



HAL
open science

CONCEPTION DE PROCEDES IDEAUX BASES SUR L'ANALYSE EXERGETIQUE. NOUVEAUX CAS DE GESTION DE DIPOLES THERMOCHIMIQUES EN VUE DE LA PRODUCTION DE FROID A PARTIR DE CHALEUR BASSE TEMPERATURE

Driss Stitou, Nolwenn Le Pierrès, Spinner Bernard

► To cite this version:

Driss Stitou, Nolwenn Le Pierrès, Spinner Bernard. CONCEPTION DE PROCEDES IDEAUX BASES SUR L'ANALYSE EXERGETIQUE. NOUVEAUX CAS DE GESTION DE DIPOLES THERMOCHIMIQUES EN VUE DE LA PRODUCTION DE FROID A PARTIR DE CHALEUR BASSE TEMPERATURE. 4eme Colloque Franco-Roumain sur l'Energie, Environnement, Economie et Thermodynamique, COFRET 04, Apr 2004, Nancy, France. hal-04818510

HAL Id: hal-04818510

<https://cnrs.hal.science/hal-04818510v1>

Submitted on 4 Dec 2024

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.

CONCEPTION DE PROCÉDES IDEAUX BASES SUR L'ANALYSE EXERGETIQUE. NOUVEAUX CAS DE GESTION DE DIPOLES THERMOCHIMIQUES EN VUE DE LA PRODUCTION DE FROID A PARTIR DE CHALEUR BASSE TEMPERATURE.

Nolwenn Le Pierrès, *Driss Stitou et Bernard Spinner

IMP (Institut de Science et Génie des Matériaux et Procédés), UPR CNRS 8521, rambla de la Thermodynamique, Tecnosud, 66100 Perpignan (France)

Tel : (33) 4 68 68 22 22, Fax : (33) 4 68 68 22 13 nom@univ-perp.fr

Résumé.

L'analyse exergetique des procédés idéaux permet la caractérisation des paramètres à optimiser en vue de la conception de procédés convertissant ou transformant de la manière la plus totale l'exergie entrante. Les dipôles thermo-chimiques, constitués par deux éléments sièges de processus physico-chimiques différents, producteurs ou consommateurs de gaz qui est échangé entre eux, permettent, grâce à l'utilisation de la thermicité de ces processus, la gestion du froid, ou de la chaleur. Le couplage original de tels dipôles, utilisant comme source de chaleur des niveaux de température relativement bas (70°C issue de capteurs solaires ou de rejets thermiques) permet la production de froid à basse température (-22°C pour la congélation par exemple) : l'exergie d'entrée est totalement utilisée dans ces systèmes, et aucune production de froid en excès ou d'autres énergies n'est effectuée.

Analyse exergetique / procédés idéaux / gestion du froid à partir de chaleur / dipôles thermo-chimiques.

1. INTRODUCTION ET SITUATION DU SUJET.

Dans le contexte actuel et concernant les problématiques de l'environnement et du développement durable, il convient de prendre en compte la nature même des ressources et de l'utilisation finale de l'énergie lors de la conception de nouveaux procédés énergétiques. Dans le cas de la ressource : rayonnement solaire, convertie soit en chaleur, soit en électricité ou en biomasse, cette problématique est particulièrement importante.

Dans les deux premiers cas, le peu de développement actuel, ainsi que le coût des convertisseurs nécessaires, imposent la conception de procédés adaptés à cette source intermittente et délivrant l'énergie finale sous la forme énergétique recherchée. Cette énergie fournie devra l'être en quantité et qualité adaptée à son utilisation, de puissance variable et, de plus, délivrable sur demande, indépendamment de l'intermittence de la source. En ce qui concerne la conversion énergie solaire-biomasse, les recherches en cours étudient l'évolution de la nature des récepteurs (voies enzymatiques et

microbiologiques) et des méthodes de traitement de cette biomasse (programme Energie 2002/06).

Dans le cas qui sera développé dans cette étude, l'utilisation de l'énergie solaire convertie en chaleur, on se contente actuellement soit d'utiliser directement cette chaleur à des fins domestiques, soit de manière récente à la transformer en froid, pour la climatisation. Le procédé basé sur l'absorption liquide-gaz, développé depuis plus de 50 ans, permet cette transformation, avec toutefois bien des inconvénients et des contraintes. Ce type de procédé ne peut fonctionner qu'en présence de la source de chaleur, donc en continu. Le stockage de chaleur de la ressource solaire, ou celle du froid délivré permet de différencier les temps de production de froid et celui de captation de la ressource, mais au prix de volumes et poids de systèmes importants. D'autre part, le niveau de température nécessaire de la ressource chaleur issue des capteurs est élevé : 110 à 140°C (Alefeld et Radermacher, 1994), pour des procédés à absorption simple ou double effet, ce qui nécessite l'emploi de capteurs sous vide ou de faible concentration. Il en est de même des systèmes basés sur l'adsorption d'un gaz (comme

l'eau) sur des zéolithes ou du silicagel, avec toutefois des niveaux de température requis plus bas au niveau de la ressource : 90°C (Meunier, 1992). L'utilisation du méthanol comme gaz actif en adsorption permet d'atteindre des niveaux de température de l'ordre de -5°C, à partir de chaleur vers 90°C.

La sorption basée sur la réaction entre un gaz et un solide permet une production de froid vers -5 à -10°C par simple effet à partir de chaleur vers 80° à 90°C (Croizat et al., 1988), comme cela a été démontré sur un pilote dès 1986 (Balat, 1986). Le gaz réactif utilisé est l'ammoniac. Des niveaux de température bien plus bas ont été atteints, assurant la congélation par exemple, mais nécessitant des niveaux de température de régénération également plus élevés, de 140 à 160°C (brevet FR 02 09392).

Le but de cette étude est de caractériser des possibilités de concepts nouveaux de procédés pouvant assurer un niveau de froid de l'ordre de -30°C (pour la congélation), à partir d'une ressource de chaleur de l'ordre de 70°C compatible avec l'utilisation de capteurs solaires thermiques classiques. Ces procédés devront différencier le temps d'introduction de la ressource énergétique et celui de la production de froid.

Les travaux de recherche récents menés par l'équipe à partir d'analyses exergetiques ont permis de caractériser des procédés classiques et originaux concernant des machines de coefficients de performance (COP) idéaux de 1, 2 ou 3 en termes de production de froid (Stitou et al., 2004), et des procédés assurant simultanément la production de froid et de chaleur à des niveaux de température plus élevée (à COA = 1/2) avec la possibilité de transport du froid et de la chaleur à des distances importantes (Spinner et al., 2002 ; Spinner et al. 2003). Le premier objectif visé ici est de caractériser des méthodes exergetiques permettant de concevoir des procédés utilisant des niveaux de température les plus bas pour assurer la production de froid basse température : il s'agira donc bien de différencier quantité et qualité des chaleurs mises en jeu. Un deuxième objectif est issu des définitions récentes des rendements, efficacités et effectivités exergetiques (Le Goff et al., 1995) issues des travaux de Brodyanski et al (1994), tenant compte des exergies en transit dans tout procédé : la différenciation de procédés idéaux par la caractérisation du coefficient de conversion idéal x_e (Sorin et al., 2002) permet d'optimiser, dès le concept d'un procédé, l'effectivité (ou yield) exergetique idéal et

pratique. Ce type d'analyse devra être utilisé afin de définir tous les procédés possibles.

Cette étude s'inscrit donc dans l'objectif scientifique d'analyse et de hiérarchisation de procédés idéaux, avant leur introduction dans les analyses endoréversibles et de répartition des irréversibilités.

2. LES BASES DE L'ANALYSE.

On distinguera d'abord le système idéal où l'introduction d'exergie E' permet la production :

- d'exergie qui va effectivement être convertie ou transformée dans le système réel ,
- d'exergie non utilisée E'_{nu} ne faisant que transiter dans ce système idéal.

Le coefficient de conversion idéal x_e défini par:

$$x_e = \frac{E' - E'_{nu}}{E'} \quad (1)$$

doit naturellement être maximisé.

Dans le système réel, les exergies détruites D , produites en excès E''_{ex} et inexploitées E''_{in} sont distinguées de l'exergie utile E''_u pour laquelle le système a été réellement conçu

L'effectivité exergetique η définie par :

$$\eta = \frac{E''_u}{E'} = x_e - d - e_w \quad (2)$$

où $d = \frac{D}{E'}$

et la sélectivité $e_w = \frac{E''_{ex} + E''_{in}}{E'}$

permet de caractériser l'effectivité exergetique d'un système idéal η_i :

$$\eta_i = x_e - e_w \quad (3)$$

qu'il s'agit de maximiser en faisant tendre le coefficient de conversion idéal vers 1 et la sélectivité e_w vers 0.

La deuxième base de l'analyse met en œuvre non pas des cycles comme cela se fait classiquement (Alefeld et Radermacher, 1994), mais des dipôles exergetiques, introduits dans l'analyse des transformations de la chaleur par Spinner et al (2003) : chaque pôle du dipôle est le siège de processus physico-chimiques différents, comme la condensation/évaporation, ou la sorption d'un gaz dans un liquide ou un solide. On retiendra ici le cas de la réaction solide-gaz, monovariante à l'équilibre, pouvant être couplée à un changement de phase, aussi monovariant, ou à une réaction entre ce même gaz et un solide de nature différente. Ainsi, la thermicité de ces processus permet la gestion de

la production de chaleur ou de froid. Les conditions thermodynamiques imposées ou subies par chaque pôle du dipôle fermé permettent une phase de production utile, indépendante temporellement de la phase de régénération.

Il faut d'autre part souligner que les enthalpies de telles réactions solide-gaz sont croissantes avec la température, pour une pression donnée, et toujours supérieures à la chaleur de condensation/évaporation du gaz, dans une gamme très large de pression (Stitou et Spinner, 2003). Dans l'analyse des procédés idéaux qui suit, on considérera ces enthalpies égales ; les valeurs réelles seront prises en compte lors de la mise en œuvre des procédés réels.

Le transfert d'exergie d'un pôle vers l'autre peut être analysé ainsi : les quantités de chaleur transférées sont proportionnelles aux chaleurs molaires mises en œuvre. La qualité des chaleurs mises en œuvre, caractérisée par les niveaux de température des processus mis en jeu, dépend des conditions de température T_h , T_0 et T_c imposées lors des phases. T_h est la température de régénération, T_0 est celle des extractions de chaleur des processus engagés dans le dipôle fermé et T_c est la température de production de froid. Ainsi, l'exergie non utilisée E'_{nu} est nulle, ainsi que l'exergie inexploitée E''_{in} ; x_e est égal à 1 d'après l'égalité (1). Si T_c est le niveau de froid souhaité, il n'y a pas d'exergie produite en excès et donc, d'après (3), l'effectivité exergetique est égale à 1 dans le cas idéal.

Le COP, défini par le rapport des enthalpies ΔH_1 et ΔH_2 des processus engagés dans les éléments 1 et 2 du dipôle (figure 1), où le processus 1 est celui siège de la production de froid durant l'une des phases de fonctionnement du dipôle, peut être relié à l'effectivité exergetique η , en particulier dans le cas idéal :

$$COP_i = \frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} = \eta_i \frac{\theta_h}{|\theta_c|} \quad (4)$$

étant donné que E' et E''_u valent ici respectivement $\Delta H_2 \cdot \theta_h$ et $\Delta H_1 \cdot \theta_c$.

Il apparaît ici clairement que si l'effectivité exergetique idéale souhaitée doit être égale à 1, et que l'on désire un niveau de froid à $T_c = -22^\circ\text{C}$ par exemple, T_h devra être au moins égal à 51°C assurant un COP idéal de 1 pour le procédé idéal où $T_0 = 10^\circ\text{C}$, les enthalpies des processus 1 et 2 étant égales comme cela a été souligné ci-dessus.

Les analyses par la thermodynamique endoréversible de tels procédés montrent l'importance des irréversibilités externes sur les performances réelles (Stitou et Spinner, 2003). Une valeur de COP_i égale à 1 ne peut donc être la performance recherchée, en désirant un niveau haut de température de 70°C seulement dans la pratique. Des études en cours doivent permettre de caractériser quantitativement cette évolution. On recherchera par conséquent ici les structures de machines idéales de COP_i inférieur, soit de valeur fixée et égale à $1/2$. Le niveau haut de température est dans ce cas de 302K (29°C) pour le procédé idéal où $T_0 = 10^\circ\text{C}$. Cette température haute est compatible cette fois avec le niveau de 70°C que l'on s'impose de manière pratique.

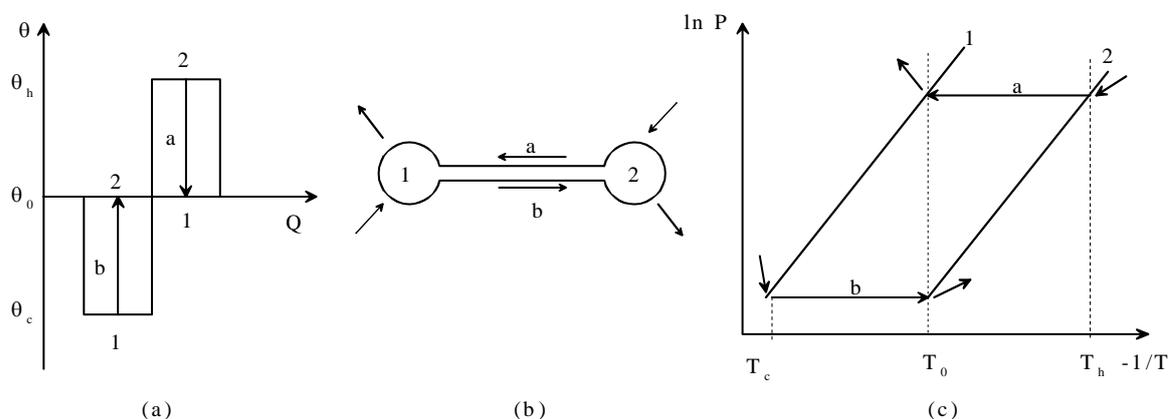


Fig. 1. (a) Représentation, dans le diagramme $\theta = f(Q)$, des exergies $Q\theta$ mises en jeu dans un procédé idéal de production de froid à θ_c à partir de chaleur à θ_h .
 (b) Le dipôle fonctionnant avec les processus physico-chimiques (2) et (1) en position (a) assure la régénération du même dipôle en situation (b), producteur de froid à θ_c .
 (c) Représentation, dans le diagramme de Clausius-Clapeyron, des conditions thermodynamiques de fonctionnement du dipôle dans ses deux phases temporelles.

3. CHOIX DES STRUCTURES IDEALES DE DIPÔLES.

D'après l'égalité (4), pour imposer une valeur de COP_i de $\frac{1}{2}$ avec une effectivité exergetique égale à 1, il est nécessaire d'introduire deux fois plus de chaleur que de froid produit, ce qui autorise des valeurs de température de Carnot θ_h et θ_c dont le rapport est égal à $\frac{1}{2}$, et donc un fonctionnement primaire de dipôles comme représenté sur la *figure 2a*. Les exergies introduites et produites, représentées par les surfaces du diagramme, sont bien égales.

Les deux dipôles de régénération peuvent fonctionner simultanément ou successivement. Trois processus physico-chimiques sont nécessaires pour assurer le fonctionnement souhaité, comme cela est représenté sur la *figure 2b*. Afin d'éviter un doublement de la construction du pôle nommé 2, il est concevable d'installer des vannes entre ces dipôles a, b et c, permettant leur fonctionnement dans les phases temporelles différentes, mais n'exigeant que 3 pôles (*figure 2c*).

Deux pôles de dipôles différents peuvent être thermiquement interconnectés, l'un étant le siège d'un processus exothermique, l'autre endothermique. Ce nouveau concept de connexion thermique qui s'auto-entretient, appelée par la suite connexion autotherme, permet un grand nombre de configurations originales de dipôles, dont la base est représentée dans le diagramme $\theta = f(Q)$ sur la *figure 3*. Les surfaces représentant des exergies entrantes et sortantes sont bien égales. On se limitera toutefois ici à des interconnexions autothermes se plaçant à des niveaux de température égaux à $\frac{1}{2} \theta_c$ ou $2\theta_c$, ou encore $2\theta_h$, mais non au-delà.

On n'étudiera également ici que les systèmes n'impliquant pas plus de deux transferts thermiques autothermes entre pôles : en effet, les

irréversibilités thermiques liées à ces transferts imposent des écarts de température à l'équilibre thermodynamique tels que les conditions de régénération requises ne puissent pas être retenues. Un écart de 10°C à l'équilibre est habituellement requis en pratique, et donc deux transferts autothermes imposent un écart de 40°C , limite acceptable pour ne pas dépasser le niveau de 70°C de la source de chaleur idéalement à 29°C .

Le cas (b) de la *figure 3* est intéressant car il ne met en œuvre que deux processus physico-chimiques 1 et 2 et deux dipôles fonctionnant :

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

La caractérisation des niveaux de température et pression requis et un schéma de fonctionnement d'un tel système sont présentés sur la *figure 4*.

La *figure 5* représente les diagrammes de Clausius-Clapeyron relatifs aux configurations de la *figure 3* (c) à (k).

Ici, les droites d'équilibre des processus sont représentées comme des droites parallèles. Dans la pratique, ces équilibres présentent des enthalpies variables, et donc des pentes variables. Ainsi, si l'on désigne par (1) la condensation/évaporation de l'ammoniac d'enthalpie 23 kJ par môle, (2) étant relatif au couple BaCl_2 , 0-8 NH_3 d'enthalpie 37 kJ par môle d'ammoniac, (3) à SrCl_2 , 0-7 NH_3 d'enthalpie 42 kJ/ NH_3 , (4) à MnCl_2 , 2-6 NH_3 d'enthalpie 49 kJ/ NH_3 , enfin (5) à NiCl_2 , 2-6 NH_3 d'enthalpie 62 kJ/ NH_3 , les diverses configurations d'assemblages de dipôles avec leurs échangeurs autothermes présentent des COP déterminés dans le *tableau I*.

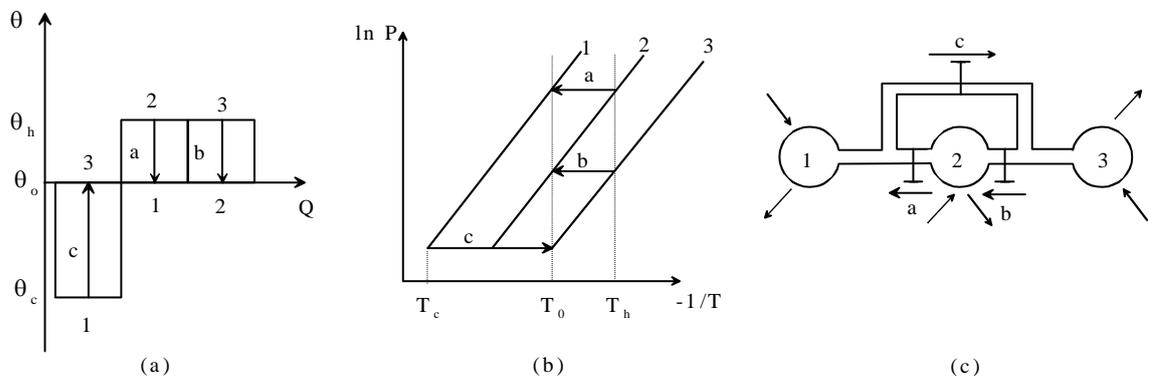


Fig. 2. Représentations dans le diagramme $\theta = f(Q)$ (a), de Clausius-Clapeyron (b), des dipôles à mettre en œuvre (c) pour réaliser un premier cas, dénommé (a), de production de froid à partir de chaleur basse température.

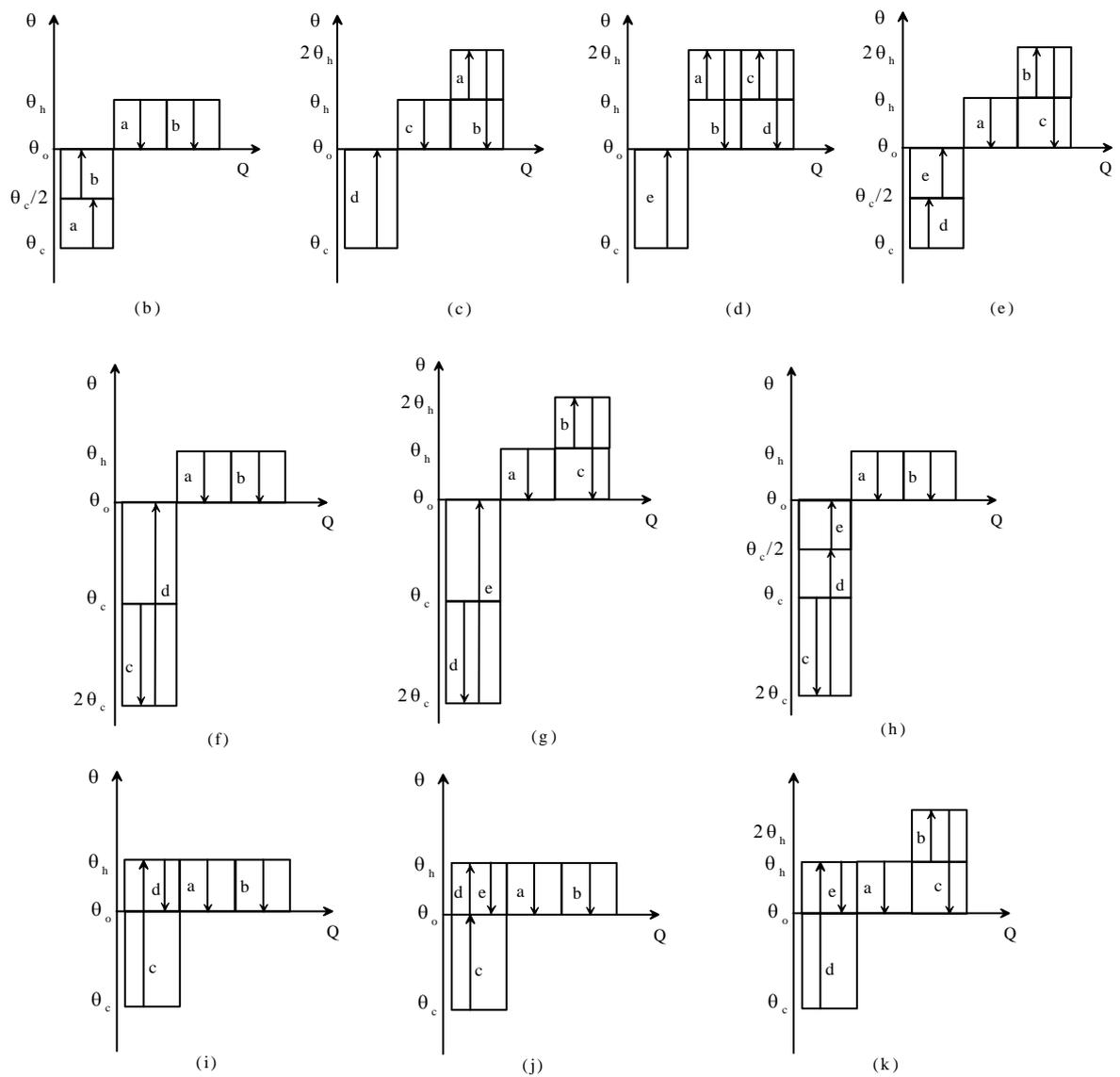


Fig. 3. Diagrammes $\theta = f(Q)$ relatifs à divers dipôles interconnectés thermiquement permettant la production de froid à θ_c à partir de chaleur à $\theta_h = \frac{1}{2} |\theta_c|$.

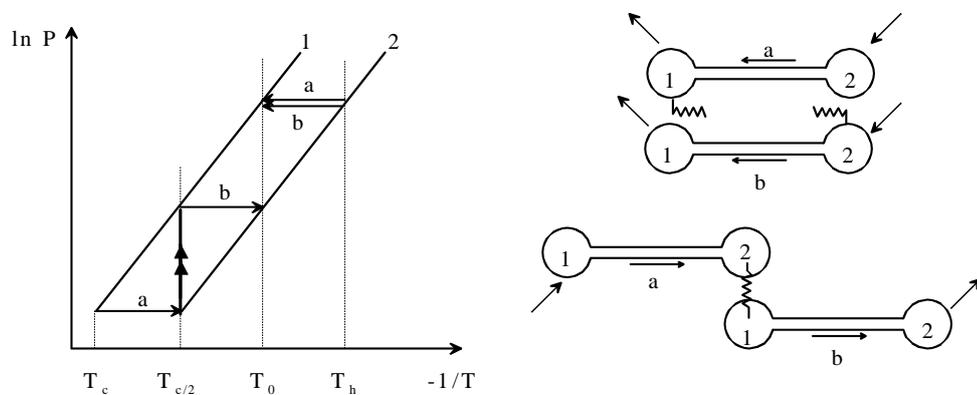


Fig. 4. Représentation dans le diagramme de Clausius-Clapeyron du système (b) mettant en œuvre deux dipôles comprenant deux processus physico-chimiques (1) et (2), et schéma de l'installation : phase de régénération au niveau T_h et phase de production de froid au niveau T_c .

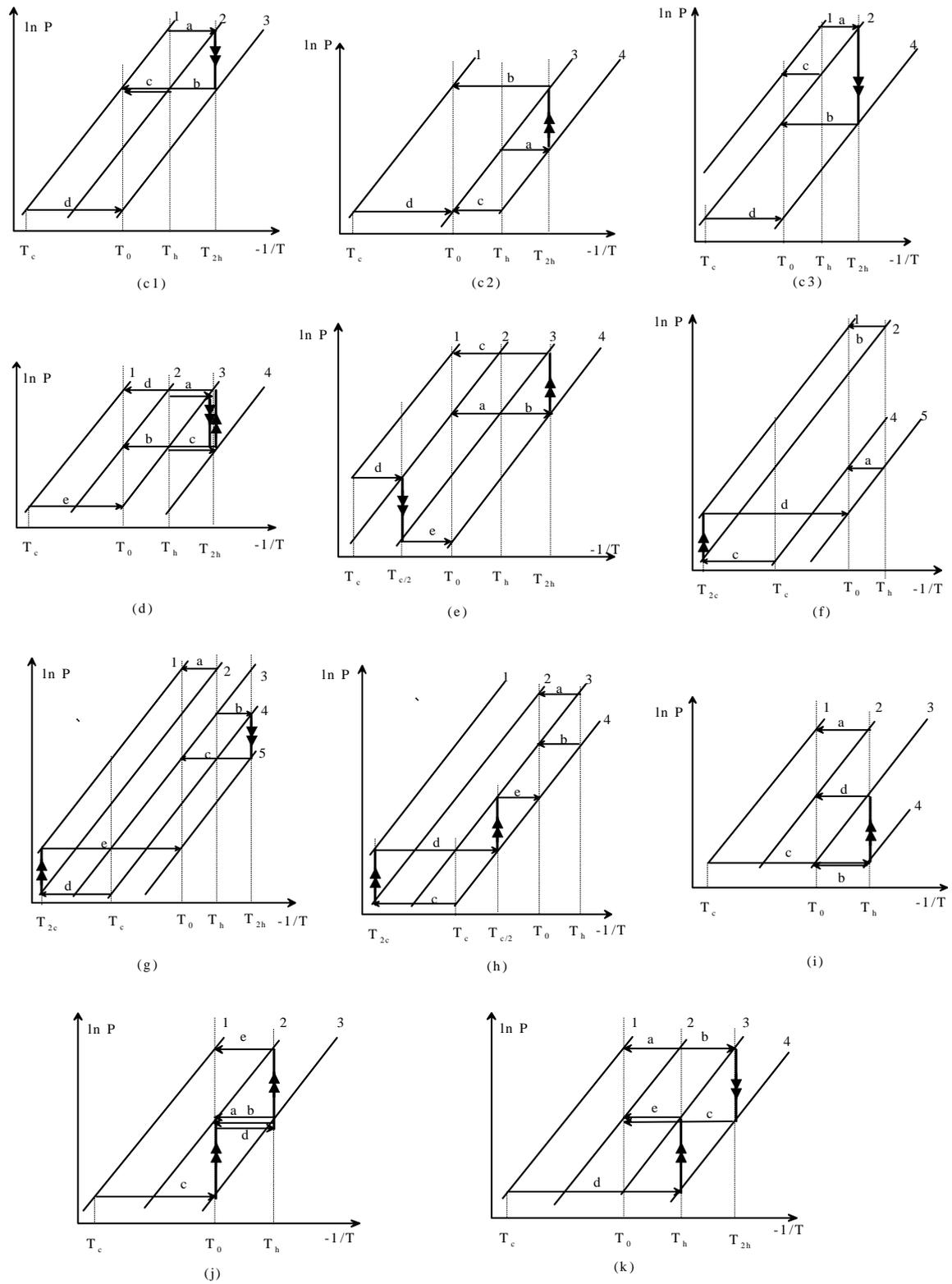


Fig. 5. Représentation dans le diagramme de Clausius-Clapeyron des configurations de dipôles des cas (c) à (m) caractérisés figure 3et la distinction avec les cas avec 1 ou 2 échangeurs autothermes.

Tableau I. COP des diverses configurations d'assemblage de dipôles suivant la nature des processus physico-chimiques mis en oeuvre.

	autothermes	couples	COP	couples	COP	couples	COP	couples	COP
a,d	0	1/ 2 3	0.39	2/ 3 4	0.40	3/ 4 5	0.38		
b,k	1	1/ 2 2	0.31	2/ 3 3	0.44	3/ 4 4	0.43	4/ 5 5	0.39
c1	1	1/ 1 2	0.38	2/ 2 3	0.47	3/ 3 4	0.46	4/ 4 5	0.44
c2	1	1/ 3 4	0.25	2/ 4 5	0.33				
c3	1	2/ 1 2	0.61	3/ 2 3	0.53	4/ 3 4	0.54	5/ 4 5	0.56
e, j	2	1/ 3 3	0.27	2/ 4 4	0.37	3/ 5 5	0.34		
f	1	4/ 2 5	0.5						
g	2	4/ 2 3	0.62	5/ 3 4	0.68				
h	2	4/ 2 3	0.62	5/ 3 4	0.68				
i	1	1/ 4 2	0.27	2/ 5 3	0.35				

Il est intéressant de remarquer les valeurs variables des COP, ici rapport des enthalpies mises en oeuvre. Il faut bien sûr tenir compte des chaleurs spécifiques des réactifs, des enveloppes et des échangeurs mis en oeuvre afin de caractériser des COP pratiques. Mais ceci fait l'objet d'une étude ultérieure.

Le choix entre toutes ces configurations peut résulter de la recherche du meilleur compromis entre le COP et la configuration des dipôles la plus simple à mettre en oeuvre, comme les cas (a) et (b) gérés par un jeu de vannes ou une mise en communication thermique de deux pôles. Les possibilités de transport du froid à longue distance ont fait l'objet de travaux récents (Spinner et al., 2002).

4. CONCLUSIONS.

L'analyse des exergies des chaleurs mises en jeu dans ces transformateurs thermo-chimiques, ici producteurs de froid, permet bien de distinguer quantité et qualité de ces chaleurs entrantes et sortantes : un niveau faible de chaleur d'entrée doit être compensé par des quantités élevées, si l'on désire produire du froid à bas niveau en quantité donnée, avec utilisation totale de l'exergie d'entrée et sans production d'exergie en excès et inexploitées. Les diagrammes $\theta = f(Q)$ permettent cette analyse exhaustive, le choix des processus physico-chimiques à mettre en oeuvre et enfin de vérifier si le transport de chaleur ou de froid à longue distance est possible, suivant les travaux entrepris au laboratoire (Mazet et al., 2003). L'étude conceptuelle présentée ici se poursuit avec le dimensionnement du système correspondant à la configuration (b) de la figure 3, sa construction en liaison avec des capteurs plans basse température et l'expérimentation de ce premier type de procédé permettant la congélation par voie solaire basse température.

NOMENCLATURE

COA	coefficient d'amplification de chaleur (rapport entre quantités de chaleur produite à haut niveau de température et chaleur introduite).
COP	coefficient de performance (rapport entre quantités de froid produit et chaleur introduite).
D	exergie détruite (J)
E'	exergie entrante dans un procédé (J)
E''	exergie sortante d'un procédé (J)
E''_{ex}	exergie produite en excès (J)
E''_{in}	exergie inexploitée dans le procédé (J)
E''_{nu}	exergie non utilisée (J)
E''_u	exergie utile, pour laquelle le procédé a été conçu (J)
P	pression (Pa)
Q	quantité de chaleur (J)
T	température (K)
T_0	température de référence (K)
d	exergie détruite relative
x_e	coefficient de conversion idéal
e_w	sélectivité
η	effectivité exergetique
θ	température de Carnot = $1 - \frac{T_0}{T}$
ΔH	enthalpie des processus (J/mol)
indices :	
c	froid
h	haute
i	idéal

BIBLIOGRAPHIE

- Alefeld G. et Radermacher A., *Heat conversion systems*, FL CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1994.
- Balat M., thèse de doctorat, Université de Perpignan, 18 déc. 1986.
- Brevet FR 02 09392, Installation et procédé pour la production de froid par un système à sorption renversable, déposé le 24/07/2002 - CNRS.
- Brodyanski V.M., Sorin M. et Le Goff P., *The efficiency of industrial processes : exergy analysis and optimisation*, Elsevier, 1994.
- Crozat G., Spinner B. et Amouroux M., Systèmes de gestion de l'énergie thermique basés sur des réactions solide-gaz, Proceedings « pompes à chaleur chimiques de hautes performances », Perpignan, sept. 1988, pp.310-319.
- Le Goff P., Cachot T., Lasalle A. et Rahbar M.S., Proc. JETC IV, Nancy (France), sept 1995, pp. 354-362.
- Mazet N., Stitou D., Luo L. et Tondeur D., Cycles thermochimiques pour le transport de chaleur et de froid à longue distance, Proceedings du colloque Energie CNRS-MRNT, Poitiers, Novembre 2003, pp.25.
- Meunier F., La sorption solide: une alternative aux CFCs, Proceedings Symposium Le froid à sorption solide, Paris, 18-20 nov. 1992, pp44-52.
- Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS, 2002/2006, www.imp.cnrs.fr/energie
- Sorin V.M., Spinner B. et Stitou D., Thermodynamic techniques for the conceptual design of thermochemical refrigerators using two salt materials, *Chem. Eng. Sci.*, 57, pp. 4243-4251, 2002.
- Spinner B., Stitou D. and Mazet N., New sorption cycles for heat and/or cold production adapted for long distance heat transmission, Proceedings of IMECE2002, ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, New Orleans, Louisiana, 17-22 Nov. 2002.
- Spinner B., Stitou D. et Sorin M., New processes for heat transformation : exergetic analysis of cold production, heat upgrading, with long distance transportation from a discontinuous heat source at low temperature, Paper 345, 53rd Canadian Chem. Eng. Conference, Hamilton, Ontario, Canada, 26-29 oct. 2003.
- Stitou D. et Spinner B., A new characterization of real energy conversion processes : A contribution of finite size thermodynamics, Paper 348, 53rd Canadian Chem. Eng. Conference, Hamilton, Ontario, Canada 26-29 oct. 2003.
- Stitou D., Spinner B. et Sorin M., An approach for structural design of cooling sorption processes, *I.J.Heat and Technology*, 2004, under press.