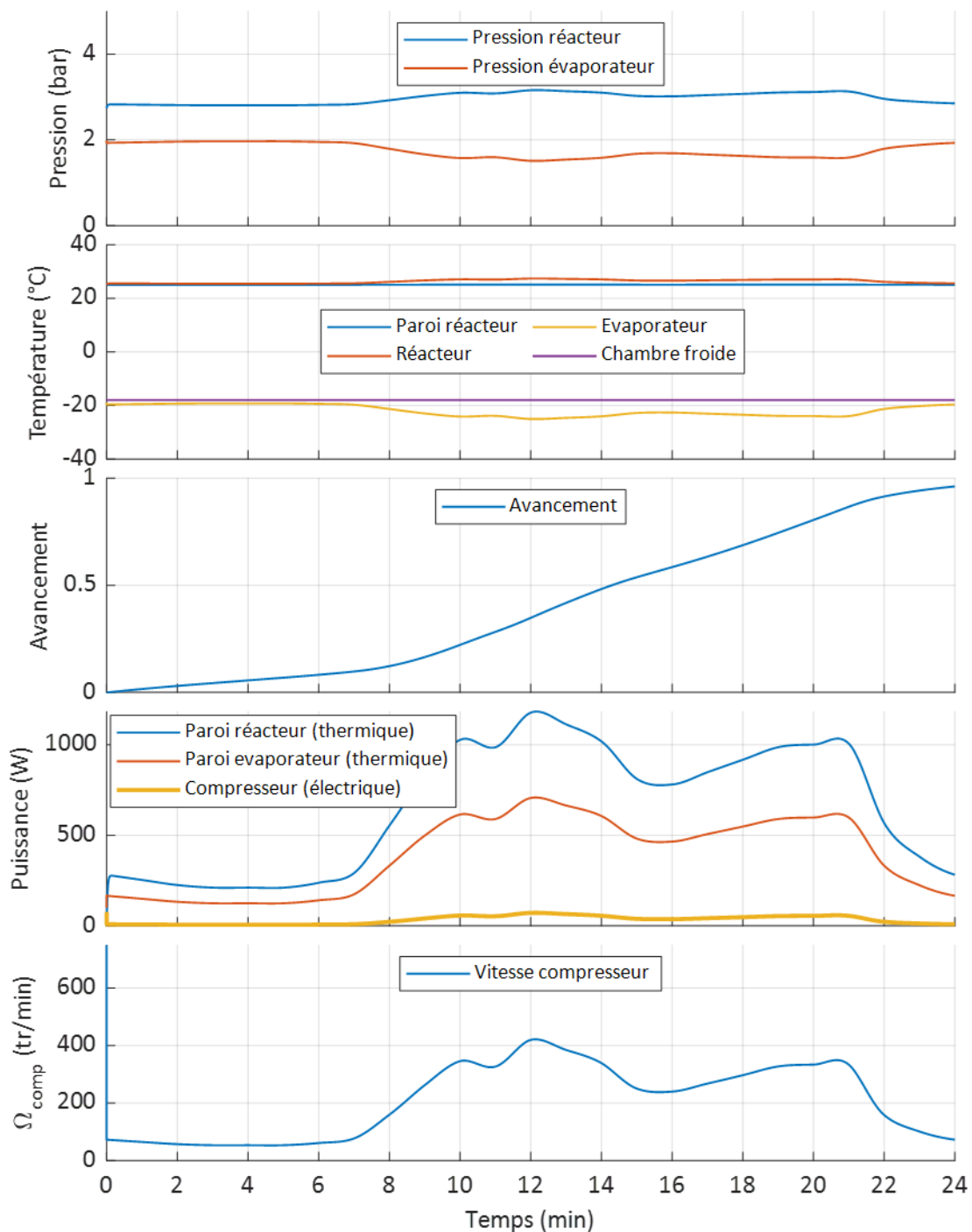


Figure VI.6 : Résultats obtenus pour la régulation de la température de la chambre froide à - 18 °C par pilotage de la vitesse de rotation du compresseur.

2. Couplage pile à combustible – système thermochimique

Afin de démontrer la faisabilité du couplage thermique entre la pile à combustible et le système thermochimique en décomposition, il sera supposé dans un premier temps que ces 2 composants sont reliés par l'intermédiaire d'un ballon de stockage d'eau chaude. Ainsi, le

couplage des 2 systèmes revient à utiliser un bloc d'accumulation représentant ce ballon dans lequel chacun des deux systèmes vient puiser ou rejeter de l'énergie thermique via le caloporteur. Pour simplifier l'étude de la régulation de la température de la pile à combustible avec comme variable de commande la vitesse de rotation du compresseur, on supposera que les débits de caloporteur de la pile et du réacteur sont constants et égaux. Il serait intéressant, pour une application réelle et afin de d'approfondir l'étude de cette régulation, d'obtenir des lois de commandes de ces 2 débits de caloporteurs. En effet, dans le cas présent, le fait de considérer un débit de caloporteur constant pour la pile ralentit sa mise en température. Un schéma du couplage proposé est décrit sur la Figure VI.7.

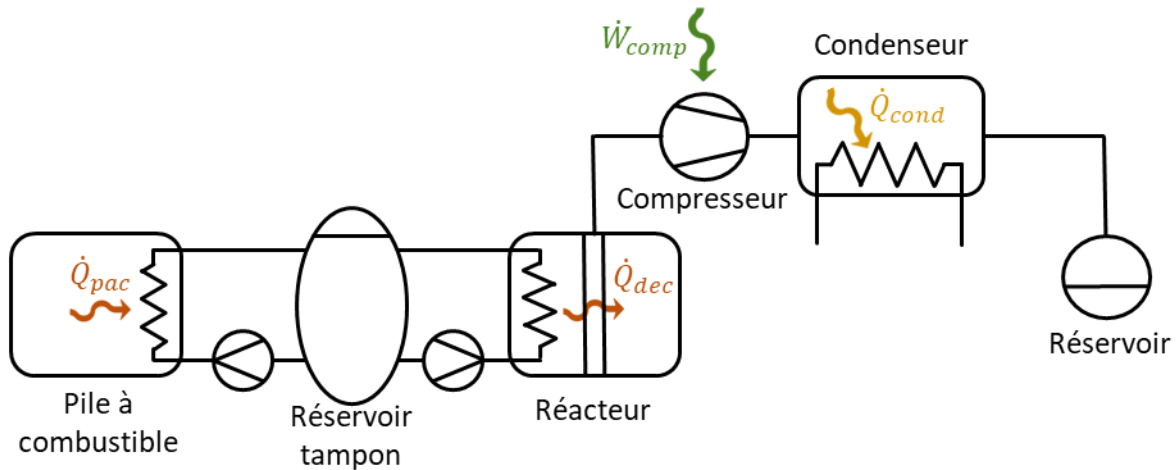


Figure VI.7 : Schéma du couplage proposé entre la pile à combustible et le système thermochimique.

Les chaînes de réglage et de commande ainsi qu'une présentation du modèle sont visibles sur la Figure VI.8. Sur ce schéma, le premier bloc de forme cubique représente le modèle REM de la pile à combustible, modélisé par de nombreux blocs non visibles ici afin d'améliorer la lisibilité du schéma.

On constate sur la chaîne de commande 5 blocs d'accumulation, qui implique pour l'inversion le réglage de 5 correcteurs. Ce réglage n'est pas aisé et fait appel à des notions de régulation par des correcteurs complexes avec imbrication de différentes boucles de régulation. Pour contourner ce problème, les 5 correcteurs seront considérés ici comme des correcteurs proportionnels dont le gain est réglé approximativement dans un premier temps puis affiné à l'aide d'un algorithme d'optimisation PSO dont le fonctionnement est décrit au Chapitre II. La fonction objectif de cet algorithme d'optimisation consiste à minimiser la distance entre la consigne de température de la pile et la température simulée de la pile. Cette distance est calculée comme la racine de l'erreur quadratique moyenne (REQM) comme le montre l'équation (VI.5).

$$REQM = \sqrt{\frac{\sum_{n=0}^{N_f} (T_{pac}^{consigne}(n) - T_{pac}^{simulée}(n))^2}{N_f}} \quad (VI.5)$$

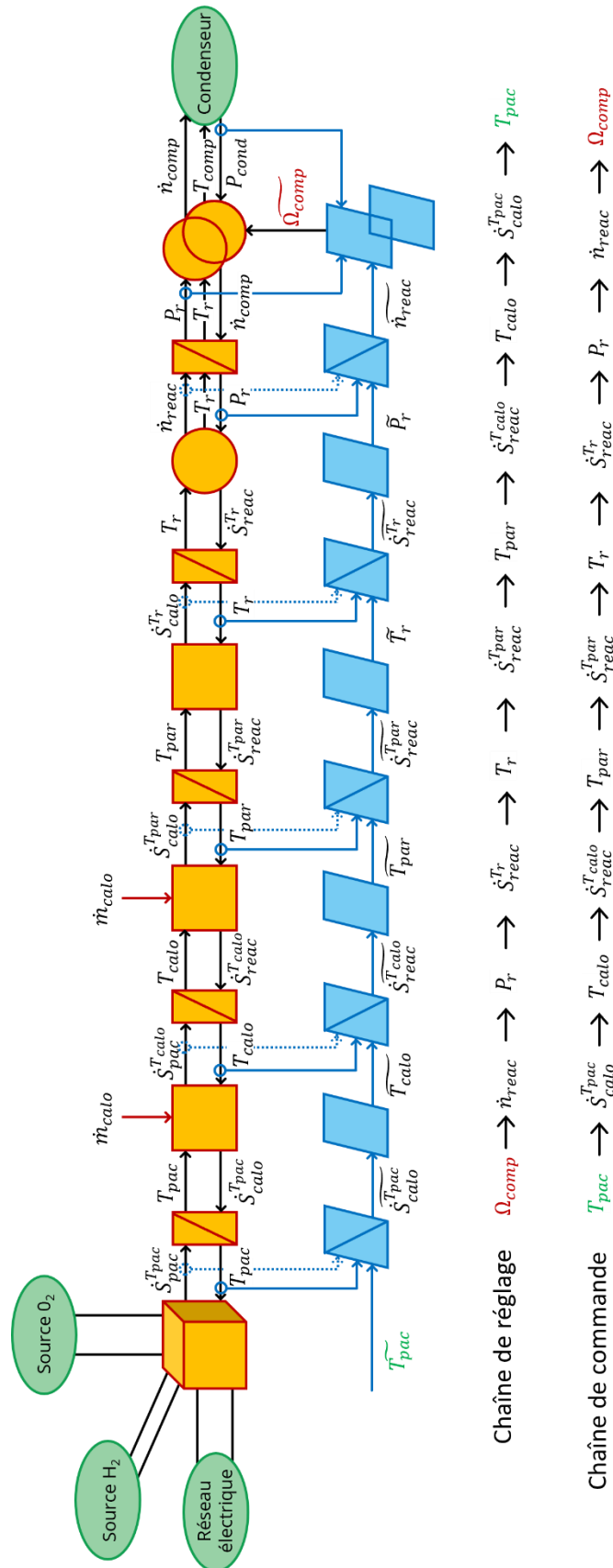


Figure VI.8 : Modèle REM du couplage de la pile à combustible et du système thermochimique. Représentation des chaînes de réglage et de commande.

Les valeurs obtenues pour chaque gain de chaque correcteurs sont récapitulées dans le Tableau VI.3. Le faible gain du dernier correcteur s'explique par le temps de réponse bien plus important du bloc correspondant. En effet, les 4 premiers correcteurs interviennent pour réguler une température régie par une équation différentielle du premier ordre dont le temps de réponse est de l'ordre de quelques secondes alors que le dernier correcteur permet de réguler un phénomène mécanique (le débit de gaz) ayant une constante de temps bien plus faible.

| Donnée | Valeur |
|-----------------------------|---------------------|
| Gain correcteur T_{pac} | 9,5 |
| Gain correcteur T_{calo} | 0,95 |
| Gain correcteur T_{par} | 11,5 |
| Gain correcteur T_{reac} | 72,2 |
| Gain correcteur \dot{n}_g | $2,3 \cdot 10^{-9}$ |

Tableau VI.3 : Gains des différents correcteurs proportionnels obtenus par optimisation PSO.

Pour tester la régulation de la pile avec ces correcteurs proportionnels, la température de consigne de la pile est réglée à 60 °C pendant toute la durée de la simulation. Le courant débité par la pile est imposé par un profil de puissance variable dans le temps. La dynamique du profil de courant est caractérisée par des variations fixées à 1 A/s ce qui correspond aux données constructeurs. Les résultats de la Figure VI.9 présentent le profil de courant, la température de la pile, du caloporteur, de la paroi du réacteur et du mélange réactif, l'avancement de la réaction et enfin la commande de vitesse à appliquer au compresseur.

Ces résultats démontrent que le fonctionnement thermique de la pile peut être contrôlé par le compresseur du procédé thermo-chimique. Avec les paramètres de correcteurs considérés, la température de la pile est relativement bien régulée et ne dépasse jamais la consigne de plus de 5°C. On note néanmoins que cette régulation pourrait sans aucun doute être améliorée, notamment en implémentant des correcteurs intégrales et dérivés, et probablement par un meilleur réglage des gains de chaque correcteur.

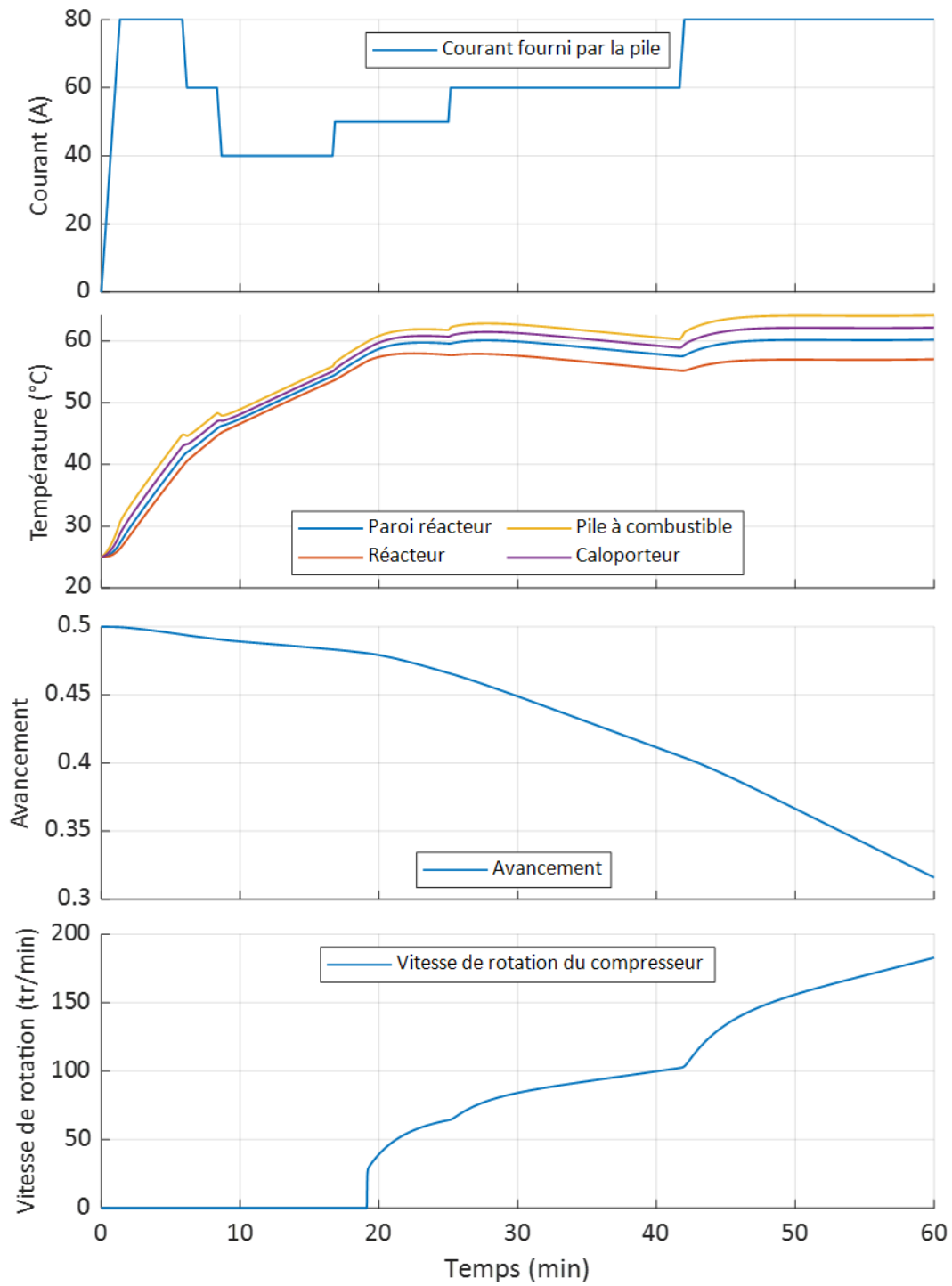


Figure VI.9 : Résultats de la régulation de la température de la pile à partir de la vitesse de rotation du compresseur.

3. Modèle REM du système RECIF

L'objectif est ici d'obtenir la structure générale du modèle REM représentatif du micro-réseau RECIF. Les composants du micro-réseau ont été décrits au préalable dans le Chapitre II de ce mémoire.

3.1. Convertisseurs électroniques du micro-réseau

Le micro-réseau RECIF fait appel à de nombreux convertisseurs qui permettent notamment de respecter les différents niveaux de tension dans le réseau. Les règles d'association des sources de courant et de tension imposent qu'une source de courant débite nécessairement dans une source de tension et inversement. Ainsi, tout convertisseur pourra être modélisé au formalisme REM selon un des deux schémas présentés sur la Figure VI.10. Ces convertisseurs disposent toujours d'une entrée de réglage (m) permettant d'ajuster la sortie par rapport à l'entrée.

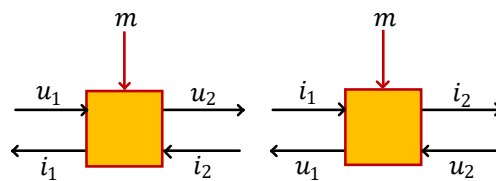


Figure VI.10 : Blocs de représentation des convertisseurs électroniques.

3.2. Les panneaux photovoltaïques

La modélisation d'un module photovoltaïque passe normalement par la transcription de la conversion de l'irradiance en puissance électrique. Néanmoins, il n'existe pas de variable d'action et de réaction évidentes permettant de modéliser l'irradiance comme le produit de ces deux variables. C'est pourquoi les premiers modèles REM de modules photovoltaïques ne faisaient appels qu'à une unique grandeur d'action comme proposé par Pankow [86]. Une nouvelle approche permettant la modélisation à l'aide de deux variables a cependant été développée en 2013 par Krehi *et al.* [87]. La variable d'action est alors le flux de photons noté \dot{n}_p par unité de surface (en $s^{-1} \cdot m^{-2}$) et la variable de réaction est la distribution surfacique de ces photons sur la surface considérée E_s (en $J \cdot m^2$). On retrouve également dans cette thèse un modèle du comportement thermique du module photovoltaïque qui pourrait s'avérer intéressant si une récupération de la chaleur produite par les panneaux PV et sa valorisation par le système thermochimique étaient par la suite envisagées. Le comportement thermique du panneau est cependant négligé en première approximation.

On retrouve en sortie des panneaux photovoltaïques un convertisseur permettant d'adapter le niveau de tension des panneaux à celui du bus DC. Ce convertisseur permet d'adapter le coefficient m du régulateur afin que les panneaux solaires travaillent à un niveau de tension permettant de maximiser la puissance produite, on parle alors de régulation MPPT (Maximum Power Point Tracking). Il sera ainsi nécessaire, lors de l'inversion du modèle de panneaux photovoltaïques, de veiller à ce que le réglage du coefficient m soit similaire à celui effectué par le régulateur réellement utilisé. Enfin, un condensateur et une inductance sont généralement installés afin de lisser les ondulations de tension et de courant en sortie du panneau.

L'ensemble de ces considérations permet ainsi d'établir le modèle REM présenté sur la Figure VI.11. Le schéma du haut représente le modèle tel qu'il est présenté par Kréhi *et al.* [87] et celui du bas son modèle REM global, représenté de manière simplifiée par un unique bloc. La liberté a été prise ici de représenter ces schémas globaux par un bloc cubique.

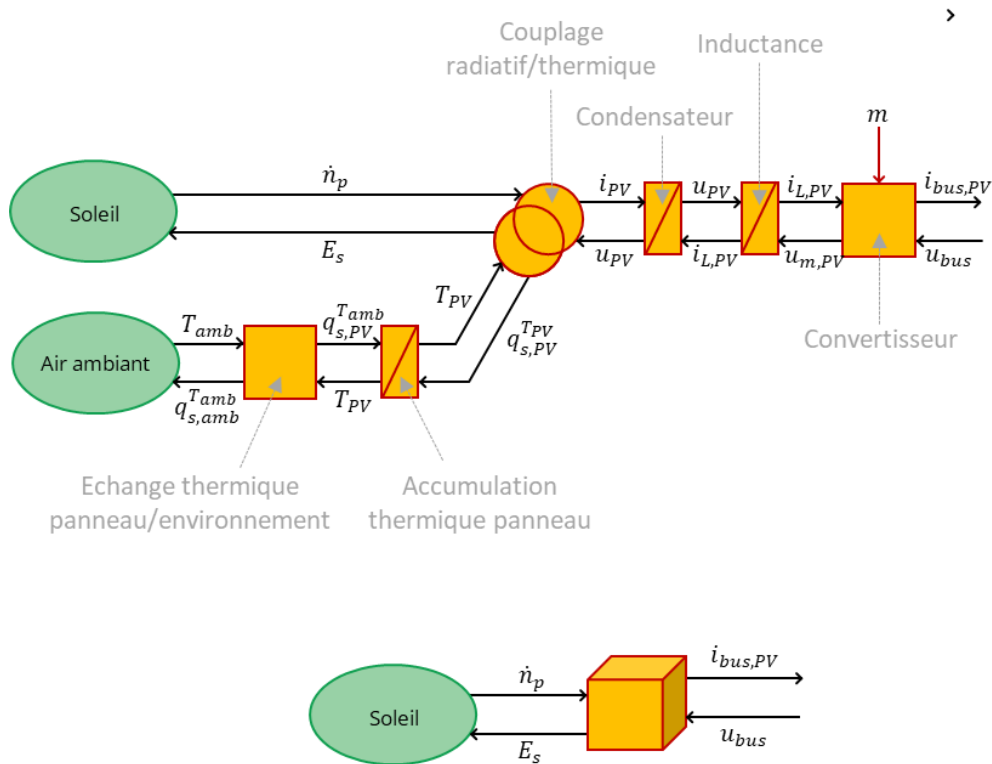


Figure VI.11 : Modèle REM d'un panneau PV (en haut) et simplification proposée (en bas).

3.3. Les batteries électrochimiques

Plusieurs modélisations de batteries ont été proposées dans la littérature, un état de l'art est notamment disponible dans [88]. Une batterie peut être vue comme une source de tension dont la valeur est dépendante du courant reçu ou débité par le pack de batteries. On retrouve en sortie des batteries un régulateur de charge permettant d'obtenir un niveau de tension convenable pour assurer la charge des batteries. Le modèle associé est présenté sur la Figure VI.12. La variable de réglage m correspond à l'entrée de réglage permettant par exemple de réguler la tension de charge des batteries. Comme pour les panneaux solaires, il sera ainsi nécessaire lors de l'inversion du modèle que le réglage de cette variable corresponde à celui implanté dans le régulateur de charge du système.

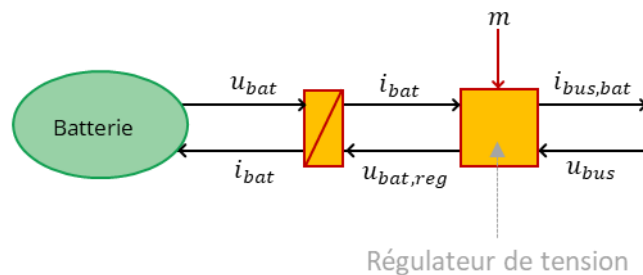


Figure VI.12 : Modèle REM des batteries électrochimiques.

3.4. L'électrolyseur

Un modèle d'électrolyseur à membrane à échange de proton (PEM) a été développé par Agbli *et al.* [76], le lecteur pourra s'y référer pour obtenir le modèle détaillé. Sans entrer dans le détail des équations qui composent ce modèle, on constate que l'électrolyseur échange avec 5 sources différentes. Une source électrique permettant de l'alimenter en monophasé, 2 sources pour la production d'hydrogène et d'oxygène, 1 source d'eau déminéralisée et 1 source thermique pour le refroidissement. Le modèle peut ainsi être mis sous la forme de la Figure VI.13.

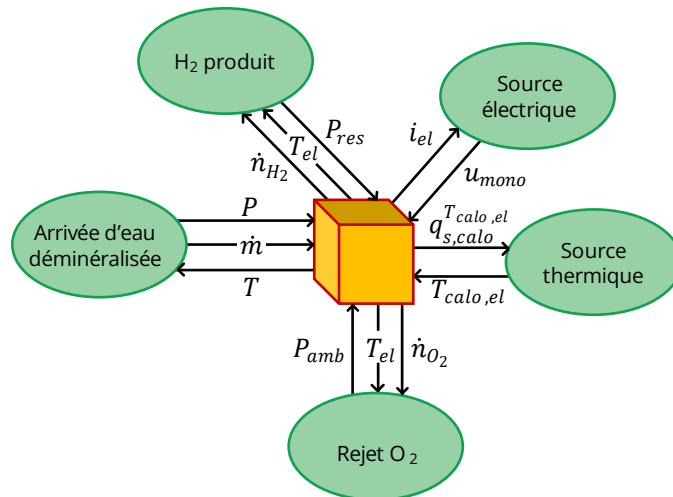


Figure VI.13 : Modèle REM global de l'électrolyseur.

3.5. La pile à combustible

Plusieurs modèles de pile à combustible ont été modélisés avec le formalisme REM. Le modèle le plus proche de cette pile à combustible est probablement celui présenté par Agbli *et al.* [89]. Comme pour l'électrolyseur, la pile à combustible est connectée aux mêmes sources. Le modèle peut ainsi être mis sous la forme présentée sur la Figure VI.14.

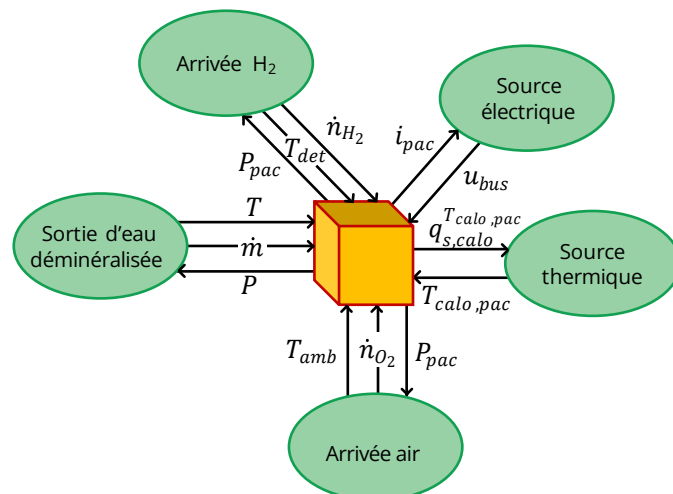


Figure VI.14 : Modèle REM global de la pile à combustible.

3.6. L'interface entre la pile à combustible et l'électrolyseur

L'électrolyseur et la pile à combustible sont connectés au travers d'un circuit hydraulique décrit précédemment. On retrouve sur ce circuit un réservoir d'eau brute, un déminéralisateur puis un second réservoir d'eau déminéralisée. Afin de simplifier le modèle REM, un unique réservoir est modélisé dans un premier temps et le déminéralisateur n'est pas modélisé car il ne change pas le comportement du circuit hydraulique. Le modèle du circuit hydraulique peut alors simplement être mis sous la forme présentée sur la Figure VI.15.

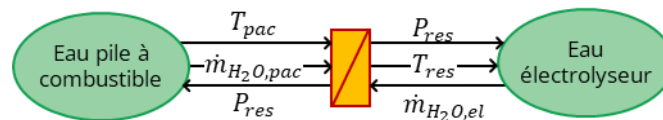


Figure VI.15 : Modèle REM de la boucle de couplage hydraulique entre l'électrolyseur et la pile à combustible.

L'électrolyseur et la pile à combustible sont également connectés au travers d'un circuit d'hydrogène. L'hydrogène produit par l'électrolyseur s'écoule directement dans un réservoir de 850 L au travers d'un clapet anti-retour. Lors du fonctionnement de la pile à combustible, l'hydrogène gazeux est détendu afin de diminuer sa pression entre 4 et 10 bar puis s'écoule au travers d'un clapet anti-retour. Le modèle REM proposé est décrit sur la Figure VI.16.

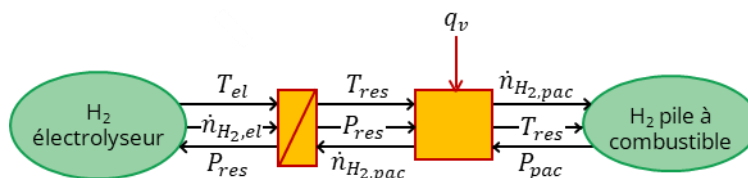


Figure VI.16 : Modèle REM du circuit d'hydrogène entre l'électrolyseur et la pile à combustible.

3.7. Schéma REM global du micro-réseau

Afin de modéliser l'ensemble du réseau électrique, il est nécessaire de coupler les différents éléments entre eux. Les couplages électriques se font au travers de convertisseurs décrits précédemment. Le couplage thermique entre la pile à combustible et le système thermochimique se fait par l'intermédiaire d'un ballon de stockage du fluide caloporteur comme décrit dans la deuxième partie de ce chapitre. Le schéma final obtenu est décrit sur la Figure VI.17.

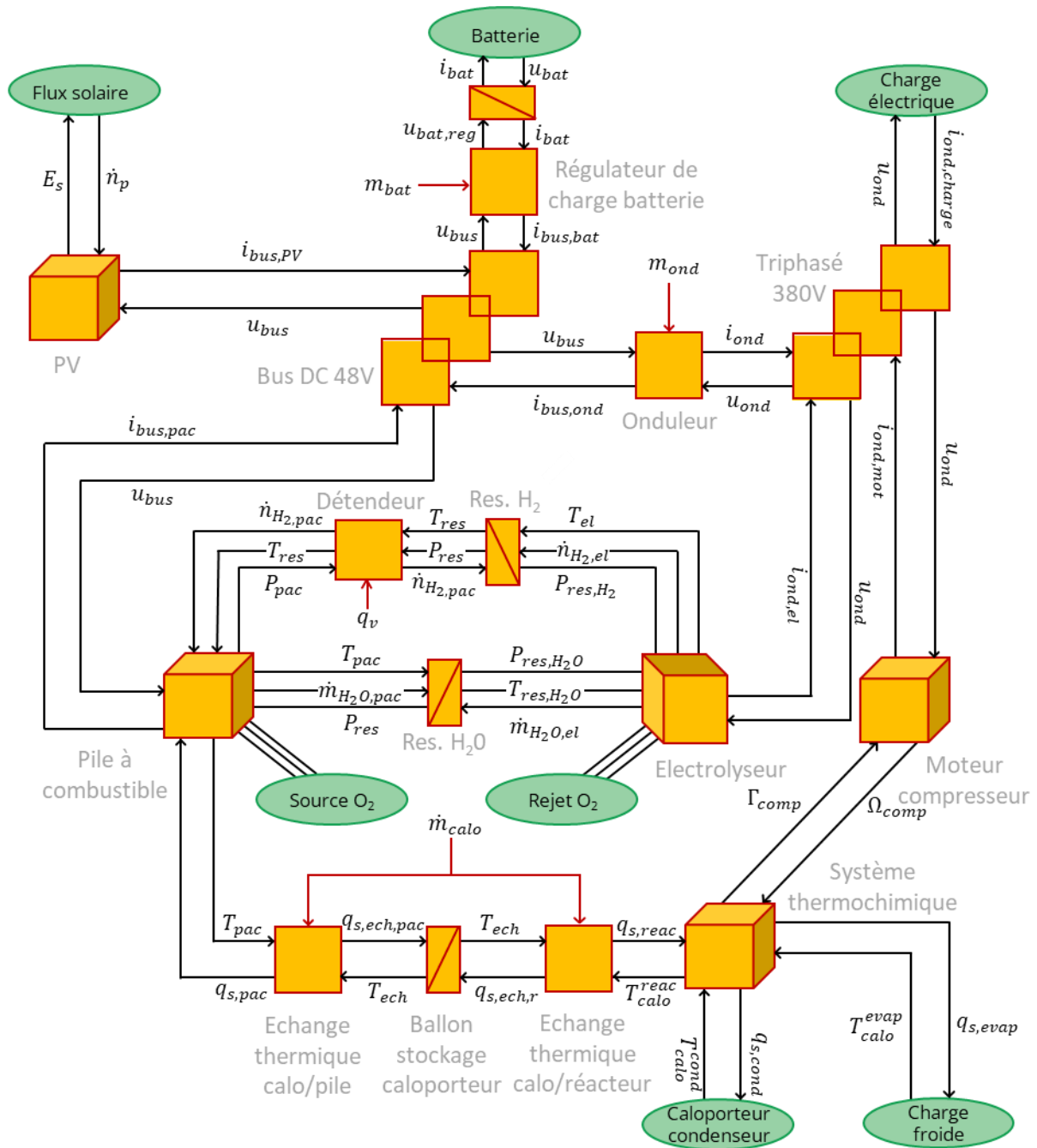


Figure VI.17 : Schéma REM global du micro-réseau RECIF.

4. Conclusion

Ce chapitre permet de mettre en évidence les deux grands avantages qu'apporte le formalisme REM : l'obtention de structure de commande par inversion et le couplage à d'autres systèmes modélisés sous ce même formalisme.

Dans un premier temps, une étude sur la régulation de la température d'une chambre froide négative est proposée. Lors de cette étude, le compresseur est utilisé en phase de synthèse afin d'une part de permettre de descendre suffisamment bas en température pour une application de congélation et d'autre part de donner au système thermochimique un degré de liberté supplémentaire lui permettant cette régulation. Il a ainsi été montré qu'il est

possible d'obtenir une loi de commande pour la vitesse du compresseur permettant d'effectuer cette régulation.

Un second cas d'étude a permis d'étudier le couplage thermique entre une pile à combustible et un système thermochimique. Le couplage dans le cadre du projet RECIF envisagé est effectué par l'intermédiaire d'un ballon de stockage du fluide caloporteur. D'autres couplages peuvent être envisagés notamment en utilisant des échangeurs, un thermosiphon ou encore de manière directe par un fluide caloporteur. Là encore, l'inversion a permis d'obtenir une loi de commande pour le compresseur permettant de réguler la température de la pile à combustible. Ce point est particulièrement intéressant car sans cette régulation, il serait nécessaire de dévier une partie du flux thermique vers un aérotherme afin d'éviter d'endommager la membrane de la pile ce qui représente une perte d'énergie. La régulation proposée n'est toutefois pas optimale car le réglage des 5 correcteurs présents dans des boucles de régulation imbriquées n'est pas aisé. Une nette amélioration semble cependant possible en faisant appel à des notions d'automatique pour régler ces correcteurs ou bien en passant sur des correcteurs à action dérivée ou intégrale.

Enfin, l'architecture d'un modèle REM global du micro-réseau RECIF a été proposée. Ce travail constitue avant tout une étude préliminaire qui doit permettre par la suite de faciliter l'implémentation de ce modèle global dans *Simulink*. Ce modèle global servira d'une part à évaluer les performances du micro-réseau soumis à différentes conditions opératoires et, d'autre part, à obtenir un algorithme de gestion du système en temps réel grâce à une inversion du modèle comme présenté au Chapitre II.

Conclusion et perspectives

Cette thèse s'inscrit dans le projet RECIF qui vise à concevoir un micro-réseau de cogénération d'électricité et de froid à partir d'énergie solaire photovoltaïque. Du fait que ce réseau soit destiné à être déconnecté du réseau principal et du caractère intermittent de cette ressource solaire, un stockage d'électricité sous forme d'hydrogène a été mis en œuvre. Le faible rendement énergétique de ce stockage entraîne une importante production de chaleur à basse température (70 °C). Cette thèse a ainsi été centrée sur la réutilisation de cette chaleur et sa valorisation en froid à l'aide d'un procédé de stockage thermochimique. Celui-ci permet une production différée de froid, sans consommation électrique, améliorant ainsi l'efficacité globale du micro-réseau.

Les premiers travaux effectués sont relatifs à l'optimisation d'un micro-réseau dans sa globalité. Une des problématiques de cette typologie de réseau autonome est la définition de stratégies de gestion permettant de répondre à chaque instant aux demandes en électricité et en froid, à partir d'une ressource énergétique d'intensité variable. Pour répondre à cette problématique, un algorithme d'optimisation par essaim de particules a été développé, avec pour objectif d'aboutir simultanément à un dimensionnement optimal des différents composants du micro-réseau associé à une stratégie de pilotage des composants et de gestion des stockages sous diverses contraintes : la couverture des demandes en électricité et en froid, le retour des niveaux de stockage à l'état initial sur l'horizon temporel envisagé et la minimisation du coût du système. L'application à deux cas d'études de cet algorithme ainsi développé a permis de montrer une bonne adéquation de dimensionnement des composants en cohérence avec la stratégie de pilotage déterminée par l'algorithme. Cette approche a également été utilisée pour identifier les profils de charges les plus pertinents, pour un micro-réseau tel que RECIF. Il a ainsi été montré que les profils les plus prometteurs sont ceux pour lesquels les consommations en électricité et en froid sont déphasés par rapport à la production solaire. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication scientifique [57]. Cet algorithme pourrait par la suite être réutilisé pour le projet RECIF, en permettant de fournir au micro-réseau des instructions de pilotage sur les composants : utilisation ou non de l'électrolyseur et de la pile à combustible, production de froid par la pompe à chaleur ou le système thermochimique... Afin que ces décisions soient prises judicieusement, il serait également intéressant d'intégrer à cet algorithme les prévisions d'ensoleillement et de consommation afin d'anticiper les besoins et gérer en conséquence l'utilisation des stockages hydrogène ou thermochimique.

Dans un second temps, diverses hybridations couplant un procédé de stockage thermochimique à un compresseur ont été étudiées. Cette thématique est novatrice car l'utilisation d'un compresseur durant la phase de synthèse d'un procédé thermochimique, permettant alors une production de froid assistée à très basse température n'avait pas encore été testée expérimentalement. Jusqu'à présent, de telles hybridations n'avaient été évaluées que pour des applications de thermo-transformation, permettant l'élévation du potentiel thermique d'une source de chaleur. Les hybridations proposées sont particulièrement intéressantes dans le cadre du projet RECIF : l'utilisation d'un compresseur pour la phase de décomposition pourrait alors s'avérer indispensable pour valoriser les divers rejets de chaleur (électrolyseur, pile à combustible, panneaux PV...) à trop faible potentiel thermique pour être exploités. De plus, l'utilisation du compresseur en synthèse pourrait permettre de donner de

nouvelles applications à ce micro-réseau en permettant des productions de froid à des températures ajustables compatibles avec la réfrigération ou la congélation.

Une étude préliminaire sur ces hybridations a été menée afin d'estimer les performances de ces hybridations en fonction des températures de fonctionnement et pour divers sels réactifs. Il a été montré, que de telles hybridations permettraient d'étendre la plage opératoire et d'obtenir une amélioration significative des performances. Cette conclusion, bien que contre-intuitive au premier abord puisque le compresseur consomme de l'énergie, est rendue possible par le fait que pour un point de fonctionnement donné, l'extension de la plage opératoire ainsi permise permet d'exploiter des sels plus performants qui viennent compenser l'énergie consommée par le compresseur. Cette étude a également fait l'objet d'une publication [90].

Une campagne expérimentale a ensuite été menée pour conforter ces résultats. L'extension de la plage opératoire a bien été constatée pour le sel $\text{BaCl}_2(8/0)$ puisqu'il a été possible d'effectuer une phase de décomposition en exploitant de la chaleur disponible à seulement 45 °C ainsi qu'une phase de synthèse permettant de produire du froid à -15 °C, ces températures opératoires ne pouvant être exploitées ou atteintes sans compresseur. Ces expérimentations ont également permis d'évaluer les performances expérimentales de divers cycles de production de froid. Il a ainsi été montré que l'utilisation d'un compresseur ne dégrade pas outre mesure les performances du système. L'utilisation du compresseur en phase de synthèse pourrait même à l'avenir apporter deux grandes voies d'amélioration des procédés thermochimiques. En effet, l'utilisation d'un compresseur dans les deux phases de fonctionnement, en décomposition et en synthèse, permet d'envisager un quasi-maintien en température du réacteur entre ces deux phases, permettant ainsi d'éviter les dégradations de performance liées aux phases transitoires de pressurisation/dépressurisation du réacteur. Ce concept de réacteur isotherme est rendu possible par le fait qu'une importante quantité de chaleur est dégagée au niveau du réacteur lors de la phase de synthèse assistée. Il semble ainsi possible d'envisager un fonctionnement des systèmes thermochimiques avec une source à température constante dans laquelle le réacteur viendrait puiser de l'énergie pour la décomposition, et y réinjecter une partie lors de la synthèse. Les calculs préliminaires sur ce mode de fonctionnement montrent une possibilité d'amélioration du COP de l'ordre de 30 %. Les hybridations proposées permettraient alors d'atteindre des performances supérieures tout en proposant de nouvelles fonctionnalités notamment la valorisation de chaleur à des températures proches de l'ambient ou la production de froid compatible avec des applications de réfrigération ou de congélation. Une publication est en cours de rédaction pour présenter les différents résultats de cette campagne expérimentale.

Le dernier axe de recherche abordé lors de ces travaux de thèse a été la conception et la validation d'un modèle de système thermochimique hybride par une nouvelle approche, le formalisme REM (Représentation Énergétique Macroscopique). Le choix de ce formalisme est motivé en premier lieu par son caractère novateur car peu de procédés thermodynamiques ont été modélisés selon ce formalisme et aucun procédé thermochimique avant ces travaux. De plus, ce formalisme permet un couplage aisé entre différents systèmes modélisés sous ce même formalisme ce qui est intéressant dans le cadre du projet RECIF en vue de l'obtention d'un modèle global du micro-réseau. Enfin, ce formalisme permet, par inversion du modèle, d'obtenir des structures de commande qui permettent de définir des stratégies de pilotage pour atteindre un objectif visé. Ce point est particulièrement intéressant car l'ajout d'un

compresseur dans les procédés thermochimiques donne un degré de liberté supplémentaire au système et le rend ainsi bien plus pilotable. Deux études de cas ont été réalisées et ont permis de confirmer la faisabilité de ces approches. La première consistait à réguler la température d'une chambre froide négative par un procédé thermochimique exploitant de la chaleur basse température. Ce mode de fonctionnement n'est rendu possible que par l'utilisation d'un compresseur en phase de synthèse puisque les températures à atteindre sont hors de portée des systèmes thermochimiques conventionnels. Le pilotage de la vitesse du compresseur a permis le maintien de la température d'une chambre froide à -18 °C durant 24h, bien que celle-ci soit soumise à un profil de charges frigorifiques variable dans le temps. La seconde étude concernait le couplage thermique entre une pile à combustible et le système thermochimique. L'inversion du modèle a permis d'obtenir une loi de commande du compresseur permettant de réguler la température de la pile, soumise à des sollicitations électriques fortement variables et ainsi maximiser l'énergie transférée au système thermochimique, évitant ainsi de décharger et dévier une partie du flux thermique vers un aérotherme en cas de surchauffe de la pile. L'obtention de ces lois de commande semble donc un point particulièrement intéressant pour le futur des systèmes thermochimiques hybrides. Le modèle REM global du micro-réseau RECIF pourrait ainsi être inversé afin de générer un algorithme de gestion en temps réel du micro-réseau à partir des consignes fournies par l'algorithme PSO par exemple.

Références

- [1] C. Forman, I. K. Muritala, R. Pardemann, et B. Meyer, « Estimating the global waste heat potential », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, p. 1568-1579, 2016.
- [2] Observatoire Polynésien de l'énergie, « Bilan énergétique de la Polynésie Française », 2020.
- [3] O. Erdinc, N. G. Paterakis, et J. P. S. Catalão, « Overview of insular power systems under increasing penetration of renewable energy sources : Opportunities and challenges », vol. 52, p. 333-346, 2015.
- [4] T. SOFRES, « Etude du niveau d'équipement et des comportements des ménages à Tahiti et Moorea en matière d'énergie : étude par sondage », 2011.
- [5] ADEME, « Plan climat-énergie de la polynésie française », 2015.
- [6] E. Sauvage et H. Garbet, « Mission d'analyse sommaire de gisement éolien pour l'implantation de 5 masts de mesures de vent », *Rapport d'étude préliminaire pour la Polynésie Française*, 2012.
- [7] U. Bossel, « Well-to-Wheel Studies, Heating Values, and the Energy Conservation Principle », *Proc. Eur. Fuel Cell Forum*, 2003.
- [8] M. Martins, S. Mauran, D. Stitou, et P. Neveu, « A new thermal-hydraulic process for solar cooling », *Energy*, vol. 41, p. 104-112, 2012.
- [9] J. L. Silveira, E. Martins Leal, et L. F. Ragonha, « Analysis of a molten carbonate fuel cell: cogeneration to produce electricity and cold water », *Energy*, vol. 26, p. 891-904, 2001.
- [10] X. Chen, G. Gong, Z. Wan, L. Luo, et J. Wan, « Performance analysis of 5 kW PEMFC-based residential micro-CCHP with absorption chiller », *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, n° 33, p. 10647-10657, 2015.
- [11] Y. Wang, Y. Shi, M. Ni, et N. Cai, « A micro tri-generation system based on direct flame fuel cells for residential applications », *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, n° 11, p. 5996-6005, 2014.
- [12] K. F. Fong et C. K. Lee, « Investigation on zero grid-electricity design strategies of solid oxide fuel cell trigeneration system for high-rise building in hot and humid climate », *Appl. Energy*, vol. 114, p. 426-433, 2014.
- [13] F. Zink, Y. Lu, et L. Schaefer, « A solid oxide fuel cell system for buildings », *Energy Convers. Manag.*, vol. 48, n° 3, p. 809-818, 2007.
- [14] E. Baniasadi et A. A. Alemrajabi, « Fuel cell energy generation and recovery cycle analysis for residential application », *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, n° 17, p. 9460-9467, 2010.
- [15] S. Ma, J. Wang, Z. Yan, Y. Dai, et B. Lu, « Thermodynamic analysis of a new combined cooling, heat and power system driven by solid oxide fuel cell based on ammonia-water

- mixture », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 20, p. 8463-8471, 2011.
- [16] L. K. C. Tse, S. Wilkins, N. McGlashan, B. Urban, et R. Martinez-Botas, « Solid oxide fuel cell/gas turbine trigeneration system for marine applications », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 6, p. 3149-3162, 2011.
- [17] J. M. P. Chen et M. Ni, « Economic analysis of a solid oxide fuel cell cogeneration/trigeneration system for hotels in Hong Kong », *Energy Build.*, vol. 75, p. 160-169, 2014.
- [18] F. Ranjbar, A. Chitsaz, S. M. S. Mahmoudi, S. Khalilarya, et M. A. Rosen, « Energy and exergy assessments of a novel trigeneration system based on a solid oxide fuel cell », *Energy Convers. Manag.*, vol. 87, p. 318-327, 2014.
- [19] P. Margalef et S. Samuelsen, « Integration of a molten carbonate fuel cell with a direct exhaust absorption chiller », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 17, p. 5674-5685, 2010.
- [20] M. Mehrpooya, S. Sayyad, et M. J. Zonouz, « Energy, exergy and sensitivity analyses of a hybrid combined cooling, heating and power (CCHP) plant with molten carbonate fuel cell (MCFC) and Stirling engine », *J. Clean. Prod.*, vol. 148, p. 283-294, 2017.
- [21] I. Pilatowsky *et al.*, « Simulation of an air conditioning absorption refrigeration system in a co-generation process combining a proton exchange membrane fuel cell », *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, n° 15 SPEC. ISS., p. 3174-3182, 2007.
- [22] F. Calise, G. Ferruzzi, et L. Vanoli, « Transient simulation of polygeneration systems based on PEM fuel cells and solar heating and cooling technologies », *Energy*, vol. 41, n° 1, p. 18-30, mai 2012.
- [23] X. Chen, G. Gong, Z. Wan, C. Zhang, et Z. Tu, « Performance study of a dual power source residential CCHP system based on PEMFC and PTSC », *Energy Convers. Manag.*, vol. 119, p. 163-176, 2016.
- [24] X. Chen *et al.*, « Multi-criteria assessment and optimization study on 5 kW PEMFC based residential CCHP system », *Energy Convers. Manag.*, vol. 160, p. 384-395, 2018.
- [25] M. Marques, « Solar Air Conditioning Potential for Offices in Lisbon », *Rapport de Master*, Université de Strathclyde, 2005.
- [26] Y. Liu et K. C. Leong, « Numerical study of an internal-reforming solid oxide fuel cell and adsorption chiller co-generation system », *J. Power Sources*, vol. 159, n° 1, p. 501-508, sept. 2006.
- [27] V. H. Rangel-Hernández, J. J. Ramírez-Minguela, L. Blum, A. M. Niño-Avenidaño, et R. Ornelas, « Parametric analysis of the exergoeconomic variables of a solid oxide fuel cell (SOFC) coupled with a vapour-adsorption refrigeration system (VARS) », *Energy Convers. Manag.*, vol. 172, p. 428-437, 2018.
- [28] V. Palomba, M. Ferraro, A. Frazzica, S. Vasta, F. Sergi, et V. Antonucci, « Experimental and numerical analysis of a SOFC-CHP system with adsorption and hybrid chillers for telecommunication applications », *Appl. Energy*, vol. 216, p. 620-633, 2018.

- [29] V. Palomba, M. Prestipino, et A. Galvagno, « Tri-generation for industrial applications: Development of a simulation model for a gasification-SOFC based system », *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, n° 46, p. 27866-27883, 2017.
- [30] M. Clause, F. Meunier, J. Coulié, et E. Herail, « Comparison of adsorption systems using natural gas fired fuel cell as heat source, for residential air conditioning », *Int. J. Refrig.*, vol. 32, n° 4, p. 712-719, 2009.
- [31] M. Intini, S. De Antonellis, C. M. Joppolo, et A. Casalegno, « A trigeneration system based on polymer electrolyte fuel cell and desiccant wheel - Part B: Overall system design and energy performance analysis », *Energy Convers. Manag.*, vol. 106, p. 1460-1470, 2015.
- [32] M. Ebrahimi et E. Derakhshan, « Thermo-environ-economic evaluation of a trigeneration system based on thermoelectric generator , two-bed adsorption chiller , and polymer exchange membrane fuel cell », *Energy Convers. Manag.*, vol. 180, p. 269-280, 2019.
- [33] Faraday, « The Royal Society is collaborating with JSTOR to digitize, preserve, and extend access to Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences. ® www.jstor.org », *Society*, vol. 308, n° 795, p. 379-430, 1823.
- [34] R. Plank et J. Kuprianoff, « Die Kleinkältermaschine », *Spring verlag*, p. 351, 1960.
- [35] A. Dąbrowski, « Adsorption - From theory to practice », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 93, n° 1-3, p. 135-224, 2001.
- [36] R. E. Critoph, « Solid sorption cycles: A short history », *Int. J. Refrig.*, vol. 35, n° 3, p. 490-493, 2012.
- [37] L. W. Wang, R. Z. Wang, et R. G. Oliveira, « A review on adsorption working pairs for refrigeration », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, n° 3, p. 518-534, avr. 2009.
- [38] E. Willers et M. Groll, « Evaluation of metal hydride machines for heat pumping and cooling applications », *Int. J. Refrig.*, vol. 22, n° 1, p. 47-58, 1999.
- [39] R. J. Clark, A. Mehrabadi, et M. Farid, « State of the art on salt hydrate thermochemical energy storage systems for use in building applications », *J. Energy Storage*, vol. 27, 2020.
- [40] M. V. Oro, R. G. de Oliveira, et E. Bazzo, « An integrated solution for waste heat recovery from fuel cells applied to adsorption systems », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 136, p. 747-754, 2018.
- [41] D. Lucazeau, « Etudes d'automatique sur un prototype de pompe a chaleur chimique », *Thèse de doctorat*, Université de Perpignan via Domitia, 1988.
- [42] P. neveu, « Performances d'un pilote de pompe à chaleur chimique solide/gaz de 20/50 Kw : analyse des flux engendrés par la thermicité de telles réactions », *Thèse de doctorat*, Université de Perpignan via Domitia, 1990.
- [43] M. van der Pal, A. Wemmers, S. Smeding, et K. van den Heuvel, « Study on the

- performance of hybrid adsorption-compression type II heat pumps based on ammonia salt adsorption », *Int. J. Low-Carbon Technol.*, vol. 6, n° 3, p. 207-211, 2011.
- [44] M. Van Der Pal, A. Wemmers, S. Smeding, et R. De Boer, « Technical and economical feasibility of the hybrid adsorption compression heat pump concept for industrial applications », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 61, n° 2, p. 837-840, 2013.
- [45] L. Jiang, R. Q. Wang, X. Tao, et A. P. Roskilly, « A hybrid resorption-compression heat transformer for energy storage and upgrade with a large temperature lift », *Appl. Energy*, vol. 280, p. 115910, 2020.
- [46] L. Jiang, S. Li, R. Q. Wang, Y. B. Fan, X. J. Zhang, et A. P. Roskilly, « Performance analysis on a hybrid compression-assisted sorption thermal battery for seasonal heat storage in severe cold region », *Renew. Energy*, vol. 180, p. 398-409, 2021.
- [47] K. S. Babu et E. A. Kumar, « Thermodynamic analysis of compressor operated resorption thermochemical energy storage system for heat storage , combined cooling and heat upgradation », *J. Energy Storage*, vol. 50, p. 104659, 2022.
- [48] P. Gao, L. L. Shao, et C. L. Zhang, « Pressure boost thermochemical sorption heat pump cycle », *Energy*, vol. 169, p. 1090-1100, 2019.
- [49] F. Ferrucci, D. Stitou, P. Ortega, et F. Lucas, « Mechanical compressor-driven thermochemical storage for cooling applications in tropical insular regions. Concept and efficiency analysis », *Appl. Energy*, vol. 219, p. 240-255, 2018.
- [50] F. Ferrucci, « PV-driven vapor compression cycle integrating a solid-gas thermochemical storage for cooling applications », *Thèse de doctorat*, Université de la Polynésie Française, 2020.
- [51] J. Fitó, A. Coronas, S. Mauran, N. Mazet, M. Perier-Muzet, et D. Stitou, « Hybrid system combining mechanical compression and thermochemical storage of ammonia vapor for cold production », *Energy Convers. Manag.*, vol. 180, p. 709-723, 2019.
- [52] G. Zisopoulos, A. Nesiadis, K. Atsonios, N. Nikolopoulos, D. Stitou, et A. Coca-Ortegón, « Conceptual design and dynamic simulation of an integrated solar driven thermal system with thermochemical energy storage for heating and cooling », *J. Energy Storage*, vol. 41, 2021.
- [53] P. Gao, L. W. Wang, et F. Q. Zhu, « Vapor-compression refrigeration system coupled with a thermochemical resorption energy storage unit for a refrigerated truck », *Appl. Energy*, vol. 290, p. 116756, 2021.
- [54] P. Gao, X. Wei, L. Wang, et F. Zhu, « Compression-assisted decomposition thermochemical sorption energy storage system for deep engine exhaust waste heat recovery », *Energy*, vol. 244, p. 123215, 2022.
- [55] Z. Ma, H. Bao, et A. P. Roskilly, « Electricity-assisted thermochemical sorption system for seasonal solar energy storage », *Energy Convers. Manag.*, vol. 209, p. 112659, 2020.
- [56] K. Thinsurat, Z. Ma, A. P. Roskilly, et H. Bao, « Compressor-assisted thermochemical

- sorption integrated with solar photovoltaic-thermal collector for seasonal solar thermal energy storage », *Energy Convers. Manag.* X, vol. 15, p. 100248, 2022.
- [57] A. Perrigot, M. Perier-muzet, P. Ortega, et D. Stitou, « Technical economic analysis of PV-driven electricity and cold cogeneration systems using particle swarm optimization algorithm », *Energy*, vol. 211, p. 119009, 2020.
- [58] J. Kennedy et R. Eberhart, « Particle swarm optimization », in *Proceedings of ICNN'95 - International Conference on Neural Networks*, 1995, vol. 4, p. 1942-1948.
- [59] N. S. Attemene, K. S. Agbli, S. Fofana, et D. Hissel, « Optimal sizing of a wind, fuel cell, electrolyzer, battery and supercapacitor system for off-grid applications », *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019.
- [60] A. Brka, « Optimisation of stand-alone hydrogen-based renewable energy systems using intelligent techniques Optimisation of stand-alone hydrogen-based renewable energy systems using intelligent techniques », 2015.
- [61] K.-P. Kairies, « Battery storage technology improvements and cost reductions to 2030: A Deep Dive », *Int. Renew. Energy Agency Work.*, 2017.
- [62] battery university, « How to Prolong Lithium-based Batteries », 2019. [En ligne]. https://batteryuniversity.com/learn/article/how_to_prolong_lithium_based_batteries
- [63] N. Le Pierres, « Procédé solaire de production de froid basse température (-28 ° C) par sorption solide-gaz », *Thèse de doctorat*, Université de Perpignan, 2005.
- [64] D. Stitou, « Transformation, Conversion, Stockage, Transport de l'énergie thermique par procédés thermochimiques et thermo-hydrauliques », *HDR*, Université de Perpignan, 2013.
- [65] H. Lambert, R. Roche, S. Jemeï, P. Ortega, et D. Hissel, « Combined Cooling and Power Management Strategy for a Standalone House Using Hydrogen and Solar Energy », *Hydrogen*, vol. 2, n° 2, p. 207-224, 2021.
- [66] H. Lambert, F. Ferrucci, R. Roche, S. Jemei, P. Ortega, et D. Hissel, « An energy management of a combined cooling and power cogeneration system using hydrogen energy for an off-grid application », *IEEE Int. Symp. Ind. Electron.*, p. 65-70, 2022.
- [67] K. Liang, R. Stone, W. Hancock, M. Dadd, et P. Bailey, « Comparison between a crank-drive reciprocating compressor and a novel oil-free linear compressor », *Energy Econ.*, vol. 45, p. 25-34, 2014.
- [68] Commission européenne, « Journal officiel de l'Union européenne », n° 5, p. 1-82, 2013.
- [69] L. Walter, D. Philippe, B. Alain, et B. Philippe, « La REM, formalisme multiphysique de commande de systèmes énergétiques », *Tech. l'ingénieur Outil. d'analyse en électronique puissance métrologie*, 2014.
- [70] D. Chrenko, « Energetic Macroscopic Representation Modeling and Control of a Low Temperature Fuel Cell System Fed by Hydrocarbons », *Thèse de doctorat*, Université de Franche-Comté, 2008.

- [71] P. Delarue, A. Bouscayrol, A. Tounzi, et X. Guillaud, « Modelling , control and simulation of an overall wind energy conversion system », vol. 28, p. 1169-1185, 2003.
- [72] W. Lhomme, A. Bouscayrol, et P. Barrade, « Simulation of a series hybrid electric vehicle based on energetic macroscopic representation », *IEEE Int. Symp. Ind. Electron.*, vol. 2, p. 1525-1530, 2004.
- [73] S. J. C. Mercieca, J. Verhille, A. Bouscayrol « Energetic Macroscopic Representation of a Subway Traction System for a Simulation Model », *IEEE International Symposium on Industrial Electronics*, vol. 2, p. 1519-1524, 2004.
- [74] L. Horrein, A. Bouscayrol, Y. Cheng, et M. El Fassi, « Dynamical and quasi-static multi-physical models of a diesel internal combustion engine using Energetic Macroscopic Representation », *Energy Convers. Manag.*, vol. 91, p. 280-291, 2015.
- [75] H. Powertrains, C. Gay, D. Hissel, F. Lanzetta, M. Pera, et M. Feidt, « Energetic Macroscopic Representation of a Solid Oxide Fuel Cell for Stirling Engine combined cycle in », *IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference VPPC*, 2010.
- [76] K. S. Agbli, M. Pera, D. Hissel, O. Rallières, C. Turpin, et I. Doumbia, « Multiphysics simulation of a PEM electrolyser : Energetic Macroscopic Representation approach », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 6, p. 1382-1398, 2010.
- [77] L. Boulon, D. Hissel, S. Member, A. Bouscayrol, et M. Péra, « From Modeling to Control of a PEM Fuel Cell Using Energetic Macroscopic Representation », *IEEE transactions on industrial electronics*, vol. 57, n° 6, p. 1882-1891, 2010.
- [78] H. B. Lu, N. Mazet, et B. Spinner, « Modelling of gas-solid reaction - Coupling of heat and mass transfer with chemical reaction », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 51, n° 15, p. 3829-3845, 1996.
- [79] L. Hui-Bo, N. Mazet, O. Coudeville, et S. Mauran, « Comparison of a general model with a simplified approach for the transformation of solid-gas media used in chemical heat transformers », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 52, n° 2, p. 311-327, 1997.
- [80] D. Stitou, V. Goetz, et B. Spinner, « A new analytical model for solid-gas thermochemical reactors based on thermophysical properties of the reactive medium », *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 36, n° 1, p. 29-43, 1997.
- [81] P. Neveu et J. Castaing-Lasvignottes, « Development of a numerical sizing tool for a solid-gas thermochemical process », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 17, n° 6, p. 501-518, 1997.
- [82] N. Mazet, M. Amouroux, et B. Spinner, « Analysis and experimental study of the transformation of a non-isothermal solid/gas reacting medium », *Chem. Eng. Commun.*, vol. 99, n° 1, p. 155-174, 1991.
- [83] D. Chrenko, J. Coulié, S. Lecoq, M. C. Péra, et D. Hissel, « Static and dynamic modeling of a diesel fuel processing unit for polymer electrolyte fuel cell supply », *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, n° 3, p. 1324-1335, 2009.
- [84] O. Jaber, « Chambre froide », *Mémoire d'école d'ingénieur*, Isae-CNAM Liban, 2015.

- [85] Energie+, « Bilan frigorifique d'une chambre froide », 2007. [En ligne]. Disponible sur: <https://energieplus-lesite.be/ameliorer/froid-alimentaire2/bilan-energetique-meuble-chambre-froide/bilan-frigorifique-d-une-chambre-froide/>.
- [86] Y. Pankow, « Etude de l'intégration de la production décentralisée dans un réseau Basse Tension . Application au générateur photovoltaïque », *Thèse de doctorat*, Ecole Nationale Supérieure des arts et Métiers, 2004.
- [87] K. S. Agbli, « Modélisation multiphysique des flux énergétiques d'un couplage photovoltaïque-électrolyseur PEM-pile à combustible PEM en vue d'une application stationnaire », *Thèse de doctorat*, Université de Franche-Comté, 2013.
- [88] R. Mkahl, « Contribution à la modélisation, au dimensionnement et à la gestion des flux énergétiques d'un système de recharge de véhicules électriques : étude de l'interconnexion avec le réseau électrique », *Thèse de doctorat*, Université technologique de Belfort-Montbéliard, 2018.
- [89] K. S. Agbli, D. Hissel, M. C. Péra, et I. Doumbia, « Energetic Macroscopic Representation (EMR): New approach for multiphysics energetic flows modelling », *IFAC Proc. Vol.*, vol. 8, p. 723-728, 2012.
- [90] A. Perrigot, M. Perier-muzet, P. Ortega, et D. Stitou, « Thermodynamic performance ' s analysis of a cold production by hybrid compressor-based thermochemical sorption processes using ammoniated salts », vol. 267, 2022.

Annexe A : Courbes expérimentales

Cette annexe permet de fournir les courbes expérimentales de 4 jeux de données supplémentaires discutés dans le Chapitre IV mais dont les courbes ne sont pas données afin de ne pas surcharger ce chapitre. Ces expérimentations présentent un intérêt moindre que les 4 retenues pour la validation du modèle REM pour diverses raisons expliquées par la suite.

Le premier jeu de données, présenté sur la Figure A.1VI est une décomposition thermique à 60°C. Celui-ci a été exclu car cette décomposition est trop lente, l'influence de l'échange thermique entre le réservoir et l'environnement ambiant devient prépondérant devant l'échange thermique dans le condenseur, la pression de décomposition n'est ainsi plus fixée par le condenseur mais par le réservoir. Cette expérimentation reste néanmoins intéressante dans le cadre du projet RECIF car elle montre qu'il sera difficile de valoriser la chaleur si celle-ci arrive à moins de 60 °C. En effet, à ce niveau de température, 8h ont été nécessaires pour passer d'un avancement de 0,85 à 0,35 soit seulement une demi-réaction.

Le deuxième jeu de données est une décomposition assistée à 45 °C, présentée sur la Figure A.2. Lors de cette expérimentation 1h30 a été nécessaire pour passer d'un avancement de 0,8 à 0,15. Ce jeu de données est utilisable, il ne présente pas de défaut particulier, il n'a pas été utilisé pour caler le modèle mais le modèle lui a ensuite été appliqué pour vérifier sa cohérence. Les résultats obtenus, présentés sur la Figure A.3, sont cohérents et semblent confirmer que le modèle se comporte correctement.

Le troisième jeu de données est une synthèse thermique avec la boucle de glycol réglée au maximum de sa capacité en termes de débit ($q_v = 4,7 \text{ L/min}$). Les résultats sont présentés sur la Figure A.4. Cette expérimentation donne des résultats similaires à la synthèse présentée dans le Chapitre IV effectuée avec un débit plus faible ($q_v = 2,5 \text{ L/min}$). Ce jeu de données n'a pas été gardé car la température d'évaporation ne correspond pas à la température de saturation à la pression d'évaporation. Il y a donc probablement eu un problème avec le thermocouple ou avec l'acquisition. L'avancement est passé ici de 0,13 à 0,86 en 2h20.

Enfin, le dernier jeu de données est une synthèse assistée présentée sur la Figure A.5. Celle-ci est intéressante car une température d'évaporation de -15 °C a été maintenue ce qui permet quasiment d'envisager des applications de congélation. Malheureusement, pour obtenir une telle température, la boucle de glycol a été réglée au minimum, le débit était alors insuffisant pour entraîner la roue du capteur à effet Hall. Sans la donnée du débit il n'est pas possible d'estimer la puissance frigorifique et donc les performances de cette synthèse, c'est pour cette raison qu'elle a été exclue lors de la validation du modèle. Lors de cette expérimentation, 48 minutes ont été nécessaires pour passer d'un avancement de 0,45 à 0,86.

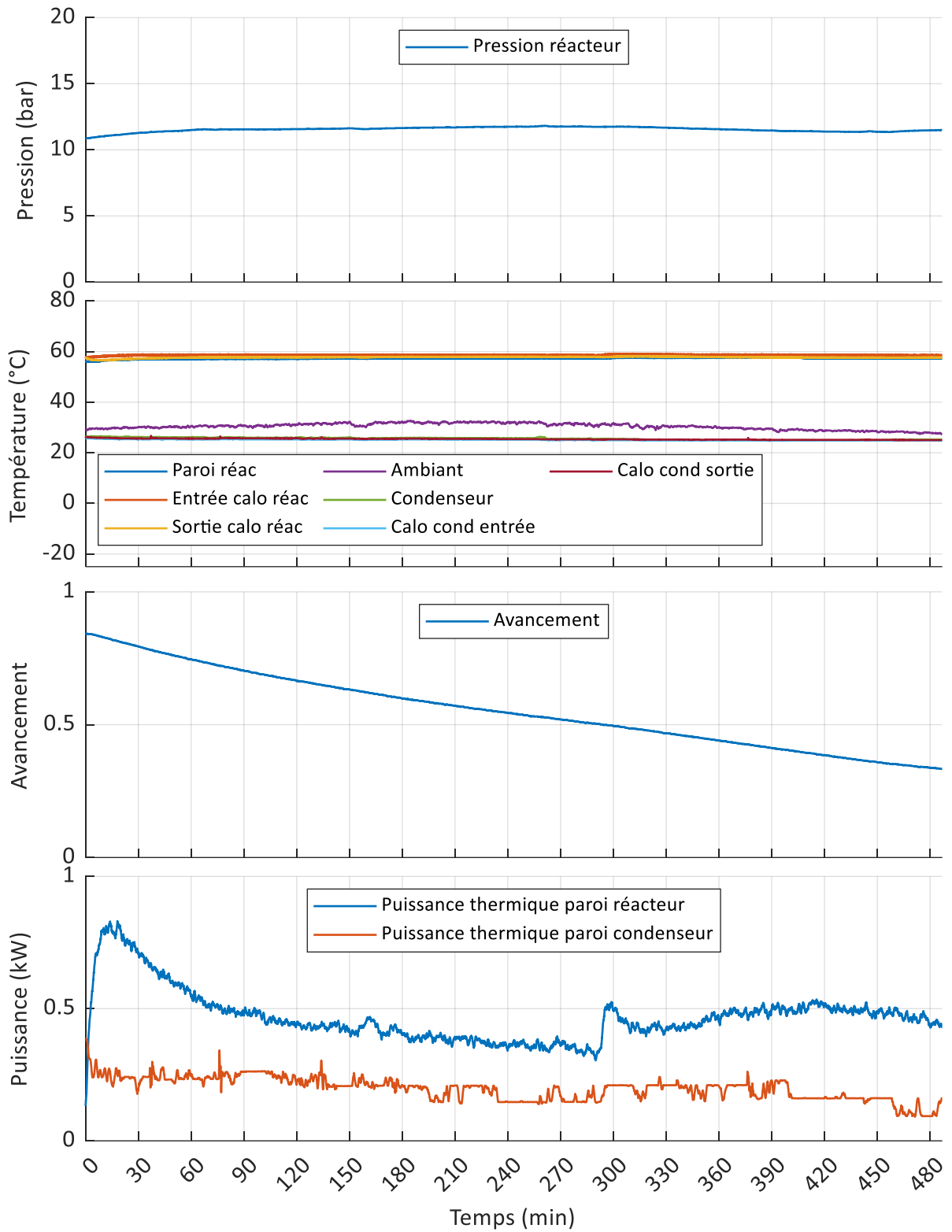


Figure A.1VI : Expérimentation d'une décomposition thermique à 60 °C.

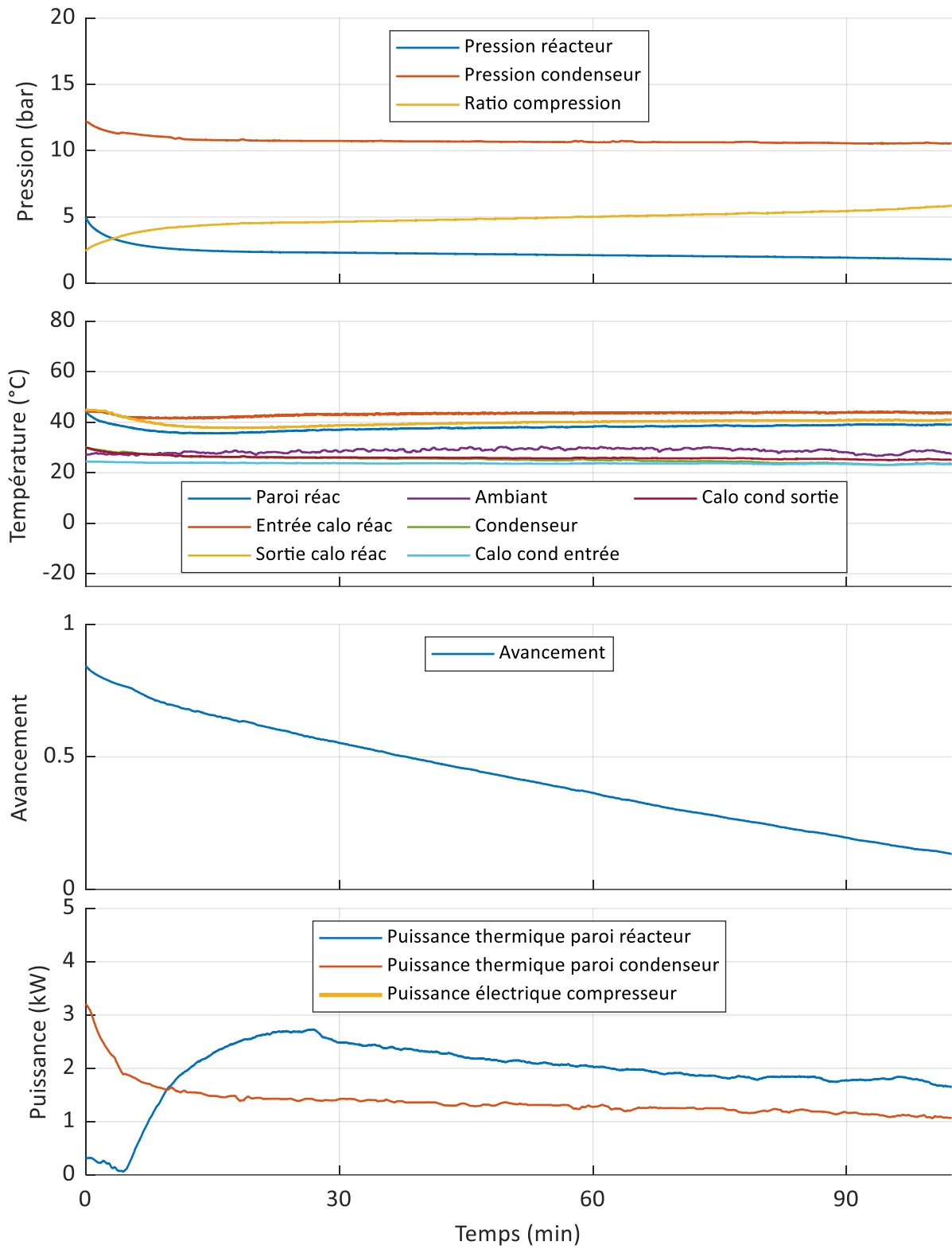


Figure A.2 : Expérimentation d'une décomposition assistée à 45 °C.

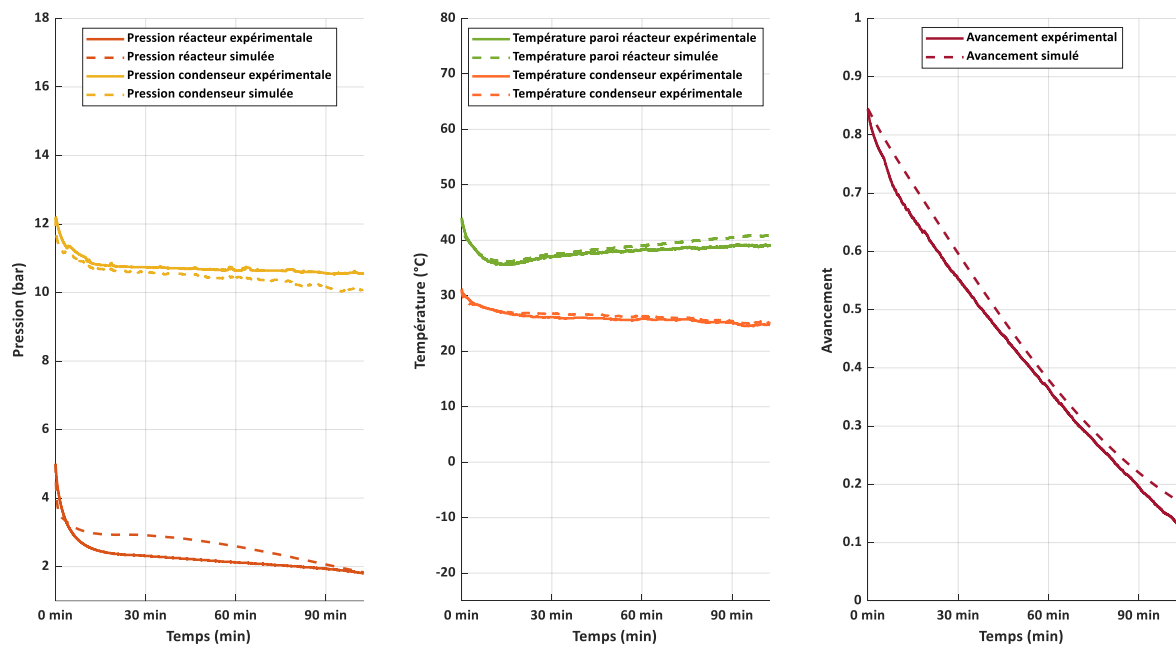


Figure A.3 : Confrontation modèle/expérimentation sur la décomposition assistée à 45 °C.

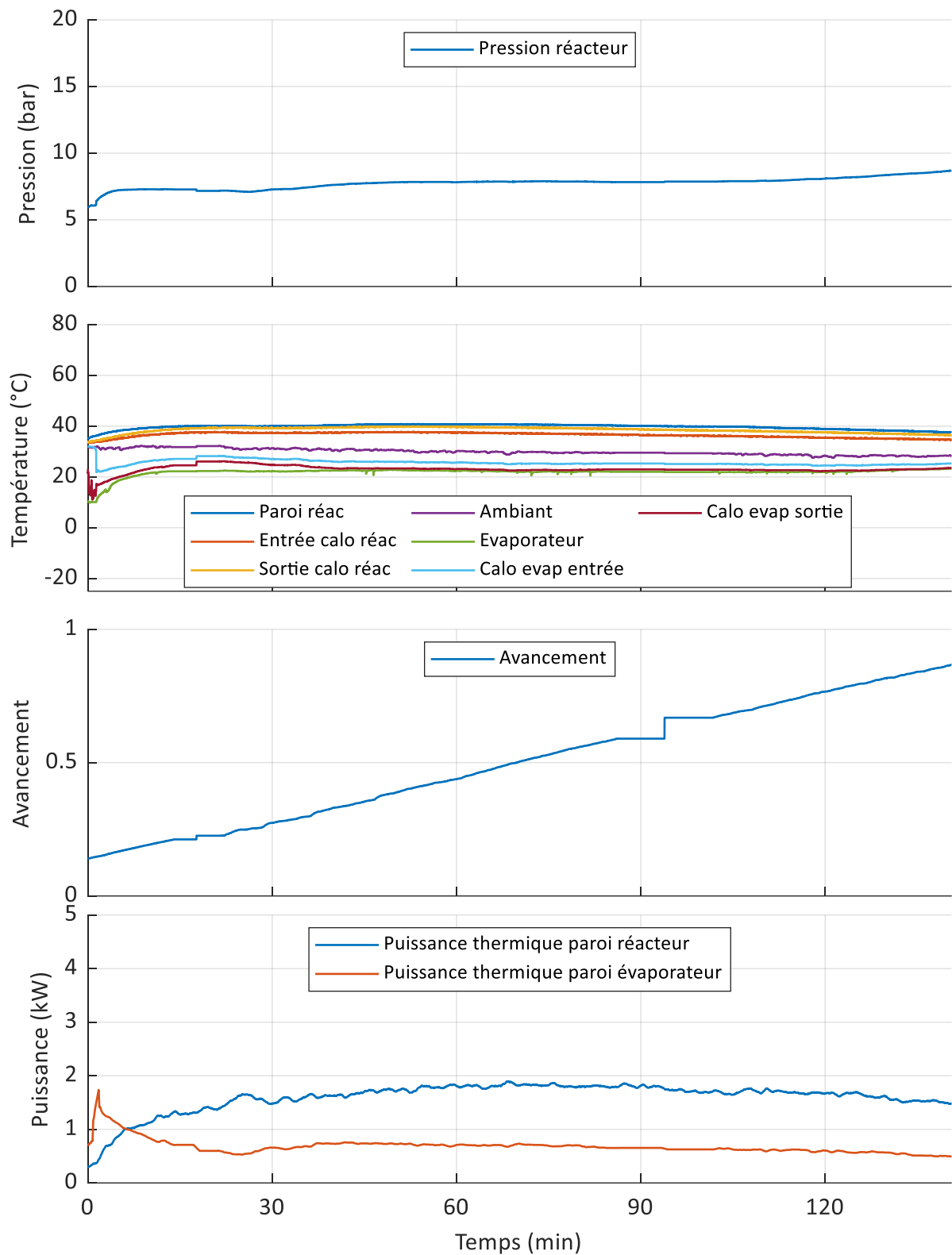


Figure A.4 : Expérimentation d'une synthèse sans compresseur avec la boucle de glycol à son débit maximum.

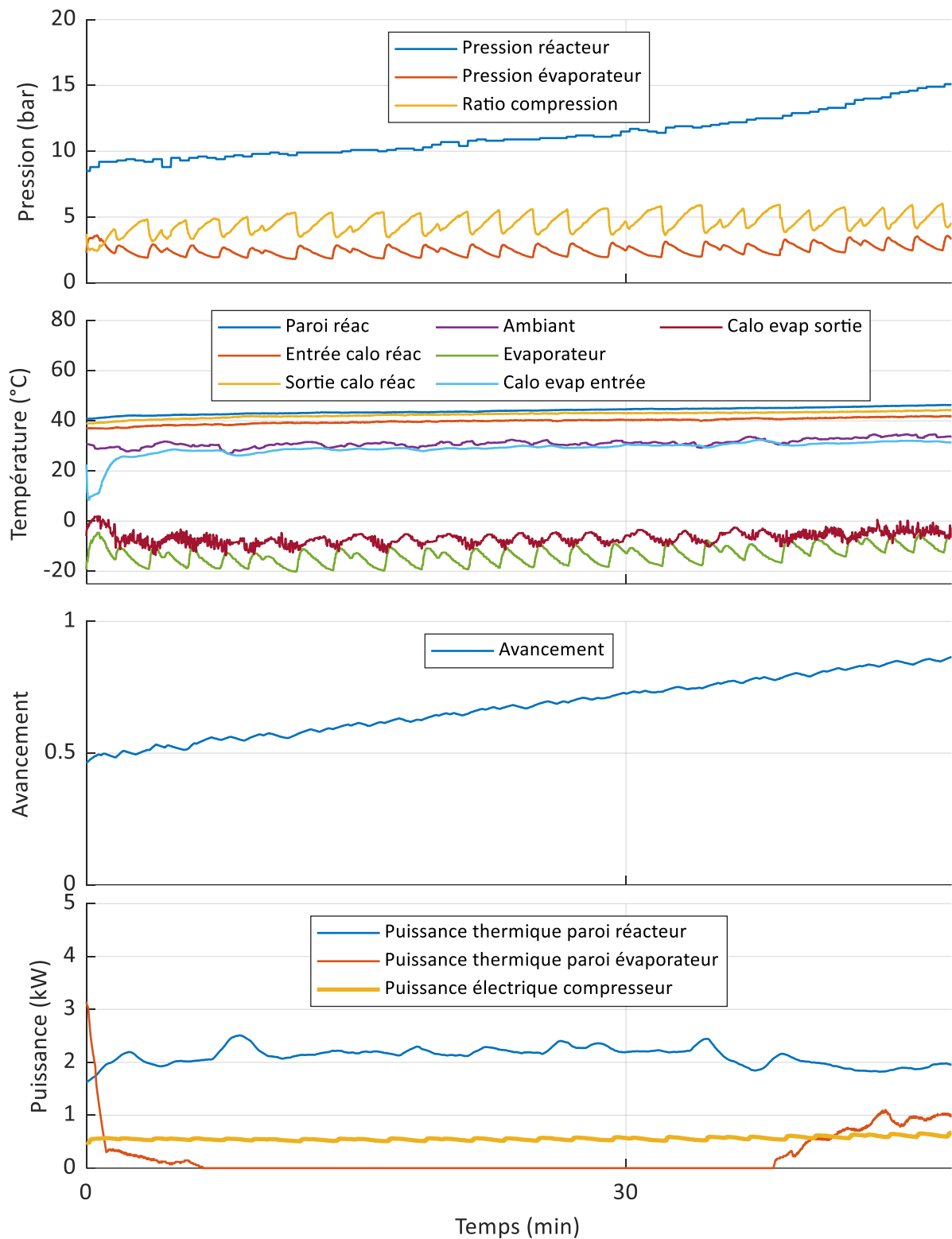


Figure A.5 : Expérimentation d'une synthèse assistée par compresseur avec la boucle de glycol réglée au minimum.

1. Schémas fonctionnels

Différents schémas sont présentés dans cette annexe afin de décrire le système thermochimique. En premier lieu, le schéma global de l'installation est présenté sur la Figure . Un schéma est ensuite utilisé pour décrire le fonctionnement de chaque phase. On retrouve ainsi la décomposition thermique sur la Figure B.2, la décomposition assistée sur la Figure B.3, la synthèse thermique sur la Figure B.4, et enfin la synthèse assistée sur la Figure B.5.

Ces schémas sont annotés par une série d'acronymes représentant chacun des composants par un code unique. La liste de chacun de ces codes est donnée sur les Figure B.6 à B.9.

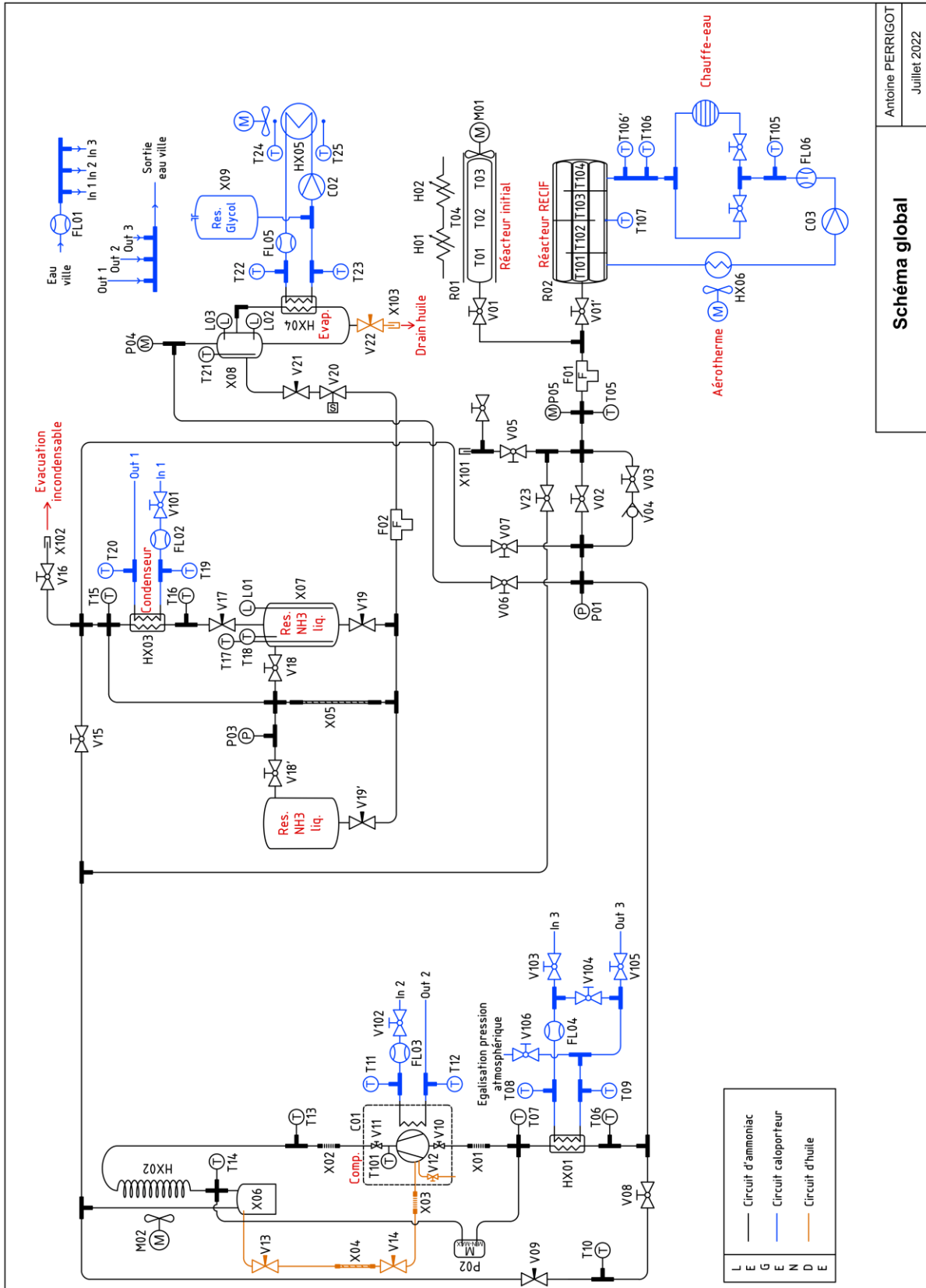
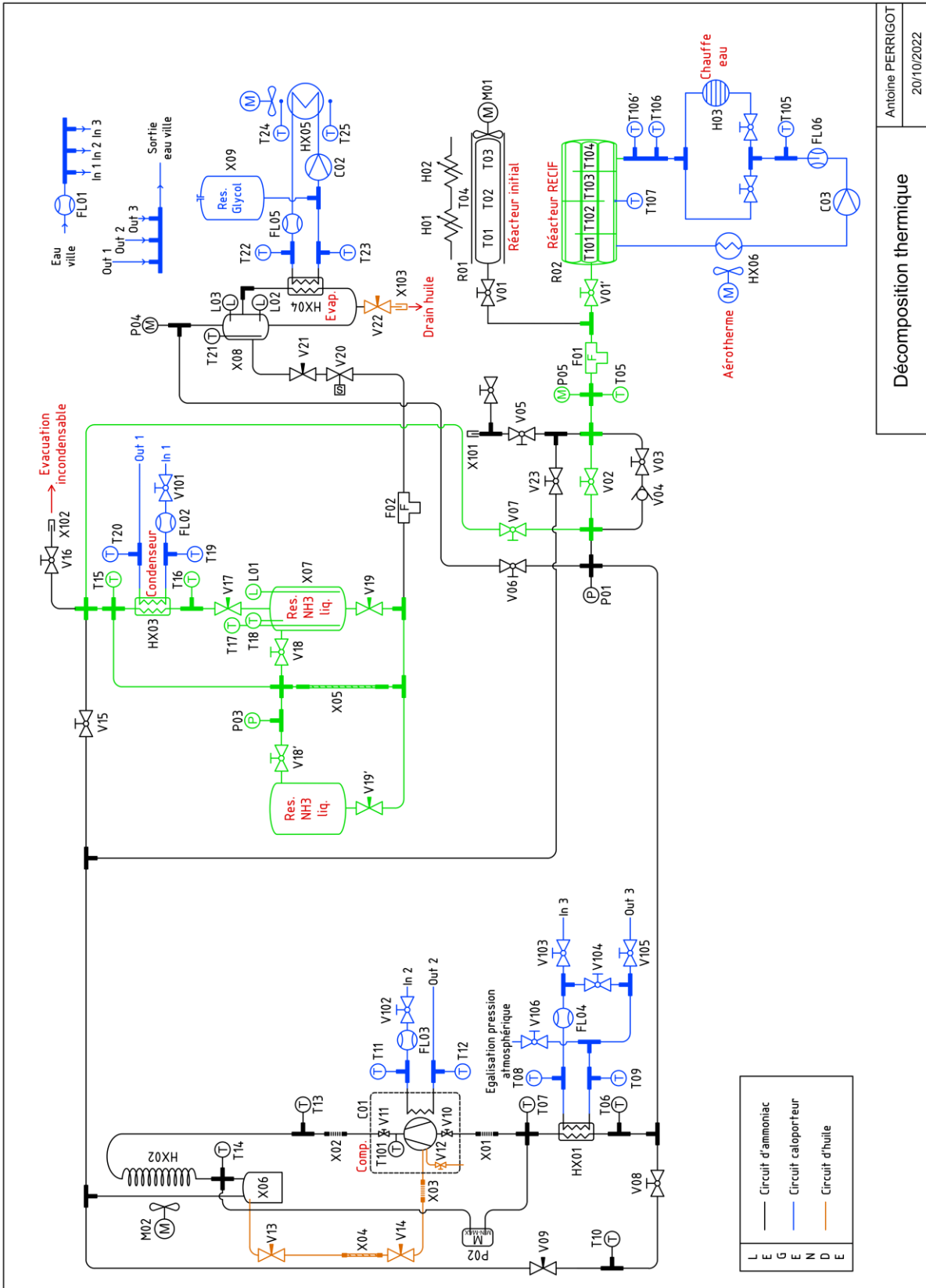


Figure B.1 : Schéma global de l'installation.



Décomposition thermique

Antoine PERRIGOT
20/10/2022

Figure B.2 : Schéma de l'installation pour la phase de décomposition thermique (en vert).

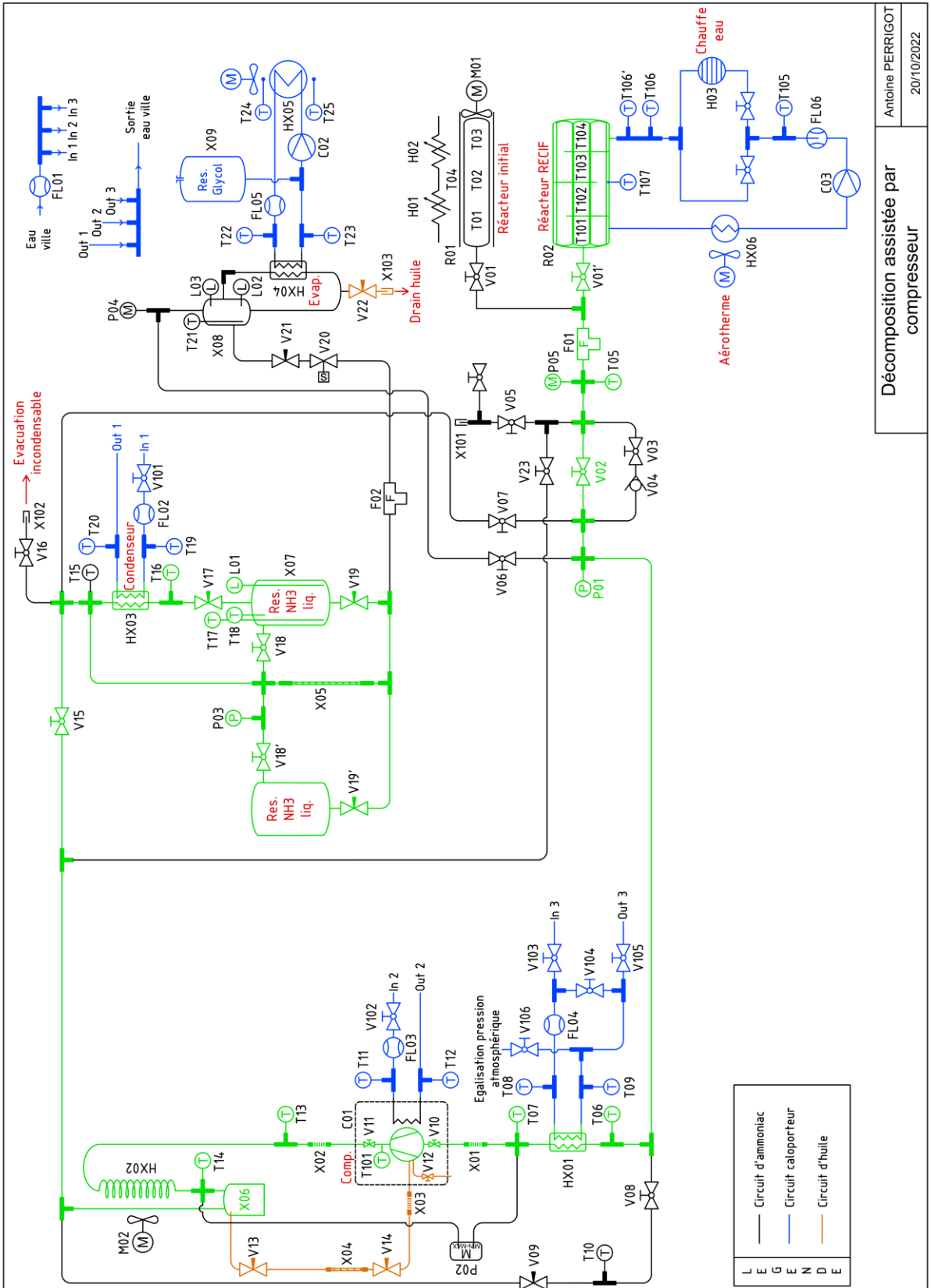
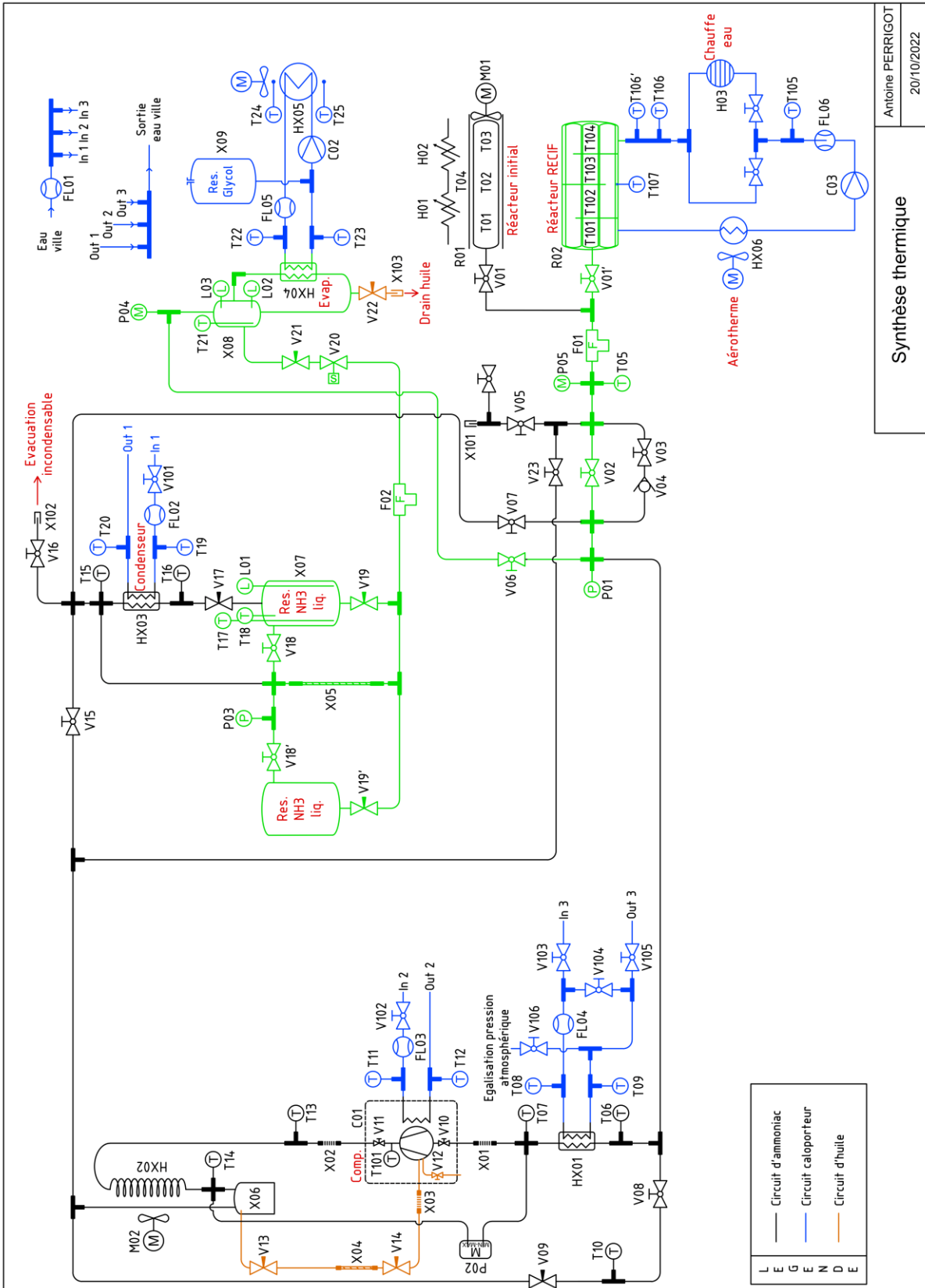


Figure B.3 : Schéma de l'installation pour la phase de décomposition assistée (en vert).

Décomposition assistée par compresseur

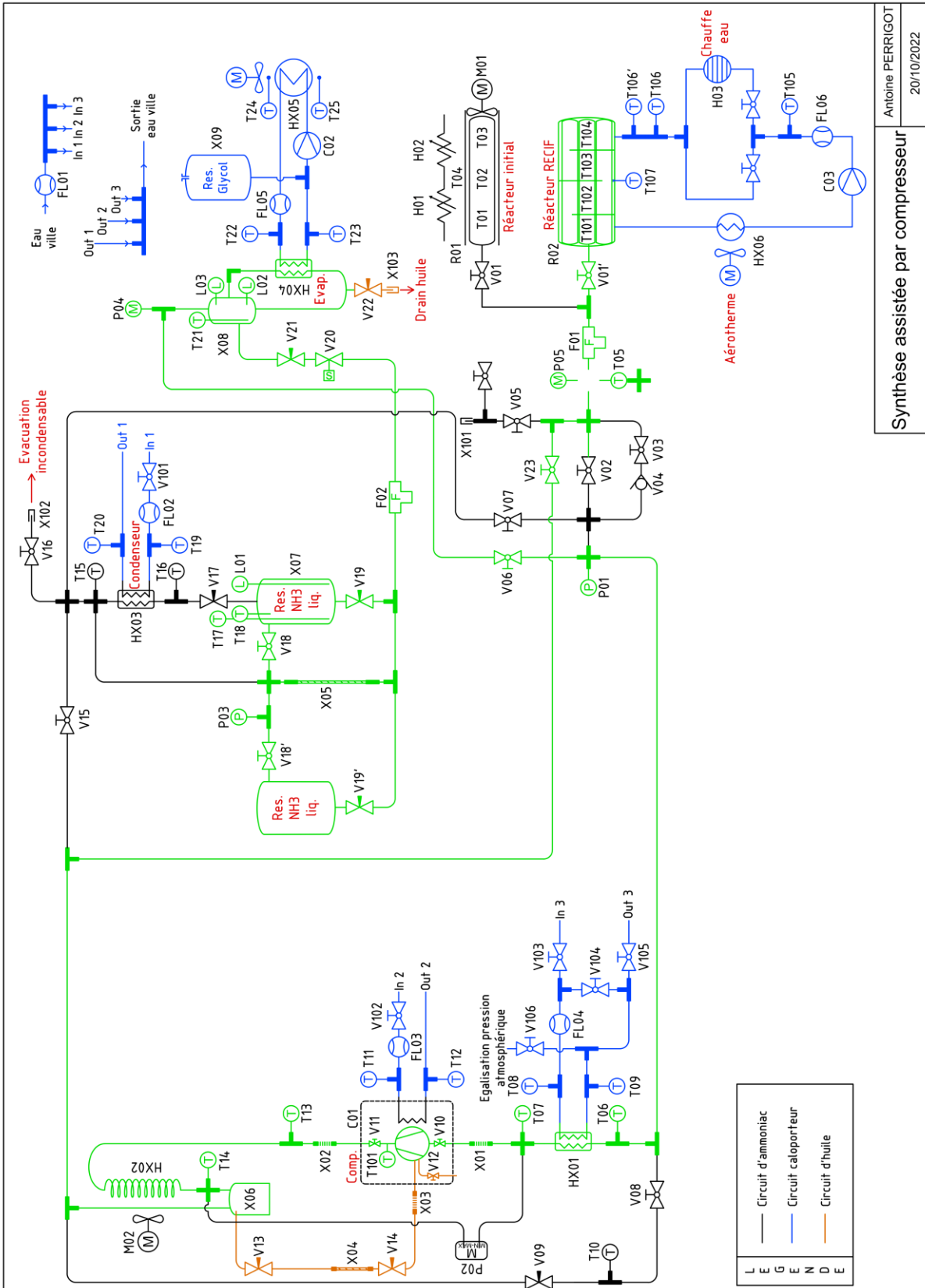
Antoine PERRIGOT
20/10/2022



Synthèse thermique

Antoine PERRIGOT
20/10/2022

Figure B.4 : Schéma de l'installation pour la phase de synthèse thermique (en vert).



Synthèse assistée par compresseur

Antoine PERRIGOT
20/10/2022

Figure B.5 : Schéma de l'installation pour la phase de synthèse assistée (en vert).

| CODE | | TYPE | | BRAND | | MODEL | | DESCRIPTION | |
|---------------------|-------------------------|----------------------|--------------|---|--|-------|--|-------------|--|
| CODE 'Rxx': REACTOR | | TYPE | | BRAND | | MODEL | | DESCRIPTION | |
| R01 | Thermo-chemical reactor | ColdWay | N/A | 20 waifers of Ø108.3mm, 46.5mm height, with a central diffuser of Ø16mm • Heater (x2) • Reservoir Ø114 • Reservoir evaporator • Accessories | | | | | |
| R02 | Thermo-chemical reactor | Homemade | -- | 7 tubes (Thèse Nolwenn Le Pierres) • Diffuseur central Ø8 mm • 65 moles de sel tot. | | | | | |
| CODE 'Hxx': HEATER | | TYPE | | BRAND | | MODEL | | DESCRIPTION | |
| H01 | Nozzle heater | Unknown | Unknown | Ø114mm x 400mm • 110V AC • Power: 400W • Furnished by ColdWay | | | | | |
| H02 | Nozzle heater | Unknown | Unknown | Ø114mm x 400mm • 110V AC • Power: 400W • Furnished by ColdWay | | | | | |
| H03 | Chauffage-eau | Kospel | EP02-6 | 6 kW • 230 V • 26 A • 2L/min min. | | | | | |
| CODE 'Vxx': VALVES | | TYPE | | BRAND | | MODEL | | DESCRIPTION | |
| V01 | Ball valve 1/4 turn | Swagelok | SS-4P4T-TE | 1/4" Swagelok Tube Fitting • 316L, PTFE Coated Ethylene Propylene O-ring • 206bar • -23 to +204 °C • 4.40 mm orifice / Cv=1.60 • Furnished by ColdWay | | | | | |
| V02 | Ball valve 1/4 turn | Hoke | 7122F4Y | 1/4" NPT female • 316L, TFE seats, TFE washers • 103bar • -40 to +176 °C • 6.40 mm orifice / Cv=1.40 | | | | | |
| V03 | Ball valve 1/4 turn | Hoke | 7122F4Y | 1/4" NPT female • 316L, TFE seats, TFE washers • 103bar • -40 to +176 °C • 6.40 mm orifice / Cv=1.40 | | | | | |
| V04 | Check valve | Circle Seal Controls | 2320R2PP-SEP | 1/4" NPT female • Corps+clapet+ressort: inox 17-4 PH • Joint: TEFELON • 690 bar @ 21 °C • Pression de tarage: 350 mbar (5 PSI) • Cv=0.76 | | | | | |
| V05 | Ball valve 1/4 turn | Hoke | 7122G4Y | 1/4" Byrolok • 316L, TFE seats, TFE washers • 103bar • -40 to +176 °C • 4.75 mm orifice • Cv: 0.8 | | | | | |
| V06 | Ball valve 1/4 turn | Hoke | 7122F4Y | 1/4" NPT female • 316L, TFE seats, TFE washers • 103bar • -40 to +176 °C • 6.40 mm orifice / Cv=1.40 | | | | | |
| V07 | Ball valve 1/4 turn | Hoke | 7122F4Y | 1/4" NPT female • 316L, TFE seats, TFE washers • 103bar • -40 to +176 °C • 6.40 mm orifice / Cv=1.40 | | | | | |
| V08 | Ball valve 1/4 turn | Hoke | 7122F4Y | 1/4" NPT female • 316L, TFE seats, TFE washers • 103bar • -40 to +176 °C • 6.40 mm orifice / Cv=1.40 | | | | | |
| V09 | Metering valve | Hoke | 2335G4Y | 1/4" Byrolok • PTFE Packing • Stem: S5316, angle 8° • 68.9bar @ 121 °C • -51 °C à +121 °C • 3.17mm orifice • Cv: 0.28 • 20 turns | | | | | |
| V10 | Shut-off valve | N/A | N/A | For 2300 Series Rotolok 1-14 UNS • Stainless steel (1.4301) fitting for welding • Included in the compressor (see E_1243_A.pdf file received from compressor manufacturer) | | | | | |
| V11 | Shut-off valve | N/A | N/A | Rotolok 1-14 UNS • Stainless steel (1.4301) fitting for welding • Included in the compressor (see E_1243_A.pdf file received from compressor manufacturer) | | | | | |
| V12 | Shut-off valve | N/A | N/A | Oil drain from compressor carter • Included in the compressor | | | | | |
| V13 | Needle valve | Hoke | 3712G4Y | 1/4" Byrolok • 316L, packing: TFE/316 • Orifice 4.3mm / Cv= 0.35 • Pointeau métallique, RÉGLAGLE DÉBIT • 54° ..+232° C • 345bar | | | | | |
| V14 | Needle valve | Hoke | 3712G4Y | 1/4" Byrolok • 316L, packing: TFE/316 • Orifice 4.3mm / Cv= 0.35 • Pointeau métallique, RÉGLAGLE DÉBIT • 54° ..+232° C • 345bar | | | | | |
| V15 | Ball valve 1/4 turn | Hoke | 7122F4Y | 1/4" NPT female • 316L, TFE seats, TFE washers • 103bar • -40 to +176 °C • 6.40 mm orifice / Cv=1.40 | | | | | |
| V16 | Ball valve 1/4 turn | Hoke | 7122G4Y | 1/4" Byrolok • 316L, TFE seats, TFE washers • 103bar • -40 to +176 °C • 4.75 mm orifice • Cv: 0.8 | | | | | |
| V17 | Needle valve | Hoke | 3712G4Y | 1/4" Byrolok • 316L, packing: TFE/316 • Orifice 4.3mm / Cv= 0.35 • Pointeau métallique, RÉGLAGLE DÉBIT • 54° ..+232° C • 345bar | | | | | |
| V18 | Ball valve 1/4 turn | Hoke | 7122G4Y | 1/4" Byrolok • 316L, TFE seats, TFE washers • 103bar • -40 to +176 °C • 4.75 mm orifice • Cv: 0.8 | | | | | |
| V19 | Needle valve | Hoke | 3712G4Y | 1/4" Byrolok • 316L, packing: TFE/316 • Orifice 4.3mm / Cv= 0.35 • Pointeau métallique, RÉGLAGLE DÉBIT • 54° ..+232° C • 345bar | | | | | |
| V20 | Shut-off valve | ERA-SIB | 22433 | Electrovane 2/2 NF • 1/4 G • Inox • Joint EPDM • Siege 2.4mm • Bobine T36 (24V AC/DC, 18W) | | | | | |
| V21 | Needle valve | Hoke | 3732G4Y | 1/4" Byrolok • Orifice 1.5mm / Cv= 0.07 • Pointeau métallique, fonction LAMINAGE • 54° to +232 °C | | | | | |
| V22 | Needle valve | Hoke | 3712G4Y | 1/4" Byrolok • 316L, packing: TFE/316 • Orifice 4.3mm / Cv= 0.35 • Pointeau métallique, RÉGLAGLE DÉBIT • 54° ..+232° C • 345bar | | | | | |
| V101 | | | | 1/2" BSPP (Gas parallel) • Brass (bought locally) | | | | | |
| V102 | | | | | | | | | |
| V103 | Ball valve 1/4 turn | Unknown | Unknown | | | | | | |
| V104 | | | | | | | | | |
| V105 | | | | | | | | | |
| V106 | | | | | | | | | |

Figure B.6 : Liste des composants du prototype (1/4).

| CODE 'Txx': TEMPERATURE | | | |
|-------------------------|--------------|-----------|----------|
| CODE | TYPE | BRAND | MODEL |
| T01 | Thermocouple | TC-Direct | 405-385 |
| T02 | Thermocouple | TC-Direct | 405-385 |
| T03 | Thermocouple | TC-Direct | 405-385 |
| T04 | Thermocouple | RS PRO | 621-2186 |
| T05 | Thermocouple | TC-Direct | 405-385 |
| T06 | Thermocouple | TC-Direct | 405-385 |
| T07 | Thermocouple | TC-Direct | 405-385 |
| T08 | Thermocouple | TC-Direct | 405-385 |
| T09 | Thermocouple | TC-Direct | 405-385 |
| T10 | Thermocouple | TC-Direct | 405-385 |
| T11 | Thermocouple | TC-Direct | 405-385 |
| T12 | Thermocouple | TC-Direct | 405-385 |
| T13 | Thermocouple | TC-Direct | 405-385 |
| T14 | Thermocouple | TC-Direct | 405-385 |
| T15 | Thermocouple | TC-Direct | 405-385 |
| T16 | Thermocouple | TC-Direct | 405-385 |
| T17 | Thermocouple | TC-Direct | 405-391 |
| T18 | Thermocouple | TC-Direct | 405-385 |
| T19 | Thermocouple | TC-Direct | 405-385 |
| T20 | Thermocouple | TC-Direct | 405-385 |
| T21 | Thermocouple | TC-Direct | 405-113 |
| T22 | Thermocouple | TC-Direct | 405-385 |
| T23 | Thermocouple | TC-Direct | 405-385 |
| T24 | Thermocouple | TC-Direct | 405-113 |
| T25 | Thermocouple | TC-Direct | 405-113 |
| T101 | Thermocouple | TC-Direct | 405-113 |
| T102 | Thermocouple | TC-Direct | 405-385 |
| T103 | Thermocouple | TC-Direct | 405-385 |
| T104 | Thermocouple | TC-Direct | 405-113 |
| T105 | Thermocouple | TC-Direct | 405-113 |
| T106 | Thermocouple | TC-Direct | 405-113 |
| T107 | Thermocouple | TC-Direct | 405-113 |

| CODE 'Pxx': PRESSURE | | | |
|----------------------|---------------------|---------|-----------------------|
| CODE | TYPE | BRAND | MODEL |
| P01 | Pressure transducer | Endress | PTP31B-AA3M25GBVUJ-RZ |
| P02 | Pressure switch | Danfoss | KP-15A_060-129566 |
| P03 | Capillary tube | Danfoss | 060-007866 |
| P04 | Manometer | Baumer | PTP31B-AA3M25GBVUJ-RZ |
| P05 | Manometer | Baumer | MEX2D50B26/0+25B |

Figure B.7 : Liste des composants du prototype (2/4).

| CODE | | TYPE | BRAND | MODEL | CODE 'Lxx': LEVEL | DESCRIPTION |
|------|--|-------------------------------|-----------|-----------------------------------|-------------------|--|
| L01 | | level transducer (continuous) | Endress | FMI51-ALARDJAE1A | | 3/4" NPT male • Ø10mm, 500mm probe (PTFE) • 25bar • Tprocess: 200°C @ Tamb 38°C • 4-20mA (2-wire) • With display |
| L02 | | Point level switch | Endress | 52010285 | | M12 connector • 5m cable |
| L03 | | Point level switch | Rosemount | FTL31-AA4M2AAVB1+RZ 211010A1NA | | 3/4" NPT male • PNP, 3 wires • 40bar • Tmax: 100°C • Vibronic sensor • 5m cable Series 2110 • PNP switch • 3/4" BSP (R) thread (male) |

| CODE | | TYPE | BRAND | MODEL | CODE 'Fxx': FILTER | DESCRIPTION |
|------|--|-----------------|-------|---------|--------------------|--|
| F01 | | Filter (gas) | Hoke | 6320F4Y | | 1/4" NPT female • TEE (removable) • SS 316 • 345bar @ 21°C • -51°C to +232°C • Filter element: 20 to 30 microns • Cv: 0.39 |
| F02 | | Filter (liquid) | Hoke | 6320G4Y | | 1/4" Gyrolok • TEE (removable) • SS 316 • 345bar @ 21°C • -51°C to +232°C • Filter element: 100 microns • Cv: unknown |

| CODE | | TYPE | BRAND | MODEL | CODE 'Cxx': COMPRESSOR - PUMP | DESCRIPTION |
|------|--|------------|--------------|------------------|-------------------------------|---|
| C01 | | Compressor | HKT | O 12 I DK100/NH3 | | Vassept: 6m3/h nominal • 3kW motor • w/electronic speed controller • Water cooled cylinder head • Hot gas temp. sensor PT-1000_IP54 |
| C02 | | Water pump | Xylem Flojet | R3811342A | | Pompe volumétrique Diaphragme • 5.3L/min, 10.5 bars, 24 VDC |
| C03 | | Water pump | DAB | 40/70 - 130 | | Circulateur d'eau chaude • hauteur d'eau 70 dm max. • 230V |

| CODE | | TYPE | BRAND | MODEL | CODE 'FLxx': FLOW METER | DESCRIPTION |
|------|--|-------------------|-------|----------|-------------------------|---|
| FL01 | | Liquid flow meter | LZT | IM-15 | | Panel rotameter • 2..16 litre/min |
| FL02 | | Liquid flow meter | Sea | -- | | Hall effect sensor • 3..5-24VDC • 1..30L/min • Frequency = 7.5 * Q(L/min) Error: ±2% AlliExpress description: DN15 pipe G 1/2" flow sensor hall/flowmeter, flow meter Control Water 1-30L/min tools flow meter controller |
| FL03 | | Liquid flow meter | Sea | YF-S201C | | Hall effect sensor • 4.5 5V-24VDC • 1..30L/min • Frequency = 5 * Unit Flow (L/min) AlliExpress description: Flowmeter water flow sensor, interface flowmeter DN15 high precision water cooling Turbine Water Flow Sensor G1/2" |
| FL04 | | Liquid flow meter | -- | YF-B1 | | Hall effect sensor • 5-15VDC • Accuracy (in the 1 ~ 25L \ MIN) ± 3% • Frequency = 6.6 * Unit Flow (L/min) AlliExpress description: G1/2 Inch Water Flow Hall Sensor Switch Flow Meter For Industrial turbine flowmeter water flow sensor |
| FL05 | | Liquid flow meter | -- | YF-B1 | | Hall effect sensor • 5-15VDC • Accuracy (in the 1 ~ 25L \ MIN) ± 3% • Frequency = 6.6 * Unit Flow (L/min) AlliExpress description: G1/2 Inch Water Flow Hall Sensor Switch Flow Meter For Industrial turbine flowmeter water flow sensor |
| FL06 | | Liquid flow meter | Sea | YF-S201C | | Hall effect sensor • 4.5 5V-24VDC • 1..30L/min • Frequency = 5 * Unit Flow (L/min) AlliExpress description: Flowmeter water flow sensor, interface flowmeter DN15 high precision water cooling Turbine Water Flow Sensor G1/2" |

| CODE | | TYPE | BRAND | MODEL | CODE 'Mxx': FAN | DESCRIPTION |
|------|--|------|-------------|------------------|-----------------|--|
| M01 | | Fan | Sanyo Denki | 9HV574P5H001 | | Ventilateur axial • 24 VDC • 150 x 172 x 51mm • 738m ³ /h • 120W • PWM control (Integrated) • Tacometer |
| M02 | | Fan | ARX | FD2413-A1251G2AL | | Ventilateur axial • 24 VDC • 127 x 127 x 38mm • 333m ³ /h • 20.4W • Tacometer |

| CODE | | TYPE | BRAND | MODEL | CODE 'Hxx': HEAT EXCHANGERS | DESCRIPTION |
|------|--|--------------------------|----------|------------|-----------------------------|---|
| HX01 | | Heat exchanger - 2 loops | Spirec | EC.03.30.T | | Echangeur tout soude inox 316L chicanes côté B en PTFE |
| HX03 | | Heat exchanger - 2 loops | Spirec | EC.03.30.T | | Echangeur tout soude inox 316L chicanes côté B en PTFE |
| HX05 | | Heat exchanger - 2 loops | Spirec | EC.03.30.T | | Echangeur tout soude inox 316L chicanes côté B en PTFE |
| HX05 | | Heat exchanger - 1 loop | Pecomark | AT48NVR | | Dimension: 300x145x310mm (width x depth x height) • Tube: Ø7mm copper • Fins: aluminum • Distance fins: 3mm • Qty: tubes: 12x3 • Fan: 25W, 600m ³ /h • Code Pecomark: 311023 |
| HX06 | | Heat exchanger - 1 loop | Blowair | 51-35 | | Dimension : 452x494x305mm • 2.1-30.8 kW • 1.3 dm ³ • Ø1/4" • 230V • 50Hz |

Figure B.8 : Liste des composants du prototype (3/4).

| CODE 'xxx': VARIOUS | | | |
|---------------------|---------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| CODE | TYPE | BRAND | MODEL |
| X01 | Vibration absorber | LAA.FR | FEX-BPI-D10-200-1/2MND-1/2MND |
| X02 | Vibration absorber | LAA.FR | FEX-BPI-D10-200-1/2MND-1/2MND |
| X03 | Vibration absorber | LAA.FR | FEX-BPI-D6-500-1/8MND-1/8MND |
| X04 | PTFE sight tube (oil return) | c2ai.fr | -- |
| X05 | PTFE sight tube (NH3 reservoir) | Approflon | 10601001 |
| X06 | Oil separator | ESK | OS-12 |
| X07 | NH3 reservoir | ColdWay | N/A |
| X08 | Evaporator reservoir | ColdWay | N/A |
| X09 | Water-glycol surge tank | -- | -- |
| X11 | Ammonia gas detector | Bacharach/Murco | MGS-150, 6300-2116 |
| X12 | Vibration absorber | LAA.FR | FEX-BPI-D6-1000-1/4MND-1/4MND |
| X13 | Teflon tube | -- | -- |
| X14 | Pressure regulator (détendeur) | Tescom | DB44-2264-00C6+ manomètre HP |
| X101 | Cap end | Hoke | 4CP316 |
| X102 | Cap end | Hoke | 4CP316 |
| X103 | Cap end | Hoke | 4CP316 |

| DESCRIPTION | |
|--|--|
| Flexible onduleux, simple tresse • 1/2" NPT mâle (entrée/sortie) • 200mm • Ø10.2mm int. • Ø15.7mm ext. • 80bar @ 20°C • ame inox 316, tresse inox 304 | |
| Flexible onduleux, simple tresse • 1/2" NPT mâle (entrée/sortie) • 200mm • Ø10.2mm int. • Ø15.7mm ext. • 80bar @ 20°C • ame inox 316, tresse inox 304 | |
| Flexible onduleux, simple tresse • 1/8" NPT mâle (entrée/sortie) • 500mm • Ø6.2mm int. • Ø11.1mm ext. • 140bar @ 20°C • ame inox 316, tresse inox 304 | |
| Flexible onduleux, simple tresse • 1/8" NPT mâle (entrée/sortie) • 500mm • Ø6.2mm int. • Ø11.1mm ext. • 140bar @ 20°C • ame inox 316, tresse inox 304 | |
| Ø 6mm (ext) • Ø4mm (int) | |
| Ø 10mm (ext) • Ø10mm (int) • Pression éclatement 80 bar | |
| Code Pecomark: 346011 | |
| See blueprint 'PL-003_rev4.pdf' • Furnished by ColdWay | |
| See blueprint 'PL-002_rev4.pdf' • Furnished by ColdWay | |
| 3litre • AllExpress description: <i>IL White Body, Black Cap Plastic Motorcycle Petrol Fuel Tank For Mini Moto Pit Dirt Bike Dirtbikes Filter</i> | |
| NH3 • Semiconductor sensor • 1..1000ppm (regulable) • buzzer + LED + relay • IP66 • Code Pecomark: 430237 | |
| Flexible onduleux, simple tresse • 1/4" NPT mâle (entrée/sortie) • 1000mm • Ø6.2mm int. • Ø11.1mm ext. • 140bar @ 20°C • ame inox 316, tresse inox 304 | |
| Teflon tube bundle (with Gyrolok fittings) | |
| Corps inox • Siège Teflon • Pout: 0.3 - 34.5 bar • Sans décompression automatique • Raccord bouteille C • | |
| Sortie 1/4 NPT Femelle • Avec manomètre HP 250bar (inox) • Sans manomètre LP (bouclon à la place) • Sans vanne | |
| Cap end for tube • 1/4" Gyrolok • Tube O.D. 1/4" | |
| Cap end for tube • 1/4" Gyrolok • Tube O.D. 1/4" | |
| Cap end for tube • 1/4" Gyrolok • Tube O.D. 1/4" | |

Figure B.9 : Liste des composants du prototype (4/4).

2. Modifications apportées au prototype

2.1. Installation du nouveau réacteur

Le nouveau réacteur, conçu pour le projet RECIF, a été installé sur une plateforme reliée au bâti du prototype existant et montée sur roulette afin de garder un ensemble mobile. On retrouve en sortie du réacteur une vanne permettant d'isoler le réacteur. Le réacteur est relié au circuit d'ammoniac existant à l'aide d'un flexible et d'un tuyau en inox d'un demi pouce. L'insertion se fait après la vanne d'isolement de l'ancien réacteur à l'aide d'un té à 3 embranchements.

2.2. Circuit caloporteur du réacteur

Un circuit hydraulique, visible sur le schéma global de la Figure B.10, a été conçu. On retrouve principalement sur ce circuit un circulateur, un débitmètre, un chauffe-eau, le réacteur, un aérotherme et un vase d'expansion. Une dérivation a été installée afin de pouvoir shunter le chauffe-eau lorsque celui-ci n'est pas utilisé lors de la phase de synthèse. Cette dérivation permet ainsi de limiter les pertes de charges dans le circuit et ainsi d'atteindre des débits de caloporteur plus importants en synthèse. La dérivation a également été utilisée lors de la décomposition afin d'augmenter le débit. La température d'entrée dans le réacteur est alors la température du mélange entre les deux dérivation. C'est bien cette température qui est contrôlée par le régulateur PID. Ce fonctionnement est néanmoins à utiliser avec parcimonie afin de ne pas vaporiser l'eau en sortie de chauffe-eau. L'ensemble des composants de cette boucle de caloporteur sont visibles sur la photographie de la Figure B.10.

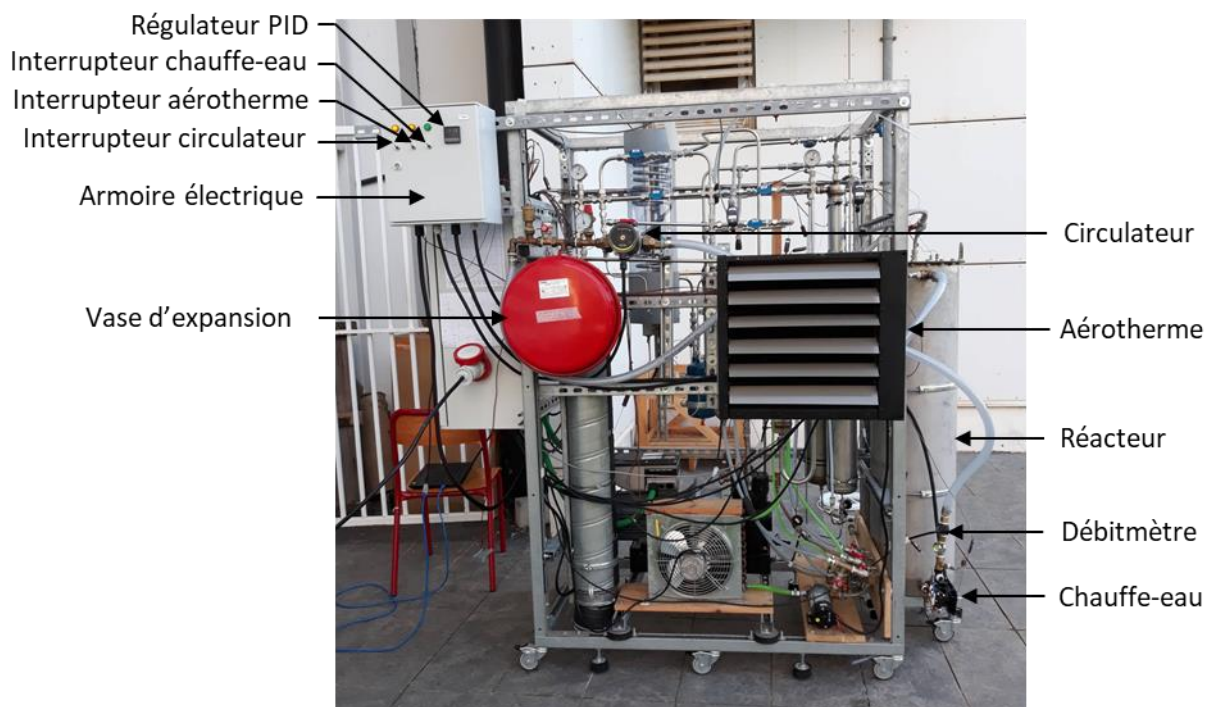


Figure B.10 : Photographie de la boucle caloporteur du réacteur.

Parmi les composants utilisés le circulateur, l'aérotherme et le chauffe-eau nécessitent une alimentation en 230 V alternatif. Un régulateur PID, également alimenté en 230 V, permet d'alimenter le chauffe-eau via un relai d'état solide 12Vdc-230Vac. Trois interrupteurs ont été installés pour alimenter le circulateur, l'aérotherme et le régulateur PID.

Trois lampes témoins permettent de signaler à l'utilisateur quand les composants sont alimentés. Le schéma électrique est visible sur la Figure B.11. L'ensemble du câblage a été réalisé dans un coffret électrique alimenté par dérivation d'une des phases du triphasé alimentant le prototype.

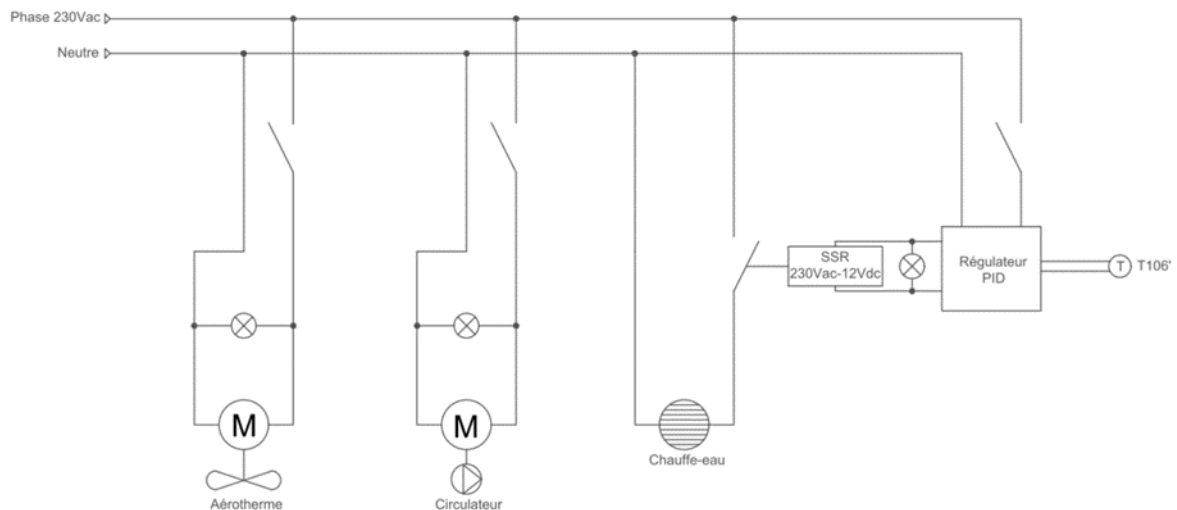


Figure B.11 : Schéma électrique d'alimentation des composants de la boucle chaude.

2.3. Intervention sur la partie ammoniac liquide

La partie de stockage d'ammoniac liquide a été modifiée afin de porter la capacité de stockage à 11,1 L grâce à l'installation d'un nouveau réservoir. Ce nouveau réservoir est placé en parallèle de l'ancien réservoir et à la même hauteur que ce dernier afin de s'assurer que la lecture du niveau d'ammoniac faite par la sonde de niveau ne soit pas faussée.

Le tube de visualisation a également été changé afin d'en installer un de plus gros diamètre. Le nouveau tube en PTFE a un diamètre interne de 6 mm et sa pression d'éclatement est de 80 bar. Ce tube a été changé afin d'éviter les remontées de bulles dans le tube qui viennent fausser la lecture du niveau. Bien que ce nouveau tube améliore ce point, la lecture du niveau est encore difficile, des bulles viennent encore gêner la lecture.

2.4. Installation d'un by-pass pour l'utilisation du compresseur en synthèse

Un des objectifs de cette campagne expérimentale était de tester l'utilisation du compresseur lors de la phase de synthèse. Il était déjà possible d'utiliser le compresseur en sortie d'évaporateur puisque ce prototype permet un mode fonctionnement « pompe à chaleur » qui consiste globalement en une machine à compression mécanique de vapeur classique. Un by-pass a donc été installé en sortie de compresseur afin de rediriger le gaz vers les réacteurs.

2.5. Variateur de fréquence

Afin de s'affranchir de l'utilisation du by-pass existant permettant de réinjecter une partie du refoulement du compresseur à l'aspiration de celui-ci il a été nécessaire de diminuer la vitesse de rotation. Pour réaliser cela, la résistance variable notée « trim » sur le schéma de la Figure B.12 et située à l'intérieur du variateur de fréquence a été modifiée afin de passer de $4,03 \Omega$ à $1,02 \Omega$. Une vitesse minimale de 580 tr/min est ainsi obtenue, ce qui reste

suffisant pour assurer une bonne lubrification du compresseur selon les informations récupérées auprès du fabricant.

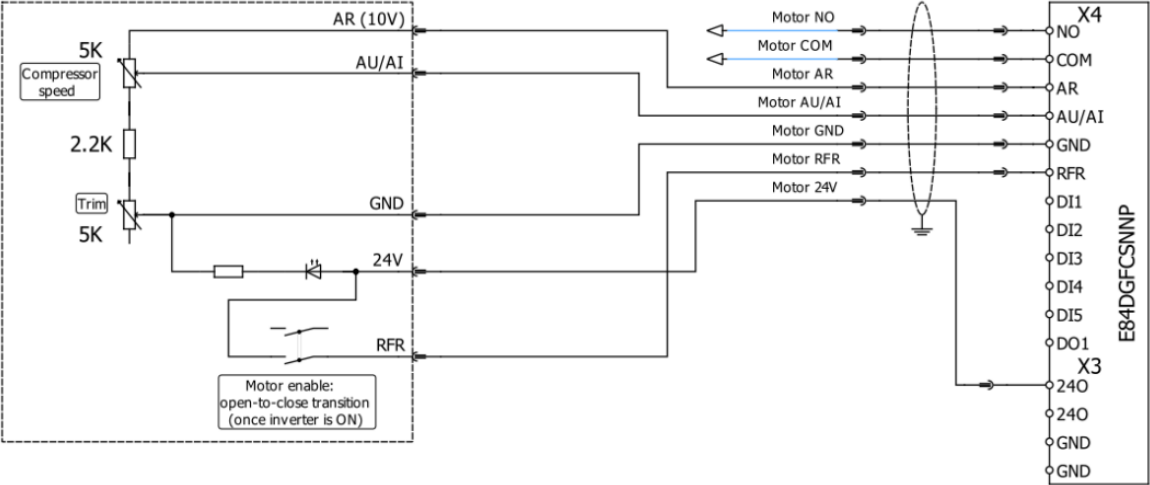


Figure B.12 : Schéma électrique de fonctionnement du régulateur de fréquence.

Résumé

Les travaux présentés s'inscrivent dans le cadre du projet ANR "RECIF", qui vise à développer un micro-réseau de polygénération isolé spécifiquement adapté aux besoins insulaires, principalement d'électricité et de froid à partir d'énergie solaire photovoltaïque. Un stockage d'hydrogène, via un électrolyseur et une pile à combustible, est mis en œuvre pour pallier l'intermittence de la ressource solaire. Les travaux menés s'intéressent plus particulièrement à l'intégration supplémentaire de procédés de stockage thermochimique afin d'améliorer l'efficacité énergétique globale de ce micro-réseau en rendant possible une valorisation en froid de l'importante quantité de chaleur basse température rejetée par ces deux composants.

Pour permettre une valorisation de ces rejets thermiques de basse température pour des applications de réfrigération et congélation, diverses configurations hybrides de procédés thermochimiques / compression mécanique de vapeur ont été évaluées pour une large gamme de couples réactifs. Une étude expérimentale de cette hybridation a ensuite été menée afin de mieux comprendre l'interaction réacteur thermochimique / compresseur dans certaines phases de fonctionnement. Ces travaux démontrent ainsi la possibilité d'exploiter et valoriser la chaleur disponible à des températures proches de la température ambiante en permettant de produire du froid à de très basses températures.

Un outil basé sur un algorithme d'optimisation par essais particuliers (PSO) a été développé pour permettre un dimensionnement et une gestion optimisés des différents stockages énergétiques d'un micro-réseau. Des typologies de profils de charges (électrique/froid) les plus pertinentes du point de vue technico-économique ont ainsi pu être identifiées. Un modèle dynamique du procédé hybride de stockage thermochimique à compression a été développé selon le formalisme multiphysique REM (Représentation Énergétique Macroscopique) et validé expérimentalement. L'inversion d'un tel modèle a permis d'identifier des structures de contrôle/commande et d'envisager ainsi des stratégies de commande novatrices pour les procédés thermochimiques, tel que par exemple la régulation de la température d'une pile à combustible tout en maximisant la valorisation en froid de la chaleur émise par celle-ci.

Ces travaux permettent ainsi d'envisager de futurs développements de procédés hybrides thermochimiques à compression pour de nouvelles applications comme la réfrigération voire la congélation en exploitant et valorisant des rejets thermiques à basse température proche de l'ambiance.

Abstract

The work presented is part of the ANR project "RECIF", which aims to develop an isolated polygeneration microgrid specifically adapted to the needs of islands, mainly electricity and cooling from solar photovoltaic energy. Hydrogen storage, via an electrolyzer and a fuel cell, is implemented to overcome the intermittence of the solar resource. The work carried out is particularly focused on the additional integration of thermochemical storage processes in order to improve the overall energy efficiency of this microgrid by making it possible to valorize the large amount of low-temperature heat rejected by these two components for cooling.

In order to allow the valorization of these low temperature heat rejects for refrigeration and freezing applications, various hybrid configurations of thermochemical processes / mechanical vapor compression have been evaluated for a wide range of reactive couples. An experimental study of this hybridization has been conducted to better understand the thermochemical reactor/compressor interaction in certain phases of operation. This work demonstrates the possibility of exploiting and valorizing the heat available at temperatures close to the ambient temperature by allowing a cold production at very low temperatures.

A tool based on particle swarm optimization algorithm (PSO) has been developed to allow an optimized sizing and management of the different energy storages of a microgrid. The most relevant typologies of electrical/cold load profile from a technical-economic point of view have been identified. A dynamic model of the hybrid thermochemical compression storage process is developed according to the EMR (Energetic Macroscopic Representation) multiphysics modelling formalism and experimentally validated. The inversion of such a model has allowed to identify control structures and to consider innovative control strategies for thermochemical processes, such as for example the regulation of the temperature of a fuel cell while maximizing the cold produced by valorizing the heat rejected by it. This work allows to consider future developments of hybrid thermochemical/compression processes for new applications such as refrigeration or even deep freezing by exploiting and valorizing thermal waste at low temperature close to the ambient temperature.