Transformation, Conversion, Stockage, Transport de l'énergie thermique par procédés thermochimiques et thermo-hydrauliques

Driss Stitou

▶ **To cite this version:**

Driss Stitou. Transformation, Conversion, Stockage, Transport de l'énergie thermique par procédés thermochimiques et thermo-hydrauliques. Génie des procédés. Université de Perpignan, 2013. tel-00841655

HAL Id: tel-00841655
https://theses.hal.science/tel-00841655

Submitted on 5 Jul 2013

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.

Habilitation à Diriger des Recherches

en Énergétique - Génie des Procédés

présentée à

L'UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA

par

Driss STITOU
Ingénieur de Recherche
Laboratoire PROMES - UPR CNRS 8521

TRANSFORMATION / CONVERSION / STOCKAGE / TRANSPORT DE L'ÉNERGIE THERMIQUE PAR PROCÉDÉS THERMOCHIMIQUES ET THERMO-HYDRAULIQUES

Soutenue à Perpignan le 10 juin 2013 devant le jury :

Michel FEIDT	Professeur, Laboratoire LEMTA Université de Lorraine - Nancy	Président
Lingaï LUO	Directrice de Recherche, Laboratoire LTN – Nantes	Rapporteur
Pascal STOUFFS	Professeur, Laboratoire LATEP Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapporteur
Michel PONS	Directeur de Recherche Laboratoire LIMSI – Paris	Rapporteur
Franck LUCAS	Maître de Conférence, HDR, Laboratoire PIMENT Université de la Réunion - Saint-Pierre	Examinateur
Sylvain MAURAN	Professeur, Laboratoire PROMES Université de Perpignan Via Domitia	Examinateur
Gilles FLAMANT	Directeur de Recherche Laboratoire PROMES – Perpignan/Odeillo	Examinateur

RÉSUMÉ

Mes travaux de recherche visent clairement à mieux répondre aux enjeux majeurs de gestion rationnelle et de maîtrise de l'énergie (**transport et stockage de l'énergie thermique**) et à développer des outils d'analyse et des solutions pertinentes pour la minimisation des impacts environnementaux induits par la **transformation ou la conversion** de l'énergie thermique.

Ce mémoire fait le point sur les différentes thématiques que j'ai développées, et s'articule selon trois axes de recherche. Le premier volet concerne le développement d'outils d'analyse thermodynamique pour la conception, l'optimisation et l'évaluation plus réaliste de la qualité thermodynamique des procédés de transformation/conversion de l'énergie thermique. Le second volet est lié aux problématiques spécifiques des transformateurs thermochimiques en tenant compte des interactions existantes aux diverses échelles du procédé en fonction d'objectifs applicatifs fixés : choix et mise en œuvre du solide réactif, configuration optimale du réacteur et sa gestion dynamique au cours du cycle. Cette approche est illustrée à travers diverses applications de finalités énergétiques différentes : la production de chaleur et de froid par cycles à cascade, la production de chaleur ou de froid de forte puissance instantanée, le rafraîchissement solaire pour l'habitat, la congélation solaire, le stockage de chaleur solaire de forte densité énergétique et de longue durée, le transport de chaleur ou de froid à longue distance. Le dernier volet de ces travaux concerne le développement de nouveaux procédés thermo-hydrauliques plus spécifiquement adaptés à la conversion énergie thermique/travail et dont le potentiel semble prometteur pour des applications de production d'électricité, à partir de l'énergie solaire ou l'énergie thermique des mers, ou la production performante de froid/chaleur dans les véhicules automobiles.

REMERCIEMENTS

L'activité de recherche présentée dans ce document a été réalisée en totalité au laboratoire PROMES « Procédés, Matériaux, et Énergie Solaire » (UPR CNRS 8521) dirigé par Gilles FLAMANT, anciennement dénommé IMP « Institut de Sciences et de Génie des Matériaux et Procédés ». Plus particulièrement, c'est au sein de l'équipe « Génie de la Réaction Solide/Gaz appliqué à des fins énergétiques » dirigée par Bernard SPINNER, devenue en 2005 équipe « Thermodynamique, Énergétique et Systèmes Réactifs », qu'ont été menés ces travaux résultant de nombreuses collaborations scientifiques et techniques.

Je tiens à présenter mes plus vifs remerciements aux membres du jury qui me font l'honneur de juger cette modeste contribution à l'étude des procédés thermochimiques et thermo-hydrauliques.

Pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire comme doctorant puis en tant qu'ingénieur de recherche, je souhaiterai ici exprimer mes plus chaleureuses pensées à Bernard SPINNER, pour ses qualités scientifiques et humaines ainsi que les conditions idéales de travail qu'il a su créer au sein de l'équipe. Je tiens par ces mots à lui témoigner mon immense reconnaissance pour m'avoir accompagné et guidé durant les premières années de ma carrière de chercheur, et m'avoir fait partager ses approches novatrices de l'analyse exergétique des procédés.

Mes remerciements vont également à tous les membres de l'équipe qui m'ont toujours considéré comme un chercheur à part entière, en particulier mes collègues Sylvain MAURAN et Nathalie MAZET qui m'ont par ailleurs très fortement incité à rédiger ce document et à soutenir cette HDR.

Ces travaux de recherche sont également le fruit d'une collaboration étroite avec les membres de l'équipe et avec les doctorants et stagiaires de grande qualité que j'ai eu le plaisir de co-encadrer. Qu'ils sachent ici que ce mémoire est aussi le leur dans la mesure où cette activité de recherche n'aurait pu avoir lieu sans un réel travail d'équipe.

Enfin, je ne saurai terminer ces remerciements sans adresser mes plus tendres pensées à mon épouse Blandine, à mes enfants Julia, Mehdi, Maëlle et à mon petit-fils Théo.

SOMMAIRE

RÉSUMÉ 3

REMERCIEMENTS 5

INTRODUCTION 9

I- NOUVELLES APPROCHES SYSTÉMIQUES POUR LA CARACTÉRISATION ET L'OPTIMISATION THERMODYNAMIQUE DES PROCÉDÉS ÉNERGÉTIQUES À SORPTION

I.1 Du dipôle thermochimique au procédé énergétique à sorption 13

I.2 Critères de performances thermodynamiques 17

I.2.1 Exergie de transit et critères exergétiques associés 17

I.2.2 Flux internes d'énergie et d'exergie dans les procédés à sorption 19

I.2.3 Performances énergétiques idéales 21

I.2.4 Critères de maximisation des performances idéales 23

I.3 Méthodologie pour la définition de structures idéales de procédés thermochimiques 25

I.4 Critères thermodynamiques de qualité et de perfection technique d'un procédé de transformation/conversion de l'énergie thermique 29

1.4.1 Procédé énergétique endo-irréversible 30

1.4.2 Surface d'échange totale minimale d'un procédé endo-irréversible 32

1.4.3 Critères de qualité thermodynamique associés à l'optimum dimensionnel 35

1.5 Conclusions 37

II- LES TRANSFORMATEURS THERMOCHIMIQUES SOLIDE/GAZ : DU RÉACTIF SOLIDE AU PROCÉDÉ THERMOCHIMIQUE POUR LA TRANSFORMATION, LE STOCKAGE OU LE TRANSPORT DE L'ÉNERGIE THERMIQUE

II.1 Choix et caractérisation des réactifs solides 39

II.2 Mise en œuvre des réactifs et caractérisation des transferts de chaleur et de masse 43

II.3 Modèles de transformation de réacteur solide/gaz 46

II.4 Applications à la production pseudo-continue de froid 52

II.4.1 Performances d'un cycle thermochimique S/G de base 52

II.4.2 Procédés thermochimiques multi-effet en cascade thermique 54

II.4.2.1 Cycle thermochimique à ammoniacate pour procédé triple-effet 57

II.4.2.2 Cycle thermochimique à hydrates pour procédé quadruple-effet 59

II.4.2.3 Conclusion sur les cycles à cascade thermique 61

II.5 Applications à la production de fortes puissances instantanées 62
II.5.1 Procédé thermochimique pour la production frigorifique de forte puissance 64
II.5.2 Procédé thermochimique pour la production de chaleur à HT de forte puissance 69

II.6 Applications à la valorisation de l'énergie thermique basse température 75
II.6.1 Procédé de rafraîchissement solaire mettant en œuvre un ammoniacate 75
II.6.2 Procédé de rafraîchissement et de stockage solaire mettant en œuvre un hydrate 82
II.6.3 Procédé de congélation solaire à -30°C à partir de capteurs plans 84

II.7 Applications au stockage de l'énergie thermique 91
II.7.1 Stockage de l'énergie solaire basse température pour l'habitat 94
II.7.2 Stockage de chaleur haute température pour centrale thermodynamique solaire 102

II.8 Applications au transport de chaleur et/ou de froid à longue distance 105

III- LES PROCÉDÉS THERMO-HYDRAULIQUES POUR LA TRANSFORMATION OU LA CONVERSION DE L'ÉNERGIE THERMIQUE 123

III.1 Le procédé thermo-hydraulique tritherme CHV3T 125
Application à la climatisation solaire
III.2 Le procédé thermo-hydraulique ditherme CAPILI 133
III.2.1 Cycle CAPILI moteur
Application à la conversion de l'énergie thermique des mers 135
III.2.2 Cycle CAPILI-PAC
Application à la climatisation automobile 145

III.3 Conclusions 148

CONCLUSION ET PERSPECTIVES DE RECHERCHE 149

NOMENCLATURE 155

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 159

ANNEXES

A - Curriculum Vitae 163
B - Production scientifique : 167
Brevets, publications, communications avec acte, communications sans acte, conférences invitées, colloque, séminaires, rapports de contrat
C - Encadrement de la recherche : 185
Co-directions de thèse, Post-docs, DEA, Masters
D - Activités contractuelles et de valorisation de la recherche 189
E - Activités d'enseignement et d'intérêt collectif 203
F - Tirés-à-part de quelques publications 209

INTRODUCTION

L'énergie thermique représente une part relativement importante de la consommation finale d'énergie, tant au niveau mondial que pour les pays européens. Selon les statistiques récentes publiées par l'Agence Internationale de l'Energie (IEA) [1,2], l'utilisation de l'énergie sous forme thermique représentait en 2009 environ 47% de la consommation d'énergie finale mondiale et 37% pour la zone européenne. Quant à l'utilisation de l'électricité, énergie produite à 91% au moyen d'une conversion thermique (principalement à partir d'énergies fossiles et nucléaire), elle représente 31% de cette consommation d'énergie finale. D'autre part on estime qu'en France, 44% de l'électricité totale produite est reconvertie en énergie thermique pour subvenir à des besoins de chaleur et/ou froid.

Les récentes crises énergétiques, appelées inévitablement à s'accentuer du fait d'une consommation croissante de ressources primaires limitées, ont fait prendre conscience aux pays industrialisés de la fragilité de leur système énergétique et de la nécessité de s'inscrire dans une stratégie de développement durable basée à la fois sur une diversification et une utilisation plus rationnelle et efficace des ressources énergétiques. Dans ce contexte, il paraît donc primordial de développer de nouvelles technologies permettant d'une part une meilleure gestion de la demande énergétique et une amélioration de l'efficacité énergétique des procédés de conversion thermique et d'autre part une plus grande utilisation de sources d'énergie renouvelable.

Les procédés thermiques à sorption de gaz s'inscrivent pleinement dans cette logique de maîtrise et d'utilisation rationnelle de l'énergie. Ces procédés à finalité énergétique sont basés sur l'exploitation de la thermicité de processus physico-chimiques renversables tel que l'absorption d'un gaz dans une solution saline ou binaire, l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide microporeux (physisorption) ou la réaction chimique entre un gaz et un solide réactif (chimisorption). Les avantages mis en avant pour de tels procédés sont liés à l'utilisation de fluides neutres vis-à-vis l'environnement tel que l'eau ou l'ammoniac, et la possibilité d'utiliser directement de l'énergie thermique comme principale source d'énergie motrice du procédé. Ces procédés thermiques sont particulièrement adaptés à l'exploitation de l'énergie solaire thermique et la valorisation de rejets thermiques. Les procédés à sorption de gaz sont avant tout qualifiés de « transformateurs thermochimiques » dans la mesure où l'énergie thermique motrice du procédé n'est pas convertie dans une autre forme énergétique plus noble telle que l'énergie mécanique : la forme thermique des énergies entrantes et sortantes du procédé est conservée.

Les différents modes de fonctionnement de ces procédés, donc exclusivement thermiques et opérant généralement sur 3 ou 4 niveaux de température, permettent de nombreuses applications : la production de froid et/ou de chaleur utile (mode pompe à chaleur), la revalorisation du potentiel thermique d'une source énergétique bas niveau de température (mode thermo-transformation). Plus spécifiquement dans le cas des procédés à sorption solide/gaz, qui ont par nature un fonctionnement discontinu, la fonction de stockage de chaleur avec une haute densité énergétique apparaît actuellement comme un axe de développement potentiellement prometteur pour la gestion de l'énergie. Les performances de tels procédés peuvent sensiblement être améliorées en couplant de manière thermique ou massique plusieurs cycles de base et réaliser ainsi des cycles multi-effets.

Mon activité de recherche s'est inscrite dans cette problématique générale depuis mes années de thèse. Cette activité s'est effectuée, depuis ma thèse soutenue en 1995, au laboratoire « *Procédés Matériaux et Energie Solaire* » (PROMES, anciennement IMP) unité propre du CNRS (UPR 8521), plus précisément dans l'équipe « *Génie de la sorption solide-gaz appliqué à des fins énergétiques* » dirigée par Bernard Spinner, et devenue en 2006 équipe « *Thermodynamique, Energétique et Systèmes réactifs* ». Cette équipe développe depuis 1980 des recherches sur les transformateurs thermochimiques, basés sur la thermicité de réactions chimiques solide-gaz renversables, et les matériaux réactifs qui en conditionnent les performances. Une des innovations majeures de l'équipe réside dans le développement et la mise au point de matériaux performants adaptés à la gestion de thermicité de ces réactions. L'idée de base a été de développer des composites poreux consolidés constitués d'un mélange dans des proportions optimales de sel réactif et d'un liant inerte, le graphite naturel expansé, choisi pour ses qualités thermiques et mécaniques. Cette mise en œuvre, proposée dès 1983 par C. Coste et S. Mauran [3], a permis d'améliorer très significativement les performances de ces procédés, de favoriser le développement des recherches dans ce domaine, et aussi d'intéresser de nombreux industriels à cette technologie, en particulier les sociétés Elf Aquitaine et Le Carbone Loraine. Les recherches menées, tant au niveau des matériaux (caractérisation des réactifs, mise en œuvre des composites) qu'à l'échelle du réacteur et du procédé (configuration des réacteurs, couplage entre réacteurs, gestion des cycles,…), avaient et ont toujours pour objectifs scientifiques la compréhension et la maîtrise des transferts couplés de masse et de chaleur dans ces milieux poreux réactifs, la maîtrise de la gestion cyclique des réacteurs et enfin l'analyse et l'optimisation thermodynamique de ces procédés thermiques particuliers. Ces recherches ont ainsi conduit à des innovations relatives à des structures de procédés et des modes de fonctionnement particuliers permettant d'atteindre des performances globales intéressantes, et qui se sont concrétisées par de nombreux dépôts de brevet et de cessions de licence.

Mes travaux de recherche ont abordé diverses problématiques : l'optimisation et la gestion cyclique de réacteurs thermochimiques solide/gaz soumis à des contraintes thermodynamiques variables, l'optimisation des cycles intégrant de tel réacteurs, ainsi que le développement de

nouveaux concepts de procédés thermochimiques ou thermo-hydrauliques, visant des fonctionnalités énergétiques précises ou permettant d'en accroître les performances énergétiques. Ces travaux visent clairement à mieux répondre aux enjeux majeurs de gestion rationnelle et de maîtrise de l'énergie (**transport** et **stockage de l'énergie thermique**) et à développer des outils d'analyse et des solutions pertinentes pour la minimisation des impacts environnementaux induits par la **transformation** ou **la conversion** de l'énergie thermique.

Ce mémoire fait le point sur les différentes thématiques que j'ai développées ; j'ai choisi de regrouper ces travaux de recherche en trois grands volets :

Le premier volet concerne le développement, sur une base exergétique, d'outils d'analyse thermodynamique pour la conception, l'optimisation et l'évaluation plus réaliste de la qualité thermodynamique des procédés de transformation ou de conversion de l'énergie thermique.

Le second chapitre fait la synthèse des problématiques plus spécifiquement liées aux transformateurs thermochimiques. Selon l'objectif applicatif, il est en effet nécessaire de prendre en compte les interactions existantes aux diverses échelles du procédé : le choix du solide réactif, sa mise en œuvre, la configuration du réacteur et sa gestion dynamique. Cette approche sera illustrée à travers diverses applications de finalités énergétiques différentes : production de chaleur et de froid par cycle à cascade thermique, production de chaleur ou de froid de forte puissance instantanée, rafraîchissement et congélation solaire, stockage longue durée de chaleur solaire et transport de chaleur à longue distance.

Le troisième volet de ces travaux concerne l'étude de nouveaux procédés thermo-hydrauliques adaptés à la conversion énergie thermique/travail. Le potentiel de ces procédés est évalué à travers trois applications qu'il nous a semblé intéressant de développer : la climatisation solaire par procédé thermo-hydraulique tritherme, la production d'électricité par procédé thermo-hydraulique ditherme moteur à partir d'énergie solaire ou en exploitant l'énergie thermique des mers et enfin, la production de chaleur ou de froid pour assurer le confort thermique des véhicules automobiles.

En fin de chaque partie, je rappelle pour chacune des thématiques développées, le contexte dans lequel ont été menés ces travaux (partenariats institutionnel ou industriel) et dresse un bilan de la production scientifique et des encadrements de thèses, post-docs ou masters.

En dernier lieu, nous conclurons cette synthèse par des perspectives de recherche sur chacune de ces thématiques que je souhaiterai développer ou approfondir à court et moyen terme.

Les annexes à ce mémoire rassemblent, outre les informations relatives à mon cursus (annexe A), l'ensemble de ma production scientifique (annexe B), l'encadrement de la recherche (annexe C), une description synthétique des divers partenariats institutionnels et industriels (annexe D), mes activités d'enseignement et d'intérêt collectif (annexe E). Enfin, pour compléter cette synthèse

des travaux, j'ai sélectionné en annexe F quelques publications représentatives des différentes thématiques développées.

En ce qui concerne les références bibliographiques, les renvois numériques [-] correspondent à des articles listées à la fin du document. Les références ([Br], [P], [C], [CI], [CS], [RC]) correspondent à la valorisation et à la diffusion de mes travaux sous la forme de brevets, publications, communications (avec acte, invité ou sans acte) ou rapports d'études ; elles sont regroupées dans l'annexe B. Les renvois de la forme [THS] correspondent aux thèses que j'ai encadrées et dont la liste figure en Annexe C.

CHAPITRE I

Nouvelles approches systémiques pour la caractérisation et l'optimisation thermodynamique des procédés énergétiques à sorption

I. 1- Du dipôle thermochimique au procédé énergétique à sorption de gaz

Les transformateurs thermochimiques sont des procédés thermiques reposant sur la gestion de la thermicité de processus physico-chimiques renversables de sorption entre un gaz et un milieu sorbant. Selon la nature de ce milieu, on parlera d'absorption d'un gaz dans une solution liquide, d'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide microporeux ou de réaction chimique entre un solide réactif et un gaz. La sorption renversable d'un gaz G sur un sorbant S est en général caractérisée par un équilibre thermodynamique selon la formulation :

$$\{S\} + \nu\, G \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \{S,\nu G\} + \nu.\Delta H_{sorption}$$

Dans le sens 1, le gaz G se fixe sur le sorbant S de manière exothermique et libère de la chaleur de sorption. Par contre, l'apport de chaleur au milieu sorbant riche en gaz permettra de faire désorber le gaz G de manière endothermique (sens 2). Dans le cas de la réaction S/G, le sens 2 caractérise la décomposition d'un solide réactif chargé, tandis que le sens 1 permet sa synthèse.

Les processus d'absorption L/G et d'adsorption S/G sont divariants, c'est-à-dire qu'à l'équilibre thermodynamique, la quantité totale de gaz fixée dans la solution ou à la surface du solide dépend de deux grandeurs intensives : la pression et la température. Par contre pour la réaction chimique S/G, cet équilibre est monovariant comme dans le cas des changements d'état L/G. La quantité de gaz fixée sur le réactif solide est alors indépendante de ces grandeurs et à l'équilibre thermodynamique, la pression et la température sont reliées par la relation de Clausius-Clapeyron :

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_{ref}}\right) = -\frac{\Delta H^o}{RT_{eq}} + \frac{\Delta S^o}{R} \qquad \text{avec} \qquad P_{ref} = 1 \text{ bar} \qquad \textbf{(I.1)}$$

Ainsi, en négligeant la variation de ΔH et ΔS du processus avec la température, les positions d'équilibre thermodynamique peuvent être représentées, dans le cas d'une réaction S/G ou d'un changement d'état L/G, par une droite dans un diagramme (lnP, -1/T) de Clausius-Clapeyron. Dans le cas des processus divariants d'absorption ou d'adsorption, l'enthalpie et l'entropie de

sorption dépendent de la quantité de gaz fixée. Les positions d'équilibre thermodynamique sont alors représentées par un faisceau de droites, ou réseau d'isostères, chacune de ces droites caractérisant les couples pression/température d'équilibre pour une même quantité de gaz fixée.

La mise en oeuvre de ces procédés, dans leur version la plus simple, est basée sur le couplage massique de deux réservoirs via le gaz actif ; l'un est siège d'un processus endothermique produisant le gaz (par évaporation ou désorption du gaz), le second est siège d'un processus, identique ou différent, consommant ce gaz de manière exothermique (par condensation ou absorption du gaz). Pour une même pression de travail, les températures d'équilibre associées à chaque processus sont donc distinctes. L'élément, siège du processus endothermique est en contact avec une source de chaleur à T_1 tandis que le second élément, exothermique, est en contact avec un puits de chaleur à T_2. Cette association conduit donc à la définition du « **dipôle thermochimique** », constitué d'un système fermé recevant et délivrant de la chaleur à des températures différentes par transfert de gaz. Deux modes de fonctionnement de ce dipôle sont possibles selon le sens du transfert du gaz actif d'un pôle à l'autre, et ce indépendamment de la pression du système. La figure 1 illustre ces deux phases de fonctionnement pour un dipôle thermochimique constitué d'un réacteur S/G et d'un évaporateur/condenseur.

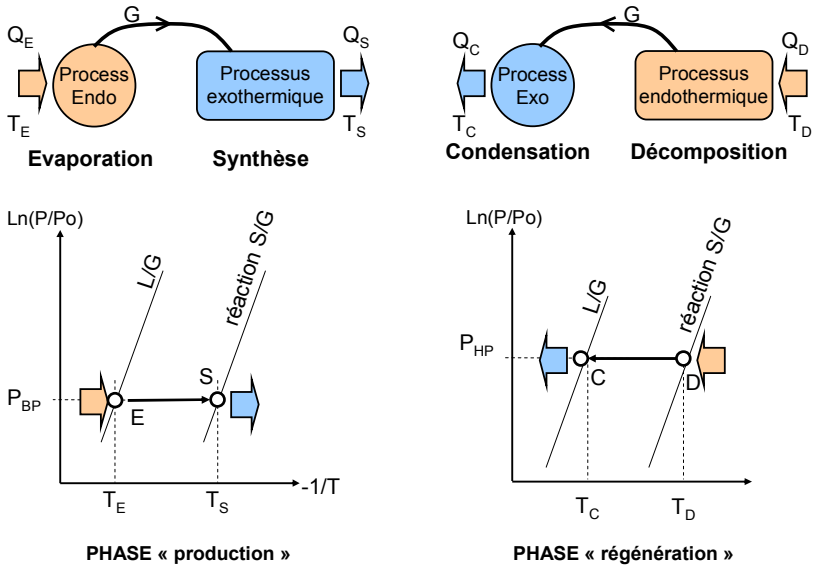


Figure 1 : Représentation schématique des deux modes de fonctionnement d'un dipôle thermochimique constitué d'un réacteur S/G et d'un évaporateur/condenseur

En adaptant la pression opératoire associée à chaque mode de fonctionnement du dipôle, en fonction des températures des sources et puits de chaleur, on peut définir un cycle thermochimique quadritherme (ou tritherme si les températures de rejet de chaleur sont identiques). Ces cycles comportent deux phases principales : une phase de production de froid et/ou de chaleur utile suivie d'une phase de régénération consommatrice d'énergie thermique généralement coûteuse.

Selon que la phase de production est réalisée à basse ou haute pression, deux modes génériques de fonctionnement du cycle sont possibles : le mode pompe à chaleur (*heat pump*) ou le mode thermo-transformation (*heat transformer*). Ainsi en exploitant une source de chaleur à T_h, ces

deux modes permettent de remplir plusieurs fonctionnalités (Figure 2) : une production de froid à T_f et/ou de chaleur à T_c, une production de chaleur à T_c avec amplification ou une revalorisation du niveau thermique de chaleur de T_h à T_{val}. Cette dernière fonctionnalité est spécifique aux systèmes à sorption de gaz. Dans de nombreux cas d'application, ces procédés par nature quadrithermes opèrent dans la pratique sur trois niveaux de température.

La mise en œuvre d'un seul dipôle conduit à des cycles thermochimiques où la phase de production de chaleur/froid utile est réalisée de manière totalement dissociée dans le temps de la phase de régénération. Ce mode de fonctionnement discontinu est à la base des applications de stockage de l'énergie thermique, de production de forte puissance instantanée ou de la valorisation d'une source intermittente d'énergie telle que l'énergie solaire.

Par contre, l'utilisation de deux dipôles identiques fonctionnant en opposition de phase conduit à un procédé qui permet une production pseudo-continue dans le cas de la sorption S/G ou continue dans le cas des procédés à absorption L/G. En effet, la nature liquide du sorbant permet de réaliser un transfert continu de matière entre les deux dipôles (transfert simultané de solution riche de l'absorbeur vers le désorbeur et de solution pauvre du désorbeur vers l'absorbeur).

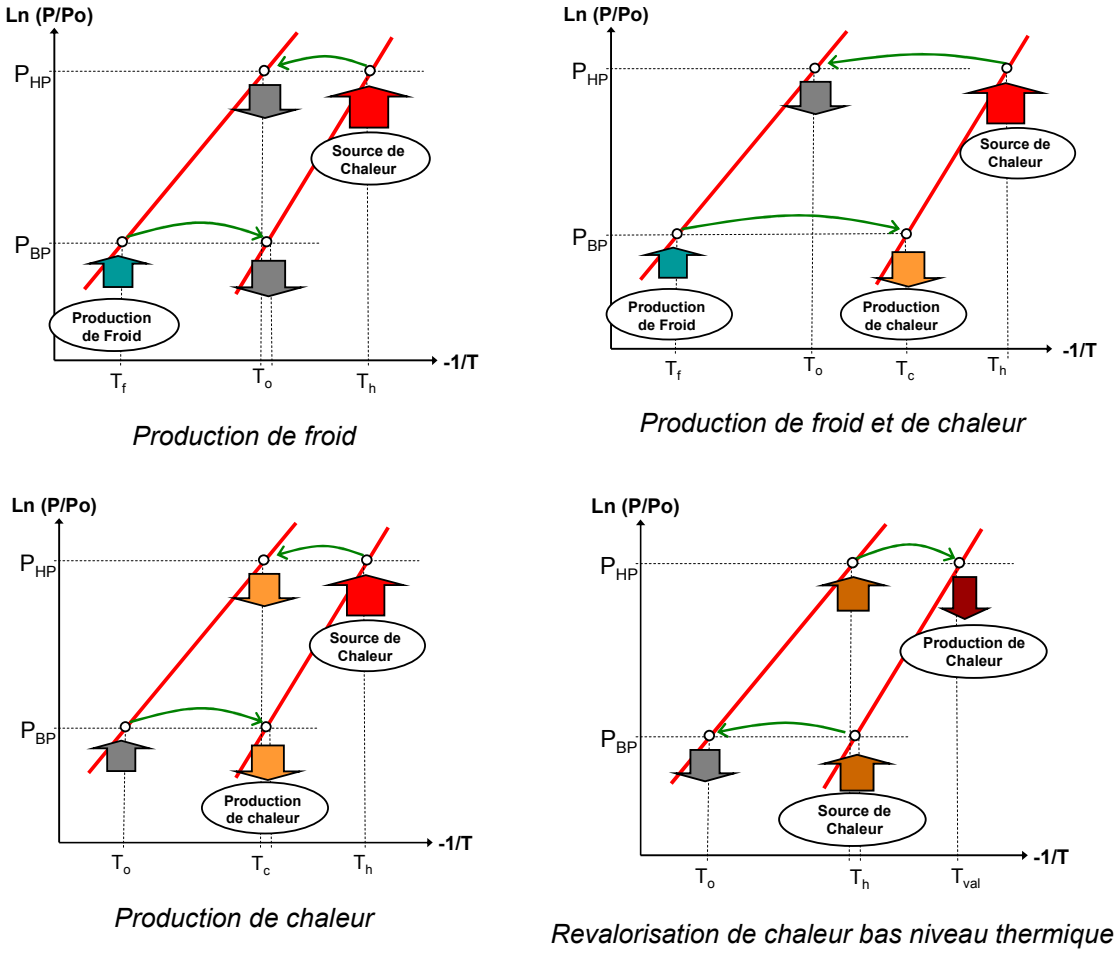


Figure 2 : Les différentes fonctionnalités pour un cycle thermochimique

L'utilisation de plusieurs dipôles thermochimiques implémentant des processus physico-chimiques différents permet aussi, par des couplages thermiques pertinents, d'envisager des procédés multi-effets ou en cascade, visant des performances accrues ou plus spécifiquement permettant de répondre aux verrous posés par des applications particulières (transport de froid/chaleur à longue distante, production de froid à très basse température à partir d'une source de faible niveau thermique,…).

Les performances de ces procédés, qui sont principalement thermiques, peuvent s'exprimer au travers de divers critères énergétiques telle que la puissance moyenne sur un cycle de fonctionnement dans le cas d'une production pseudo-continue, la puissance spécifique ou encore la densité énergétique (massique ou volumique selon l'objectif applicatif) pour les applications de stockage de l'énergie thermique. Elles peuvent aussi être caractérisées par des facteurs exprimant la qualité de la transformation énergétique.

Ces critères de qualité rendent compte d'un bilan énergétique sur un cycle et sont habituellement définis par l'intermédiaire d'un coefficient de performance (COP) pour les application de production de froid ou d'un coefficient opérationnel d'amplification de chaleur (COA) pour les applications de production de chaleur. Ils sont définis comme le rapport de la quantité d'énergie utile produite à la quantité d'énergie coûteuse consommée par le procédé.

Le rendement exergétique (η_{ex}) est un facteur de qualité thermodynamique qui compare les performances énergétiques réelles du procédé, aux performances idéales qu'il serait en mesure d'atteindre s'il n'entraînait aucune irréversibilité thermodynamique. Ce critère permet de rendre compte de l'écart à l'idéalité thermodynamique d'un procédé, par rapport au procédé idéal de Carnot fonctionnant dans les mêmes conditions opératoires. Il permet ainsi de savoir comment le procédé exploite tout le potentiel fourni par les sources motrices du procédé.

À ces critères, il convient également d'ajouter des critères plus technico-économiques liés à la complexité du procédé, tels que la surface totale d'échangeurs mise en oeuvre, le nombre et la taille des composants, le mode de gestion et de contrôle du procédé…

I. 2. Critères de performances thermodynamiques

De nombreuses études analysent et proposent des critères pour caractériser les performances idéales des procédés à sorption. L'analyse thermodynamique des cycles à absorption quadrithermes menée par Abrahamson [4] est l'une des premières études complètes basées sur le 1^{er} et le 2^{nd} principe de la thermodynamique. L'intérêt d'une réflexion sur les performances idéales a été fortement actualisé par les travaux de Le Goff [5], Brodyanski [6], qui tendent à une nouvelle démarche dans l'analyse thermodynamique des procédés : celle d'une analyse exergétique impliquant la définition de l'exergie de transit. Contrairement aux approches classiques, cette analyse permet de caractériser et comparer la qualité thermodynamique de procédés idéaux avant toute analyse des irréversibilités induites dans la conversion énergétique.

I.2.1 Exergie de transit et critères exergétiques associés

L'exergie est un concept introduit par Gouy en 1889 [7] permettant de quantifier non seulement la quantité d'énergie considérée mais également sa qualité en terme de potentiel. L'exergie d'une source d'énergie peut être définie comme le travail maximal qu'il serait possible d'en obtenir au moyen d'un cycle moteur de Carnot, en contact avec un puits d'énergie en équilibre thermodynamique avec l'environnement (état de référence défini par la température T_o, pression P_o et potentiels chimiques μ_{io} de ses constituants). Ainsi, le contenu exergétique d'une quantité de chaleur Q disponible à T est déterminé par :

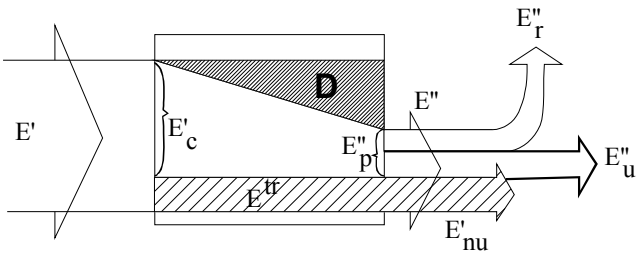
$$Ex = Q.\theta \qquad \text{où} \quad \theta \text{ est le facteur de Carnot } \theta = 1 - \frac{To}{T} \qquad \textbf{(I.2)}$$

L'analyse exergétique d'un procédé de conversion ou de transformation de l'énergie permet non seulement de qualifier sa qualité thermodynamique, mais également d'identifier les pertes d'exergie dans le procédé. Elle permet ainsi d'analyser le manque de performance d'un procédé afin d'en optimiser la structure par la suite. Cette analyse repose en général sur l'évaluation des flux énergétiques dans le procédé et la comparaison des flux d'exergie à la frontière du système.

Le rendement exergétique classique η_G, défini par Grassman (1950) [8] comme le rapport de l'ensemble des exergies sortantes E" sur les exergies entrantes E' du procédé, permet de caractériser de manière globale les pertes exergétiques D dues aux irréversibilités thermodynamiques dans le procédé. Cependant, il ne rend pas compte de la réelle qualité de la transformation de l'énergie dans le procédé. Une définition plus adéquate doit prendre en compte la fraction E'_c de l'exergie entrante qui est réellement consommée pour produire de l'exergie $E"_p$ par conversion/transformation dans le procédé. En s'appuyant sur le concept d'exergie en transit proposé par Kostenko [9] puis développé par Brodyanski [6], nous avons introduit avec B. Spinner et M. Sorin (du Canmet, Montréal) la notion de rendement intrinsèque η_{in} d'un procédé thermochimique [P6, C9] qui permet de répondre à la faiblesse du rendement de Grassmann. L'exergie en transit dans le procédé est la part de l'exergie entrante E'_{nu} non utilisée par le procédé et qui conserve sa forme énergétique en traversant le système.

Cependant, pour compléter cette analyse, il faut aussi prendre en considération que toute l'exergie réellement produite ($E''_p=E''-E'_{nu}$) par le procédé n'est pas nécessairement exploitée en totalité par l'utilisateur. Ceci implique alors qu'une fraction E''_r de l'exergie produite E''_p est produite en excès, et donc inexploitée, conduisant à une perte exergétique : c'est le cas par exemple d'une production de froid à une température plus basse ou d'une production de chaleur à une température plus élevée que celle effectivement utilisée.

On peut ainsi définir la notion de productivité exergétique d'un procédé rejoignant la notion de *yield* pour les anglo-saxons : l'effectivité exergétique η_y est alors définie comme le rapport de l'exergie utile E''_u, réellement produite par conversion/transformation, à l'exergie totale entrante E' dans le procédé (Fig. 3).



Rendement de Grassman: $\eta_G = \dfrac{E''}{E'} = 1 - \dfrac{D}{E'}$

Rendement intrinsèque : $\eta_{in} = \dfrac{E''-E^{tr}}{E'-E^{tr}} = \dfrac{E''_p}{E'_c}$

Effectivité exergétique : $\eta_y = \dfrac{E''_u}{E'}$ **(I.3)**

Figure 3 : Conversion/transformation de l'énergie dans un procédé énergétique quelconque et définition du rendement de Grassmann, rendement intrinsèque et effectivité exergétique.

L'identification des différentes exergies intervenant dans un procédé permet alors d'écrire l'effectivité exergétique η_y en fonction de trois paramètres : le rendement de conversion (x_e) qui caractérise la part de l'exergie entrante effectivement convertie/transformée dans le procédé ; le taux de destruction d'exergie (d) qui caractérise les irréversibilités thermodynamiques liées à la fois aux transferts de chaleur et de matière dans le procédé et à la nature intrinsèque du procédé (irréversibilités systémiques) ; enfin la sélectivité (e_w) caractérisant l'inutilité des exergies produites par le procédé (ou taux de "gaspillage" de l'exergie produite).

$$\eta_y = x_e - d - e_w = \frac{E''_u}{E'} \qquad \text{avec } x_e = \frac{E'-E'_{nu}}{E'} \qquad d = \frac{D}{E'} \qquad \text{et} \qquad e_w = \frac{E''_r}{E'} \qquad \textbf{(I.4)}$$

Cette expression permet la définition de l'effectivité exergétique d'un procédé idéal, donc sans pertes exergétiques D dues à une conversion/transformation de l'énergie, comme $\eta_y^{id} = x_e - e_w$.

Afin de maximiser cette effectivité idéale, il s'agira alors de rechercher des structures idéales de procédés qui permettent de maximiser le taux de conversion x_e à 1 et minimiser la sélectivité e_w à 0.

L'intérêt d'un tel critère exergétique est non seulement de permettre une comparaison de systèmes idéaux, mais aussi d'évaluer les performances énergétiques idéales. Ainsi, pour un procédé thermique utilisant une source de chaleur à T_h pour produire du froid utile à T_e , on peut alors relier l'effectivité exergétique aux performances énergétiques :

$$COP = \frac{Q_e}{Q_h} = \left(x_e - d - e_w\right).\frac{\theta_h}{\left|\theta_e\right|} \qquad \textbf{(I.5)}$$

Et dans le cas particulier d'un procédé considéré comme idéal avec des pertes exergétiques D nulles, les performances maximales du procédé pourront être évaluées par :

$$COP_{id} = \frac{Q_e}{Q_h} = \left(x_e - e_w\right).\frac{\theta_h}{\left|\theta_e\right|} \qquad \textbf{(I.6)}$$

L'évaluation de ces performances idéales nécessite néanmoins de connaître la distribution des flux d'énergies à l'intérieur de ces structures. La maximisation des performances d'un procédé nécessite par conséquent la maximisation de l'effectivité exergétique. Outre l'approche classique consistant à minimiser les irréversibilités thermodynamiques d'un procédé, il s'agira en premier lieu de rechercher de nouvelles structures de procédés exploitant pleinement le potentiel de l'exergie en entrée du procédé ($x_e \rightarrow 1$) et permettant de produire uniquement de l'exergie utile ($e_w \rightarrow 0$).

I. 2.2 Flux internes d'énergie et d'exergie dans les procédés à sorption

Dans le cas d'un procédé thermochimique quadritherme impliquant un seul dipôle, l'énergie thermique Q_D introduite à T_D et qui permet la désorption D du gaz (ou une décomposition), est stockée pour une part dans le gaz désorbé sous forme de chaleur latente (l) puis transportée par ce gaz au condenseur rejetant alors à T_C la chaleur de condensation Q_C. Une seconde part de cette énergie Q_D est stockée dans le sorbant sous forme de potentiel chimique (r) et permet par la suite de réaliser l'absorption S du gaz (ou une synthèse) à T_S impliquant alors le pompage de chaleur Q_E par évaporation à T_E. On peut en conclure que la phase de régénération du dipôle est une phase de stockage d'exergie dans le sorbant sous forme, soit d'énergie réticulaire dans le cas de processus thermochimique S/G, soit d'énergie de mélange dans le cas de l'absorption L/G. On peut alors écrire de manière simplifiée que $\Delta H_R = r + l$ et $\Delta H_v = l$.

Pour un procédé thermochimique idéal, fonctionnant à l'équilibre thermodynamique avec des enthalpies de processus physico-chimiques considérées constantes (donc indépendants de P et de T) et où les chaleurs sensibles des composés actifs sont négligées, on peut identifier de manière simple les flux énergétiques mis en œuvre au cours d'un cycle complet de fonctionnement du dipôle (régénération puis production). Il est alors possible de définir les flux d'exergie qui transitent dans le procédé ainsi que les exergies produites en excès ou utiles. La figure 4 représente de telles distributions de flux dans un procédé thermochimique fonctionnant en mode pompe à chaleur avec production de chaleur et de froid utile ou en thermo-transformation. Les représentations de la figure 4 peuvent aussi être transposées dans un diagramme (facteur de Carnot θ - chaleur Q) qui permet de visualiser les transferts d'exergie dans les dipôles. Ainsi, la dégradation du potentiel thermique d'une quantité de chaleur (représentée par une flèche descendante) permet, comme par effet de levier, la remontée du potentiel thermique d'une autre quantité de chaleur (flèche ascendante).

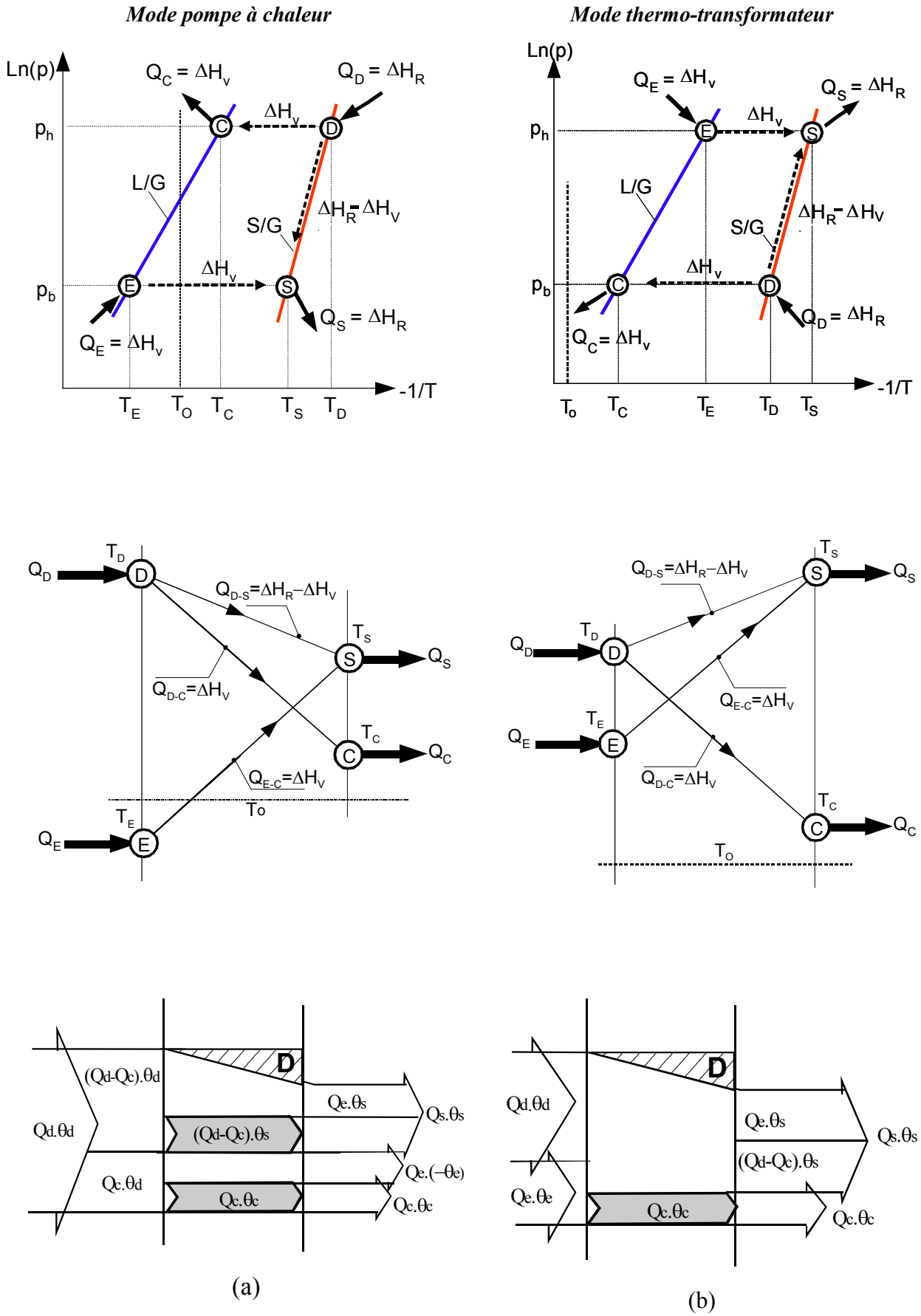


Figure 4 : Identification des flux internes d'énergie et d'exergie dans un procédé thermochimique fonctionnant en (a) mode pompe à chaleur ou (b) mode thermo- transformateur

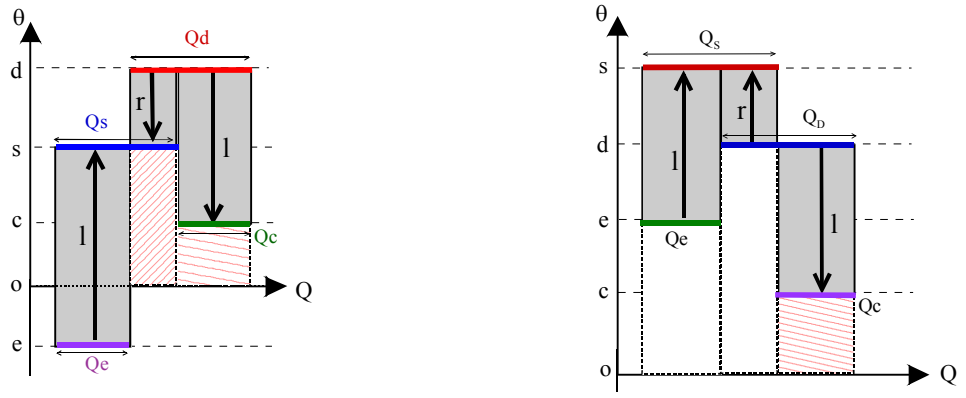


Figure 5 : Représentation dans le diagramme (θ-Q) du fonctionnement d'un procédé thermochimique idéal fonctionnant en mode pompe à chaleur (a) ou en mode thermo-transformation (b)

Pour un procédé réel, l'exergie produite ou valorisée (aire Q.Δθ↑) par le procédé est plus faible que l'exergie exploitée ou dévalorisée (aire Q.Δθ↓) traduisant ainsi des pertes exergétiques (D). Dans le cas d'un procédé idéal, ces aires sont égales et on peut alors exprimer les bilans exergétiques selon le mode de fonctionnement du procédé :

- en mode pompe à chaleur : $Q_E(\theta_s - \theta_e) = (Q_D - Q_C)(\theta_d - \theta_s) + Q_C(\theta_d - \theta_c)$ **(I.7)**
- en mode thermo-transformateur $Q_E(\theta_s - \theta_e) + (Q_D - Q_C)(\theta_s - \theta_d) = Q_C(\theta_d - \theta_c)$ **(I.8)**

Ces bilans exergétiques permettent alors de déterminer des coefficients de performances idéales du procédé selon l'application envisagée, c'est-à-dire en fonction du caractère utile des exergies transitant dans, ou produites par, le procédé.

I. 2.3 Performances énergétiques idéales

Les bilans exergétiques précédents permettent d'exprimer les coefficients de performance idéale d'un transformateur thermochimique selon la finalité énergétique :

- ***mode pompe à chaleur en production de froid :***

L'effet utile est le froid produit à l'évaporateur Q_E. Le coefficient de performance idéal en mode réfrigération s'écrit dans ce cas :

$$COP_i^R = \frac{Q_E}{Q_D} = \frac{(\theta_d - \theta_c) - \frac{Q_S}{Q_D}(\theta_s - \theta_c)}{(\theta_c - \theta_e)} \qquad \textbf{(I.9)}$$

Cette expression se simplifie dans deux cas :

- si les rejets de chaleur du procédé Q_C et Q_S se font au même niveau de température, c'est à dire $T_r = T_c = T_s$:

$$COP_i^R = \frac{(\theta_d - \theta_r)}{(\theta_r - \theta_e)} \qquad \textbf{(I.10)}$$

- si l'on considère comme négligeable les chaleurs massiques des composés actifs intervenant dans les processus et si l'on fait l'hypothèse que l'enthalpie ΔH et l'entropie ΔS des processus impliqués dans le dipôle thermochimique sont constantes, c'est à dire indépendantes de la pression et de la température, alors $Q_S=Q_D=\Delta H_R$.

$$COP_i^R = \frac{(\theta_d - \theta_s)}{(\theta_c - \theta_e)} = \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_d}\right)\left(\frac{1}{T_e} - \frac{1}{T_c}\right)^{-1} \quad \textbf{(I.11)}$$

Cette dernière formulation est en accord avec l'égalité des pressions d'équilibre des processus mis en œuvre dans un dipôle lors des différentes phases de fonctionnement (décomposition/condensation et synthèse/évaporation) :

$$\ln\left(\frac{P_h}{P_{\text{ref}}}\right) = -\frac{\Delta H_v}{RT_c} + \frac{\Delta S_v}{R} = -\frac{\Delta H_R}{RT_d} + \frac{\Delta S_R}{R}$$

$$\ln\left(\frac{P_b}{P_{\text{ref}}}\right) = -\frac{\Delta H_v}{RT_e} + \frac{\Delta S_v}{R} = -\frac{\Delta H_R}{RT_s} + \frac{\Delta S_R}{R} \quad \textbf{(I.12)}$$

qui par combinaison aboutit à l'expression du COP_i^R simplifiée (I.11).

- ***Mode pompe à chaleur en production de chaleur :***

L'effet utile dans ce cas est la production de chaleur et l'expression du COP idéal pour cette finalité peut s'écrire :

$$COP_i^H = \frac{Q_C + Q_S}{Q_D} = \frac{(\theta_d - \theta_e) - \frac{Q_S}{Q_D}(\theta_s - \theta_c)}{(\theta_c - \theta_e)} \quad \textbf{(I.13)}$$

Dans le cas où la production de chaleur est réalisée à un même niveau de température, c'est-à-dire pour $T_s=T_c=T_u$ (cas a) ou lorsque $Q_S=Q_D=\Delta H_R$ (cas b), cette expression se simplifie en :

$$\text{(a)}\quad COP_i^H = 1 + \frac{(\theta_d - \theta_u)}{(\theta_u - \theta_e)} \quad \text{ou} \quad \text{(b)}\quad COP_i^H = 1 + \frac{(\theta_d - \theta_s)}{(\theta_c - \theta_e)} \quad \textbf{(I.14)}$$

- ***Mode thermo-transformateur:***

L'effet utile est dans ce cas la production de chaleur à T_s et l'expression du COP idéal pour ce mode de fonctionnement spécifique aux procédés à sorption, s'exprime :

$$COP_i^{HT} = \frac{Q_S}{Q_D + Q_E} = \frac{(\theta_d - \theta_c) + \frac{Q_E}{Q_D}(\theta_e - \theta_c)}{\left(1 + \frac{Q_E}{Q_D}\right)(\theta_s - \theta_c)} \quad \textbf{(I.15)}$$

qui se simplifie lorsque les entrées de chaleurs Q_E et Q_D sont réalisées à un même niveau de température ($T_e=T_d=T_{ed}$) :

$$COP_i^{HT} = \frac{(\theta_{ed} - \theta_c)}{(\theta_s - \theta_c)} \quad \textbf{(I.16)}$$

I. 2.4 Critères exergétiques pour la maximisation des performances idéales

L'analyse des transferts d'exergie par l'intermédiaire des diagrammes θ-Q permet aussi de dégager des pistes d'amélioration des performances idéales. Nous développons ici, selon le mode de fonctionnement, la démarche permettant de définir les conditions optimales de fonctionnement de ces procédés qui conduisent à la maximisation de l'effectivité exergétique et donc des performances idéales.

- ***en mode pompe a chaleur :***

Dans le cas d'un procédé destiné à une application de production uniquement de froid, les exergies en transit $(Q_d\text{-}Q_c).\theta_s$ et $Q_c.\theta_c$ sont inutiles pour l'utilisateur et sont donc à soustraire de l'exergie en entrée du procédé pour définir le facteur de conversion x_e. Par ailleurs, l'exergie $(Q_e.\theta_s)$ est produite en excès par le procédé, ce qui conduit à définir le facteur de sélectivité exergétique e_W :

$$x_e = \frac{Q_D\theta_d - (Q_D - Q_C)\theta_s - Q_C\theta_c}{Q_D\theta_d} = \frac{Q_E(\theta_s - \theta_e)}{Q_D\theta_d} \qquad \text{et} \qquad e_w = \frac{Q_e\theta_s}{Q_D\theta_d} \qquad \textbf{(I.17)}$$

conduisant à l'effectivité exergétique idéale : $$\eta_y = \frac{E''_u}{E'} = \frac{Q_E(-\theta_e)}{Q_D\theta_d} = x_e - e_w \qquad \textbf{(I.18)}$$

L'expression du coefficient de performance du procédé idéal en mode production de froid seul devient:

$$COP_i^R = \frac{Q_E}{Q_D} = (x_e - e_w)\frac{\theta_d}{-\theta_e} \qquad \textbf{(I.19)}$$

La maximisation de ce coefficient de performance consistera alors à mettre en oeuvre des processus physico-chimiques adéquats permettant d'annuler les exergies de transit non utiles, et de rendre utile toute l'exergie produite (ou valorisée) par le procédé. Ceci est possible en mettant en œuvre un procédé tritherme dans lequel les processus physico-chimiques choisis permettent de rejeter les chaleurs Q_c et Q_S dans l'environnement à To.

Dans le cas d'un procédé thermochimique destiné à une application de production simultanée de froid et de chaleur, les exergies en transit $(Q_d\text{-}Q_c).\theta_S$ et $Q_c.\theta_c$ sont utiles à condition que les niveaux de températures de rejet T_c et T_S ne soient pas trop bas (x_e=1). Si par contre la chaleur de condensation Qc, n'est pas utilisée à cause de son niveau trop bas et est rejetée à l'environnement avec T_C>To, toute l'exergie d'entrée $Q_D.\theta_d$ n'est pas totalement utilisée, ce qui implique que x_e devient inférieure à 1. Par contre, l'exergie $(Q_e.\theta_S)$ n'est plus produite en excès par le procédé car elle est dans ce cas considérée comme utile (production de chaleur), ce qui conduit à définir un facteur de sélectivité exergétique égal à 0.

Dans le cas d'un procédé destiné à une application de production uniquement de chaleur, un raisonnement identique conduit à réaliser un pompage de chaleur Q_E le plus près du niveau de température To afin de minimiser la sélectivité exergétique et à utiliser en totalité les rejets de chaleur Qs et Qc afin de maximiser le taux de conversion exergétique.

- ***en mode thermotransformation :***

Dans ce mode de configuration de fonctionnement, l'exergie ($Q_c.\theta_c$) ne fait que transiter dans le système et n'est pas utilisée, alors que les exergies $Q_e.\theta_e$ et $(Q_d-Q_c)\theta_d$ valorisées dans le procédé permettent l'effet utile recherché (production de chaleur Qs à Ts). Dans ce cas, nous avons :

$$x_e = \frac{Q_D\theta_d + Q_E\theta_e - Q_C\theta_c}{Q_D\theta_d + Q_E\theta_e} = 1 - \frac{Q_C\theta_c}{Q_D\theta_d + Q_E\theta_e} \qquad \text{et} \qquad e_w = 0$$

$$\eta_y = \frac{Q_S\theta_s}{Q_D\theta_d + Q_E\theta_e} = x_e \qquad \textbf{(I.20)}$$

Le coefficient de performance idéale d'un thermo-transformateur s'exprime par :

$$COP_i^{HT} = \frac{Q_S}{Q_D + Q_E} = 1 - \frac{Q_C}{Q_D + Q_E} \qquad \textbf{(I.21)}$$

qui s'exprime aussi en utilisant les relations (I.20) par :

$$COP_i^{HT} = 1 - (1 - x_e)\frac{\tilde{\theta}_{ed}}{\theta_c} \qquad \text{avec} \quad \tilde{\theta}_{ed} = \frac{Q_D\theta_d + Q_E\theta}{Q_D + Q_E} \qquad \textbf{(I.22)}$$

La maximisation des performances idéales implique donc une augmentation de x_e, qui peut être obtenue en rejetant la chaleur de condensation Qc le plus près de l'environnement (Tc→To) afin d'exploiter tout le potentiel de cette chaleur entrante à T_d. Lorsque T_c=To conduisant à x_e=1, le coefficient de performance se réduit à :

$$COP_i^{HT} = \frac{\tilde{\theta}_{ed}}{\theta_s} \qquad \textbf{((I.23)}$$

Finalement, les différentes configurations de base de procédés thermochimiques, mettant en œuvre un seul dipôle et permettant d'atteindre des effectivités exergétiques maximales de 1 pour ces différents modes de fonctionnement, sont décrites dans les diagrammes (θ-Q) de la figure 6.

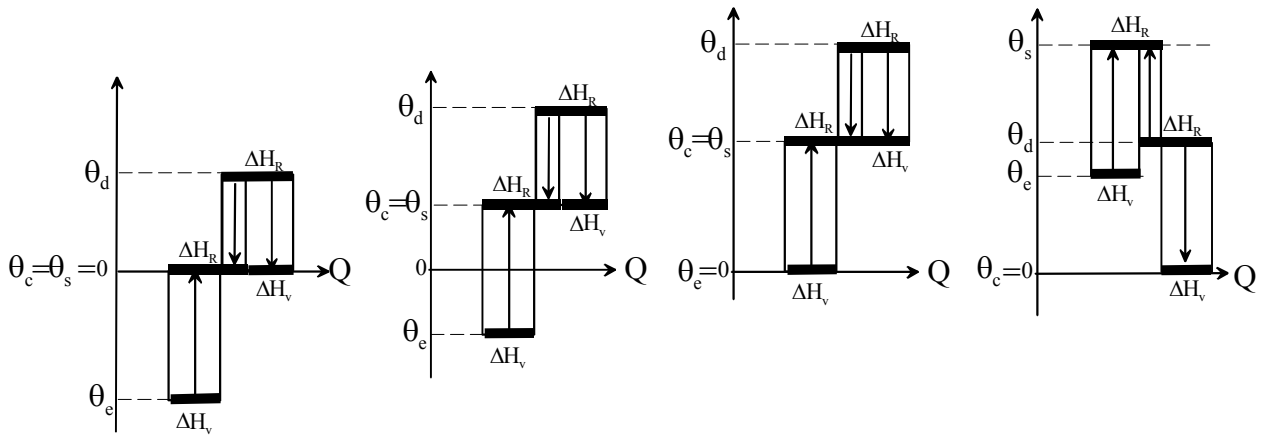


Figure 6 : Configurations optimales de procédés thermochimiques mettant en œuvre un seul dipôle et conduisant à des effectivités exergétiques de 1 pour les diverses finalités énergétiques : (a) production de froid à Te, (b) production de froid Te et de chaleur à Tc=Ts, (c) production de chaleur à Tc= Ts, et (d) revalorisation à Ts de chaleur bas niveaux à Td et Te (thermo-transformation)

I. 3- Structures idéales de procédés thermochimiques pour la production de froid

Sur la base des critères exergétiques définis précédemment, il nous a semblé intéressant de développer une méthodologie permettant de définir de nouvelles structures de procédés trithermes idéaux conduisant à une production de froid à T_f pour une température donnée de source chaude à T_h. Le COP idéal du système pour une effectivité exergétique η_y, est défini par :

$$COP_i^R = \frac{\Delta H_V}{\Delta H_R} = \eta_y \frac{\theta_h}{-\theta_f} \qquad \textbf{(I.24)}$$

Pour une effectivité exergétique de 1, cette expression implique une relation directe entre un COP_i visé et les niveaux de température T_h et T_f à mettre en œuvre. Ainsi l'obtention d'un $COP_i=1$ nécessite d'avoir l'égalité $\theta_{h1}=|\theta_f|$ et pour un $COP_i=2$ on doit avoir $\theta_{h2}=2|\theta_f|$. Par exemple, pour une température T_o de l'environnement à 20°C, une production de froid désirée à -20°C avec un COP_i de 1 nécessitera une source chaude à T_{h1}=70°C, ou une température T_{h2}=155°C pour obtenir un COP_i de 2. Cependant, il est parfois impossible d'atteindre ces objectifs sous ces contraintes en utilisant un seul dipôle, compte tenu des caractéristiques réelles (équilibres thermodynamiques) des deux processus thermochimiques pouvant être mis en œuvre dans chaque pôle. Néanmoins, l'utilisation de plusieurs équilibres thermochimiques impliquant donc la mise en œuvre de plusieurs dipôles, permet de lever ce verrou.

Ces dipôles peuvent fonctionner indépendamment les uns des autres ou être couplés thermiquement : le pôle exothermique d'un dipôle peut être en contact thermique avec le pôle endothermique d'un autre dipôle. Il faut toutefois que la succession temporelle de fonctionnement de ces dipôles conduise à la réalisation d'un cycle dont l'effectivité exergétique est de 1. L'utilisation des diagrammes θ-Q, caractérisant les flux d'exergie dans des procédés idéaux, constitue alors un outil thermodynamique pour édifier de nouvelles structures de cycle.

A titre d'exemple et pour décrire la méthodologie que nous avons développée, nous chercherons les structures idéales de procédés thermochimiques de $COP_i=1$ impliquant la mise en œuvre d'au plus trois processus thermochimiques et pour simplifier d'enthalpies ΔH égales (donc de pentes de droites d'équilibre identiques dans le diagramme de Clausius-Clapeyron). Nous nous limiterons de plus à 4 niveaux de température : source froide à Tf=-20°C, environnement à To=20°C, source chaude à Th=70°C et éventuellement une température interne au procédé Th2=155°C. Ces niveaux de températures rendent alors possible la réalisation de 9 dipôles thermochimiques distincts (dipôles a-b-c-d-e-f-g-h-i) qui permettent de concevoir 5 configurations de couplages représentées dans un diagramme θ-Q (Fig.7). Mis à part la configuration triviale (a) déjà évoquée, les autres configurations implémentent 3 processus physico-chimiques différents qui impliquent 2 ou 3 couplages thermiques entre dipôles.

Pour transposer ces configurations de couplage dans un diagramme de Clapeyron, la méthodologie consiste à tracer les niveaux de température impliqués et les droites d'équilibre des processus. En fonction des transferts de chaleur et de gaz, une configuration est recherchée en s'imposant comme contrainte que chaque pôle associé à un équilibre doit subir autant d'effet endothermique qu'exothermique, afin d'équilibrer le bilan massique du cycle. Le bilan énergétique est assuré dès la conception de la configuration dans le diagramme θ-Q (Fig.8).

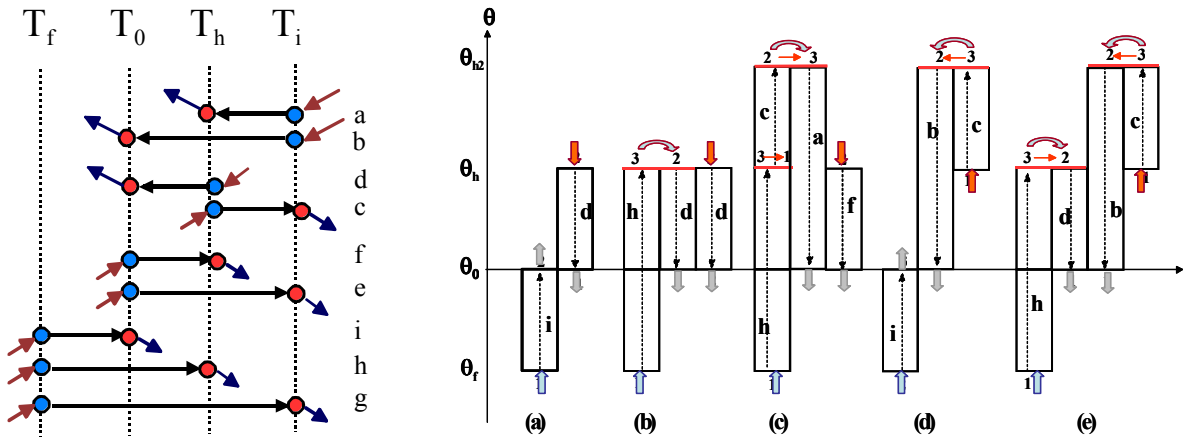


Figure 7 : Définitions des dipôles opérant entre 4 niveaux de température et leur associations possibles représentées dans le diagramme θ-Q pour la réalisation de systèmes de production de froid d'effectivité exergétique η_{ex}=1 et de performance énergétiques idéales COP_i =1

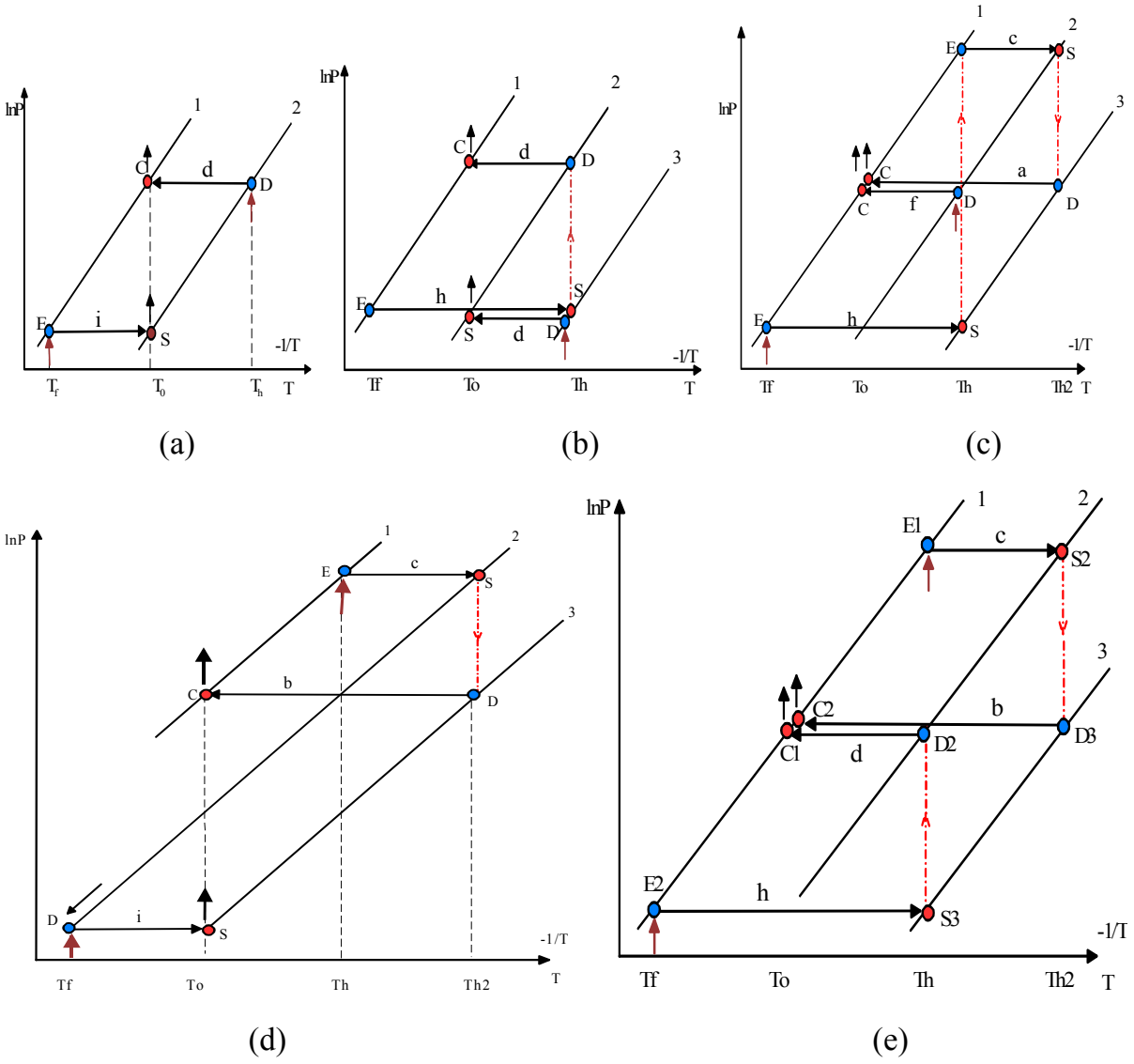


Figure 8 : Représentation dans le diagramme de Clapeyron des cycles possibles issus du diagramme θ-Q

La configuration (e) de la figure 8 est particulièrement intéressante dans la mesure où elle consiste, en définitive, en un couplage en cascade thermique de deux cycles à sorption : le cycle supérieur (E1-S2-D2-C1) opère en mode thermo-transformateur tandis que le cycle inférieur (E2-S3-D3-C2) opère en mode pompe à chaleur. Ces deux cycles peuvent mettre en œuvre des gaz actifs différents, ce qui permet, par le choix des couples solide/gaz (solide2/gaz1 et solide3/gaz2), de générer avec un unique procédé des niveaux de températures adaptés à une demande de chaleur et/ou de froid.

Par ailleurs, c'est un procédé discontinu qui alterne une phase utile de production de froid en E2 (E2$\rightarrow$S3$\Rightarrow$D2$\rightarrow$C1) qui s'effectue sans apport d'énergie coûteuse et une phase de régénération (E1$\rightarrow$S2$\Rightarrow$D3$\rightarrow$C2) qui nécessite un apport de chaleur à Th en E1. Ce fonctionnement permet donc de réaliser une fonction de stockage de la production de froid. Un autre intérêt de cette configuration réside dans le fait que les échanges d'énergie avec les sources/puits s'effectuent uniquement par évaporation/condensation sur la droite d'équilibre L/G, induisant une température de source chaude qui sera en général plus faible que celle requise pour le cycle de base à simple effet de la configuration (a), ce qui permet d'exploiter des chaleurs résiduaires de bas niveau thermique ou encore l'énergie solaire basse température.

Le procédé à cascade (e), de par ses fonctionnalités potentielles, permet d'envisager des applications majeures pour le transport de chaleur et/ou de froid à longue distance par transport du gaz actif à température ambiante. En effet le transport de chaleur sur des distances supérieures à 10 km, est un enjeu important pour la valorisation de l'énorme gisement énergétique que constituent les rejets thermiques (incinérateurs, industries, centrales thermiques,…). C'est en ce sens que le procédé basé sur cette configuration a fait l'objet d'un dépôt de brevet en 2002.

Cependant, la réalisation du procédé implique un contact thermique permanent entre les éléments S3/D2 et D3/S2, constituant alors un « co-réacteur » globalement autotherme, c'est à dire fonctionnant idéalement sans source externe. Ce co-réacteur autotherme est en fait constitué de deux réacteurs en contact, chacun étant le siège d'un processus endo/exothermique distinct. La gestion de cet élément autotherme est un point déterminant pour ce procédé discontinu. L'étude de ce co-réacteur et du procédé pour une application de transport de chaleur à longue distance a fait l'objet de la thèse de J. Berthiaud (2004-2007) que j'ai co-encadrée avec N. Mazet avec le soutien de EDF et du programme Energie du CNRS.

Nous avons aussi appliqué cette méthodologie d'édification pour rechercher des cycles permettant une production de froid à -30°C en utilisant de la chaleur de plus bas niveau thermique possible (inférieur à 70°C), pour valoriser par exemple des rejets thermiques de bas niveaux, de la chaleur géothermique ou encore l'énergie solaire thermique collectée par des capteurs solaires plans les plus communs. Dans ce cas, avec un puits infini à To=20°C, la température haute T_h minimale nécessaire pour obtenir un procédé de COP_i=1 serait de 95°C, ce qui est incompatible avec l'objectif désiré. Il faut donc rechercher des structures de machines idéales (η_{ex}=1) donc le COP_i soit nécessairement inférieure à 1. En se fixant par exemple un COP_i de 1/2 impliquant donc $\theta_h=1/2.\theta_f$, la température haute idéale serait de 53°C. Cette

température devient alors compatible avec le niveau de température délivrée par des capteurs solaires plans, que l'on s'imposera de manière pratique à 70°C.

Par la méthodologie exposée précédemment, nous avons recherché toutes les configurations de couplage possibles et nous avons abouti à deux configurations simples et potentiellement intéressantes qui mettent en oeuvre 2 ou 3 processus physico-chimiques et au plus un transfert thermique interne (Fig. 9). Ces deux configurations innovantes et la mise en œuvre pratique du procédé ont fait l'objet de deux brevets étendus déposés par le CNRS en 2004. En particulier, la première configuration a fait l'objet d'une étude poussée de faisabilité technique dans le cadre de la thèse de N. Le Pierrès que j'ai co-encadrée et expérimentée avec le soutien du programme Energie du CNRS (PRI6.1 « froid solaire »).

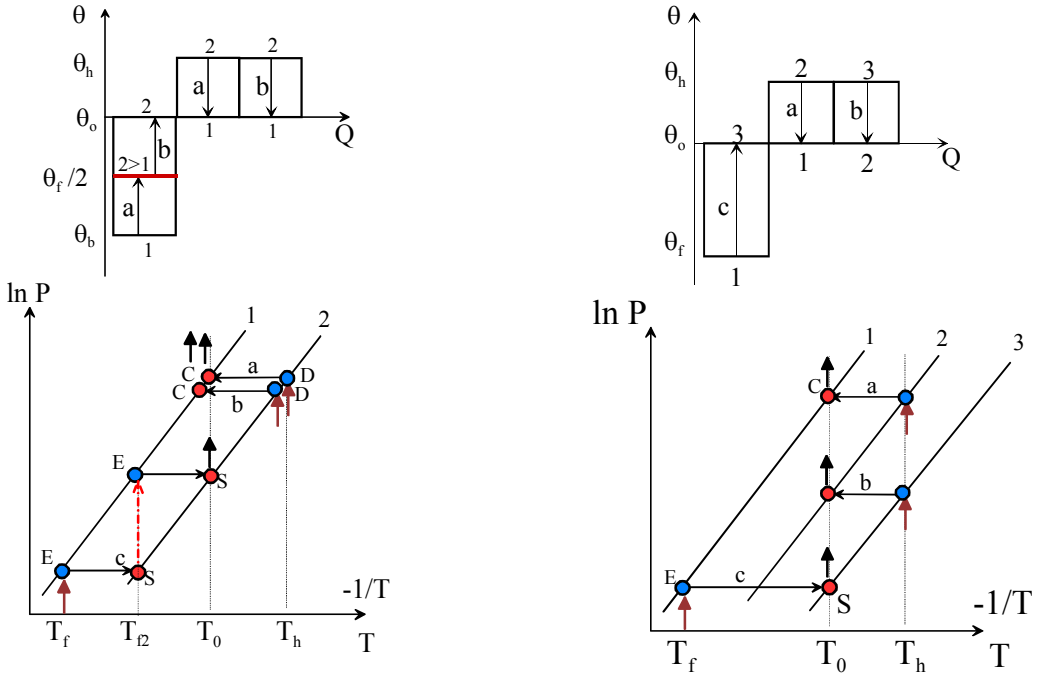


Figure 9 : Représentation dans le diagramme θ-Q et dans le diagramme de Clapeyron des 2 configurations de couplage de dipôles potentiellement intéressantes pour réaliser une production de froid à basse température (-30°C) à partir de chaleur de bas niveau thermique (-70°C)

Ainsi, l'étude exergétique développée ici et relative aux procédés thermochimique idéaux, permet de déterminer systématiquement les structures possibles de ces procédés pour remplir un objectif donné, avec des contraintes imposées de température de source et puits de chaleur.

La transposition des cycles thermochimiques dans un diagramme de Clausius-Clapeyron à partir du diagramme θ-Q, est un premier pas vers leurs mises en œuvre réelles. Nous avons supposé ici l'existence de droites d'équilibre des processus idéalement réparties dans le diagramme de Clausius-Clapeyron. Il faudra par la suite déterminer les équilibres physico-chimiques adéquats et caractériser leurs positions réelles ainsi que la valeur des enthalpies de sorption mises en jeu.

Par ailleurs, le principe de connexion thermique interne permet d'envisager un nombre important de cycles. Cependant, les cycles idéaux ainsi construits, en considérant que les transferts thermiques internes et externes sont réalisés de manière parfaite c'est-à-dire avec des

ΔT nuls, n'entraînent aucune irréversibilité thermodynamique de transfert. Toutefois dans la pratique, plus le nombre de connexions thermiques est important, plus le degré de complexité du cycle ainsi que les irréversibilités thermodynamiques internes seront importantes, induisant en pratique des effectivités exergétiques très inférieures à 1.

Ces considérations doivent donc être également prises en compte en vue d'une mise en oeuvre pratique des configurations déterminées par cette méthodologie. Tous les cycles déterminés conceptuellement ne résisteront pas à la difficulté de mise en œuvre réelle. De nouveaux critères, plus techniques, doivent donc être envisagés afin d'évaluer le degré de complexité d'un procédé de conversion/transformation énergétique.

I. 4. Critères thermodynamiques de qualité et de perfection technique d'un procédé

La perfection d'un procédé de conversion énergétique est habituellement caractérisée au travers d'indicateurs de qualité, définis sur une base exergétique, comparant ses performances énergétiques réelles à celles maximales du procédé idéal associé. Les critères classiques développés sur cette approche permettent alors une mesure correcte de l'écart à l'idéalité thermodynamique de ces procédés. En effet, du fait que ces procédés idéaux soient en contact direct avec les sources et puits de chaleur, les transferts thermiques internes ou externes au procédé sont supposés être réalisés idéalement avec des ΔT nuls, donc de manière infiniment lente, conduisant par conséquent une production de puissance nulle. On caractérise donc en définitive le procédé réel au travers d'un critère thermodynamique qui tend à comparer les performances énergétiques réelles du procédé mettant en œuvre des niveaux de puissances déterminés, à celles d'un procédé idéal développant des puissances nulles. De manière équivalente, on mesure la qualité d'une machine réelle de taille donnée (en terme de surface totale d'échange) à une machine idéale qui nécessiterait une surface d'échange totale infinie pour produire les mêmes niveaux de puissance.

Ces critères de qualité ne caractérisent donc pas de manière explicite, en terme de taille ou de surface totale d'échange mise en œuvre, la qualité technique d'un procédé développant des niveaux de puissance définis. Ils sont donc inadaptés pour caractériser la « perfectionnabilité » technique du procédé.

Pour répondre à cette carence, nous avons donc développé une approche basée sur la thermodynamique en dimensions finies, qui permet de dégager de nouveaux critères caractérisant d'une manière plus réaliste les procédés de conversion de l'énergie. Cette approche a été initiée par Chambadal [10] et Novikov [11] indépendamment en 1957, puis popularisée par les travaux de nombreux auteurs tels que de Curzon et Ahlborn [12], De Vos [13], Sieniutycz [14], Bejan [15], Wu et al [16], Chen [17] et Feidt [18]. Elle permet dans sa formulation de distinguer les irréversibilités systémiques, liées aux transformations internes subies par le fluide de travail, de celles liées aux transferts de chaleur réalisés de manière finie entre les sources et puits externes de chaleur et le système : les transferts sont réalisés sur une durée finie ou à travers des surfaces d'échange de dimension finie.

Cette démarche, qui tend à modéliser les machines réelles de manière plus proche de la réalité, s'appuie sur le concept de cycles endo-irréversibles, caractérisés par un degré supplémentaire d'irréversibilités systémiques. Dans le cas où le procédé est à irréversibilités systémiques nulles, ces cycles sont dits endoréversibles. Ce concept permet alors l'émergence de nouveaux indicateurs permettant de caractériser, pour une fonctionnalité fixée, la qualité et la perfectionnabilité technique des systèmes thermiques de conversion énergétique, en regard des systèmes correspondants endoréversibles ou endo-irréversibles soit pour des niveaux de puissance donnés (critère de performance), soit pour une taille de machine donnée (critère de technicité).

I. 4. 1 Procédé énergétique endo-irréversible

Un système endo-irréversible associé à un procédé réel est un système qui comporte des irréversibilités internes (ou une production entropique systémique S_{int}). Il est caractérisé par des températures de fonctionnement internes t_i différentes de celles des réservoirs avec lesquels les transferts d'énergie sont réalisés. Ces transferts sont effectués avec des écarts de température $\Delta T_i=T_i-t_i$ non nuls à travers des surfaces d'échange A_i finies et induisent donc des niveaux de puissance énergétique $\dot{Q}_i$ non nuls. Ces transferts d'énergie thermique impliquent alors des irréversibilités externes au cycle endo-irréversible, caractérisées par une production entropique S_{ext}.

Cette approche de procédé endo-irréversible a été généralisée à des procédés comportant N sources/puits d'énergie à T_i caractérisant les dépenses énergétiques et M sources/puits d'énergie à T_j correspondant aux utilités énergétiques produites par le procédé. A chaque source/puits de chaleur est associé un facteur de Carnot modifié θ* qui tient compte du sens du transfert d'exergie entre le réservoir et le procédé au travers du facteur de réservoir δ, :

$$\theta^* = \delta\left(1-\frac{T_o}{T}\right) \qquad \textbf{(I.25)}$$

Ainsi, le procédé reçoit de l'exergie d'un réservoir lorsque θ*>0 (ce qui correspond à une dépense énergétique, c'est-à-dire que δ=+1 pour T>To ou δ=-1 pour T<To) et fournit de l'exergie dans le cas contraire (c'est-à-dire que δ=-1 pour T>To ou δ=+1 pour T<To). Avec cette convention, les niveaux de puissance échangée $\dot{Q}_i$ sont toujours positifs et sont formalisés par des lois de transferts thermiques caractérisées de manière classique par $\dot{Q} = K A \delta(T-t)$ où K est le coefficient d'échange thermique.

L'analyse premier principe de ce modèle endo-irréversible conduit à la relation généralisée :

$$\sum_i \dot{Q}_i\,\delta_i + \sum_j \dot{Q}_j\,\delta_j = 0 \qquad \textbf{(I.26)}$$

qui normalisée par la totalité des dépenses énergétiques $\sum_i \dot{Q}_i\,\delta_i$, permet d'écrire ;

$$\sum_i \alpha_i\,\delta_i = -\sum_j \beta_j\,\delta_j = 1 \qquad \text{avec} \quad \alpha_i = \frac{\dot{Q}_i}{\sum_i \dot{Q}_i\,\delta_i} \quad \text{et} \quad \beta_j = \frac{\dot{Q}_j}{\sum_i \dot{Q}_i\,\delta_i} \qquad \textbf{(I.27)}$$

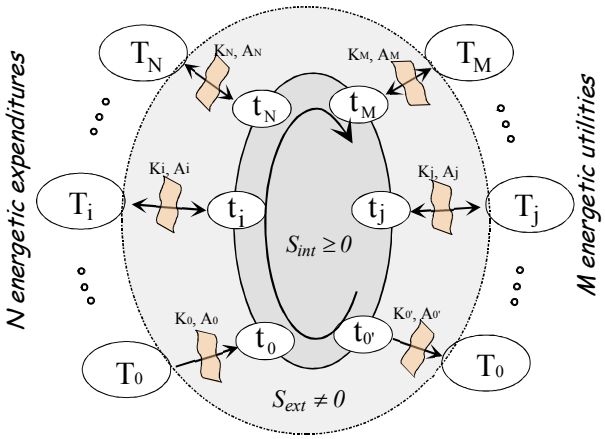


Figure 10 : Représentation schématique d'un procédé énergétique endo-irréversible

Par ailleurs on considère que parmi les M utilités énergétiques produites par le procédé, il en existe une, d'indice k, qualifiée de principale dans le sens où la fonction principale du procédé est de produire cette utilité (par exemple de l'énergie frigorifique pour un réfrigérateur, de l'énergie mécanique pour un moteur thermique ou une cogénération,…). Par la suite, cette utilité est caractérisée par le facteur $\rho = \beta_k$ qui permet alors d'exprimer un coefficient de performance $COP_{(k)}$ du procédé relativement à cette utilité k :

$$COP_{(k)} = \frac{\rho}{\sum \alpha_i^*} \qquad \textbf{(I.28)}$$

où α_i^* est une énergie coûteuse consommée et définie par $\theta_i^* > 0$

En introduisant de nouveaux ratios énergétiques γ_j qui expriment la manière dont se distribuent les autres utilités énergétiques considérées comme utilités secondaires, le bilan premier principe peut s'exprimer autrement par :

$$\sum_i \alpha_i \, \delta_i + \rho \, \delta_k + \left(1 + \rho \, \delta_k\right) \sum_j \gamma_j \, \delta_j = 0 \qquad \text{avec} \quad \begin{cases} \gamma_{j \neq k} = \dfrac{\beta_j}{1 + \rho \, \delta_k} \\ \gamma_k = 0 \end{cases} \qquad \textbf{(I.29)}$$

De la même manière, le bilan second principe appliqué au modèle endo-irréversible peut s'exprimer en fonction des températures internes du procédé :

$$\sum_i \alpha_i \frac{\delta_i}{t_i} + \rho \frac{\delta_k}{t_k} + \left(1 + \rho \, \delta_k\right) \sum_j \gamma_j \frac{\delta_j}{t_j} + \sigma_{\text{int}} = 0 \qquad \text{avec} \qquad \sigma_{\text{int}} = \frac{\dot{S}_{\text{int}}}{\sum_i \dot{Q}_i \, \delta_i} \qquad \textbf{(I.30)}$$

Par souci de simplification, on définit un degré d'irréversibilité systémique ψ du procédé caractérisé par le rapport du taux de production systémique d'entropie interne au procédé au flux total d'entropie transféré par les sources d'exergie au procédé endo-irréversible, par :

$$\psi = 1 + \frac{\sigma_{\text{int}}}{\sum_i \left(\dfrac{\alpha_i \, \delta_i}{t_i} \right)} \qquad \textbf{(I.31)}$$

Ce ratio constitue un paramètre ajustable pour le modèle endo-irréversible qui peut être par ailleurs estimé à partir des performances réelles du procédé, en considérant le rapport du flux entropique sortant et du flux entropique entrant. Ainsi, lorsque $\psi=1$ le procédé est dit endo-

réversible et pour $\psi>1$ le procédé est endo-irréversible. L'intérêt de ce ratio entropique est de permettre une simplification du bilan second principe en intégrant ce degré d'irréversibilité interne :

$$\psi.\sum_i \alpha_i \frac{\delta_i}{t_i} + \rho \frac{\delta_k}{t_k} + \left(1 + \rho\,\delta_k\right)\sum_j \gamma_j \frac{\delta_j}{t_j} = 0 \qquad \textbf{(I.32)}$$

I.4.2 Surface d'échange totale minimale d'un procédé endo-irréversible

L'un des objectifs de cette étude est de déterminer la surface d'échange thermique totale minimale à mettre en œuvre ainsi que sa distribution pour un procédé endo-irréversible dont les températures T_i des réservoirs sont fixées et pour une performance ρ fixée correspondante à celle du procédé réel. Le problème posé consiste donc à déterminer les températures internes t_i optimales qui permettent de minimiser la surface totale A_{tot} du procédé endo-irréversible, par référence à la tâche énergétique fixée. En considérant, pour les échanges thermiques, une loi de transfert de type Fourier (linéaire en T), cette surface totale d'échange peut simplement s'exprimer par :

$$A_{tot} = \sum_i \frac{\alpha_i\,\delta_i}{K_i\left(T_i - t_i\right)} + \frac{\rho\,\delta_k}{K_k\left(T_k - t_k\right)} + \left(1 + \rho\,\delta_k\right)\sum_j \frac{\gamma_j\,\delta_j}{K_j\left(T_j - t_j\right)} \qquad \textbf{(I.33)}$$

qu'il s'agira donc de minimiser sous la contrainte exprimant le bilan du second principe :

$$C = \psi \sum_i \alpha_i \frac{\delta_i}{t_i} + \rho \frac{\delta_k}{t_k} + \left(1 + \rho\,\delta_k\right)\sum_j \gamma_j \frac{\delta_j}{t_j} = 0 \qquad \textbf{(I.34)}$$

Ce problème d'optimisation sous contrainte peut être résolu par la méthode des multiplicateurs de Lagrange, où le lagrangien s'exprime par :

$$L(A_{tot}) = A_{tot} + \lambda\, C \qquad \textbf{(I.35)}$$

La résolution du système d'Euler-Lagrange associé, conduit alors à une relation remarquable reliant le multiplicateur de Lagrange λ et les températures internes de fonctionnement, qui dans le cas d'un procédé endoréversible ($\psi=1$), traduit le fait qu'à l'optimum géométrique, la condition d'une équipartition de la densité de flux de production d'entropie doit être respectée :

$$\frac{1}{\lambda} = \psi\ K_i\left(\frac{T_i - t_i}{t_i}\right)^2 = K_k\left(\frac{T_k - t_k}{t_k}\right)^2 = K_j\left(\frac{T_j - t_j}{t_j}\right)^2 \qquad \textbf{(I.36)}$$

En effet, la densité de flux d'entropie crée par le transfert d'énergie thermique entre un réservoir et le procédé endoréversible peut s'exprimer en fonction de ce multiplicateur et se simplifier dans le cas d'échangeur à faible pincement thermique (t/T proche de 1) :

$$\dot{\Sigma}_i = \frac{\dot{S}_i}{A_i} = \frac{\dot{Q}_i}{A_i}\left|\frac{1}{t_i} - \frac{1}{T_i}\right| = K_i\left(\frac{T_i - t_i}{t_i}\right)^2\left(\frac{t_i}{T_i}\right) = \frac{1}{\lambda}\left(\frac{t_i}{T_i}\right) \qquad \textbf{(I.37)}$$

Les températures internes t_i optimales qui permettent de minimiser la surface d'échange totale du procédé endo-irreversible s'expriment alors comme :

- pour les N dépenses énergétiques : $\frac{1}{t_i} = \frac{1}{T_i}\left(1 + \frac{\omega\ \delta_i}{\sqrt{\psi}\ \sqrt{K_i}}\right)$
- pour les M utilités énergétiques : $\frac{1}{t_j} = \frac{1}{T_j}\left(1 + \frac{\omega.\delta_j}{\sqrt{K_j}}\right)$ **(I.38)**

avec $\omega = -\left(\psi \sum_i \frac{\alpha_i\ \delta_i}{T_i} + \sum_j \frac{\beta_j\ \delta_j}{T_j}\right)\left(\sqrt{\psi} \sum_i \frac{\alpha_i}{T_i\sqrt{K_i}} + \sum_j \frac{\beta_j}{T_j\sqrt{K_j}}\right)^{-1}$

La connaissance de ces températures internes optimales permet alors de déterminer les performances maximales atteignables ainsi que la surface d'échange totale minimale à mettre en œuvre dans un procédé endo-irréversible, en contact avec des source/puits thermiques à T_i, caractérisé par des ratios de puissance α_i et β_j fixés et comportant un certain degré d'irréversibilité systémique ψ. Ramenée à l'utilité principale ρ, cette surface totale minimale s'exprime par:

$$A_{\min} = \frac{1}{\rho}\left(\sum_i^N A_i + \sum_j^M A_j\right) = \frac{1}{\rho}\left(\sum_i^N \frac{\alpha_i\ \delta_i}{K_i\ (T_i - t_i)} + \sum_j^M \frac{\beta_j\ \delta_j}{K_j\ (T_j - t_j)}\right) \quad \textbf{(I.39)}$$

Soit finalement : $A_{\min} = \frac{1}{\rho}\left[\sum_i^{N+M}\left(\frac{q_i\ \delta_i}{K_i\ T_i}\right) + \frac{\sqrt{\psi}}{\omega}\sum_i^N\left(\frac{\alpha_i}{T_i\sqrt{K_i}}\right) + \frac{1}{\omega}\sum_j^M\left(\frac{\beta_j}{T_j\sqrt{K_j}}\right)\right]$ avec $q_i = \alpha_i, \beta_i$

qui se simplifie lorsque le procédé est endoréversible (ψ=1) :

$$A_{\min} = \frac{1}{\rho}\sum_i^{N+M}\frac{q_i\ \delta_i}{T_i}\left(\frac{1}{K_i} - \frac{1}{\omega^2}\right) \quad \textbf{(I.40)}$$

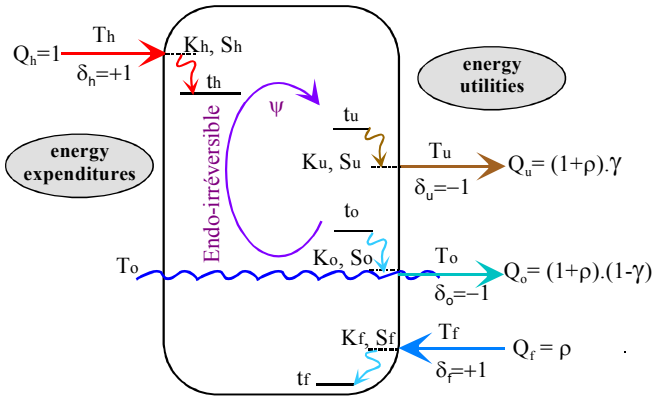
D'autre part, cette étude permet aussi de comparer la distribution réelle de cette surface totale d'échange au niveau de chaque source/puits de chaleur, avec la distribution optimale déterminée pour le procédé endo-irréversible associé. Cette comparaison doit conduire à des pistes potentielles d'amélioration des performances du procédé réel.

De manière analogue, il est aussi possible de déterminer les performances maximales ρ_{max} d'un procédé réel dont la surface d'échange totale mise en oeuvre correspond à la surface totale minimale du procédé endo-irréversible associé. Ainsi la connaissance des températures internes optimales permet, à partir du bilan entropique, la détermination de cette performance maximale et idéale du procédé, en terme d'effet utile principal :

$$\rho_{\max} = (-\delta_k)\frac{\psi\sum_i\frac{\alpha_i\ \delta_i}{T_i} + \sum_j\frac{\gamma_j\ \delta_j}{T_j} + \omega\left(\sqrt{\psi}\sum_i\frac{\alpha_i}{T_i\sqrt{K_i}} + \sum_j\frac{\gamma_j}{T_j\sqrt{K_j}}\right)}{\frac{1}{T_k} + \sum_j\frac{\gamma_j\ \delta_j}{T_j} + \omega\left(\frac{\delta_k}{T_k\sqrt{K_k}} + \sum_j\frac{\gamma_j}{T_j\sqrt{K_j}}\right)} \quad \textbf{(I.41)}$$

A titre d'exemple, la figure 11 représente les évolutions de la surface d'échange minimale pour un procédé endo-irréversible produisant du froid à T_f considérée ici comme l'utilité principale, et permettant aussi une production de la chaleur utile à T_u (correspondant à une fraction γ de la chaleur totale rejetée) . Ces courbes présentent un minimum avant de croître asymptotiquement au fur et à mesure que les performances recherchées (ici en terme de $COP_{froid}=\rho$) s'approchent des performances maximales de Carnot.

Ainsi, la recherche de solutions visant à l'amélioration des performances d'une machine thermique pour des niveaux de température fixés se traduira nécessairement par une augmentation rapide, voire exponentielle de la surface d'échangeur à mettre en œuvre. Par ailleurs, plus le procédé présentera d'irréversibilités systémiques internes (caractérisées par le facteur ψ), plus il sera nécessaire de compenser celles-ci par de la surface d'échange supplémentaire. Il en sera de même si le procédé est sollicité pour produire davantage d'utilité secondaire (fraction γ de chaleur produite).

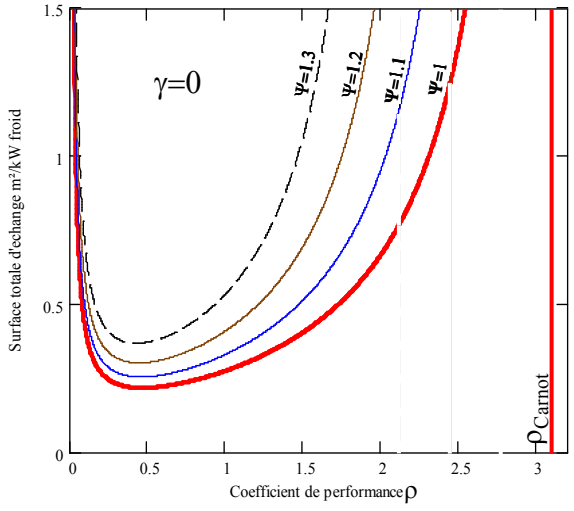


Source chaude :
Th=300°C avec Kh=500 W/m².K

Froid utile :
Tf= - 20°C avec Kf=500 W/m².K

Production éventuelle de chaleur:
Tu=100°C avec Ku=500 W/m².K

Environnement :
To=20°C avec Ko=500W/m².K



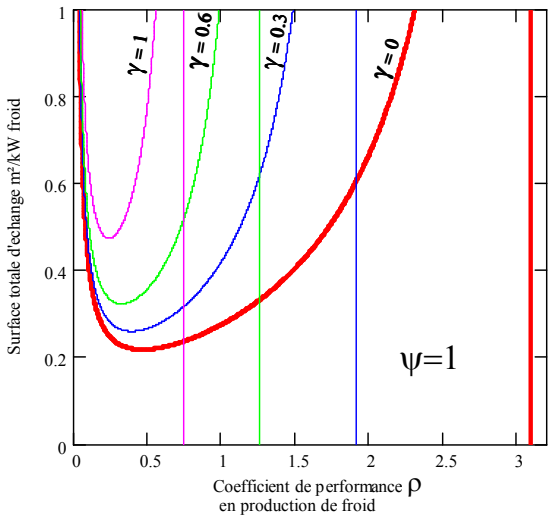


Figure11 : Évolution de la surface d'échange totale minimale pour un procédé endo-irréversible quadritherme de bi-géneration de froid et/ou chaleur. Influence de degré d'irréversibilité ψ et de la fraction γ de chaleur produite à Tu par le procédé

D'autre part, le minimum dans la courbe de la surface totale minimale (minimum minimorum) correspond au design particulier d'une machine thermique dont la puissance utile produite est maximale. Ainsi dans le cas d'une machine ditherme motrice fonctionnant entre T_h et T_o et ne produisant que du travail, la performance ρ, et donc le rendement utile, correspond en ce point au "nice radical" popularisé par Curzon et Ahlborn. Ce rendement particulier est obtenu pour la puissance utile maximale atteignable dans un procédé endoréversible mettant en œuvre la plus petite surface d'échange totale possible (point M figure 12).

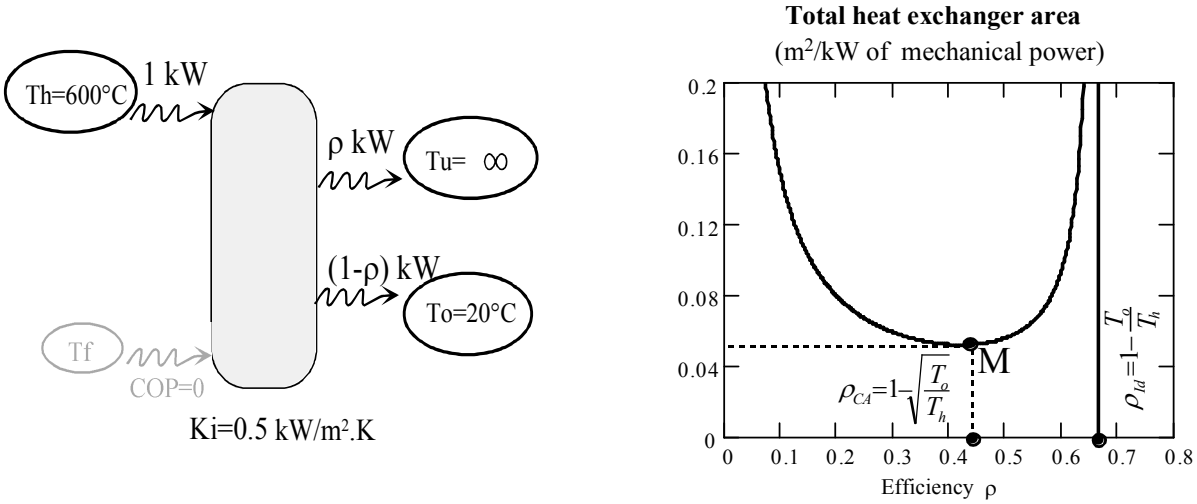


Figure 12: Courbe (performance- surface) d'un procédé endoréversible ditherme de production de travai

I.4.3 Critères de qualité associés à l'optimum dimensionnel

Le second objectif de cette étude portant sur les procédés endo-irréversibles est de dégager des critères plus réalistes pour caractériser la qualité, tant au niveau de la performance énergétique que de la performance technique, des procédés réels fonctionnant avec des niveaux de puissance non nuls. Dans ce contexte, j'ai développé à partir de cette analyse, deux critères intéressants qui permettent de donner une mesure de cette qualité en comparant :

- soit la surface d'échange minimale A_{min} du procédé endoréversible à celle réellement mise en œuvre $A_{réel}$ dans le procédé réel sous les mêmes conditions de puissance, au travers de **l'efficacité de technicité thermodynamique**:

$$\eta_A = \frac{A_{\min}(\rho)}{A_{réel}(\rho)} \qquad \textbf{(I.42)}$$

- soit la performance énergétique maximale (ρ_{endo}) du procédé endoréversible (ψ=1) à celle développée par le procédé réel (ρ) sous les mêmes conditions de surface d'échange totale installée $A_{réel}$, par l'intermédiaire de **l'efficacité thermodynamique endoréversible** :

$$\eta_{Endo} = \frac{\rho(A_{réel})}{\rho_{Endo}(A_{réel})} \qquad \textbf{(I.43)}$$

L'examen de la figure 13, dont l'allure est générale à toutes les configurations de procédés thermiques de conversion/transformation énergétique, permet de visualiser ces nouveaux critères de caractérisation de la qualité thermodynamique et technique des machines thermiques réelles.

Considérons un système thermique réel ayant une certaine performance ρ et une surface d'échange *A* donnée (point M). Jusqu'à présent, la qualité thermodynamique d'un procédé est généralement quantifiée par le rendement exergétique qui compare sa performance réelle ρ à celle maximale de Carnot ρ_{carnot}. Or, comme nous l'avons montré, ce critère ne reflète que partiellement la qualité réelle de fonctionnement en puissance d'une machine thermique dont la taille *A* est fixée. Il est plus réaliste de comparer cette performance (point M) à celle du procédé endoréversible associé de même surface d'échange totale (point P) ou de comparer la surface d'échange du procédé réel à celle minimale du procédé endoréversible (point Q). Le critère de technicité rend compte des gains potentiels à la conception du procédé (réduction du coût investissement) tandis que le second critère permet de mesurer les gains possibles de fonctionnement (réduction de la consommation d'énergie primaire). Une optimisation d'un procédé par combinaison de ces deux critères est aussi une voie intéressante à explorer.

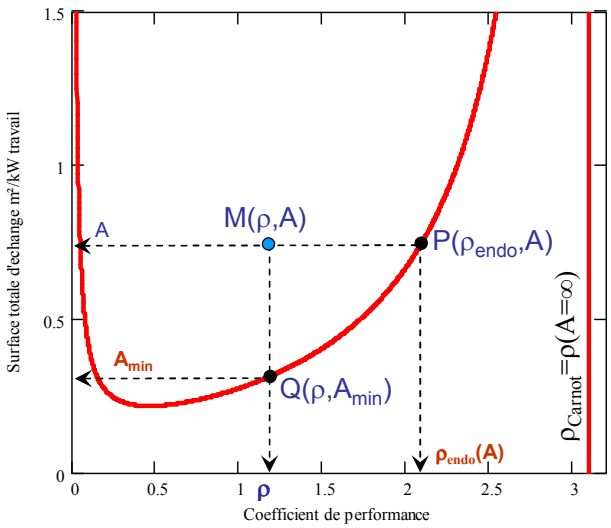


Figure 13 : Comparaison des designs d'un procédé réel et d'un procédé endoréversible permettant l'établissement de critères de qualité thermodynamique et de technicité de procédés de conversion/transformation fonctionnant avec des niveaux de puissance déterminés

I. 5 Conclusion

La démarche exposée ici vise au développement de critères et d'outils permettant une meilleure caractérisation de la qualité thermodynamique et l'optimisation de procédés thermiques de conversion énergétique. L'analyse de l'intégration de procédés de conversion énergétique implique une approche basée sur l'adéquation entre les sources et les puits d'énergie disponibles d'une part, les utilités et les rejets du procédé d'autre part et enfin la minimisation des irréversibilités internes (systémiques) et externes (liées au transferts) du procédé. C'est donc les deux principes de la thermodynamique qui sont successivement appliqués.

Dans le cas spécifique des procédés thermochimiques, l'analyse des flux d'exergies, en particulier l'identification des exergies ne faisant que transiter à travers le procédé et des exergies produites en excès et inexploitées, a permis la définition de nouveaux critères exergétiques qui rendent possible l'analyse et la recherche de structures de procédés idéaux au sens de Carnot. La représentation des transferts d'exergie impliqués dans un procédé idéal à l'aide des diagrammes θ-Q, constitue un outil innovant pour l'édification de structures idéales de transformateurs thermochimiques visant une application énergétique donnée.

En ce qui concerne la caractérisation thermodynamique de ces procédés, la comparaison classique des performances réelles à celles que développerait la machine de Carnot associée, totalement réversible et ne générant aucun niveau de puissance, apparaît comme un critère inadaptée pour mesurer la réelle qualité thermodynamique du procédé. En effet, certaines irréversibilités thermodynamiques, en particulier celles liées aux transferts de chaleur ou de matière, constituent des dégradations exergétiques nécessaires au fonctionnement en puissance de tels procédés qu'il s'agira bien sûr de minimiser. La réflexion menée sur des procédés modèles dits endo-irréversibles, a permis la définition de nouveaux critères thermodynamiques, plus réalistes que les critères exergétiques classiques et qui tiennent compte de ces incontournables irréversibilités liées à la génération de puissance. Ces critères permettent en définitive une caractérisation plus fine de la qualité thermodynamique de la conversion/transformation énergétique et de la « perfectionnabilité » technique des procédés réels. Un autre point intéressant qui émerge de cette notion de procédés endo-irréversibles, réside dans la détermination du design optimal d'un procédé donné en terme de surface totale d'échangeurs à mettre en œuvre et de distribution optimisée au niveau des sources/puits de chaleur. Par ailleurs, en associant un coût de surface d'échange, il est possible d'estimer en première approximation un coût optimal d'installation d'un procédé ayant une finalité énergétique donnée.

Les perspectives à ces travaux sont très larges puisqu'ils traitent de l'évaluation thermodynamique et l'optimisation de procédés de conversion énergétique. En particulier, il serait intéressant de compléter les différentes approches systémiques développées ici afin d'être applicable à des procédés discontinus qui intègrent donc nécessairement une fonction de stockage thermique (ou d'exergie). La notion de stockage implique de revisiter le concept du

procédé endoréversible afin d'y intégrer des variables temporelles (durées de stockage/déstockage) ainsi que des paramètres caractéristiques de la fonction stockage (stockage sensible, latent ou thermochimique, densité énergétique du stockage, températures caractéristiques,…). L'objectif sera d'aboutir à la définition de critères thermodynamiques pertinents liés à la production différée d'énergie ou à l'utilisation d'une ressource intermittente tel que l'énergie solaire. Cette thématique du stockage couplé à un procédé endoréversible sera abordée dans le cadre du projet In-Stores de l'ANR-SEED 2012 , dont la finalité est de développer un module de stockage thermochimique à HT pour la production d'électricité solaire par cycle Rankine.

Les travaux décrits ici ont été soutenus par le programme Energie du CNRS dans le cadre du PRI Carnot [PR Nat4] réunissant des personnalités éminentes de la communauté française de Thermodynamique (P. Le Goff, D. Tondeur, B. Spinner, M. Feidt, A. Lallemand,...) et dans le cadre d'une forte collaboration avec le CANMET de Montréal (M. Sorin).

Les concepts qui ont émergé de ces nouvelles approches ont permis de définir plusieurs structures innovantes de procédés thermochimiques qui ont fait l'objet de 5 brevets étendus mondialement : [Br1], [Br2], [Br3], [Br6], [Br9]

Ces travaux ont par ailleurs fait l'objet de :

- *11 publications dans des revues internationales :*
  [P6],[P8],[P9],[P10],[P11][P12],[P14],[P16],[P17], [P18],[P19]
- *21 communications avec acte :*
  [C7],[C9],[C11],[C12],[C13],[C14],[C15],[C16],[C17],[C18], [C19], [C20], [C22],[C23],[C25], [C27], [C28],[C30], [C31], [C32], [C33]
- *2 communications sans acte : [CS2], [CS6]*

CHAPITRE II

Les transformateurs thermochimiques solide/gaz :

du matériau actif aux procédés de transformation, de stockage ou de transport de l'énergie thermique

Nous nous focalisons ici sur les problématiques spécifiques aux transformateurs thermochimiques mettant en œuvre une réaction chimique S/G, qui permettent de répondre aux enjeux de gestion et d'utilisation rationnelle de l'énergie thermique. Ces procédés, dont le principe est fondé sur la transformation d'un solide réactif consommable disposé en lit fixe dans un réacteur, ont un régime de fonctionnement cyclique et fortement instationnaire : le dipôle thermochimique est successivement placé, selon la phase, dans des conditions thermodynamiques différentes. L'obtention d'un procédé performant, pour une finalité énergétique visée, implique donc des moyens d'action qui interviennent à différents niveaux de la conception du procédé et doit prendre en compte les interactions existantes à diverses échelles allant du matériau jusqu'au procédé : le choix et la caractérisation du solide réactif, la définition optimale de sa mise en œuvre en matériau composite, la configuration géométrique et le dimensionnement du réacteur impliquant des transferts de masse et de chaleur, et enfin la gestion dynamique de ce réacteur au cours d'un cycle de fonctionnement du procédé.

II.1 Choix et caractérisation des solides réactifs mis en œuvre dans les transformateurs thermochimiques S/G

Les réactions chimiques renversables entre un solide (S) et un gaz (G) mises en œuvre dans les transformateurs thermochimiques sont de la forme générale :

$$\{S_p\} + \nu\, G \underset{2 : dec.}{\overset{1 : syn.}{\rightleftharpoons}} \{S_r\} + \nu.\Delta H_R$$

Il existe un nombre important de couples réactifs. Cependant, deux grandes classes de réactifs peuvent être envisagées dans la pratique :

- les ammoniacates réagissant avec l'ammoniac ou ses dérivés comme la méthylamine ou la diméthylamine pour les applications de production de froid. Ce sont en général des sels de

type halogénure d'alcalino-terreux ou métallique qui peuvent réagir dans une large gamme de température (-50 à 300°C) et de pression (jusqu'à 50 bar).

- les hydrates de sel ou les hydroxydes réagissant avec l'eau, pour des applications de stockage de chaleur ou de production de chaleur à haute température.

Ces réactions chimiques sont des processus monovariants caractérisés par un équilibre thermodynamique représenté par une droite dans le diagramme de Clausius-Clapeyron (Fig. 14) et délimitant les zones de stabilité thermodynamique du solide (S_r) riche en G à gauche de la droite, et du solide (S_p) pauvre en G à droite. Ainsi lorsqu'on traverse cet équilibre de gauche à droite en imposant des contraintes thermodynamiques données (P_c,T_c), la décomposition du solide (S_r) a lieu (sens 2 de la réaction) ; dans le cas contraire, on réalise la synthèse du solide (S_r).

L'avancement X de la réaction caractérise le taux de sel ayant réagi lors de la réaction de synthèse par rapport à la quantité totale de sel (N_S=N_{Sr}+ N_{Sp}). Il varie donc de 0 à 1 pour une réaction de synthèse et de 1 à 0 pour une réaction de décomposition :

$$X = \frac{N_{Sr}}{N_{Sr} + N_{Sp}} = \frac{N_{Sr}}{N_S} \qquad \textbf{(II.1)}$$

La vitesse de réaction (dX/dt) est par définition nulle lorsque que les conditions (P,T) imposées au réactif correspondent à l'équilibre thermodynamique (P_{eq},T_{eq}). Pour que les réactions de synthèse ou de décomposition puissent avoir lieu, une mise hors équilibre du réactif est nécessaire. Celle-ci est caractérisée par un terme d'écart à l'équilibre thermodynamique correspondant, soit à un écart ΔT_{eq} entre la température locale T imposée au réactif et la température d'équilibre $T_{eq}(P)$ de la réaction à la pression imposée, soit à un écart ΔP_{eq} entre la pression locale P imposée au réactif et la pression d'équilibre $P_{eq}(T)$ de la réaction à la température imposée.

Le choix d'un couple réactif est directement conditionné par l'adéquation de la position de son équilibre thermodynamique, fonction de l'enthalpie ΔH_R et de l'entropie ΔS_R de réaction, avec l'application énergétique visée, notamment les niveaux de température de sources et puits de chaleur qui sont imposés au réacteur. D'autres critères de choix peuvent intervenir tels que la toxicité des réactifs, la température de fusion et la stabilité chimique pour les applications à haute température, la densité énergétique ou capacité de stockage (fonction de l'enthalpie de réaction et du nombre de moles de gaz réagissant par mole de sel).

Les ammoniacates ont été les plus étudiés au laboratoire pour le développement de procédés thermochimiques pour la production de froid, et l'on dispose de données thermodynamiques relativement fiables (Fig. 14) pour les sels testés expérimentalement ou caractérisés par microcalorimétrie et analyse thermique différentielle.

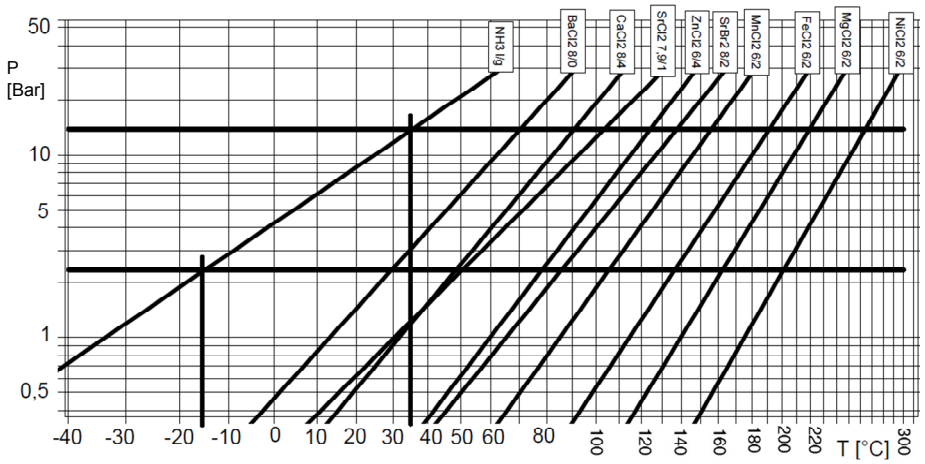


Figure 14 : Équilibres monovariants de quelques ammoniacates

En revanche, il n'existait pas, à notre connaissance, de bases de données fiable recensant des données thermodynamiques pour les équilibres sel/H_2O. Nous avons pu néanmoins estimer en premier lieu, les enthalpies et entropies de réaction nécessaires à la détermination de ces équilibres thermodynamiques, à partir des propriétés standards de formation (entropie ΔS_f^o, enthalpie ΔH_f^o, enthalpie libre de Gibbs ΔG_f^o , chaleur spécifique C_p^o) de chacun des produits et réactants impliqués dans la réaction, disponibles dans des bases de données géochimiques, comme celles établies par le NIST (National Institute of Standards and Technology), l'Ecole des Mines de Paris (base CTDP) ou le BRGM. A partir de ces données de formation, il est alors possible d'évaluer l'enthalpie ΔH_R et l'entropie ΔS_R de réaction ayant lieu à la température T et à la pression de référence P_o de 1bar :

$$\Delta H_R^o(T) = \frac{1}{\nu}\left(\Delta H_{f(Sp)}^o + \nu\Delta H_{f(G)}^o - \Delta H_{f(Sr)}^o + \int_{To}^{T}\Delta C_p^o(T)dT\right)$$

$$\Delta S_R^o(T) = \frac{1}{\nu}\left(\Delta S_{f(Sp)}^o + \nu\Delta S_{f(G)}^o - \Delta H_{f(Sr)}^o + \int_{To}^{T}\frac{\Delta C_p^o(T)}{T}dT\right) \qquad \textbf{(II.2)}$$

avec $\Delta C_p^o(T) = C_{p(Sp)}^o(T) + \nu C_{p(G)}^o(T) - C_{p(Sr)}^o(T)$

Cette méthodologie a permis d'établir des bases de données d'équilibre thermodynamique pour de très nombreux couples réactifs réagissant avec l'eau tels les hydrates ou les hydroxydes, ou les carbonates réagissant avec le CO_2 (Fig. 15a).

En second lieu, les réactifs satisfaisant théoriquement les critères de choix définis plus haut sont caractérisés expérimentalement pour vérifier et valider leur équilibre (P,T) de réaction. Par ailleurs, la stœchiométrie de chaque réaction pressentie est vérifiée par thermobalance. Cette démarche est illustrée sur la figure 15b, décrivant un montage expérimental pour la caractérisation des équilibres d'hydrates potentiellement intéressant pour une application de stockage d'énergie solaire pour l'habitat, ainsi qu'un exemple de caractérisation des équilibres pour les réactions d'hydratation de l'alun de potasse $KAl(SO_4)_2.3H_2O + 9\ H_2O \leftrightarrow KAl(SO_4)_2.12H_2O$ ou de l'alun d'ammonium $NH_4Al(SO_4)_2.4H_2O + 8H_2O \leftrightarrow NH_4Al(SO_4)_2.12H_2O$.

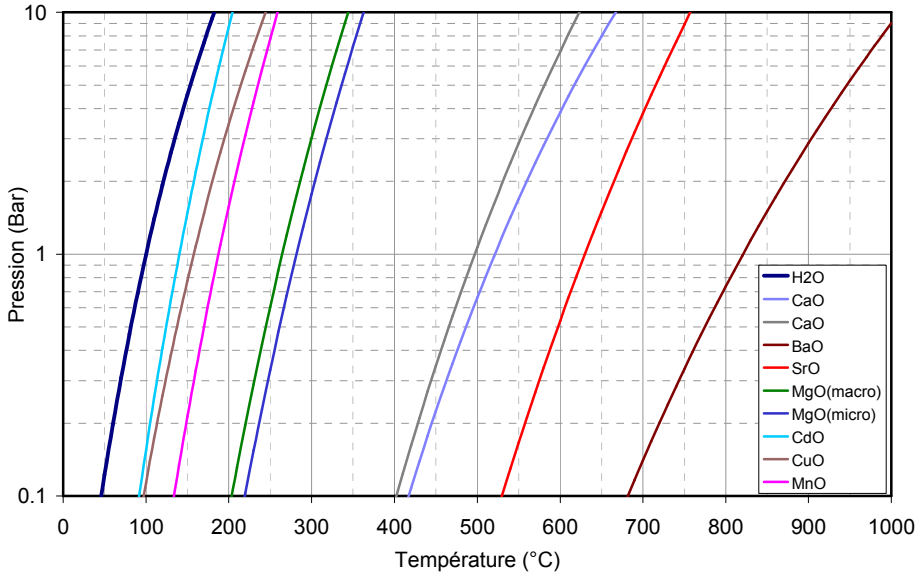


Figure 15a : Exemple de courbes estimées pour les équilibres thermodynamiques de réaction de type oxyde/hydroxyde

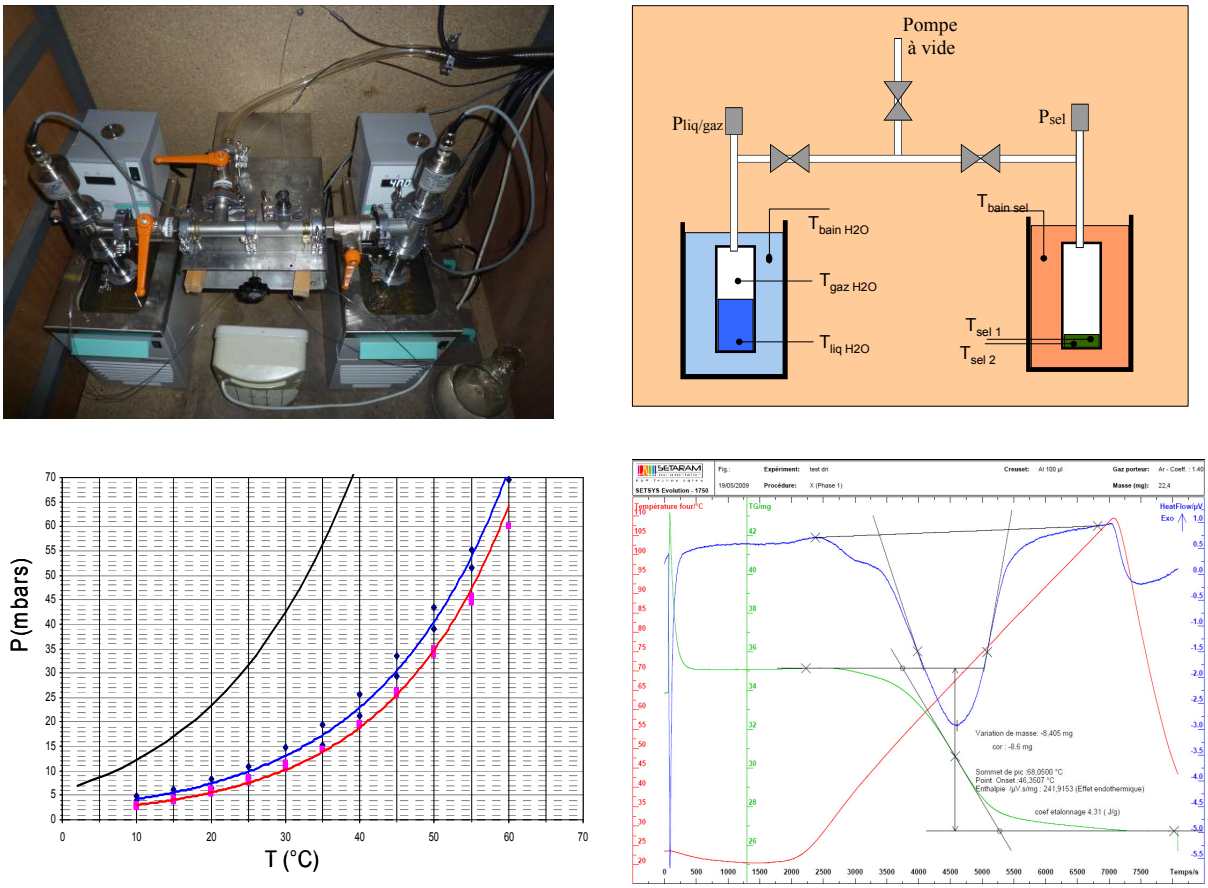


Figure 15b : Montage expérimental pour la caractérisation et la vérification des équilibres de réaction P=f(T) d'hydrates de sel à basse température. Exemple de caractérisation de l'équilibre thermodynamique et de la stoechiométrie par microcalorimétrie pour les aluns de potasse (courbe bleue) et d'ammonium (courbe rouge) potentiellement intéressant pour des applications de stockage à basse température

II. 2 Mise en œuvre des réactifs et caractérisation des transferts de chaleur et de masse

La consommation au cours de la réaction, du réactif solide qui constitue un milieu poreux pose de manière générale des problèmes inhérents aux phénomènes de transport de chaleur et matière. La chaleur dégagée en phase de synthèse (ou consommée en phase de décomposition) doit être transférée par ou vers un fluide caloporteur dans des conditions de puissances suffisamment intéressantes. De même, la circulation du gaz réactif au sein du milieu solide 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.

Le problème posé par l'évolution de la taille des grains de réactif au cours de l'avancement des réaction de synthèse et de décomposition, et donc de la modification de la texture du lit réactif qui doit néanmoins présenter de bons coefficients de transfert de chaleur et de masse (conductivité thermique λ, résistance de contact thermique à la paroi du réacteur h_{sw}, perméabilité k), ont conduit à l'élaboration de matériaux composites consolidés basés sur l'utilisation d'un liant de type graphite naturel expansé (GNE). Le GNE se présente sous la forme de vermicule (de l'ordre du cm) de très faible densité apparente (3 à 4 kg/m^3). Le choix de ce liant est justifié de par sa forte conductivité intrinsèque au graphite (de l'ordre de 200 W/m.K), sa forte porosité et ses propriétés mécaniques en particulier son élasticité.

Deux techniques de préparation de blocs composites réactifs ont été particulièrement étudiées et développées par l'équipe en collaboration avec Le Carbone Lorraine. Une première technique de mise en forme, dite SOLDEX, consiste à mélanger mécaniquement le GNE et le sel réactif se présentant sous forme de grains ayant une granulométrie comprise entre 50 et 150 µm, puis de comprimer de manière uniaxiale ce mélange homogène de poudres in situ dans un réacteur. Après compactage, le composite présente des grains de réactif solide insérés dans une matrice anisotrope de graphite à structure foliée (figure 16). Une deuxième technique, dite IMPEX et proposée par Mauran *et al.* en 1990 [19, 20], consiste à imprégner une matrice de GNE préalablement comprimée à une densité souhaitée, par une solution aqueuse contenant le sel, puis à déshydrater en étuve ce bloc imprégné pour cristalliser le sel dans la matrice graphitée.

Dans les deux cas, ces mises en œuvre caractérisées par une densité apparente du bloc réactif et un taux massique de GNE dans le composite, conduisent à l'obtention de matériaux réactifs consolidés présentant une forte porosité (de 60 à 90%) et des conductivités thermiques apparentes λ_e élevées (de 5 à 40 W/m.K) dues à l'orientation préférentielle des feuillets de graphite dans la direction perpendiculaire à la compression du GNE. Cette conductivité thermique de ces blocs est fortement corrélée à la masse volumique apparente du graphite $\tilde{\rho}_G$ dans la matrice composite (variant en général de 50 à 200 kg/m^3) et dans une moindre mesure par le taux massique de sel anhydre τ_s dans la matrice [21]. Elle n'évolue que très peu en cours de réaction et sa valeur peut être estimée de manière simple par la relation linéaire $\lambda_e = 0.08\,\tilde{\rho}_G$ pour cette gamme de densité.

Si le GNE apparaît comme matériau idéal pour intensifier le transfert de chaleur, il s'avère en revanche beaucoup moins performant pour le transfert de masse. En effet, le paramètre le plus

influent est la porosité totale ε qui évolue au cours de la réaction. Cette porosité dépend fortement de la mise en œuvre du matériau et de l'avancement de réaction (τ_s , $\widetilde{\rho}_G$, masse volumique intrinsèque du graphite ρ_G de 2250 kg/m^3, masse volumique du sel chargé à ρ_{S1} pour X=1 ou déchargé ρ_{S0} pour X=0) selon :

$$\varepsilon_X = 1 - \frac{\tau_s}{1-\tau_s}\frac{\widetilde{\rho}_G}{\rho_{SX}} - \frac{\widetilde{\rho}_G}{\rho_G} \qquad \text{avec} \quad \rho_{SX} = X\rho_{S1} + (1-X)\rho_{S0} \qquad \textbf{(II.3)}$$

En effet, la perméabilité k du matériau est fortement liée à cette porosité, et dépend aussi de sa nature, à savoir du diamètre moyen d_p des pores et la surface spécifique du matériau S_o en m^2/m^3. La corrélation la plus fréquemment utilisée pour déterminer la perméabilité d'un milieu poreux est celle de Carman-Kozeny :

$$k = \frac{1}{h_{CK} S_o}\frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \qquad \textbf{(II.4)}$$

où h_{CK} est un paramètre de Carman-Cozeny variant classiquement de 4.5 à 5 pour une grande variété de milieux poreux parfaitement identifiés et faiblement consolidés (milieu granulaire homogène, milieu fibreux, milieu poreux de taille de pore centrée et de faible tortuosité du réseau poreux).

Une autre formulation plus adaptée aux composites graphite/sel consolidés a été proposée par Mauran et Rigaud [22]. Elle permet de caractériser cette perméabilité au cours de la réaction, en fonction de la masse volumique apparente corrigée du GNE, $\widetilde{\rho}_{leX}$, défini comme le rapport de la masse de liant sur le volume total du composite, diminué du volume occupé par le sel qui évolue avec le taux de réaction:

$$\log k = -A - B\log\widetilde{\rho}_{leX} \qquad \text{avec} \qquad \widetilde{\rho}_{leX} = \left(\frac{1}{\widetilde{\rho}_G} - \frac{\tau_s}{1-\tau_s}\cdot\frac{V_{m_{SX}}}{M_{m_{S0}}(1-\varepsilon_{SX})}\right)^{-1} \qquad \textbf{(II.5)}$$

Les mesures de perméabilités réalisées sur de nombreux échantillons montrent ainsi que l'adjonction croissante de GNE dans le matériau composite induit une forte diminution de la perméabilité du lit, due principalement à une réduction de la porosité et du diamètre des pores dans le bloc, et d'une augmentation de la tortuosité du réseau poreux (Fig. 17). Ces perméabilités varient globalement dans une gamme de 10^{-12} à 10^{-15} m² pour des densités apparentes de GNE de 50 à 250 kg/m^3.

Par contre en ce qui concerne le coefficient d'échange à la paroi h_{SW}, lié à la résistance thermique de contact entre le matériau réactif et la paroi d'échange avec le fluide caloporteur, de nombreuses tentatives ont été conduites, sans réel succès, pour corréler ce facteur aux caractéristiques de la mise en œuvre. Il dépend en effet de nombreux facteurs non maîtrisables tels que la qualité du contact paroi-milieu poreux, évoluant notamment fortement en cours de réaction du fait de la variation volumique des grains de réactif. Cependant une valeur de l'ordre de 200 à 500 W/m².K est couramment admise.

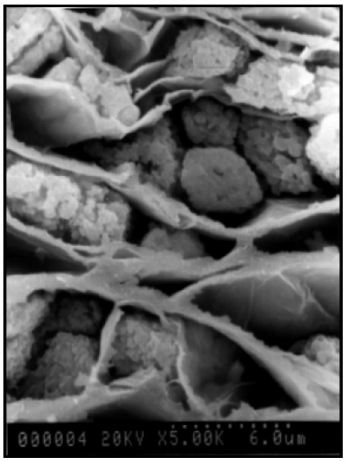


Figure 16 : Photographie MEB d'un composite GNE/$MnCl_2$

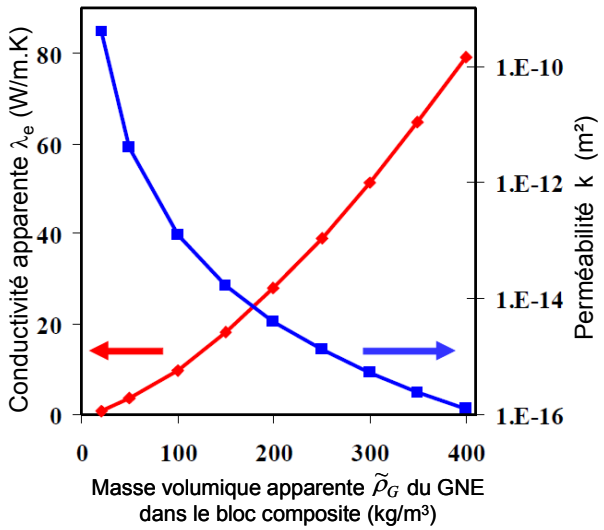


Figure 17 : Évolution antagoniste de la conductivité thermique apparente et de la perméabilité d'un bloc composite réactif en fonction de la densité apparente de GNE

Dans la plupart des applications de production pseudo-continue de froid ou chaleur mettant en œuvre des ammoniacates, les faibles valeurs de perméabilité n'entraînent pas ou peu de limitation de puissance par transfert de masse dès lors que la pression de fonctionnement du réacteur est supérieure à 1 bar. Par contre, elles s'avèrent fortement pénalisantes pour des applications à basse pression telle que la production de froid avec l'ammoniac à des températures inférieures à -35°C ou des applications utilisant l'eau comme fluide frigorigène.

Pour les applications de stockage, on peut relier la capacité de stockage ou densité énergétique du matériau composite à ses paramètres de mise en œuvre. Cette densité énergétique, D_e, est définie comme la quantité de chaleur de réaction stockée, dans le volume apparent de composite V_R, par le solide réactif à l'état complètement chargé (X=1) occupant un volume V_{S1} :

$$D_e = \frac{\nu \, \Delta H_R}{M_{m_{S1}}} \rho_{S1} \frac{V_{S1}}{V_R}$$

$$\text{soit} \qquad D_e = \frac{\nu \, \Delta H_R}{M_{m_{S1}}} \rho_{S1} \left(1 - \varepsilon_1 - \frac{\tilde{\rho}_G}{\rho_G} \right) = \frac{\nu \, \Delta H_R}{M_{m_{S1}}} \frac{\tau_{sel}}{1 - \tau_{sel}} \tilde{\rho}_G \qquad \textbf{(II.6)}$$

Selon ce critère, la quantité de GNE doit être minimale pour les applications de stockage, conduisant alors à de faibles valeurs de la conductivité thermique et donc à une limitation de la puissance thermique délivrée par ou apportée au matériau. Il convient donc de définir en fonction des applications visées, la proportion optimale de GNE dans le composite afin de satisfaire à la fois les contraintes d'énergie stockée et de puissance demandée au réacteur.

Dans le cas d'application de stockage de longue durée qui implique des volumes de réactif important, la présence de graphite n'est donc pas justifiée, compte tenu des puissances thermiques volumiques relativement faibles développées par le matériau. Une mise en œuvre ne comportant que du sel réactif, avec éventuellement un agent dispersant, sera dans ce cas privilégiée afin d'atteindre des densités énergétiques élevées. La densité énergétique maximale $D_{e\,max}$ est caractérisée par une porosité ε_1 à X=1 nulle et pour des matériaux ne comportant que du sel réactif ($\tilde{\rho}_G = 0$).

II. 3 Modèles de transformation de réacteur

Les réactions renversables entre un solide et un gaz mises en œuvre dans les transformateurs S/G s'effectuent généralement dans un réacteur où le matériau réactif est confiné, couplé à un évaporateur ou un condenseur. En général, la cinétique de changement de phase L/G est beaucoup plus élevée que la vitesse de réaction se produisant dans un réacteur à lit fixe. De ce fait, l'évaporateur/condenseur impose en général, pour peu qu'il soit bien dimensionné et non limitant, une contrainte en pression Pc au réacteur. Pour que la transformation du réactif ait lieu, il est nécessaire d'imposer une contrainte supplémentaire en température Tc à la paroi du réacteur, supérieure ou inférieure à la température d'équilibre de la réaction $T_{eq}(Pc)$ correspondant à la pression de contrainte Pc. Cette double contrainte (Tc, Pc) appliquée au réacteur permet de placer localement le réactif dans des conditions hors équilibre thermodynamique (Fig. 18). Ainsi dans le cas le plus général, il s'établit des gradients de pression et de température dans le bloc réactif, dont la forme dépend des caractéristiques de transferts de masse et de chaleur. L'état thermodynamique local (T,P,X) évolue alors de telle sorte que l'écart à l'équilibre thermodynamique imposé localement $\Delta T_{eq}=T-T_{eq}(P)$ ou $\Delta P_{eq}=P-P_{eq}(T)$, conduise à une vitesse de réaction compatible, d'une part avec les flux de chaleur et de matière générés localement par la réaction et d'autre part avec les transferts de chaleur et de matière, fonction respectivement de (T_c-T) et de (P_c-P).

Le modèle de transformation d'un réacteur repose donc sur le couplage entre la cinétique de réaction, fonction de l'écart thermodynamique local et les transferts de chaleur et matière prenant en compte dans le cas plus général, l'évolution des caractéristiques texturales et thermophysiques du milieu réactif en fonction de l'avancement de réaction.

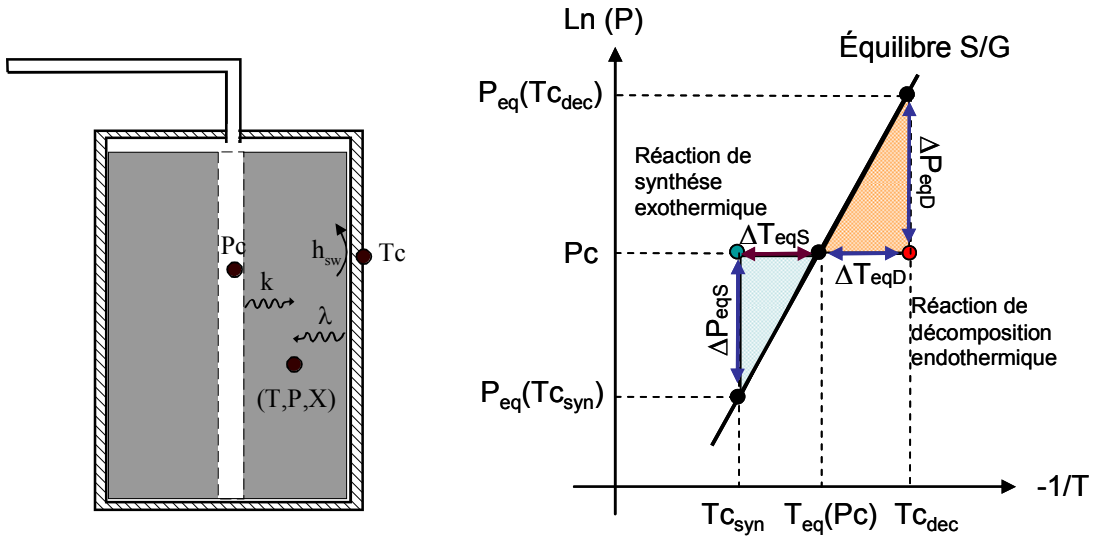


Figure 18 : Représentation schématique des contraintes thermodynamiques appliquées à un réacteur thermochimique S/G à lit fixe et des conditions d'écart à l'équilibre nécessaires à la réaction.

La vitesse de transformation locale du réactif, ou cinétique chimique, peut être reliée au terme d'écart à l'équilibre local et au degré d'avancement local X, et en fonction des pression et température locales. Ainsi selon le sens de la réaction :

$$\frac{dX}{dt} = C.(1-X).\frac{P - P_{eq}(T)}{P} \quad \text{en synthèse}$$

$$\text{ou} \quad \frac{dX}{dt} = C.X.\frac{P - P_{eq}(T)}{P} \quad \text{en décomposition} \qquad \textbf{(II.7)}$$

Cette expression, positive en synthèse pour être en accord avec l'exothermicité de la réaction, prend aussi en compte le fait que, sous des contraintes données, la cinétique diminue avec l'avancement pour ces réactions à solide consommable (terme en 1-X et en X). Le coefficient cinétique C a été identifié par Mazet à 3.10^{-3} s^{-1} pour les réactions mettant en œuvre des ammoniacates.

Les bilans locaux de chaleur et de masse dans le milieu poreux conduisent aux équations différentielles :

- bilan thermique local : $\rho Cp\frac{\partial T}{\partial t} = div\left(\lambda \overrightarrow{grad}\, T\right) + \nu N_s \frac{dX}{dt}\Delta H_R$

- bilan massique local : $\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\varepsilon P}{RT}\right) = div\left(\frac{kP}{RT}\overrightarrow{grad}\, P\right) - \nu N_s \frac{dX}{dt}$ **(II.8)**

Un tel modèle reposant sur ces deux équations différentielles de transfert, couplées via la cinétique chimique, a été développé par Mazet et al [23]. Il a permis de mettre en évidence la présence de deux fronts réactionnels plus ou moins diffus, se déplaçant dans le milieu poreux réactif : l'un, lié à la diffusion de gaz, se déplace du diffuseur central de gaz vers la paroi et le second, lié au transfert de chaleur, évolue de la paroi vers le diffuseur.

Ce modèle de transformation de réacteur, complet dans sa formulation, permet une analyse détaillée et une compréhension des phénomènes mis en œuvre, telles les compétitions entre les limitations induites par ces transferts en fonction des caractéristiques texturales des matériaux poreux réactifs, ou encore pour analyser le blocage des réactions intervenant à très basse pression de contrainte. Cependant, ce modèle est relativement lourd à manipuler et nécessite la connaissance de nombreuses données relatives au matériau et difficilement accessibles.

Des réductions de ce modèle ont alors été proposées en considérant des conditions spécifiques de fonctionnement du réacteur ou des caractéristiques particulières du matériau réactif : un transfert de masse non limitant (réacteur à pression uniforme), un transfert de chaleur non limitant (réacteur isotherme à une température équivalente)[24], ou une cinétique chimique non limitante (modèle à deux fronts raides de réaction) [25].

L'hypothèse d'un fonctionnement isobare du réacteur est valide pour des pressions de fonctionnement Pc imposées au réacteur, suffisamment élevées (Pc>1bar) pour ne pas entraîner de limitations par transfert de masse, ou pour des matériaux peu denses (de l'ordre de 100 à 300 kg/m^3) ayant une forte porosité (ε>60%)adaptés à des objectifs de puissance. Dans ce cas, le

milieu réactif peut être considéré comme étant soumis à une pression uniforme de contrainte et la limitation prépondérante est d'ordre thermique. Des solutions techniques simples permettent par ailleurs de s'affranchir ou de réduire ces éventuelles limitations par transferts de masse en réduisant les longueurs de diffusion du gaz à travers le milieu réactif par l'implantation de diffuseurs. Mazet et al [26] ont montré, grâce au modèle général et à travers une analyse adimensionnelle des phénomènes de couplage cinétique/thermique/massique, qu'un nombre assez réduit de diffuseurs permettait d'atteindre la quasi-isobaricité du milieu réactif en cours de réaction. Cette formulation adimensionnelle fait intervenir deux nombres : le nombre de Biot caractérisant le couplage transfert à la paroi/conduction dans le milieu, et le nombre de Lewis pour le couplage de transfert de chaleur/transfert de masse, uniquement en fonction des caractéristiques thermophysiques et de transferts du composite réactif.

Modèle de transformation isobare de réacteur thermochimique

Dans les conditions où la transformation du milieu réactionnel s'effectue de manière isobare, donc avec un nombre suffisant de diffuseurs massiques, j'ai développé un modèle simple de transformation de réacteur dont la formulation totalement analytique permet le dimensionnement rapide de réacteurs thermochimiques en lit fixe [27].

Le dimensionnement d'un réacteur consiste en la détermination des caractéristiques géométriques optimales, capable de produire un niveau moyen de puissance donné dans des conditions de fonctionnement fixées. Les démarches classiques visant au dimensionnement de tels réacteurs s'appuyaient jusqu'alors sur des simulations dynamiques utilisant des modèles à formulation locale. A partir d'une géométrie de réacteur a priori fixée (diamètre du réacteur), de caractéristiques thermiques et massiques du milieu réactif et de conditions opératoires de fonctionnement (pression et température de contrainte), on analyse la réponse dynamique du réacteur (puissance ou avancement global de la réaction). Pour effectuer le dimensionnement du réacteur, il est alors nécessaire de réaliser plusieurs simulations par itérations successives, sur la géométrie du réacteur ou la température de contrainte, afin d'atteindre l'objectif de puissance moyenne Φ_{moy} désirée pour un avancement global ΔX_g sur une durée de réaction donnée. Une telle démarche n'étant pas adaptée pour réaliser rapidement un dimensionnement ou une optimation géométrique de réacteurs répondant à un objectif donné, un modèle simple et totalement analytique de transformation de réacteur a été développé au cours de mes travaux de thèse.

L'objectif de cette démarche est de caractériser de manière analytique les conditions opératoires (température de contrainte Tc à la paroi, avancement global de réaction ΔX_g, durée de réaction t_r) à appliquer à un réacteur à lit fixe dont la géométrie (rayon extérieur R, diamètre de diffuseur Ro, épaisseur de couche du matériau), les caractéristiques du matériau (conductivité effective λ, coefficient d'échange h_{sw} par contact à entre la paroi et le matériau) sont données pour atteindre un objectif de puissance moyenne. Dans ces conditions, la puissance moyenne du réacteur, correspondant à la puissance de réaction, majorée d'un terme ξ tenant compte de la chaleur sensible du matériau, est obtenue en considérant le bilan thermique à la paroi :

$$\Phi_{moy} = h_{sw}.S_{ech}.\left(Tc - \langle Tp \rangle\right) = (1+\xi)\,\nu\, n_s\, V_R\, \Delta H_r \frac{\Delta X_g}{t_r} \qquad \textbf{(II.9)}$$

La détermination de la température moyenne T_p du matériau à la paroi d'échange repose alors sur la résolution de l'équation de la chaleur intégrant un terme de source ou puit de chaleur :

$$\frac{\lambda}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\langle T(r)\rangle}{dr}\right) - \frac{\Phi_{moy}}{(1+\xi)V_R\Delta X_g}.\Delta X(r,t_r) = 0 \qquad \textbf{(II.10)}$$

Ce modèle est basé sur l'hypothèse, vérifiée par l'expérience et par simulations dynamiques, d'un déplacement radial d'un front de réaction dans le matériau supposé isobare. Nous avons montré que ce front réactionnel se déplace de façon quasi-isomorphe au cours de la réaction. Il est caractérisé par un profil d'avancement local ΔX(r,t) dans la zone réactionnelle qui est fonction d'une température adimensionnelle locale θ(r,t) qualifiant l'écart à l'équilibre local (Fig. 19) :

$$\Delta X(r,t) = \frac{\theta(r,t)}{\theta_i} \qquad \text{avec} \qquad \theta(r,t) = \frac{T(r,t) - T_{eq}(P_c)}{Tc - T_{eq}(P_c)} \qquad \textbf{(II.11)}$$

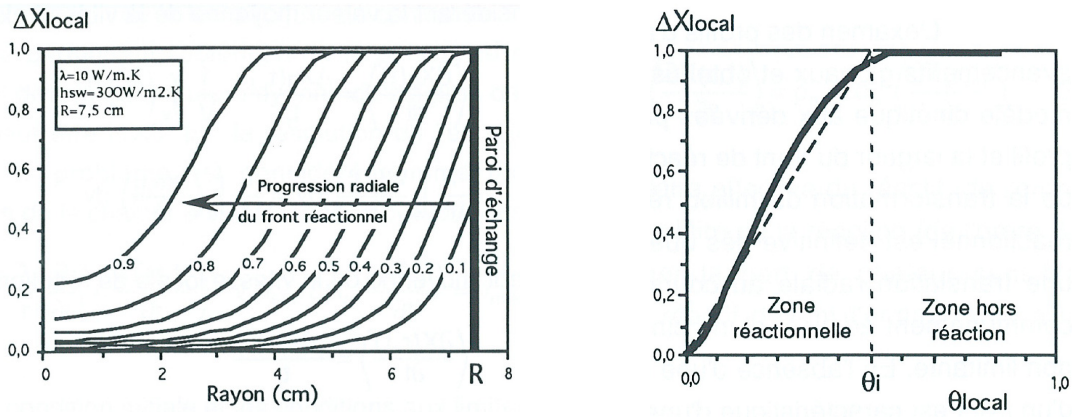


Figure 19 : Évolution du profil d'avancement local pour divers avancements globaux du réacteur et dépendance de l'avancement local avec la température adimensionnelle dans la zone de réaction

J'ai montré que ce front de réaction est plus ou moins diffus selon les caractéristiques thermiques du réacteur (conductivité λ et coefficient d'échange h_{sw} à la paroi), de la géométrie du réacteur (épaisseur du milieu réactif) et pour un avancement global de réaction ΔX_g considéré. La largeur L_f du front réactionnel peut simplement être caractérisée, pour une grande majorité de configurations de réacteurs, en fonction du rapport de la conductivité thermique λ et du coefficient d'échange h_{sw} à la paroi. Nous avons ensuite défini un facteur de forme γ qui permet d'une part de préciser la manière dont le réacteur se transforme et, d'autre part, de connaître le profil des avancements locaux correspondant à un avancement global de réaction ΔX_g donné (Fig. 20)

$$L_f = \frac{\lambda}{h_{sw}}.\left(\frac{\theta_i}{1-\theta_i}\right) \approx \frac{\lambda}{h_{sw}} \qquad \text{et} \qquad \gamma = \frac{L_f}{R - Ro} = \frac{\lambda}{h_{sw}(R - Ro)} \qquad \textbf{(II.12)}$$

L'estimation du profil des avancements locaux dans le réacteur, pour un ΔX_g, permet alors, par intégration sur ce profil de l'équation de la chaleur définie plus haut, de déterminer analytiquement la température de contrainte Tc à appliquer au réacteur pour atteindre l'objectif de puissance moyenne visée.

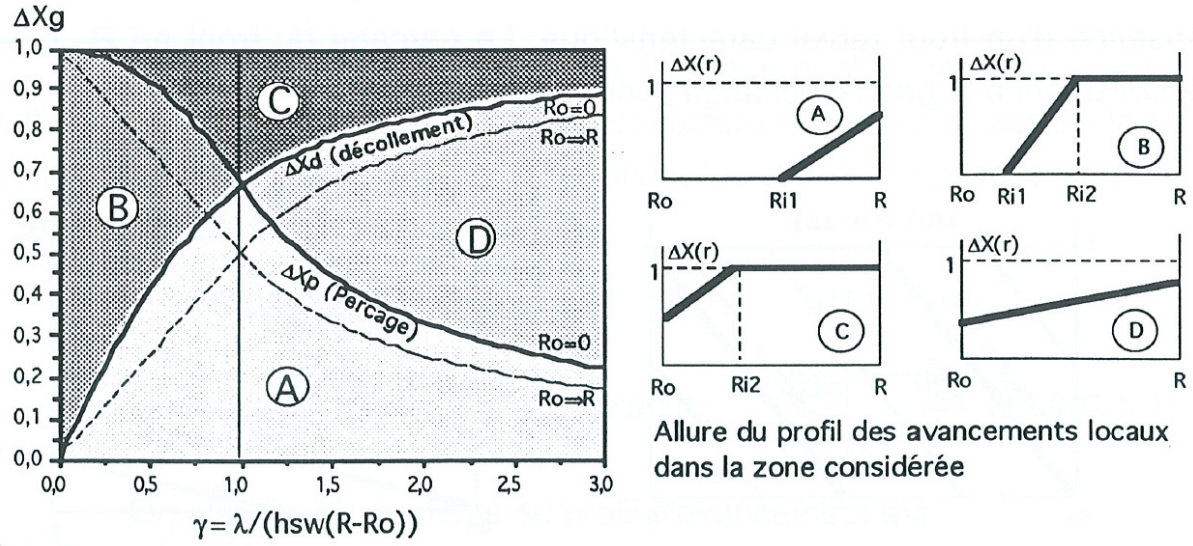


Figure 20 : Allure du profil des avancements locaux correspondant à un avancement global donné, en fonction du facteur de forme γ et de la géométrie du réacteur, pour un réacteur cylindrique à lit fixe dont l'échange thermique est réalisé à la paroi extérieur R.

La comparaison de ce simple modèle analytique au modèle phénoménologique, plus complet mais plus complexe, a mis en évidence des évolutions similaires et une bonne concordance des résultats. L'écart relativement faible observé entre les deux modèles a permis de montrer que le modèle simplifié rend compte d'une manière aussi satisfaisante qu'un modèle dynamique, des performances moyennes attendues d'un réacteur thermochimique.

L'intérêt de cette formulation analytique est de permettre de réaliser très rapidement un dimensionnement réaliste ou l'optimisation d'un réacteur thermochimique avec une précision comparable à celle obtenue par des modèles plus complexes. Les expressions analytiques reliant les divers paramètres influençant les performances du réacteur, ont permis de construire des nomogrammes, simple d'utilisation, conduisant au dimensionnement d'un réacteur pour différentes configurations d'échange thermique et pour un avancement global ΔX_g donné (Fig. 21). Ces nomogrammes permettent aussi le choix du matériau réactif le mieux adapté à un objectif de puissance souhaité. Ils constituent ainsi un important outil d'aide à la conception de réacteurs ou d'évaluation rapide des performances d'un réacteur opérant de manière isobare.

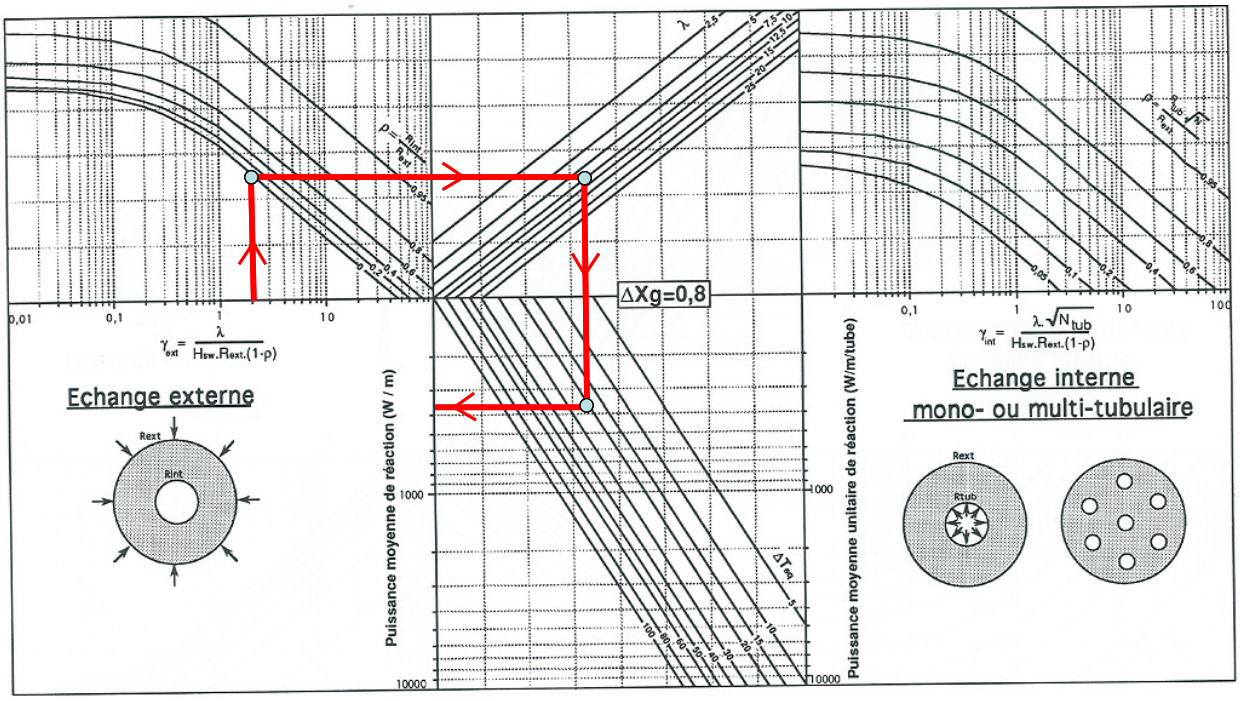


Figure 21 : Nomogramme de dimensionnement de réacteurs établi pour un avancement global de réaction ΔX_g de 0.8 et pour trois types d'échange thermique. Exemple de détermination de la puissance linéaire développée par un réacteur cylindrique de géométrie donnée (R_{ext}=50mm, Rint=5mm) soumis à un écart à l'équilibre ΔTeq=20°C, et mettant en œuvre un composite réactif de conductivité λ=10 W/m².K avec une conductance thermique à la paroi H_{sw}=100 W/m².K.

Ces travaux, concernant le développement analytique du modèle de transformation d'un réacteur isobare sous une limitation exclusivement thermique, ainsi que la méthodologie développée pour l'élaboration et l'utilisation des nomogrammes de dimensionnement, ont été menés durant ma thèse et sont décrites plus en détail dans les publications [P3] et [P4]. Cette étude a permis de développer un important outil d'aide à la conception de réacteur solide/gaz, tant au niveau de la définition géométrique optimale du réacteur que de l'estimation rapide des performances d'un réacteur en fonction de sa géométrie, des conditions opératoires et des caractéristiques thermophysiques du matériau.

II. 4 Applications des procédés thermochimiques à la production pseudo-continue de froid

II. 4.1 Performances d'un cycle thermochimique S/G de base

La gestion des deux phases principales de fonctionnement d'un dipôle thermochimique, constitué d'un réacteur couplé alternativement à un évaporateur et un condenseur, permet la réalisation d'un cycle thermochimique généralement quadritherme. Les phases principales de production et de régénération sont réalisées sous des contraintes thermodynamiques en température et pression différentes. Des phases intermédiaires de pressurisation et dépressurisation sont donc nécessaires pour achever le cycle thermochimique accompli par une mole de gaz actif. C'est donc un cycle par nature discontinu du fait de la mise en œuvre d'un matériau solide dans le réacteur.

Dans le cas d'un cycle de base simple effet permettant une production discontinue de froid, la phase de régénération consiste à apporter de la chaleur à T_d au réacteur couplé au condenseur. Le gaz produit est alors condensé à T_c (Fig. 22). Cette phase se termine lorsque la réaction de décomposition atteint un certain degré d'avancement global ΔX_g (généralement de l'ordre de 0.8 à 0.9). La phase intermédiaire de dépressurisation du réacteur consiste à refroidir jusqu'à T_s le réacteur isolé du condenseur. Le réacteur passe alors en condition de synthèse et réabsorbe le gaz contenu dans le volume mort du réacteur, ce qui entraîne une diminution de la pression. Le réacteur évolue durant cette étape de dépressurisation sur son équilibre thermodynamique. Lorsque la pression dans le réacteur atteint la pression régnant dans l'évaporateur, le réacteur est alors connecté à l'évaporateur pour réaliser la phase de production. Le réacteur refroidi à T_s, réabsorbe le gaz produit à l'évaporateur à T_e réalisant la production de froid. Cette phase se termine lorsque le degré d'avancement de la réaction de synthèse atteint ΔX_g. Après avoir isolé le réacteur de l'évaporateur, le chauffage jusqu'à T_d du réacteur ainsi isolé permet la pressurisation et replace celui-ci dans les conditions initiales de décomposition.

Les quantités de chaleur, ramenées à une mole de gaz, intervenant dans ce cycle élémentaire sont exprimées au niveau de chaque échangeur par :

$$\begin{aligned} Q_D &= \Delta H_D + Cp_R\left(T_D - T_S\right) \\ Q_S &= \Delta H_S + Cp_P\left(T_D - T_S\right) - Cp_G\left(T_S - T_E\right) \\ Q_C &= \Delta H_C + Cp_G\left(T_D - T_C\right) \\ Q_E &= \Delta H_E - Cp_L\left(T_C - T_E\right) \end{aligned} \qquad \textbf{(II.13)}$$

On peut alors définir le coefficient de performance ξ du cycle élémentaire comme le ratio de la production de froid Q_E à T_E par l'énergie consommée Q_D à T_D, et un facteur d'asymétrie énergétique α du cycle induit par l'amplitude thermique subie par une mole de gaz au cours du cycle par :

$$\xi = \frac{Q_E}{Q_D} = \frac{\Delta H_E - Cp_L\left(T_C - T_E\right)}{\Delta H_D + Cp_R\left(T_D - T_S\right)} \qquad \text{et} \qquad \alpha = \frac{Q_C - Q_E}{Q_D} = \frac{Cp_G\left(T_D - T_E\right)}{\Delta H_D + Cp_R\left(T_D - T_S\right)}$$

(II.14)

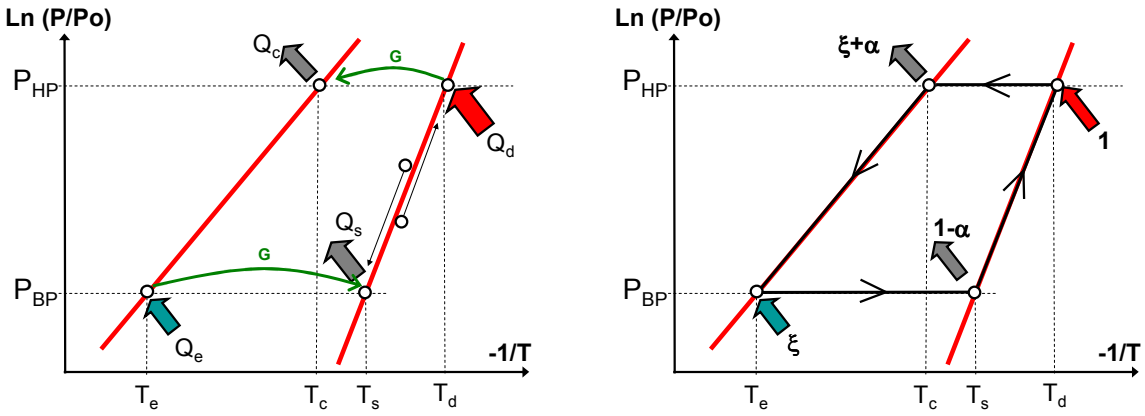


Figure 22 : Cycle thermochimique de base simple effet et ratios énergétiques α et ξ mis en œuvre dans ce cycle

L'expression du coefficient de performance, qui ne prend en compte ici que les enthalpies et chaleurs massiques des espèces réactives, permet de définir de manière simplifiée un COP dit thermodynamique (COP_{th}). En réalité, la détermination du COP réel doit aussi tenir compte des masses thermiques des différents composants qui subissent aussi ces amplitudes thermiques (enveloppe du réacteur et de l'évaporateur, fluide caloporteur, graphite mis en œuvre dans les composites réactifs), mais aussi des pertes thermiques qui interviennent lors du chauffage du ou des réacteurs. De plus, l'expression du COP doit aussi tenir compte des écarts à équilibre imposés au réacteur, qui induisent des gradients de température dans le réactif.

Cependant, la valeur du COP_{th}, ainsi définie par ξ dans le cas d'un cycle élementaire, doit être plus considérée comme une base pour la comparaison des performances énergétiques entre cycles à sorption que comme une valeur représentative des performances réelles, qui dans tous les cas, sera nettement inférieure. A titre indicatif, le tableau 1 mentionne quelques valeurs typiques de ces ratios pour divers types de cycle à sorption.

	ξ	α
Cycle à absorption L/G		
H_2O / ($LiBr$-H_2O)	0.7	0.05
NH_3/ / (NH_3-H_2O)	0.55	0.1
Cycle à adsorption S/G		
Charbon actif /méthanol	0.5	0.1
Zéolithe /eau	0.6	0.1
Cycle à réaction chimique S/G		
Cycle simple effet	0.2 / 0.3	0.1
Cycle à résorption	0.4 / 0.5	0.1

Tableau 1 : Valeurs typiques de coefficients de performance ξ et coefficients α d'asymétrie énergétique de cycles élémentaires à sorption

Cependant d'autres critères de caractérisation des performances, caractérisant notamment la qualité de ces cycles sur une base exergétique ou technico-économique peuvent aussi être définis. Le rendement exergétique η_{ex} qui compare les performances énergétiques réelles aux performances maximales idéales au sens de Carnot, est un critère de qualité thermodynamique qui permet de caractériser l'écart à l'idéalité de tels cycles.

$$\eta_{ex} = \frac{COP}{COP_{id}} = COP.\frac{|\theta_f|}{\theta_h} \qquad \text{avec } \theta \text{ facteur de Carnot} = 1 - \frac{T_o}{T} \qquad \textbf{(II.15)}$$

D'autre critères, plus technico-économiques peuvent aussi être définis. Ainsi, la puissance spécifique Φ_{sp} caractérisant la surface totale d'échangeurs à mettre en œuvre dans de tels cycles pour atteindre un objectif de puissance utile, est un bon indicateur de la complexité, de l'efficacité technologique et de la compacité d'un système thermique :

$$\Phi_{sp} = \frac{\Phi_{utile}}{\sum S_{ech}} \qquad \textbf{(II.16)}$$

II. 4.2 Procédés thermochimiques multi-effet en cascade thermique

L'analyse exergétique des procédés de transformation de l'énergie thermique montre clairement que l'amélioration des performances de tels procédés nécessite de relever le niveau de température haute de la source motrice, afin de rendre possible des effets utiles supplémentaires par la mise en œuvre de récupérations internes de chaleur ou de cascades thermiques. Ainsi en couplant thermiquement plusieurs cycles thermochimiques (les rejets thermiques des uns étant utilisés comme source motrice par d'autres), on obtient des cycles multi-effets ou cycles multi-étagés en cascade thermique, plus complexes mais d'efficacité accrue, ou permettant des conditions opératoires adaptées à objectif applicatif donné tel l'exemple de la congélation solaire développée plus loin. Il faut entendre par « n-effet », le nombre de quantité de froid prélevée à la source froide correspondant à l'introduction d'une seule quantité de chaleur coûteuse à haute température.

Dans le cas des procédés à absorption L/G qui sont les plus performants pour les applications de climatisation ou de rafraîchissement dans l'habitat, les problèmes rédhibitoires de corrosion ou de stabilité chimique de la solution limitent vers 150°C la température haute de la source thermique motrice utilisable par le procédé. Ils ne permettent donc d'obtenir, au mieux et dans des conditions acceptables de puissance, que des systèmes à double effet de COP de l'ordre de 1.1 à 1.2.

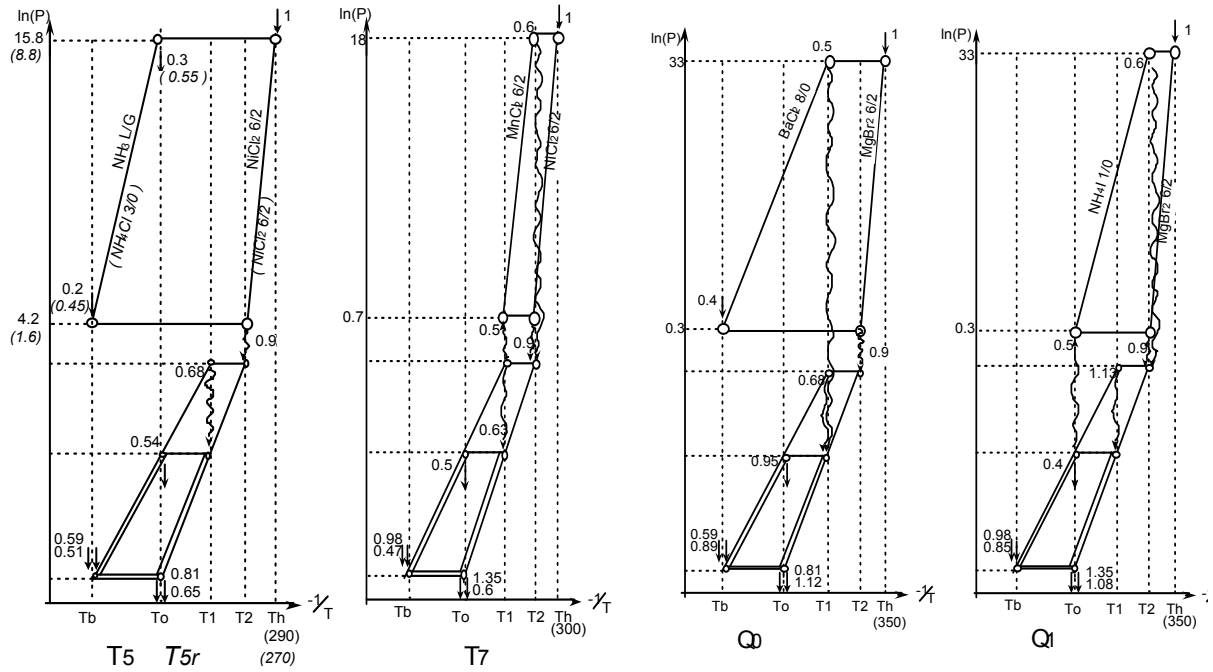
Dans le cas des procédés thermochimiques mettant en œuvre des ammoniacates, la multitude de couples réactifs disponibles permet d'utiliser de la chaleur jusqu'à 320°C ; au-delà une décomposition de l'ammoniac a lieu du fait de l'action catalytique de l'acier inoxydable utilisé pour l'enveloppe des réacteurs. De la même manière, les contraintes en pression et température dues à l'utilisation de l'ammoniac dans ces procédés, ne permettent de mettre en œuvre qu'une récupération interne de chaleur conduisant au mieux à un cycle double effet de COP de l'ordre de 0.5 à 0.6.

Les cycles en cascade thermique permettent de mettre en œuvre des couples de travail de natures différentes. La mise en œuvre à haute température d'un cycle thermochimique solide/gaz couplé en cascade thermique à un cycle à absorption, permet ainsi de contourner les restrictions en température dues à la corrosion. On aboutit ainsi à des cycles triple-effet ou quadruple effet dont les performances sont significativement améliorées : de 30 à 60% supérieures à celles des machines à absorption double effet commercialisées, pour un coût d'investissement de 35 à 45% plus élevé.

Dans le cadre de mes travaux de thèse, je me suis attaché à définir, le plus exhaustivement possible, les différentes possibilités de couplage entre un cycle à absorption L/G et un cycle thermochimique à sorption S/G mettant en œuvre des ammoniacates. Ces différentes configurations de couplage, utilisant au plus quatre cycles élémentaires couplés thermiquement entre eux, à un ou deux niveaux de température internes, ont été évaluées en terme de performances (COP), de rendement exergétique (η_{ex}) et de puissance frigorifique spécifique (Φ_{sp}). Par une méthode de superposition de cycles élémentaires, on peut alors évaluer simplement le COP global d'une configuration en cascade, en fonction des coefficients de performance ξ et des facteurs d'asymétrie énergétique α des cycles élémentaires couplés.

La figure 23 donne à titre d'exemple quelques unes de ces configurations de couplage aboutissant à des cycles triple-effet ou quadruple-effet.

Cycles triple-effet **Cycles quadruple-effet**



COP = 1.30 *(1.55)*	COP = 1.55	COP = 1.88	COP = 1.83
η_{ex} = 0.31 *(0.386)*	η_{ex} = 0.362	η_{ex} = 0.401	η_{ex} = 0.391
Φ_{sp}=0.614 *(0.694)kW/m²*	Φ_{sp}=0.589 *kW/m²*	Φ_{sp}=0.739 *kW/m²*	$\Phi_{\sigma\pi}$=0.613 *kW/m²*

Figure 23 : Exemples de couplages de cycle à sorption permettant d'aboutir à des cycles triple ou quadruple effets

Le développement de machines à sorption triple-effet voire quadruple-effet très performantes peut être envisageable pour des applications de climatisation dans le bâtiment. En effet à partir d'un COP de 1.3, ces systèmes concurrencent en terme de consommation d'énergie primaire, les systèmes classiques de climatisation par compression mécanique ayant un COP_{el} de l'ordre de 3. Afin de démontrer la faisabilité d'un tel concept de couplage, la configuration triple-effet (cycle T5) a fait l'objet d'un développement expérimental particulier dans le cadre d'une collaboration franco-allemande (équipe F. Ziegler – ZAE Bayern -Munich) soutenue par Gaz de France [PR Ind1] , l'ADEME et le BMFT [PR Int5].

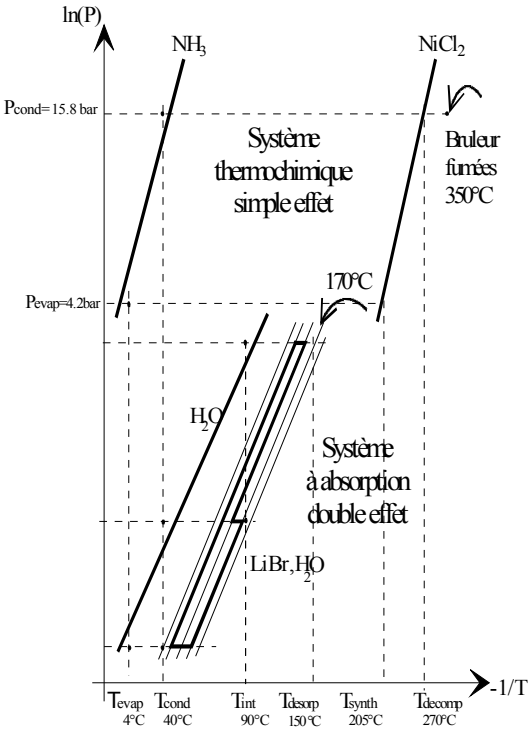
Cependant, l'obtention d'un cycle quadruple-effet basé sur le couplage d'un cycle à ammoniacate et d'un cycle double-effet à absorption, paraît délicate dans sa réalisation compte tenu des pressions relativement élevées requises et surtout par la nécessité de mettre en œuvre un système à résorption induisant une gestion cyclique plus complexe des réacteurs : utilisation d'un second réacteur remplaçant l'évaporateur/condenseur.

La mise en œuvre de cycles thermochimiques, basés sur l'utilisation d'un hydrate réagissant avec l'eau et fonctionnant uniquement en mode thermopompe, paraît plus adéquate. Cette solution a néanmoins été explorée et expérimentée dans le cadre du projet européen NESSY associant 5 partenaires européens, chacun spécialiste d'un type de sorption (absorption L/G, adsorption S/G, réaction S/G, hydrures).

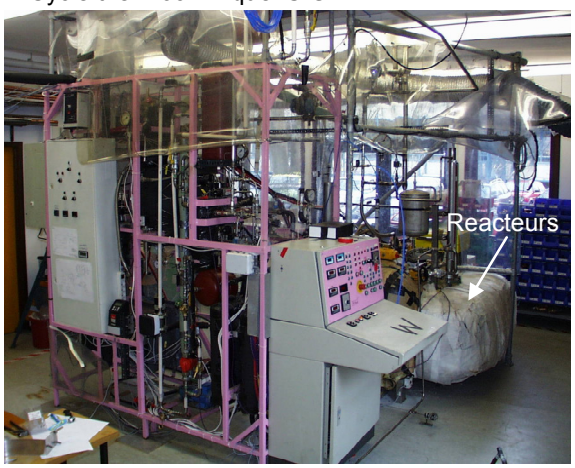
II. 4.2.1 Cycles thermochimiques à ammoniacate pour procédés triple effet

Les contraintes de fonctionnement en température pour réaliser un tel couplage ont conduit à choisir la réaction mettant en œuvre le chlorure de nickel comme sel réactif : $[NiCl_2,2NH_3]$ + 4NH3 ⇔ $[NiCl_2,6NH_3]$. En effet, la position de cet équilibre permet de produire du froid à 4°C et de délivrer de la chaleur de synthèse à une température supérieure de 40 à 50°C à celui nécessaire pour le fonctionnement du cycle double-effet à absorption (Fig. 24).

La problématique essentielle de ce type de couplage réside dans le mode de fonctionnement différent de chaque système couplé : le cycle à absorption L/G requiert de la chaleur de manière continue tandis que le cycle S/G produit de manière discontinue de la chaleur uniquement lors de la phase de synthèse du réacteur. L'utilisation de deux réacteurs fonctionnant en opposition de phase permet alors un fonctionnement pseudo-continu, qui atténue partiellement la discontinuité de production de chaleur par le cycle S/G. En effet, lors des phases transitoires de pressurisation et dépressurisation des réacteurs, qui durent environ 5 à 15 mn selon la conception du réacteur, il n'y a pas de transfert de chaleur vers le cycle à absorption. L'optimisation du dimensionnement du réacteur est alors primordiale pour réduire la durée de ces phases non productives et doit conduire à une minimisation des masses thermiques « parasites ». On cherche en particulier à minimiser la masse de l'enveloppe du réacteur soumise à des contraintes de cyclage en température et pression.



Cycle thermochimique S/G



Machine à absorption DE

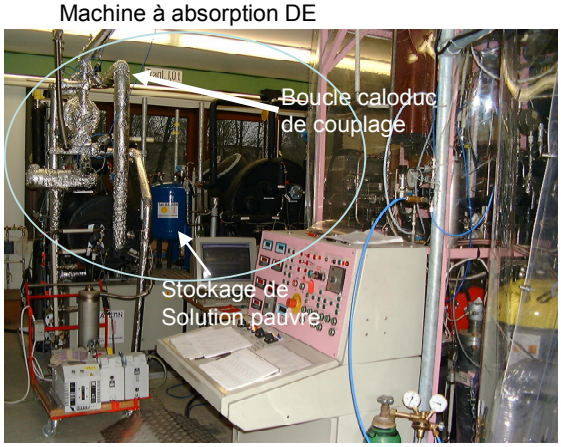


Figure 24 : Schéma de principe et photos du prototype de cycle triple-effet expérimenté de 20kW de froid

Par ailleurs, pour pallier le défaut de production de chaleur lors des phases transitoires, un stockage interne de chaleur sous forme de solution appauvrie a été intégré dans le cycle à absorption développé par l'équipe allemande.

D'autre part, afin de limiter les pertes thermiques, un couplage direct par l'intermédiaire d'une boucle caloduc diphasique à eau performante a été réalisé. L'intérêt de cette boucle diphasique est de transférer la chaleur de réaction de synthèse au système à absorption avec de très faibles pincements thermiques. L'apport de chaleur nécessaire à la réaction de décomposition est réalisé grâce à un brûleur à gaz naturel, placé sur une boucle de recirculation de fumées afin de limiter les pertes thermiques.

Les expérimentations menées au laboratoire du ZAE sur ce prototype triple-effet de 20 kW froid ont permis de montrer la faisabilité d'un tel couplage, malgré les différences de fonctionnement intrinsèque à ces deux technologies de procédé à sorption (Fig. 25).

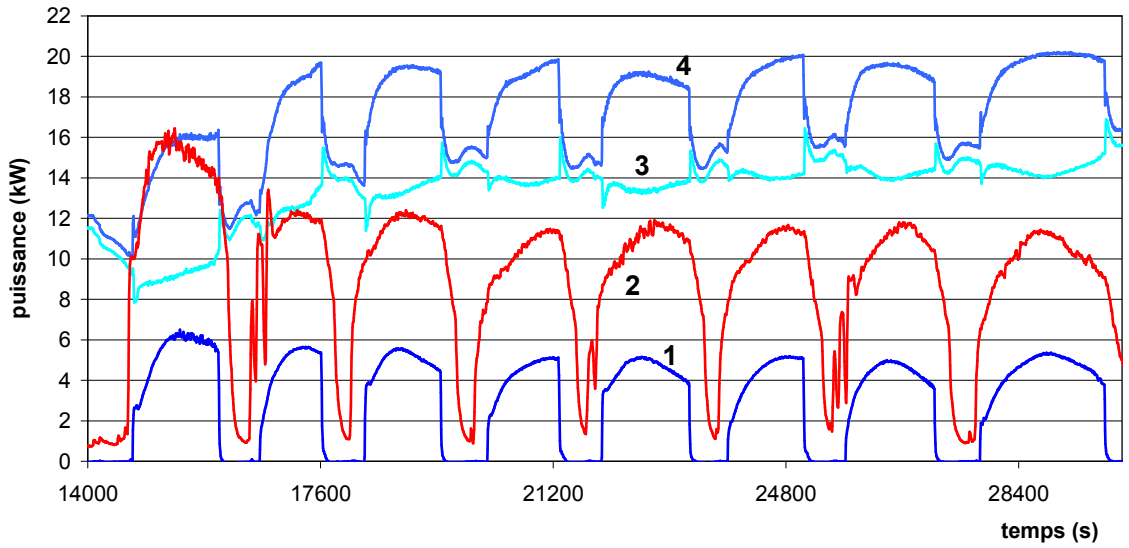


Figure 25 : Évolution des puissances expérimentales du système triple-effet : 1-Puissance frigorifique produite par le cycle thermochimique, 2- Puissance thermique de la réaction de synthèse transférée à 170°C par la boucle caloduc au désorbeur du cycle à absorption, 3- Puissance frigorifique produite par le cycle DE à absorption, 4- Production frigorifique totale du cycle triple effet

Les performances obtenues expérimentalement sur le cycle thermochimique en terme de COP et de COA ont été respectivement de 0.21 (production de froid à 4°C) et 0.91 (production de chaleur à 170°C/175°C). Ces valeurs ont permis d'atteindre un COP global expérimental pour le procédé triple effet de 1.27, valeur très proche de celle estimée initialement par la méthode de superposition des cycles élémentaires.

II.4.2.2 Cycles thermochimiques à hydrate pour procédés à quadruple-effet

Le développement de cycles à quadruple-effet en cascade thermique n'est pas envisageable en utilisant des ammoniacates, compte tenu des pressions élevées qui en résulteraient et de la complexité accrue du fonctionnement du cycle thermochimique, qui serait nécessairement de type à résorption, impliquant la gestion de 4 réacteurs pour une production pseudo-continue. Nous avons donc envisagé l'utilisation de couples réactifs utilisant la vapeur d'eau comme fluide de travail et permettant des pressions de fonctionnement plus faibles.

En premier lieu, nous nous sommes intéressés aux réactions de type hydroxyde/oxyde tel que le couple $Mg(OH)_2/MgO$ dont la position d'équilibre thermodynamique permet d'envisager des cascades intéressantes autour de 200°C. Cependant, la renversabilité partielle de la réaction et les faibles cinétiques en synthèse de l'hydroxyde $Mg(OH)_2$ observées expérimentalement, nous ont conduit à éliminer ce réactif au profit d'un hydrate tel que $MnCl_2.H_2O/MnCl_2$, bien qu'il réduise les possibilités de cascade par son fonctionnement nécessaire à plus basse température (autour de 150°C sous 0.1bar), . Ce réactif qui n'avait jamais été expérimenté dans les cycles thermochimiques a du être caractérisé d'un point de vue thermodynamique dans les conditions opératoires visées (vérification expérimentale de la position de l'équilibre, renversabilité, cinétique,…) (Fig. 26).

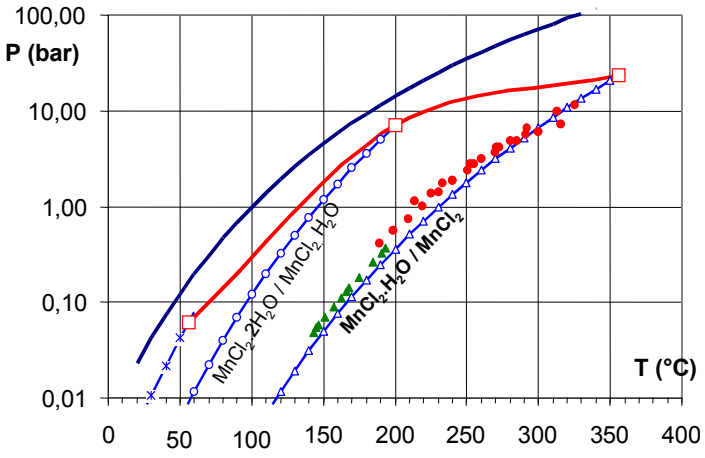


Figure 26 : Caractérisation expérimentale de la réaction $MnCl_2 + H_2O \Leftrightarrow MnCl_2$ et courbe d'équilibre théorique calculée

L'intérêt présenté par cet hydrate est de permettre d'envisager différentes configurations de couplage, aboutissant selon les conditions opératoires, à deux cycles triple-effet ou un cycle quadruple-effet (figure 27). Pour éviter les limitations par transfert de masse à très basse pression dans les réacteurs, le cycle thermochimique doit alors fonctionner en mode pompe à chaleur, soit en utilisant la source de chaleur basse température fournie à 40°C par l'environnement (configuration A et B), soit en prélevant une partie de la chaleur de condensation fournie à 90°C par le cycle à absorption double-effet.

Lors de la conception du réacteur mis en œuvre dans un tel cycle fonctionnant en mode pompe à chaleur, une attention particulière a été portée sur l'intensification des échanges thermiques : un caloduc a été intégré au réacteur afin d'assurer un transfert efficace de la chaleur de synthèse vers le cycle basse température à absorption. Un dispositif de vannes permet d'assécher et d'inactiver rapidement ce caloduc pendant les phases de décomposition endothermiques du réacteur.

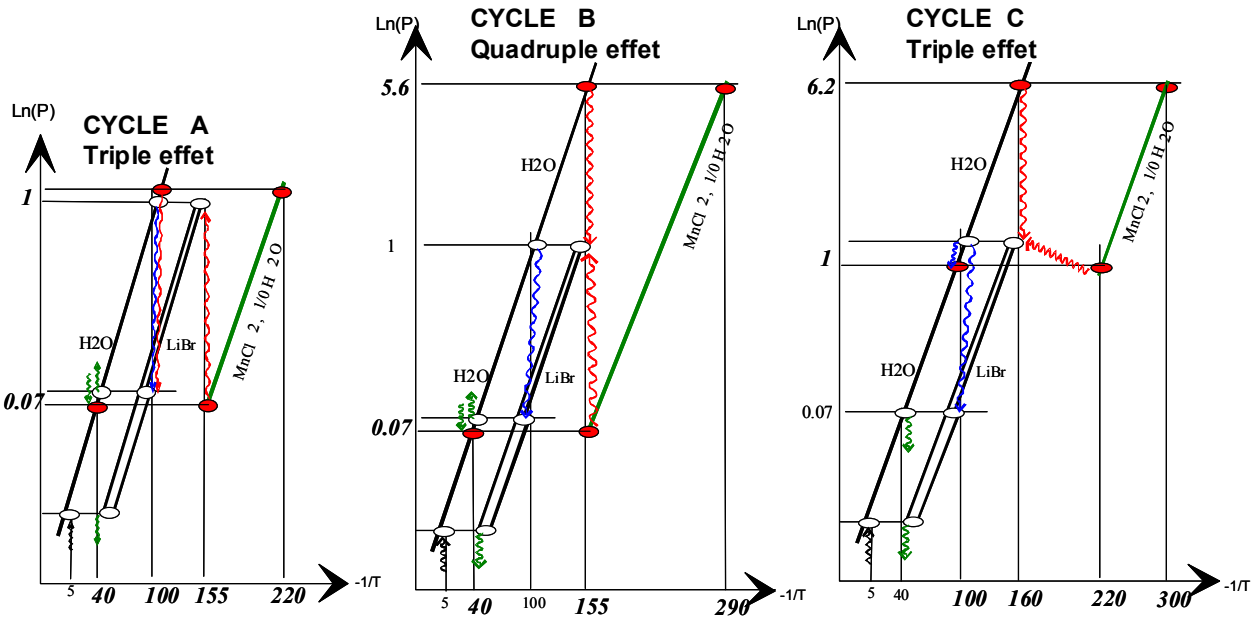


Figure 27 : Possibilités de couplage d'un cycle S/G à un cycle double effet à absorption L/G en utilisant le couple $MnCl_2/H_2O$

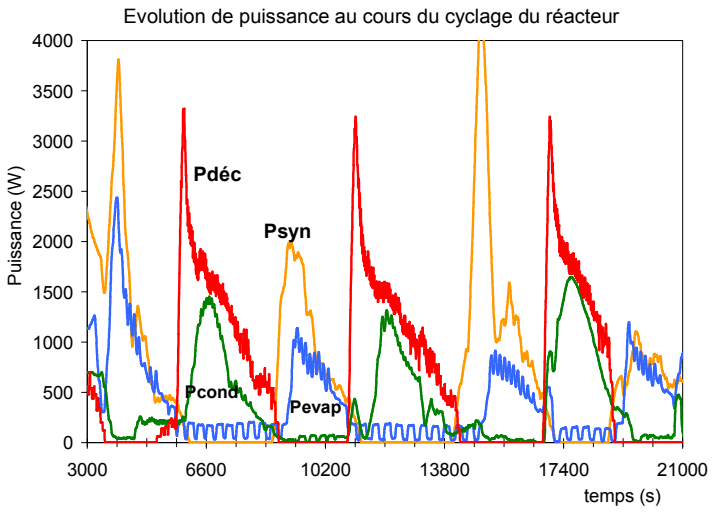


Figure 28 : Prototype du cycle à hydrate et quelques résultats expérimentaux en puissance

Les expérimentations menées uniquement sur le cycle thermochimique S/G haute température (Fig. 28) ont permis de montrer la faisabilité d'un tel couplage. Cependant, des problèmes de corrosion intense dus à une mise en solution de l'hydrate provoquée par la condensation parasite de vapeur d'eau sur la paroi du réacteur, n'ont pas permis d'expérimenter toutes les conditions de fonctionnement envisagées pour ce cycle. Néanmoins nous avons pu à partir des résultats expérimentaux estimer les performances attendues pour les différentes configurations de couplage via un outil de simulation dynamique : le COP global de la cascade a été évalué entre 1.35 et 1.58 selon les conditions opératoires. Les simulations ont aussi montré une forte sensibilité du COP aux critères d'enclenchement des phases de synthèse/décomposition : un avancement maximal de réaction n'est pas une condition suffisante pour maximiser le COP. Il est par ailleurs important d'assurer une symétrie de fonctionnement des réacteurs (durées égales des réactions de synthèse et de décomposition) par un contrôle fin des contraintes en T et P imposées aux réacteurs, afin d'éviter une dérive thermique en fin de réaction et un déphasage des réacteurs.

II. 4.2.3 Conclusion sur les cycles à cascade thermique

Les cycles à cascade qui ont été décrits ici semblent représenter une solution prometteuse pour l'amélioration des performances des systèmes à sorption, en particulier pour les applications de climatisation dans le tertiaire. Nous avons ainsi montré expérimentalement la faisabilité du couplage entre un procédé à absorption L/G ayant un fonctionnement continu et un procédé thermochimique S/G ayant un fonctionnement discontinu et instationnaire, par l'utilisation d'une boucle caloduc performante. Les configurations de couplage étudiées ont abouti à des cycles triple-effet et quadruple-effet ayant des valeurs de COP comprises entre 1.35 et 1.58, soit une amélioration de 20 à 45 % par rapport aux performances des systèmes à absorption double-effet commercialisées.

Cependant, même s'ils peuvent constituer une alternative intéressante aux procédés classiques à compression en terme de performance ou de consommation d'énergie primaire, il n'en demeure pas moins que leur mise en oeuvre sera relativement difficile. Les verrous au développement de tels cycles à cascade sont essentiellement liés au coût et à la taille des installations, comparativement aux systèmes conventionnels de climatisation, ainsi qu'au mode de gestion relativement complexe de ces procédés couplés thermiquement.

Les travaux décrits ici concernant l'étude et le développement de cycles à cascade ont été initiés durant ma thèse et poursuivis dans le cadre de plusieurs projets de recherche notamment de :

- *3 projets européens : EUREKA (1994-1996) [PR Int2], JOULE 2 (1993-1996) [PR Int3]), JOULE 3-NESSY (1998-2001) [PR Int 6],*
- *d'une collaboration franco-allemande ZAE / IMP (1994-1998) [PR Int5]*
- *d'un partenariat industriel avec Gaz de France (1994-1998) [PR Ind1]*

Ils ont fait l'objet de :

- *4 publications dans des revues internationales : [P1], [P2], [P7], [P15]*
- *8 communications avec acte : [C3],[C4],[C5], [C6], [C12], [C21], [C24], [C26]*

II. 5 Procédés thermochimiques S/G pour des applications de production de forte puissance instantanée de chaleur ou de froid

Les procédés thermochimiques pour des applications de production de forte puissance reposent sur l'utilisation d'un seul dipôle thermochimique fonctionnant en mode de stockage. L'application visée ici n'est pas de réaliser une production pseudo-continue de froid ou de chaleur, qui nécessiterait l'utilisation de deux dipôles fonctionnant en opposition de phase, mais d'accomplir une production de forte puissance de manière discontinue et à la demande, en utilisant un seul réacteur couplé à un évaporateur/condenseur. Ce mode de fonctionnement, qui constitue une des spécificités des systèmes à sorption solide/gaz, permet de réaliser une production différée de froid ou de chaleur de manière autonome après avoir régénéré le dipôle thermochimique à partir d'une source chaude.

Le fonctionnement du dipôle en mode stockage, décrit en figure 29, consiste à réaliser une décomposition la plus complète possible du réacteur soumis à la température de contrainte T_h et couplé à l'évaporateur/condenseur qui fonctionne alors comme condenseur à T_o. Une fois la régénération du dipôle terminée, le réacteur est isolé de l'évaporateur/condenseur et est refroidi jusqu'à T_o. Ce refroidissement entraîne une dépressurisation du réacteur isolé jusqu'à la pression d'équilibre $P_{eqR}(T_o)$ correspondant à T_o. De la même manière, l'évaporateur/condenseur isolé se place sur son équilibre à T_o et $P_{eqEC}(T_o)$. Le dipôle ainsi régénéré est alors prêt pour réaliser une production autonome de chaleur ou de froid.

Le déclenchement de la phase de production est réalisé à la demande par une mise en communication du réacteur et de l'évaporateur/condenseur qui fonctionne alors comme évaporateur. La pression régnant dans le dipôle s'établit instantanément à une valeur intermédiaire comprise entre $P_{eqR}(T_o)$ et $P_{eqEC}(T_o)$. Le réactif placé brusquement dans les conditions de synthèse, absorbe le gaz réactif produit par l'évaporateur. Le dipôle permet alors une production de forte puissance de chaleur au niveau du réacteur ou de froid au niveau de l'évaporateur. La pression intermédiaire qui s'établit résulte alors d'une compétition entre le débit de gaz produit par l'évaporateur et le débit de gaz consommé par la réaction de synthèse. Elle dépend donc du dimensionnement de l'évaporateur et du réacteur, en particulier de la qualité des échanges thermiques et de leurs masses thermiques, ainsi que des caractéristiques du matériau réactif (porosité et conductivité thermique équivalente).

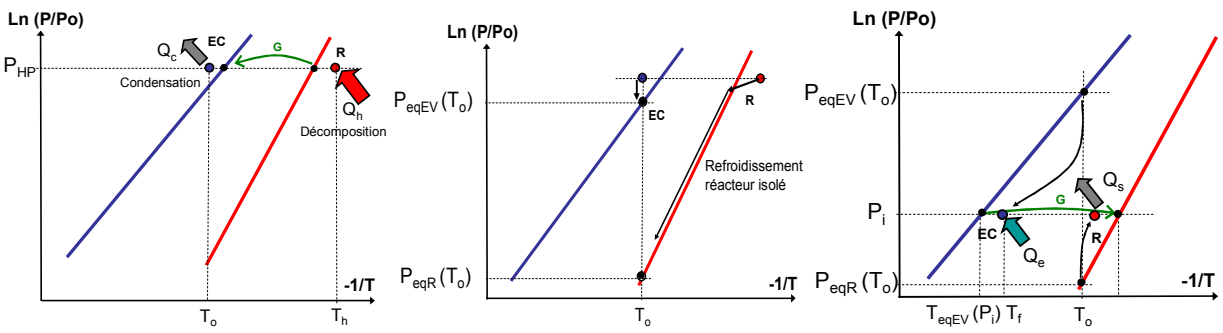


Figure 29 : Principe de fonctionnement d'un dipôle en mode de stockage : (a) phase de régénération et de stockage ; (b) phase de stockage à To ; (c) phase de déstockage - production simultanée de chaleur de froid

Pour atteindre des niveaux de puissances élevées lors de cette phase de production, il est alors nécessaire de contrôler, selon l'effet utile recherché (production de chaleur ou de froid), la pression intermédiaire Pi qui s'établit dans le dipôle. Ainsi pour une production de froid de forte puissance à Tf, on cherchera à maintenir cette pression intermédiaire à une valeur la plus proche de la pression d'équilibre $P_{eqR}(T_o)$ régnant dans le réacteur isolé, afin de faire descendre l'évaporateur à une pression la plus basse possible et induisant un écart de température à l'équilibre $\Delta Teq_{EV}=Tf-T_{eqEV}(Pi)$ le plus élevé possible à l'évaporateur (Fig. 30). A l'inverse, pour une production de chaleur de forte puissance à Tc, on cherchera à maintenir cette pression intermédiaire Pi à une valeur proche de la pression d'équilibre initiale de l'évaporateur $P_{eqEC}(T_o)$, permettant d'obtenir ainsi un écart à l'équilibre $\Delta Teq_R=Tc- T_{eqR}(Pi)$ imposé au réacteur le plus élevé possible.

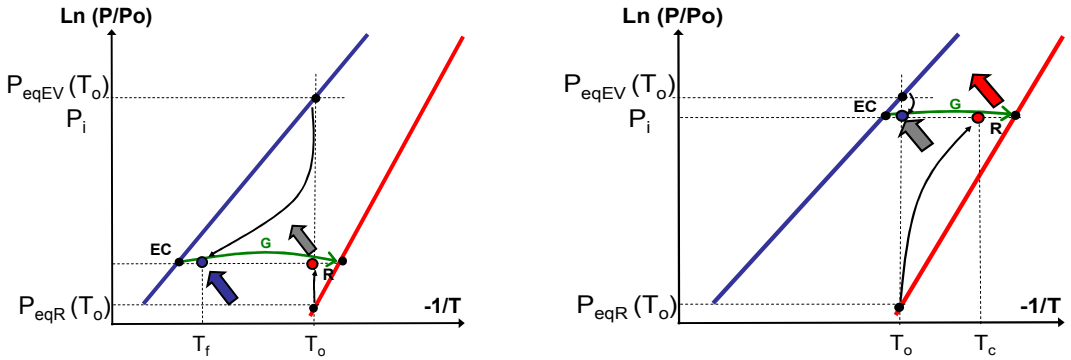


Figure 30 : Influence de la pression de fonctionnement lors de la phase de production : (a) Production de froid de forte puissance ; (b) Production de chaleur de forte puissance

Le contrôle de cette pression intermédiaire ne peut être réalisé qu'en agissant à la fois sur la qualité des échanges thermiques et sur la masse thermique des composants du dipôle.

Ainsi dans le cas d'une production de froid, il faut agir sur le réacteur afin qu'il soit maintenu à une pression proche de sa pression d'équilibre à To. Ceci implique un faible écart à l'équilibre imposé au réacteur, qui doit alors être compensé par un coefficient global d'échange thermique (K.S) élevé afin de maintenir un niveau de puissance de réaction compatible avec la forte puissance frigorifique souhaitée. Une autre solution consiste à mettre en œuvre un réacteur ayant une masse thermique importante (enveloppe de réacteur massive) afin de contraindre le réacteur à rester le plus proche de To et un évaporateur ayant une masse thermique la plus faible possible afin qu'il puisse descendre rapidement à la température Tf. La masse thermique du réacteur absorbe la chaleur dégagée lors de la réaction de synthèse, réduisant ainsi la montée en température du réactif et limitant l'élévation de la pression dans le dipôle.

Dans le cas de la production de chaleur de forte puissance, on cherchera au contraire à maintenir l'évaporateur à une température la plus proche de To, ce qui induit un faible écart à l'équilibre imposé à l'évaporateur qui peut comme précédemment être compensé par un coefficient global d'échange élevé. De même, il faut mettre en œuvre un évaporateur ayant une masse thermique importante afin d'éviter une baisse de la pression régnant dans le dipôle.

Ces deux applications ont fait l'objet d'études particulières dans le cadre de deux partenariats industriels de recherche ([PR Ind2], [PR Ind3]), concernant notamment le développement de procédés thermochimiques pour la production de glace quasi-instantanée et pour la régénération de filtres à particule installés dans les véhicules diesel.

II. 5.1 Production frigorifique de forte puissance

Cette application a été développée dans le cadre d'une collaboration industrielle avec la société Technice [PR Ind3] ayant acquis une licence des brevets déposés sur la gestion et l'utilisation particulières de ces procédés thermochimiques. L'objectif de ce partenariat consistait à concevoir, expérimenter et optimiser un dispositif compact permettant de réaliser une double fonctionnalité :

- une production d'eau fraîche à la demande : l'objectif était de réaliser, à partir d'une réserve d'eau disponible à 20-25°C, un service continu ou à la demande d'une quinzaine de verres de 20 cl d'eau fraîche à 10-15°C, soit un refroidissement rapide de 3 litres d'eau avec un ΔT de l'ordre de 10K.
- une production rapide de glace : le dispositif devait en outre être capable de produire à la demande une dizaine de glaçons de 12g en moins de 2mn et de les décoller du bac à glaçons.

Les procédés classiques, basés soit sur la compression ou l'effet Peltier, ne permettent pas cette fonction de production instantanée à la demande sans recourir à la mise en œuvre d'une réserve d'eau fraîche maintenue en permanence en température. Par ailleurs, la mise en température de la réserve d'eau fraîche peut atteindre plusieurs heures et ne remplit donc pas les contraintes de fourniture à la demande d'eau fraîche. D'autre part, pour l'industriel, cette solution n'était pas acceptable d'un point de vue sanitaire (perte de qualité sanitaire de l'eau, développement de micro-organismes,…).

Pour atteindre ces objectifs, il était nécessaire de développer un dipôle thermochimique avec une production frigorifique de l'ordre de 2 kW de froid sur une courte période. Le dispositif devait ainsi être constitué de deux types d'évaporateur adaptés à chacune des fonctionnalités et d'un réacteur devant réaliser une production frigorifique différente selon la fonctionnalité choisie. Afin d'éviter une remontée en température de l'évaporateur entre deux utilisations successives, un condenseur uniquement actif pendant la phase de régénération, est placé entre les évaporateurs et le réacteur (Fig. 31).

Pour l'application eau fraîche, toute la production frigorifique est stockée dans un PCM (eau+GNE) intégré dans l'enveloppe de l'évaporateur. Ce PCM en contact avec un serpentin d'alimentation d'eau permet par la suite le rafraîchissement à la demande de l'eau contenue dans la réserve.

L'étude et la réalisation de la seconde fonctionnalité ont été plus délicates. L'objectif de fabriquer rapidement et livrer 12 glaçons, supposait d'une part la conception et la réalisation d'un évaporateur particulier, d'autre part l'utilisation de deux réacteurs dont la gestion devait

permettre un décollement rapide des glaçons de la paroi de l'évaporateur. En effet la gestion de deux réacteurs permet, non seulement une production frigorifique en deux temps avec une puissance importante, mais surtout de pouvoir démarrer la régénération d'un des réacteurs (par chauffage électrique) tout en continuant la production frigorifique sur le second réacteur connecté à l'évaporateur. Le réacteur isolé et chauffé, voit alors sa pression croître, et dès que cette pression est suffisante, le réacteur est mis en communication avec l'évaporateur après avoir été au préalable isolé du second réacteur. Les gaz chauds sont alors dirigés directement vers la paroi des glaçons entraînant une fusion superficielle, et le détachement des glaçons de la paroi de l'évaporateur. L'évaporateur comprend un réservoir en acier sur lequel est fixé un bac à glaçons en aluminium pour une meilleure diffusivité thermique. Ce bac est constitué d'alvéoles juxtaposées en forme de demi-lune dont les parois ont été traitées par un dépôt mince de téflon. La forme de ces alvéoles a été optimisée de telle sorte que l'eau, en contact avec les parois estimées à une température de -10°C, puisse s'y transformer totalement en glace en moins de 2 mn. Par ailleurs pour intensifier le transfert de chaleur de l'eau vers l'évaporateur, le bac à glaçons est muni d'ailettes restant en contact avec le fluide en évaporation (Fig. 31).

Le réactif choisi, $MnCl_2$, associé à l'ammoniac comme gaz réactif, a permis de satisfaire les contraintes imposées : température maximale de régénération de 200°C et production de froid à -20°C dans l'évaporateur avec un écart à l'équilibre imposé au réacteur de l'ordre de 50°C. Afin d'éviter les limitations dues au transfert de masse à basse pression et évacuer rapidement la chaleur de synthèse, un composite réactif comportant 30 % de GNE de masse volumique apparente de 100 kg/m^3 a été mis en œuvre. Ceci correspond à un matériau composite de masse volumique de 330 kg/m^3, très poreux et de conductivité élevée (8 W/m.K). La configuration géométrique des réacteurs a été optimisée en terme de surface d'échange (ajout d'ailettes) et de masse thermique, afin de limiter sa montée en température et contraindre le milieu réactif très poreux à de forts écarts à l'équilibre lors de la phase de synthèse. Trois cannes électriques permettent un chauffage réparti du matériau réactif lors de la phase de régénération.

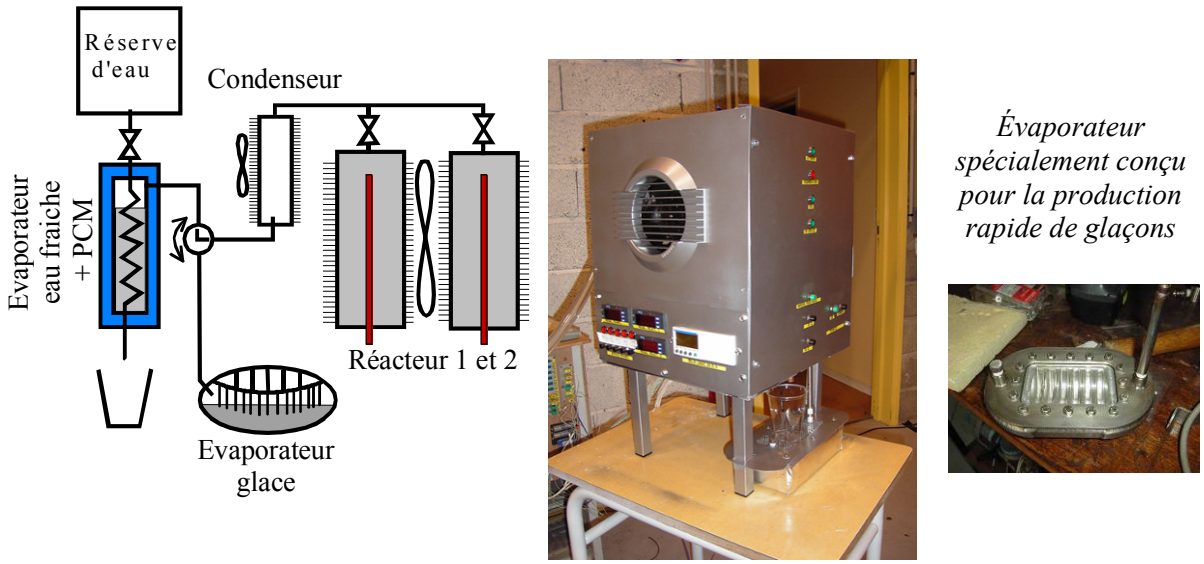


Figure 31 : Schéma de principe et photo du prototype du dispositif de production quasi instantanée d'eau fraîche et de glaçons développé dans le cadre du partenariat industriel

Les essais expérimentaux réalisés sur ce démonstrateur ont permis d'atteindre les objectifs fixés et même de les dépasser. En effet, le dimensionnement du procédé a permis non seulement une production en continue d'environ 30 verres de 20cl (soit une capacité de refroidissement de 6 litres) avec un refroidissement variant de 14K (en début de service) à 6K (en fin de service), mais il a également permis de valider la production à la demande de glaçons de 12g en environ 5 minutes. La figure 32 présente un exemple de résultats obtenus pour la production d'eau fraîche et démontre la possibilité de production rapide de glaçons.

Au-delà du caractère purement technologique de cette application, ce projet a permis de soulever des problématiques scientifiques intéressantes, notamment liées au contrôle de la pression intermédiaire de fonctionnement du dipôle, induite par la compétition des cinétiques entre le réacteur et l'évaporateur. Nous avons ainsi montré que la maîtrise de cette compétition n'était possible qu'au travers d'un dimensionnement fin du réacteur en adaptant les masses thermiques des composants, leur surface d'échange et les caractéristiques thermophysiques des matériaux composites réactifs mis en œuvre.

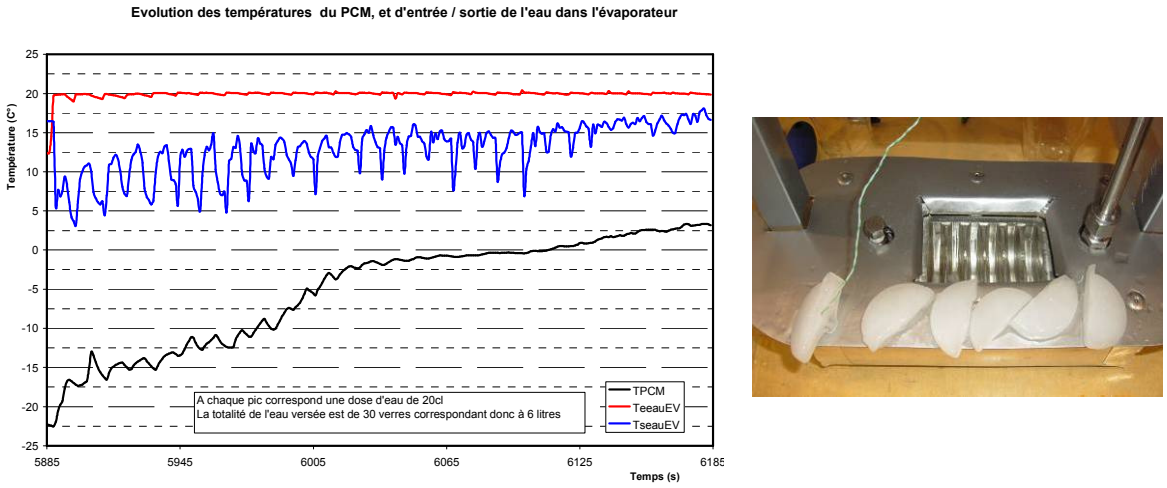


Figure 32 :Résultats expérimentaux obtenus pour la production d'eau fraîche et de glaçons par le dispositif thermochimique :(a) évolution des températures de l'eau dans la réserve et en sortie d'évaporateur intégrant le PCM, (b) production et livraison de 6 glaçons en moins de 5 mn par l'évaporateur à glaçon.

Cette problématique nous a conduits à développer d'autres concepts de procédés adaptés à la production de froid instantané et de forte puissance. Des améliorations au dispositif peuvent être envisagées afin d'accroître, d'une part l'efficacité du procédé en cherchant à réduire les durées du cycle, notamment celles des phases de régénération, et d'autre part d'augmenter significativement la puissance frigorifique instantanée. Ces innovations technologiques ont fait l'objet de 3 brevets étendus [Br 1, Br 2 et Br 3] déposés par le CNRS.

Ainsi, l'utilisation d'un PCM intégré dans un évaporateur de type fabrique de glace permet de réduire significativement la durée de régénération du réacteur. En effet, la mise en communication du réacteur, placé dans les conditions de régénération à haute pression avec l'évaporateur maintenu à basse pression par le matériau à changement de phase, permet une

désorption rapide du gaz du réacteur. L'évaporateur recevant les gaz chauds provenant du réacteur, joue alors le rôle d'un condenseur et permet le décollement des glaçons des parois. L'écart à l'équilibre imposé au réacteur du fait de la forte différence de pression permet d'accélérer la phase de régénération.

La deuxième innovation est basée sur l'utilisation de deux réacteurs, chacun mettant en œuvre des sels différents et caractérisés par deux équilibres réactionnels distincts (Fig. 33). Ces réacteurs, indépendants dans leur gestion, sont placés en contact thermique de telle sorte que chaque réacteur joue le rôle d'une capacité thermique active vis-à-vis de l'autre. Ceci permet de développer successivement deux pics de forte puissance instantanée contribuant à réduire fortement la durée de la phase de production de glaçons. Le dispositif est constitué de deux réacteurs imbriqués l'un dans l'autre. De préférence, le réacteur intérieur (R_1) doit mettre en œuvre le réactif qui requiert la température la plus élevée pour la désorption du gaz pendant la phase de régénération du dispositif, ceci pour limiter les pertes thermiques. Les deux réacteurs sont alors successivement connectés au condenseur/évaporateur via une vanne associée.

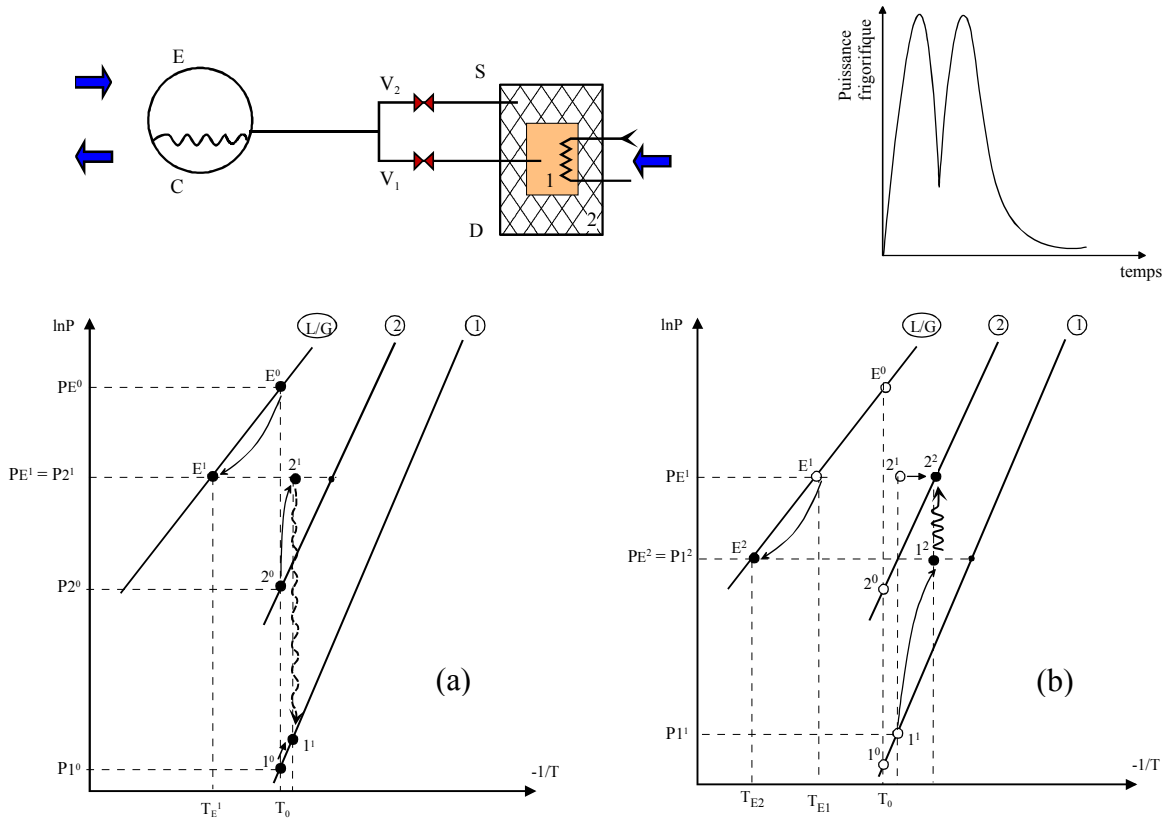


Figure 33 : Dispositif thermochimique à deux réacteurs indépendants en contact thermique permettant deux pics de production de froid de forte puissance: (a) première phase de production par le réacteur R_2 ; (b) seconde phase de production par le réacteur R_1

Dans un premier temps, la production de froid est réalisée par le réacteur R_2, le réacteur R_1 étant isolé. La mise en communication du réacteur R_2 avec l'évaporateur provoque une première baisse brutale de la température de l'évaporateur de To à T_{E1} permettant de mettre en condition l'évaporateur. La chaleur de réaction exothermique produite par le réacteur R_2 est absorbée par

le réacteur R_1 isolé qui constitue alors une capacité thermique permettant au réacteur R_2 de se maintenir loin de son équilibre thermodynamique. Lorsque la puissance frigorifique devient insuffisante, le réacteur R_2 est isolé à son tour, tandis que le réacteur R_1 est mis en communication avec l'évaporateur, entraînant une nouvelle chute de température de l'évaporateur de T_{E1} à T_{E2}. Lors de cette deuxième phase, le réacteur R_2 joue à son tour le rôle de capacité thermique et absorbe la chaleur de réaction produite par le réacteur R_1. Le réacteur R_2 évolue alors sur son équilibre et commence sa pressurisation, pour permettre ultérieurement le décollement des glaçons dans l'évaporateur, tandis que le réacteur R_1 est contraint de se maintenir loin de son équilibre thermodynamique, ce qui induit un second pic de forte puissance frigorifique.

La faisabilité de ce dernier concept n'a pu être démontré expérimentalement faute de support contractuel nécessaire au développement d'un prototype. Cependant, nous croyons qu'il y a un réel intérêt à développer ces solutions innovantes permettant la réfrigération/congélation rapide de produits alimentaires afin de garantir leurs qualités organoleptiques et assurer une hygiène alimentaire.

Les travaux décrits ici ont été conduits dans le cadre du partenariat industriel avec la société Technice [PR ind 4]. Compte tenu de la confidentialité, il ne nous a pas été possible de communiquer sur ces travaux ni de publier les résultats expérimentaux. Néanmoins, nous avons déposé 3 brevets sur cette thématique de production de froid de forte puissance instantanée ([Br 2], [Br 3] et [Br 6]) .

II. 5.2 Production de chaleur de forte puissance instantanée

La fonction stockage, spécifique aux procédés thermochimiques solide/gaz, a été exploitée ici en mode de production de chaleur de forte puissance pour la régénération de filtre à particules installé dans les véhicules diesel, à partir de la chaleur fatale disponible dans les gaz d'échappement.

Les véhicules automobiles à moteur diesel de conception récente sont équipés, sur leurs lignes d'échappement, de filtres à particules (FAP) utilisés pour réduire leurs émissions de polluants solides. Ces FAP constitués de barreaux filtrants de SiC, retiennent sur leurs parois des suies qu'il est nécessaire d'éliminer régulièrement afin d'éviter qu'ils ne se colmatent et ne créent une contre-pression préjudiciable au bon fonctionnement du moteur (Fig. 34). Cette élimination est actuellement réalisée en portant le filtre à une température supérieure à la température d'auto-combustion des suies, additivées ou non de cérine (450°C avec additif et 550°C sans additif), par une post injection de carburant pendant la phase de détente du cycle moteur, suivi d'une post-combustion complémentaire des hydrocarbures imbrûlés dans un catalyseur d'oxydation placé en amont du filtre. Cette post-injection engendre alors une surconsommation notable en carburant (de l'ordre de 5 à 10%) et donc une augmentation des émissions de CO_2, qu'il s'agit actuellement de réduire compte tenu de l'évolution des normes automobiles.

Figure 34 : Vue du filtre à particule installé sur les lignes d'échappement de véhicule diesel

L'objectif de l'étude menée dans la thèse de S. Guiguet que j'ai co-dirigée avec S. Mauran, a consisté à développer avec le soutien du constructeur automobile PSA et de l'ADEME dans le cadre du programme PREDIT2 (1996-2000), un dispositif thermochimique pour la régénération de ces FAP en utilisant comme seule source d'énergie la chaleur rejetée par les gaz d'échappement, sans engendrer de consommation supplémentaire de carburant. Il s'agit d'un exemple typique où la fonction de stockage et de restitution à la demande (régénération du FAP commandée en fonction de son encrassement) associée à une transformation/valorisation de rejets thermiques (gaz d'échappement disponible à 200°C et besoins nécessaires à 450-500°C) sont utiles pour l'application visée. Le transformateur thermochimique est alors dans ce cas tout à fait adapté pour réaliser la remontée du potentiel thermique de l'énergie contenue dans les gaz d'échappement.

A partir des bases de données thermodynamiques, que j'ai développées pour les équilibres des réactions avec la vapeur d'eau, nous avons retenu la réaction d'hydratation du CaO adaptée à la fenêtre opératoire du dispositif : gaz d'échappement disponible entre 150 et 250°C, régénération du FAP entre 500 et 600°C, pressions de fonctionnement comprises entre 0.5 et 30 bars. Cette réaction, $CaO+H_2O \Leftrightarrow Ca(OH)_2$, a ensuite été caractérisée expérimentalement sur le banc de caractérisation développé précédemment pour la caractérisation des hydrates (Figure 15), afin de

déterminer sa position d'équilibre et vérifier sa renversabilité (cyclage synthèse/décomposition de l'hydroxyde) dans des conditions opératoires proches du fonctionnement réel.

Le dispositif thermochimique de régénération du FAP est constitué d'un évaporateur chauffé par les gaz d'échappement, d'un condenseur maintenu à température ambiante et d'un réacteur en contact thermique intime avec les barreaux filtrants du FAP (Fig. 35). Initialement, le réacteur et l'évaporateur sont isolés l'un de l'autre et maintenus à la température des gaz d'échappement. Ils se placent alors sur leurs équilibres respectifs : l'évaporateur à haute pression et le réacteur à très basse pression. Lorsque le décolmatage du FAP est demandé du fait d'une perte de charge importante à ses bornes, le réacteur et l'évaporateur sont mis en communication provoquant une mise hors équilibre brutale du réactif dans les conditions de synthèse de l'hydroxyde. Lors de cette phase d'hydratation fortement exothermique, le réacteur porte les suies *via* le FAP à leur température d'auto inflammation. À ce niveau de température, les suies additivées de cérine s'auto-enflamment vers 450°C et la chaleur dégagée par la combustion de ces suies permet, dans la foulée, la régénération du réacteur thermochimique connecté alors au condenseur à température ambiante, l'évaporateur étant isolé à son tour.

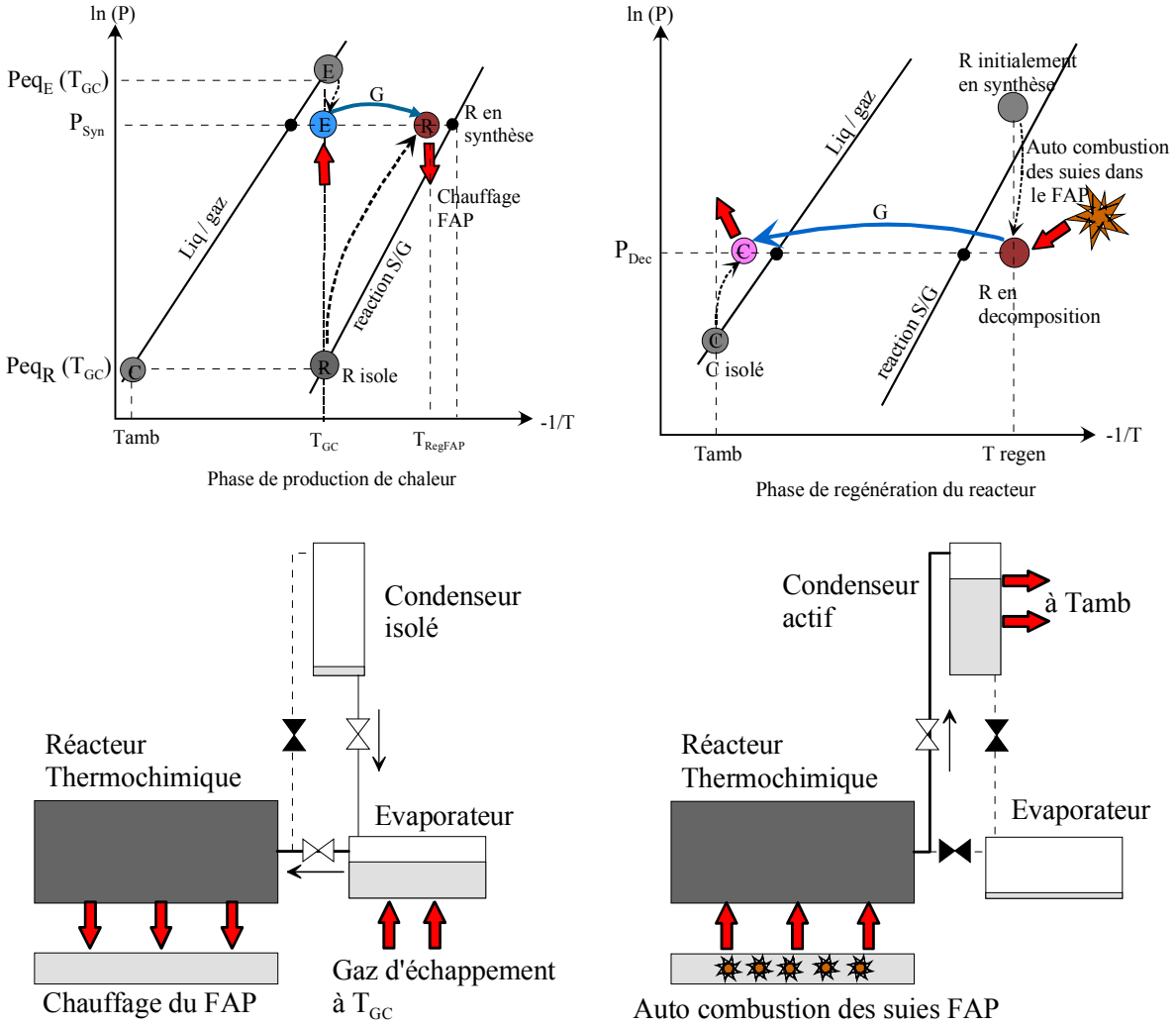


Figure 35 : Principe de fonctionnement d'un dipôle thermique en mode de production de chaleur de forte puissance utilisée pour la régénération d'un filtre à particules (FAP)
(a) Phase de production de chaleur permettant le chauffage du FAP afin d'initier l'auto-combustion des suies
(b) Phase de régénération du réacteur utilisant la chaleur générée par la réaction exothermique initiée

Ce couplage innovant d'un transformateur thermochimique et d'un FAP ainsi que les procédures de conduite du procédé ont fait l'objet de deux brevets déposés en copropriété CNRS/PSA. Ce type de couplage peut être envisagé pour d'autres domaines d'applications : mise en température rapide d'un catalyseur permettant d'initier une réaction catalytique ; phase de démarrage de reformeurs d'hydrogène utilisés pour les piles à combustible, en particulier les reformeurs utilisant des techniques de reformage autotherme, où le réacteur catalytique s'auto-entretient thermiquement une fois la réaction initiée.

La mise en oeuvre optimale d'un composite réactif et la définition d'une configuration d'intégration du FAP dans le transformateur thermochimique sont alors des éléments primordiaux pour atteindre l'objectif. En effet, le dimensionnement du réacteur nécessite non seulement la prise en compte de bilans d'énergie mais aussi de bilans en puissance. L'optimisation du réacteur nécessite donc des compromis :

- au niveau de la mise en œuvre du composite réactif : il s'agit d'optimiser les proportions de sel et de GNE (taux de sel et densité apparente de GNE) afin de maximiser à la fois la densité énergétique (pour minimiser la taille du réacteur), la conductivité thermique effective du matériau (pour favoriser l'obtention de puissances élevées) et sa porosité (pour éviter une limitation de puissance due aux transferts de masse dans le réactif). Un bon compromis a été atteint avec un taux de sel de 80% et une densité apparente de GNE de 90 kg/m^3, ce qui correspond à un bloc composite de 450 kg/m3 ayant une perméabilité de 3.10^{-13} m² et une conductivité effective de 5.2 W/m.K.
- au niveau de la configuration d'intégration du réacteur dans le FAP : le couplage thermique implique aussi d'avoir de bons coefficients d'échange entre les barreaux filtrants en SiC et le bloc réactif, ce qui exclut *de facto* un transfert indirect via les gaz d'échappement. Diverses configurations géométriques d'intégration du réacteur en contact thermique direct avec le FAP ont été évaluées en terme de surface d'échange et de masse thermique de l'ensemble FAP/réacteur, tout en respectant des contraintes géométriques liées d'une part à la surface de filtration nécessaire au FAP (3.4m²) et d'autre part à la section minimale de passage des gaz d'échappement dans le filtre.

Une première configuration géométrique de cette intégration a été retenue et testée expérimentalement lors de la thèse de S. Guiguet. Cette configuration permettait d'intégrer directement et sans découpe les barreaux de SiC de forme parallélépipédique, mais induisait cependant une géométrie du réacteur plus complexe. Cette complexité a conduit à de faibles valeurs de coefficient d'échange thermique de l'ordre de 100 W/m².K du fait d'un contact médiocre entre les barreaux et le réacteur. Ces valeurs ont été identifiées par un modèle de transfert thermique sur des essais de montée en température du FAP, chauffé électriquement et en contact avec le réacteur (Fig. 36). Le chauffage électrique des barreaux filtrants permet ensuite de simuler la combustion des suies pour la régénération du réacteur.

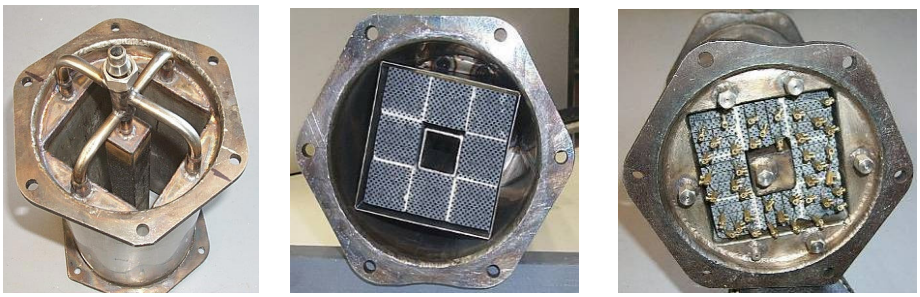
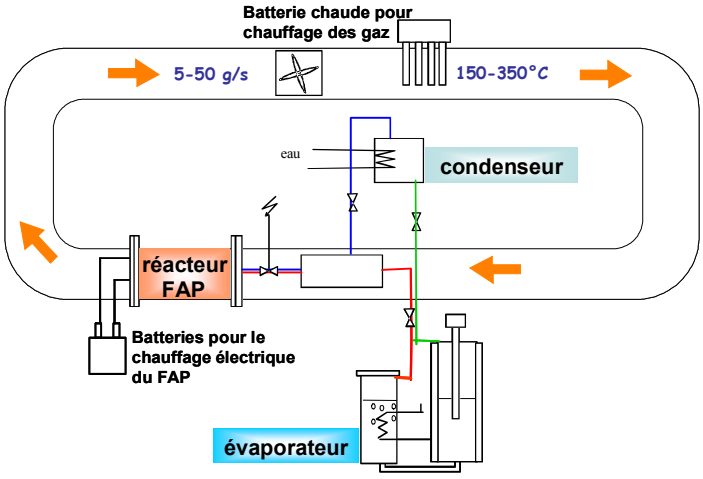
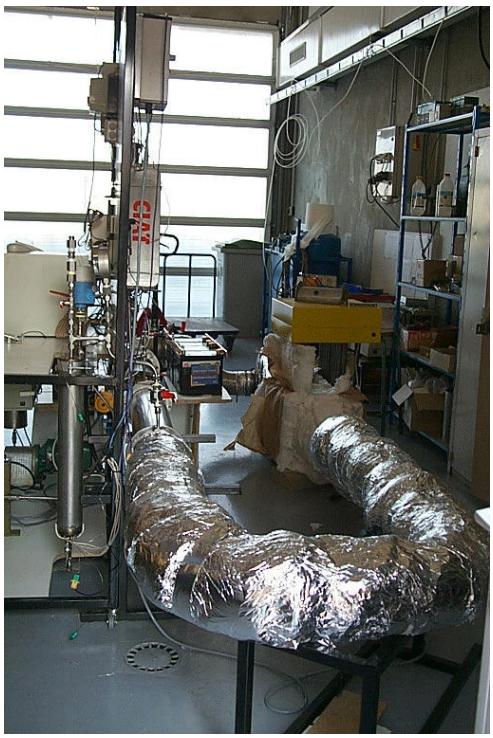


Figure 36 : Vues de la première configuration d'intégration réacteur/FAP





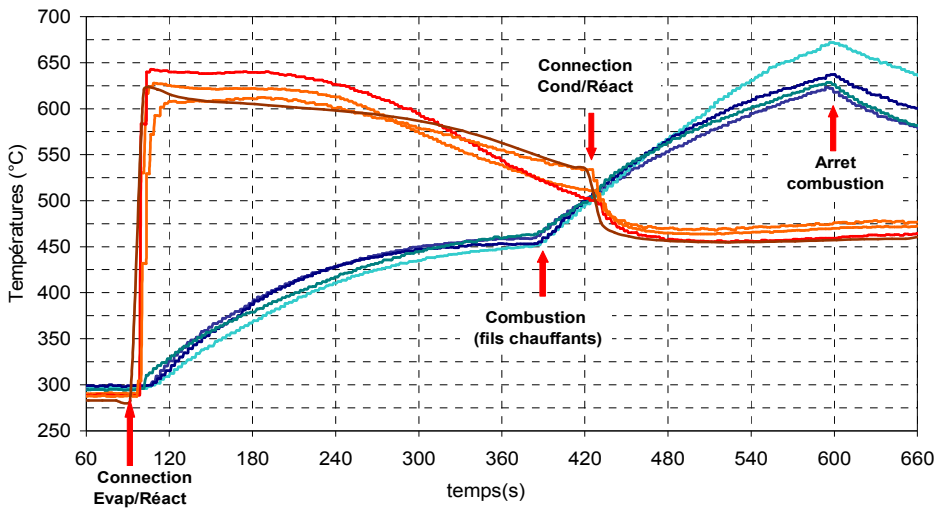


Figure 37 : Montage expérimental et exemple de résultats expérimentaux obtenus

Malgré la qualité médiocre de transfert de chaleur dans cette configuration, l'ensemble du dispositif thermochimique a été testé dans les conditions de fonctionnement proches de celles d'une ligne d'échappement afin de démontrer la faisabilité du concept. Le montage expérimental comprend une boucle de circulation de gaz chauds contrôlée en débit et en température, un condenseur et un évaporateur contrôlés en température. Une sonde de niveau permet de suivre l'avancement des réactions d'hydratation et de déshydratation du réacteur (Fig. 37).

Les expérimentations menées sur cette configuration géométrique ont permis de démontrer la faisabilité d'une production de chaleur de forte puissance par le réacteur dans le but de régénérer le FAP. La figure 37 montre un exemple typique de l'évolution des températures dans l'ensemble réacteur/FAP lors de la phase de production et de régénération du réacteur en simulant électriquement la combustion des suies. L'ensemble réacteur/FAP est initialement à une température de l'ordre de 250-300°C. A la mise en communication du réacteur avec l'évaporateur, la pression dans le réacteur passe instantanément de 10^{-3} à 9 bars (correspondant à la pression d'équilibre de l'évaporateur à 180°C). L'écart à l'équilibre initial imposé au réacteur étant très important, la réaction d'hydratation exothermique a lieu instantanément et la chaleur est transférée vers le filtre, dont la température croît progressivement jusqu'à atteindre en 5mn une température maximale de 460°C. Cette température est alors suffisante pour amorcer l'auto-combustion des suies additivées colmatant le filtre.

Dans le cadre du post-doctorat de S. Guiguet financé par PSA, une seconde configuration de réacteur a été étudiée et testée expérimentalement dans le but d'améliorer le transfert de chaleur du réacteur vers le FAP et donc d'accroître la température atteinte par le FAP. En effet, une modélisation sous Comsol du comportement du réacteur a montré qu'une augmentation du coefficient global d'échange jusqu'à 500W/m².K permettrait un gain de plus de 100°C sur la température atteinte par les barreaux filtrants. La température des suies dépasserait alors 550°C, ce qui permettrait de s'affranchir de l'utilisation de la cérine, additif utilisé pour abaisser la température d'auto-combustion des suies.

Dans cette nouvelle configuration, la section filtrante est passée d'une géométrie carrée à une géométrie cylindrique pour des raisons de facilité de montage industriel. Du graphite naturel comprimé sous forme de feuille est intercalé entre la paroi du réacteur et les éléments filtrants, de manière à obtenir un bon contact thermique. La mise en œuvre du composite réactif a été modifiée pour tenir compte de la nouvelle masse thermique du réacteur.

Les tests sur cette configuration ont été réalisés dans les conditions réelles d'utilisation du FAP c'est-à-dire sans circulation des gaz d'échappement à travers le filtre. Avec cette nouvelle configuration, les objectifs ont été atteints : le FAP est monté bien plus haut en température, dépassant les 500°C en environ 500 sec (Fig. 38). Ces performances peuvent encore être améliorées en augmentant la masse thermique de l'évaporateur. En effet, la chute importante de la pression de l'évaporateur à la mise en communication avec le réacteur démontre une limitation de la puissance de l'évaporateur qui peut être corrigée par une conception plus optimisée.

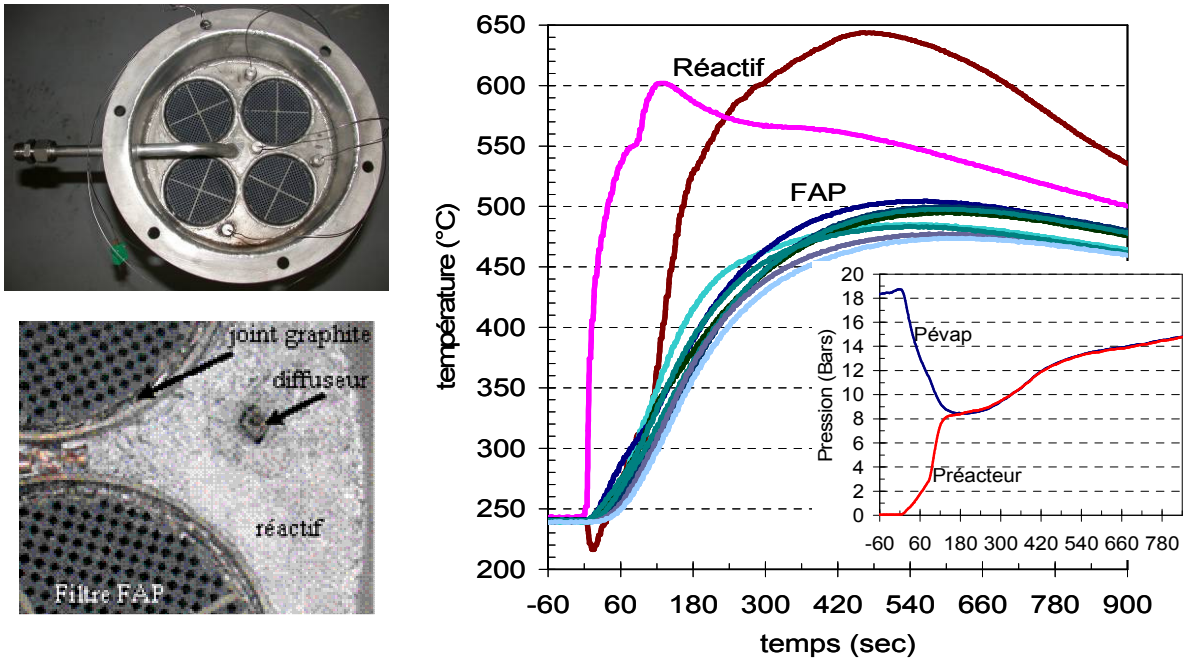


Figure 38 : Résultats expérimentaux obtenus avec la deuxième configuration géométrique réacteur/FAP

Les travaux décrits ici se sont inscrits dans le cadre de la thèse de S. Guiguet [TSH 1] puis de son post-doc, tous deux financés par PSA [PR Ind 2] et soutenus par l'ADEME (programme PREDIT2). Compte tenu de la confidentialité désirée par PSA, nous n'avons pas communiqué sur ces travaux mais par contre 2 brevets ont été déposés en copropriété ([Br 4], [Br 5]) .

II. 6 – Procédés thermochimiques pour la valorisation de l'énergie solaire

Les actions de recherche présentées ici s'inscrivent dans un objectif de valorisation et de transformation de l'énergie solaire. L'énergie solaire thermique est par nature, une ressource disponible de manière discontinue et de puissance variable dans le temps. Un atout important des procédés à sorption de gaz réside dans leur fonction particulière et intrinsèque à stocker la production d'énergie. La mise en œuvre d'un dipôle thermochimique fonctionnant en mode stockage de la production devient tout aussi pertinente lorsqu'il s'agit d'exploiter une source de chaleur disponible de manière intermittente, telle que l'énergie solaire. Cette ressource abondante, gratuite et non émettrice de gaz à effet de serre présente un important potentiel d'utilisation pour des applications visant à la réduction de la consommation d'énergie primaire dans le secteur de l'habitat. La couverture des besoins en froid et en chaleur dans ce secteur apparaît en effet comme un enjeu énergétique majeur pour les années à venir. Il est donc important d'analyser et développer les potentialités de procédés de gestion et de transformation de l'énergie solaire thermique basés sur la sorption solide/gaz, en particulier pour la **production de froid solaire** (rafraîchissement, réfrigération ou congélation) ou le **stockage de chaleur solaire** à l'échelle de la semaine ou de la saison.

II. 6.1 Procédé de rafraîchissement solaire mettant en œuvre <u>un ammoniacate</u>

La fonction de rafraîchissement à partir d'énergie solaire constitue un enjeu énergétique considérable au regard des consommations d'énergie électrique observées en période estivale notamment dans les pays européens. En effet, les systèmes de climatisation actuels sont exclusivement basés sur des technologies à compression mécanique de vapeur, et sont grands consommateurs d'énergie électrique. Or, les périodes de grande chaleur et donc de très forte demande de rafraîchissement peuvent engendrer des pics de consommation, entraînant alors des difficultés d'approvisionnement électrique ou l'obligation par les fournisseurs d'électricité de remettre en service ponctuellement des centrales électriques. Selon les chiffres de RTE (Réseau de Transport d'Electricité), la France consommerait dans le secteur du bâtiment environ 300 MWe supplémentaires pour chaque degré au dessus de 25°C ; ainsi une hausse de température d'une quinzaine de degré oblige donc à fournir environ 4 GWe supplémentaires, soit l'équivalent de 3 tranches de centrale nucléaire.

Dans ce contexte, j'ai initié et développé un procédé solaire de rafraîchissement de taille représentative pour l'habitat. Cette opération de démonstration a été menée dans le cadre d'un projet européen INTERREG [PR Int 8] qui a permis en premier lieu de financer cette installation pilote, puis a été soutenue par l'ADEME [PR Nat 6] intéressée par l'analyse des performances sur le long terme d'un tel procédé, et enfin par l'ANR-PREBAT « ORASOL » [PR Nat 8] pour la partie modélisation/ optimisation thermodynamique du procédé. Les objectifs généraux de ces projets était de démontrer par l'expérimentation sur un pilote à l'échelle 1, la faisabilité de production de froid pour le rafraîchissement d'habitat par un procédé thermochimique S/G à

partir de capteurs solaires plans classiquement utilisés pour le chauffage ou la production d'ECS. Par ailleurs, il s'agissait d'en qualifier les performances sur plusieurs saisons estivales afin de le situer par rapport aux autres technologies de rafraîchissement solaire (absorption, adsorption, roue dessicante) et enfin de proposer des pistes potentielles d'amélioration de ses performances.

Description du pilote

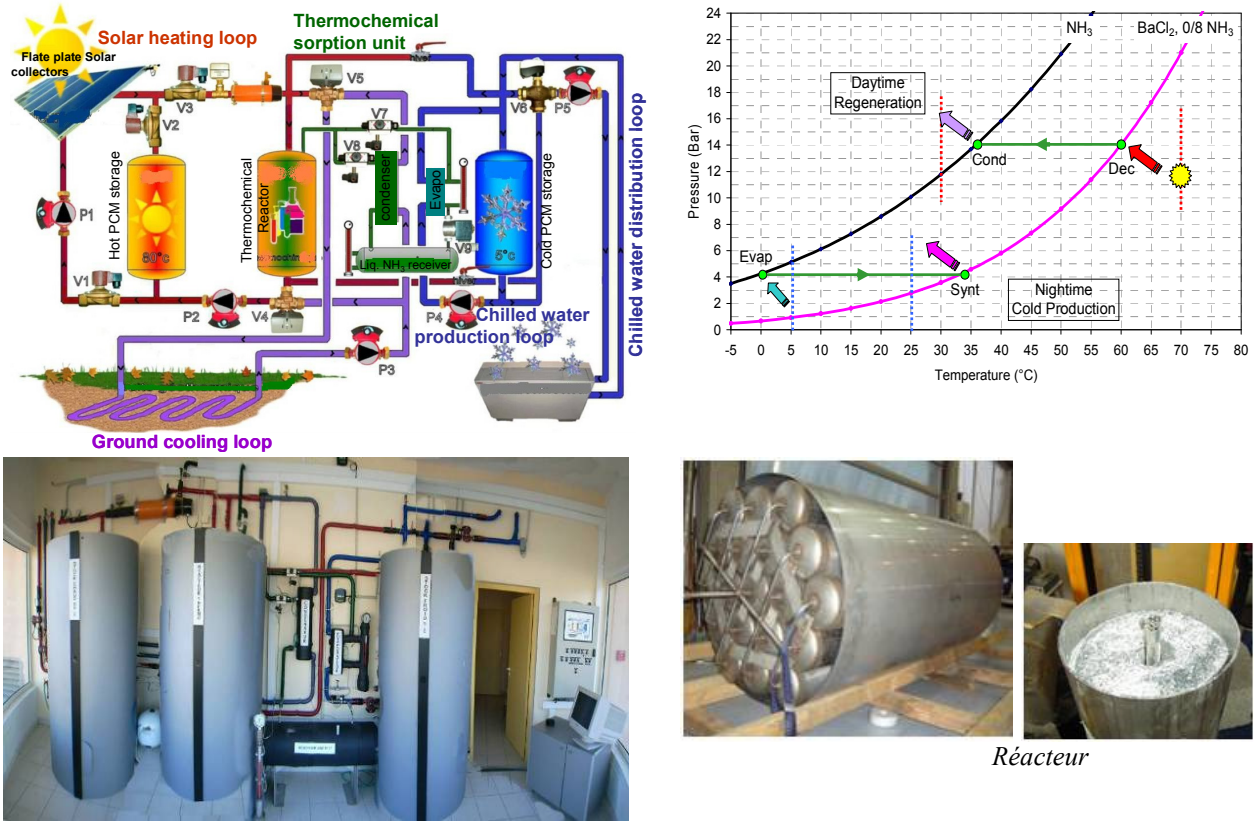
Le dimensionnement de cette installation a été réalisé de manière à couvrir les besoins journaliers de rafraîchissement, estimés à 24kWh de froid, pour une salle de conférence de 125m² située au laboratoire PROMES. Dans l'objectif d'aboutir à une gestion simple du procédé, un dispositif comportant un seul réacteur a été privilégié. Le procédé comporte donc deux phases principales réalisées à l'échelle de la journée : une phase diurne de régénération du réacteur par apport d'énergie solaire et une phase nocturne de production de froid. Le réacteur est alors connecté à un condenseur le jour et à un évaporateur la nuit. Le froid produit à 0°C est stocké dans un matériau à changement de phase se solidifiant à 5°C, afin d'être distribué selon la demande tout au long de la journée suivante.

A partir des conditions disponibles pour le fonctionnement du procédé, le choix du réactif s'est porté sur le chlorure de baryum, réagissant avec 8 moles d'ammoniac selon la réaction $BaCl_2 + 8NH_3 \leftrightarrow BaCl_2,8NH_3$. En effet, la position de l'équilibre réactionnel de ce couple réactif permet une régénération du réacteur vers 60-70°C, tout en rejetant les chaleurs de condensation et de réaction de synthèse à 25-30°C, et en autorisant une production de froid vers 0°C (Fig. 39).

L'installation pilote comporte :

- une boucle solaire composée de 21 m² de capteurs plans classiques inclinés à 35° au sud et d'un stockage de chaleur solaire sous forme latente (360 kg de paraffine fondant à 75°C et mélangée à 15 kg de graphite naturel expansé). Ce stockage permet de stocker l'excédent solaire et de récupérer partiellement la chaleur sensible du réacteur lors de son refroidissement en fin de journée. La chaleur stockée est ensuite restituée au réacteur le lendemain matin pour en permettre une pressurisation plus rapide.
- une boucle de refroidissement comprenant un aérotherme en série avec un échangeur de 16m² enterré à 2m de profondeur. L'aérotherme permet de pré-refroidir le caloporteur afin d'éviter un réchauffement trop important du sol. Le réacteur thermochimique comprend un ensemble de 19 tubes réacteurs de diamètre 150mm, insérés dans une calandre de 600mm de diamètre où circule le caloporteur provenant soit de la boucle solaire, soit de la boucle de refroidissement couplée au puits géothermique. Le réacteur, dimensionné à l'aide des nomogrammes de dimensionnement sur la base d'un écart à l'équilibre de 5°C et d'une puissance moyenne de 6kW, est rempli de 140kg de $BaCl_2$ anhydre mélangé à 35kg de GNE, et permet de cycler environ 65 kg d'ammoniac par jour.
- une boucle froide constituée d'un stockage latent de froid à 5°C (340 kg de paraffine RT5) couplée la nuit à l'évaporateur pour stocker la production frigorifique, et couplée le jour à une boucle de distribution d'eau glacée à 13°C, en fonction de la demande de froid.

La gestion du pilote est entièrement contrôlée par un superviseur développé spécifiquement sous Labview dans lequel nous avons implanté divers scénarios permettant le contrôle/commande des différentes boucles de caloporteurs, les connexions du réacteur avec le condenseur ou l'évaporateur, ainsi que les niveaux de sécurité en fonction de paramètres de contrôle (irradiation solaire, température des boucles, pression du réacteur et avancement de réaction). Une première stratégie de contrôle a été mise en œuvre en 2006 sur la base de valeurs non optimisées de seuils de démarrage et d'hystérésis. Ces valeurs de contrôle ont ensuite été corrigées courant 2008 grâce aux résultats de simulation obtenus par une modélisation complète du procédé, réalisée dans le cadre du projet ORASOL.



Réacteur

Figure 39 : Schéma de principe, description des conditions opératoires et vue globale du pilote de démonstration de rafraîchissement solaire par un transformateur thermochimique solide/gaz

Performances du pilote

La figure 40 montre les évolutions typiques des températures des différentes boucles de caloporteur, des pressions de fonctionnement, de la masse d'ammoniac cyclé et des puissances caractéristiques obtenues sur plusieurs jours successifs de fonctionnement.

L'analyse des performances acquises sur 3 saisons d'été n'a montré aucune dégradation du procédé thermochimique en lui-même, mais cependant nous avons observé une baisse des performances sur la captation de l'énergie solaire, due à un vieillissement prématuré des capteurs et de leur isolation thermique. La mise en œuvre, entre 2007 et 2008, d'une stratégie optimisée de contrôle/commande de la boucle solaire (redéfinition des seuils de démarrage,

gestion du stock chaud, réglage plus fin des hystérésis) et de la gestion cyclique du réacteur (seuils et hystérésis en pression pour la connexion du réacteur avec le condenseur ou l'évaporateur) a permis de contrecarrer cette baisse de performance des capteurs (Fig. 41) par une meilleure utilisation de l'énergie solaire collectée.

Les résultats expérimentaux obtenus permettent cependant de démontrer la faisabilité du rafraîchissement solaire par un tel procédé thermochimique solide/gaz, en utilisant de simples capteurs solaires plans délivrant de la chaleur à 70-75°C. A notre connaissance, c'est la première fois qu'une installation de cette taille, basée sur la gestion d'une réaction solide/gaz, est expérimentée. La productivité frigorifique journalière de cette installation varie dans une gamme de 700 à 1200Wh de froid/m² de capteur. Le coefficient de performance solaire COP_{sol} moyen sur la saison (ratio froid produit/irradiation solaire) de cette installation est de 18%, valeur proche de celle obtenue par les procédés à absorption liquide/gaz jugés plus efficaces (de l'ordre de 20 à 25 %).

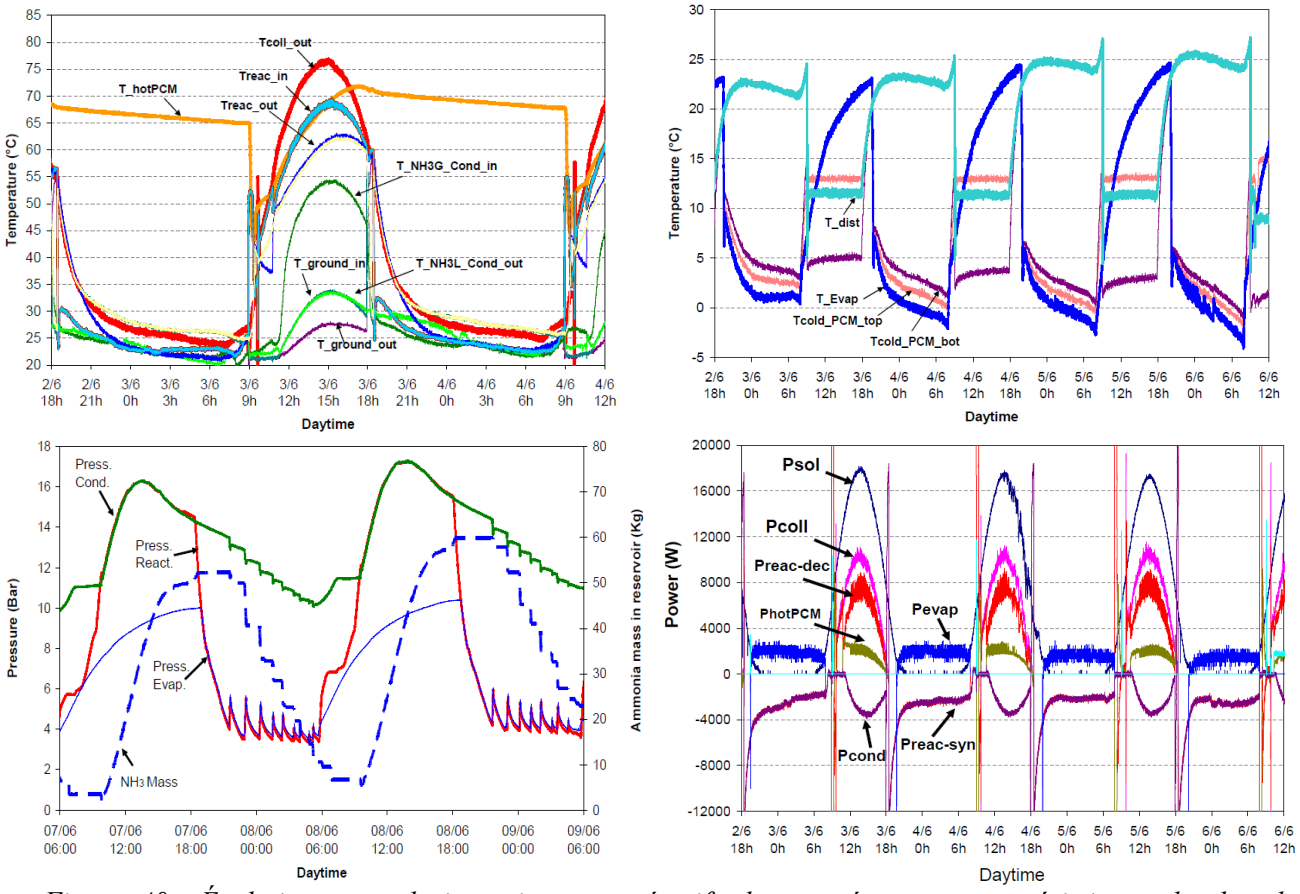


Figure 40 : Évolutions sur plusieurs jours consécutifs des températures caractéristiques des boucles caloporteurs (solaire, puits géothermique, boucle froide et de distribution), des pressions de fonctionnement (réacteur, condenseur et évaporateur), de la quantité d'ammoniac cyclé et des puissances thermiques (irradiation solaire incidente, captée, stockée, de réaction, frigorifique,…)

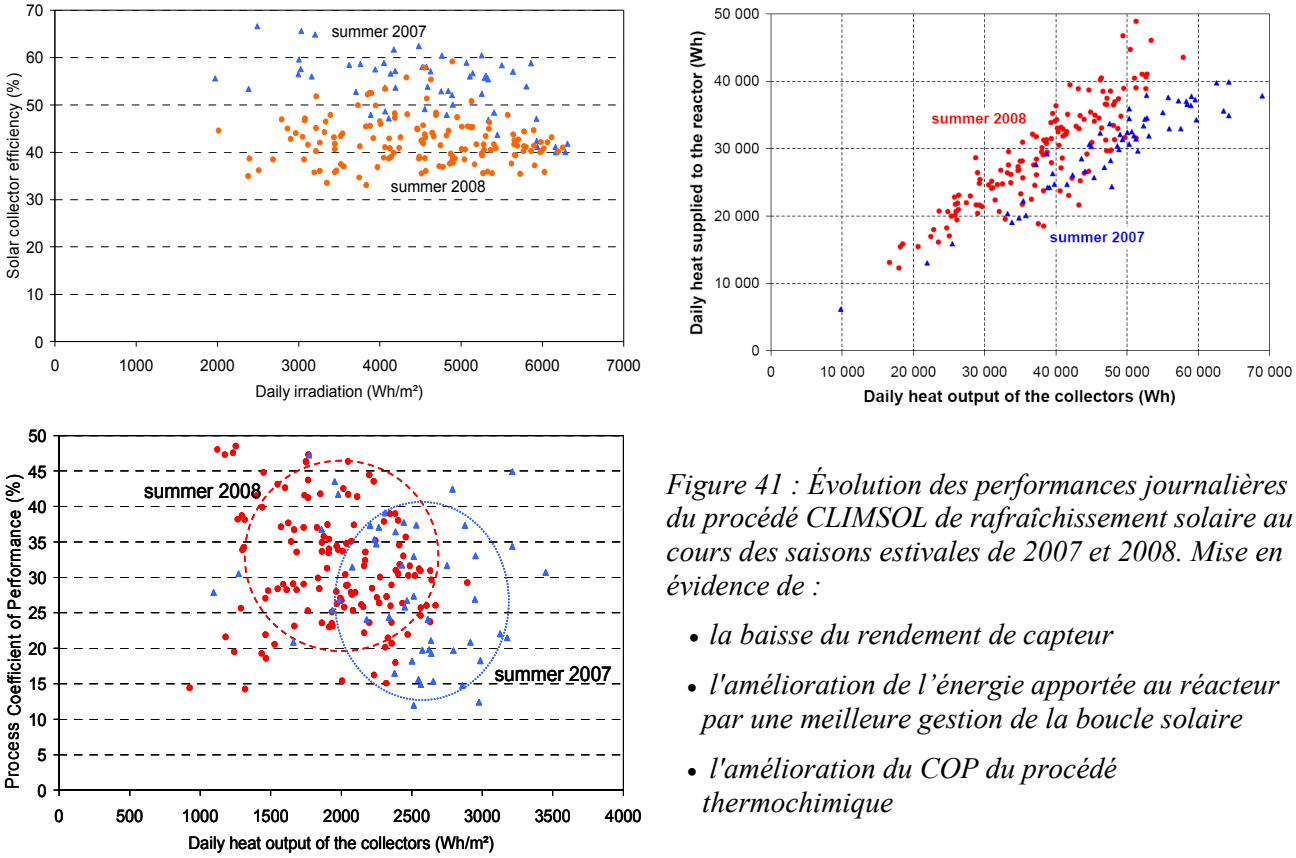


Figure 41 : Évolution des performances journalières du procédé CLIMSOL de rafraîchissement solaire au cours des saisons estivales de 2007 et 2008. Mise en évidence de :

- *la baisse du rendement de capteur*
- *l'amélioration de l'énergie apportée au réacteur par une meilleure gestion de la boucle solaire*
- *l'amélioration du COP du procédé thermochimique*

Modélisation du procédé global

Le projet ANR ORASOL nous a offert par la suite l'opportunité très intéressante d'analyser finement le comportement afin de proposer des pistes d'optimisation des performances de ce prototype de taille conséquente. Dans cette optique d'analyse thermodynamique, nous avons choisi de modéliser ce procédé dans son ensemble par une approche basée sur les systèmes équivalents de Gibbs et initiée par P. Neveu. Cette méthodologie originale de modélisation dynamique, qui s'appuie sur le formalisme de la thermodynamique des processus irréversibles (lois phénoménologiques linéaires reliant les flux aux forces généralisées de type Flux= L_{ii}.Force) est un point fort de notre équipe.

A chaque composant réel est associé un système équivalent plus simple à pression et température uniformes. A l'équilibre thermodynamique, le système réel et le système équivalent ont les mêmes propriétés extensives et, sur un point particulier de fonctionnement (en général le point nominal), les deux systèmes conduisent à une même production d'entropie. Par intégration numérique des bilans de masse, d'énergie et d'entropie au cours du temps, on déduit l'état extensif (M, U, S) puis l'état intensif du système équivalent (T, P, x). Les coefficients phénoménologiques nécessaires au modèle sont estimés à partir des résultats expérimentaux et des caractéristiques dimensionnelles des composants.

L'avantage d'une telle approche se situe dans l'intégration explicite du 2nd principe dans le modèle, permettant donc une analyse thermodynamique plus précise du comportement du procédé. Ce modèle constitue un outil important pour optimiser le dimensionnement des composants et les stratégies de contrôle/commande de ces procédés ayant des régimes instationnaires de fonctionnement sous sollicitations variables.

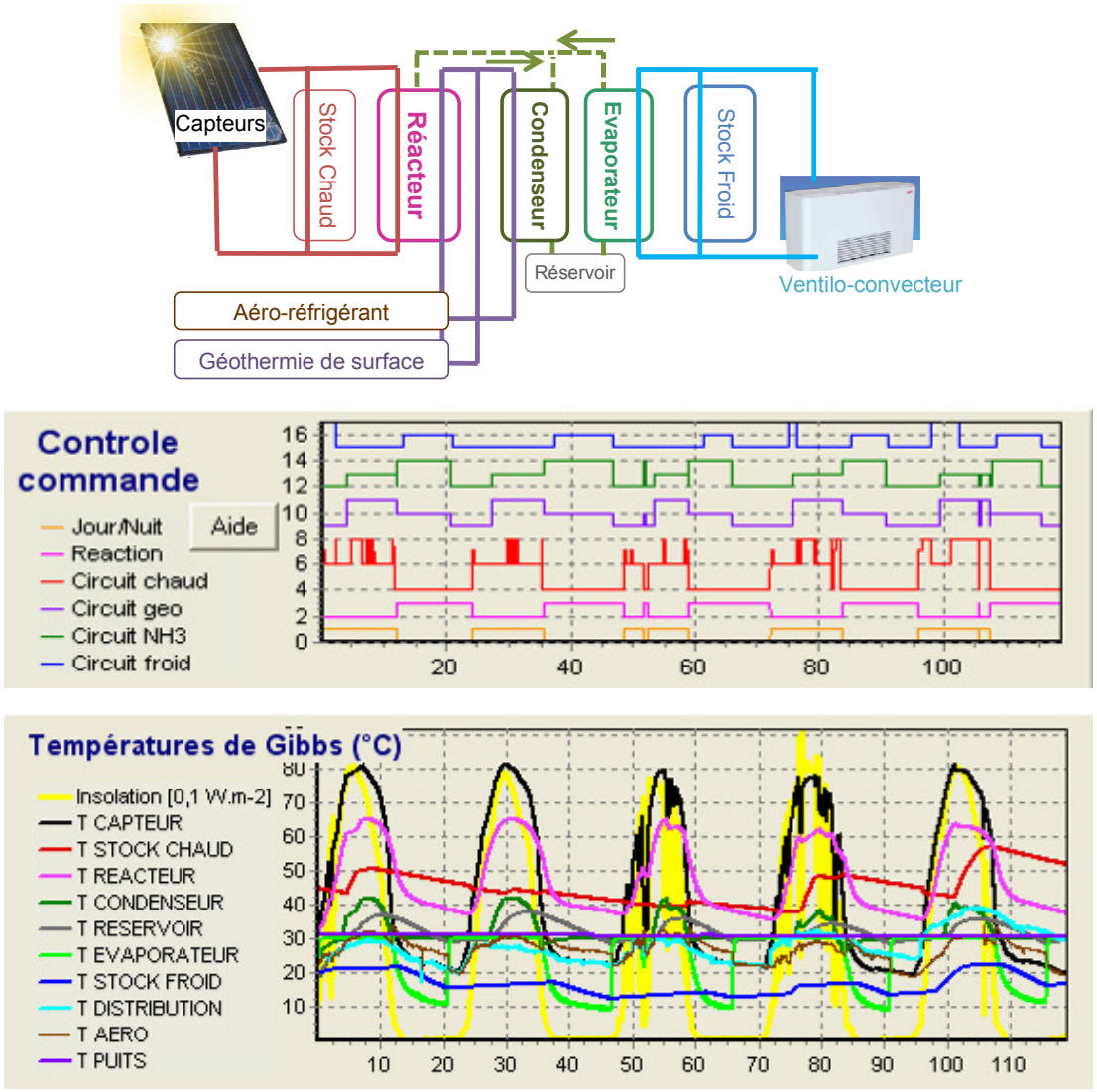


Figure 42 : Modélisation des composants du procédé global intégrant une stratégie de contrôle/commande. Simulation du procédé sur 5 jours de fonctionnement.

Cette méthodologie a été appliquée à la modélisation des différents composants du pilote CLIMSOL en y intégrant une stratégie de contrôle/commande (Fig. 42). Ces travaux ont été effectués dans le cadre de deux Masters, G. Tanguy et B. Sirven que j'ai co-dirigés respectivement avec P. Neveu et N. Mazet.

Les simulations de l'ensemble du procédé sur une saison estivale complète, réalisées dans le cadre du stage Master de B. Sirven a permis de dégager des pistes intéressantes, quant à l'amélioration des performances d'un tel procédé. En effet la production frigorifique spécifique

annuelle de 75 kWh/m² de capteur actuellement obtenue pourrait être fortement augmentée, jusqu'à être doublée. Il s'agirait par exemple :

- de réduire la taille du stockage chaud, voire le supprimer,
- de modifier la géométrie de l'échange thermique au niveau du réacteur :actuellement l'écoulement du fluide caloporteur est parallèle aux tubes réacteurs dans la calandre est moins efficace qu'un écoulement perpendiculaire au tube,
- de renforcer l'isolation thermique du réacteur et des stockages PCM,
- d'améliorer de refroidissement du réacteur et du condenseur par le puits géothermique en installant des sondes géothermiques profondes plutôt qu'une nappe en surface,
- enfin de choisir des capteurs solaires plus performants de type double vitrage et modifier leur inclinaison (valeur optimale de 25° au lieu de 35° actuellement),…

Les travaux décrits ici se sont inscrits dans le cadre du projet européen INTERREG-IIIA [PR Int 8], du projet CLIMSOL soutenus par l'ADEME [PR Nat 6] et du projet ORASOL financé par l'ANR-PREBAT [PR Nat 8] pour lesquels j'ai assuré la responsabilité scientifique.
Ils ont donné lieu à :
- 3 publications [P20], [P31], [P35]
- 4 communications [C37], [C39], [C44], [C45]
- 8 communications sans actes [CI 1], [CI 4], [CI 5], [CI 7], [CI 8], [CI 9], [CI 10] [CI 11]

II. 6.2 Procédé de rafraîchissement et de stockage solaire pour l'habitat

Dans le cadre du projet CLIPCOOL [PR Nat 7] financé par l'ANR-PREBAT et auquel j'ai contribué de manière plus ponctuelle, nous nous sommes intéressés au développement d'une unité de rafraîchissement solaire basée sur une réaction chimique renversable entre de la vapeur d'eau et un sel réactif de type hydrate ($SrBr_2$,1-6H_2O). Ce choix d'utilisation de l'eau comme gaz réactif permet de s'affranchir des contraintes liées à l'utilisation et à l'acceptabilité de l'ammoniac dans l'habitat. Couplé à un système solaire combiné (SSC) de chauffage solaire par plancher chauffant/rafraîchissant, ce type de solution permet, en plus des apports solaires traditionnels pour le chauffage et la production d'eau chaude sanitaire, une amélioration du confort estival et une réduction des consommations énergétiques, tout en augmentant la productivité annuelle des capteurs solaires. Ce projet a donc pour objectif de valoriser une installation de captation solaire sur l'habitat, en élargissant son utilisation tout au long de l'année. Il fait suite à un programme européen SOLARSTORE [PR Int 7] dont le but était de développer un stockage solaire thermochimique, visant essentiellement la fonction chauffage avec une capacité de stockage de 100kWh, et de profiter de manière accessoire de la fonction rafraîchissement.

Pour ce projet, il s'agissait de relever deux défis à la fois scientifiques et technologiques : l'utilisation de vapeur d'eau comme gaz réactif et la conception d'un réacteur thermochimique quasi-industrialisable devant donc fonctionner sous une très faible pression (dizaine de mbar). En effet, la production de froid vers 10°C implique une sorption exothermique de H_2O sous une faible pression de contrainte pouvant induire une forte limitation des performances par transfert de masse au sein du matériau réactif. Les composites hydrate/GNE qui n'avaient jamais été expérimentés sous de telles conditions opératoires, ont alors dû faire l'objet de caractérisations à basse pression sur un banc expérimental spécifique. L'hydrate le mieux adapté aux conditions opératoires imposées par cette application est le $SrBr_2$, réagissant selon la réaction $SrBr2{,}1H_2O+5H_2O \leftrightarrow SrBr2{,}6H_2O$. Cet hydrate avait été précédemment identifié lors du projet SOLARSTORE dans le cadre de la thèse de H.Lahmidi co-dirigée par S. Mauran et V.Goetz. La transformation du milieu réactif sous ces conditions extrêmes de pression a été étudiée à l'aide du modèle à front raide, proposé par Mauran [25], qui considère la cinétique intrinsèque de réaction comme non limitante et néglige les termes d'accumulation de chaleur et de masse (régime pseudo-permanent). Cet outil permet alors d'estimer de manière simple les puissances moyennes de réaction consommées ou dégagées par le matériau réactif en fonction du taux de réaction, des paramètres de mise en œuvre et des contraintes appliquées en température et pression. Cette modélisation simplifiée a permis d'optimiser les caractéristiques du lit réactif (épaisseur, taux de sel, densité énergétique, perméabilité, conductivité effective...) en fonction du niveau de puissance frigorifique ou calorifique visé et de la capacité de stockage. Elle permet aussi la conception optimale de l'échangeur thermique entre le milieu réactif solide et le fluide caloporteur, ainsi que des diffuseurs pour le gaz réactif au sein du matériau (Fig. 43).

Les expérimentations sur une telle configuration de réacteur, qui devaient avoir lieu chez le partenaire industriel CLIPSOL, n'ont malheureusement pu être réalisées compte tenu d'un important retard dans le process de fabrication du réacteur, consécutif à une restructuration de

l'entreprise. Cependant, cette configuration, intéressante du fait de sa compacité, a été reprise dans le cadre du projet ANR ESSI [PR Nat 11] qui vise, comme nous le verrons plus loin, une application de stockage longue durée, voire intersaisonnier, de chaleur solaire basse température pour le chauffage de l'habitat.

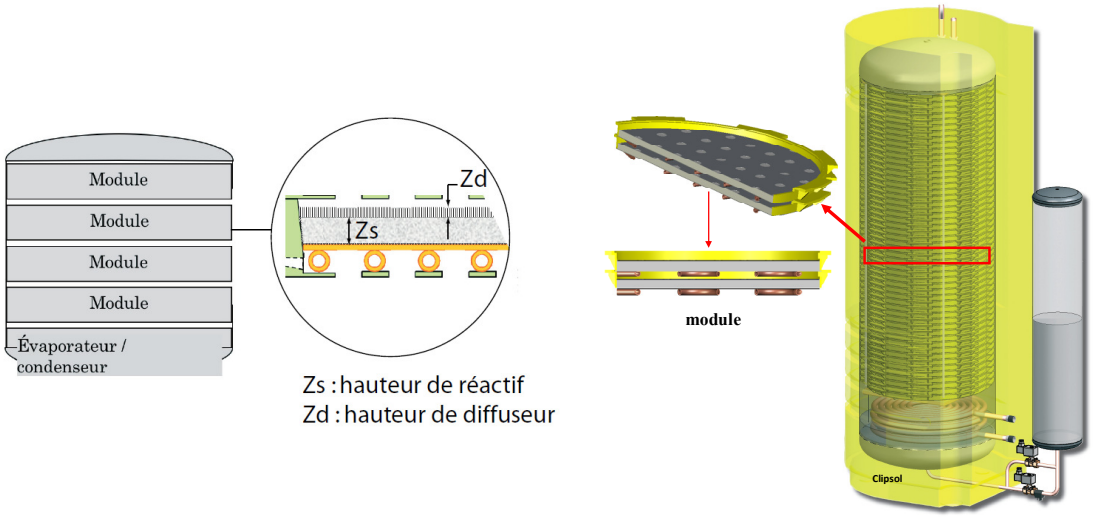


Figure 43 : Design proposé d'un module de stockage thermochimique pour le chauffage (5kW) ou le rafraîchissement (3kW) de l'habitat.

Pour conclure sur ces applications de rafraîchissement solaire, les systèmes à sorption S/G présentent de sérieux atouts en terme de faible consommation électrique intrinsèque, d'utilisation de fluides frigorigènes sans impact environnementaux et de valorisation annuelle des apports solaires. Cependant leur développement fait encore face à certains verrous : énergétique (consommation électrique spécifique élevée des systèmes de rejet de chaleur en kWh_e/kWhfroid produit), technologique (notamment en terme de contrôle/commande) et économique (coût élevé des systèmes). En particulier, le choix de la solution concernant les rejets de chaleur et leur régulation est souvent un point critique vis-à-vis de la consommation électrique de la machine à sorption. Elle devient alors une des pistes majeures d'optimisation des performances des procédés solaires à sorption. Différentes études [28] montrent en effet que la consommation électrique des systèmes de rejet de chaleur peut représenter jusqu'à 50 à 60% de la consommation électrique totale du système, grevant ainsi l'intérêt de ces systèmes à sorption par rapport aux systèmes concurrents à compression en terme de $COP_{electrique}$, défini comme le ratio froid produit par rapport à la consommation électrique des auxiliaires.

Le développement des procédés solaires à sorption nécessitera alors la recherche de solutions pertinentes permettant de minimiser leurs coûts d'exploitation, telles que l'amélioration de la production solaire utile du système de captation par un contrôle/commande efficient, et la diminution des consommations électriques des auxiliaires par un choix pertinent du système de refroidissement (par exemple de type géothermique). Tels étaient les objectifs affichés dans le projet APICLIMSOL soumis à l'ANR-SEED en 2011 et qui n'a malheureusement pas été sélectionné. Ce projet devait permettre l'évaluation des différentes pistes potentielles d'amélioration de l'efficacité énergétique de ces procédés à sorption pour le rafraîchissement solaire.

II. 6.3 Procédé thermochimique autonome de production de froid à -30°C à partir de chaleur de bas niveau thermique en particulier d'énergie solaire

Dans le domaine de la réfrigération (entre 0 et –10°C), il n'existe que peu de systèmes à sorption capables de produire du froid négatif à partir d'une source de bas niveau de température. Ce sont principalement des procédés à absorption liquide/gaz (NH_3/H_2O) ou à sorption chimique solide/gaz ($CaCl_2$ ou le $SrCl_2$ réagissant avec NH_3) mis en œuvre dans leur configuration de base. Ces systèmes qui permettent au mieux une production de froid à –10°C, pour l'obtention de glace "humide", nécessitent cependant une température de source chaude supérieure à 100°C. Dans le domaine de la congélation solaire (production de froid inférieure à -20/-30°C), aucun système basé sur des concepts de cycles classiques à sorption n'a été réalisé du fait de la nécessité de disposer de températures encore plus élevées pour la source chaude (130°C/140°C), et implique donc une technologie coûteuse pour la captation de l'énergie solaire.

La conception d'un procédé réalisant une production de froid à basse température, par une technologie de captation simple ou à partir de chaleur disponible vers 70°C, constitue donc un véritable défi à la fois scientifique et technologique. Ce défi ne peut pas être relevé par la mise en œuvre d'un procédé simple effet qui implique l'utilisation d'un seul dipôle thermochimique. En effet, la difficulté ne se situe pas au niveau de la captation mais dans le refroidissement du réacteur : pendant la phase de production de froid, l'évaporation du gaz réactif à -30°C nécessite un refroidissement simultané du réacteur à une température très inférieure à celle de l'environnement, proche de 0°C.

Dans le cadre du PRI « Froid solaire » soutenu par le programme Energie du CNRS [PR Nat2], nous avons exploré diverses pistes sur la manière d'obtenir ce puits froid à 0°C, en particulier le refroidissement radiatif nocturne vers la voûte céleste qui exploite la fenêtre de transparence atmosphérique dans l'infrarouge 8-14µm (cf. les travaux de Félix Trombe dans les années 1960). Mais cette voie de refroidissement radiatif naturel s'est avérée infructueuse du fait de la nécessité de mettre en œuvre une surface radiative importante comparativement à la surface de captation solaire (environ un facteur 10). Il nous fallait donc, pour relever ce défi, implémenter une configuration de procédé permettant un refroidissement actif du réacteur. L'analyse exergétique de procédés idéaux dans les diagrammes θ-Q, nous a permis d'aboutir à deux configurations pertinentes qui permettent de lever ce verrou : réaliser une production de froid à -30°C tout en exploitant une source de chaleur à 70°C (Fig. 9). Ces configurations innovantes qui impliquent un couplage, thermique ou massique entre deux dipôles thermochimiques, ont fait l'objet de deux dépôts de brevets.

La première des configurations, dite « dipôles en phase » permet d'exploiter une source de chaleur intermittente et est donc tout à fait adaptée à l'utilisation de la ressource solaire (Fig. 44). Les deux dipôles, primaire (a) et secondaire (b), sont régénérés en même temps lorsque la source de chaleur est disponible, puis sont couplés thermiquement pendant la phase de production de froid afin de permettre deux productions de froid en cascade : la production de

froid réalisée par le dipôle secondaire (b) est utilisée pour le refroidissement du réacteur du dipôle primaire (a) qui permet à son tour la production de froid à -30°C alors que le réacteur du dipôle secondaire est refroidi à la température ambiante.

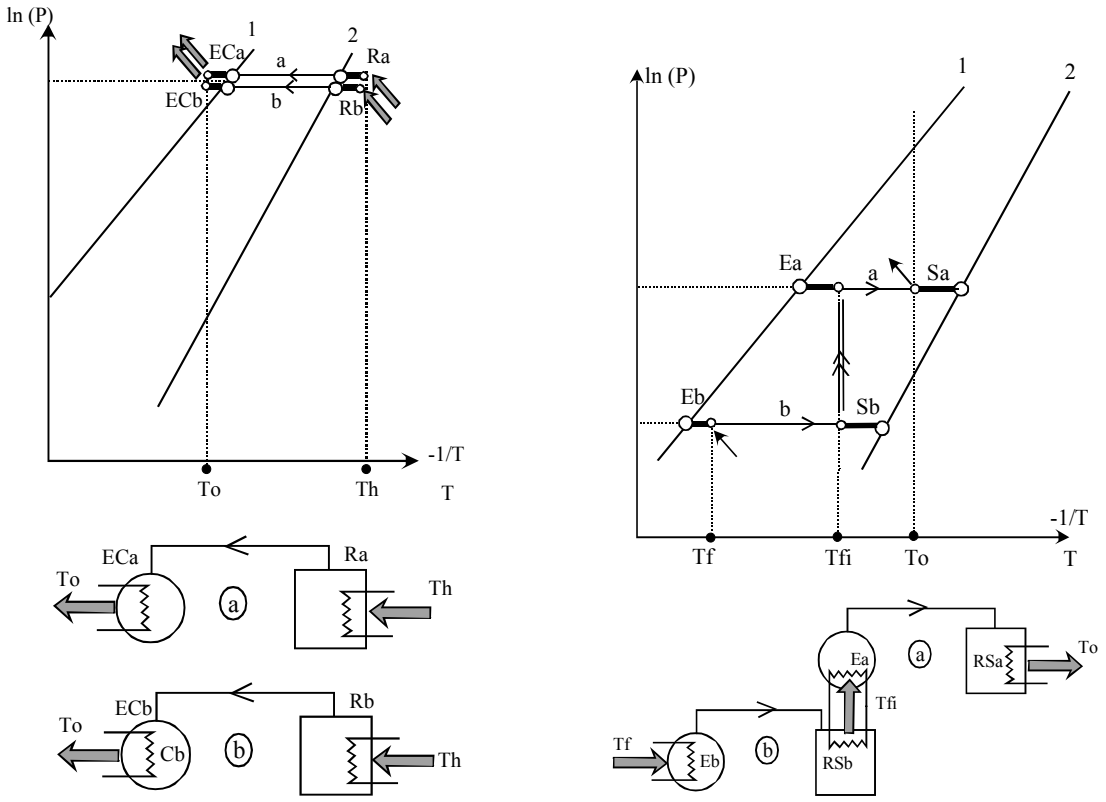


Figure 44 : Procédé à cascade pour la production de froid BT, configuration « dipôles en phase » : (1) phase de régénération simultanée des deux dipôles - (2) phase de production de froid en cascade

La seconde configuration (Fig. 45), dite « dipôles en opposition de phase », nécessite quant à elle de disposer d'une source de chaleur disponible de manière permanente. Cette configuration, qui met en œuvre 3 processus physicochimiques distincts mais utilisant un même gaz réactif, est plus adaptée à la valorisation de chaleur géothermique ou de rejets thermiques BT. Les dipôles sont alors régénérés à tour de rôle et la production de froid est réalisée de manière discontinue (Fig. 45).

Dans le cadre de la thèse de N. Le Pierres que j'ai co-dirigée avec N. Mazet, nous nous sommes intéressés plus particulièrement au développement technologique de la première configuration. Il s'agissait de réaliser un démonstrateur autonome et robuste (c'est-à-dire sans aucun contrôle/ commande extérieur) permettant de confirmer la faisabilité du concept de « congélation solaire ».

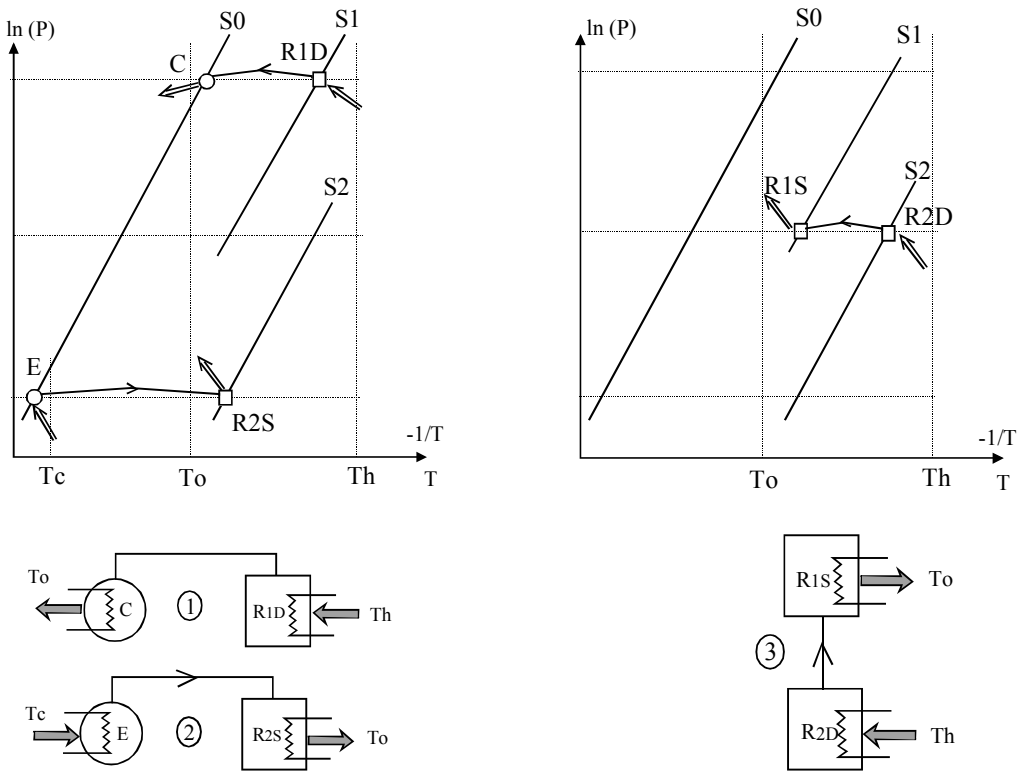


Figure 45 : Procédé à cascade, configuration « dipôles en opposition de phase » : (a) phase de régénération du premier dipôle et production de froid par le second dipôle - (b) phase de régénération du second dipôle

Le couple réactif le plus adapté à cette application solaire a été identifié comme étant le couple $BaCl_2/NH_3$ déjà employé pour le rafraîchissement solaire. Le procédé est constitué deux systèmes thermochimiques bien distincts, comprenant chacun un réacteur, un condenseur associé à un réservoir, ainsi qu'un évaporateur. La mise en oeuvre du couplage entre les deux systèmes, réalisée de manière intermittente, constitue l'originalité et le caractère innovant de ce procédé de congélation solaire.

En phase de jour, les dipôles découplés thermiquement sont tous deux en phase de régénération. Les deux réacteurs, chauffés par le rayonnement solaire, libèrent le gaz réactif qui se condense dans leurs condenseurs respectifs à la température extérieure. En phase de nuit, les deux réacteurs se refroidissent d'abord naturellement ; puis l'évaporateur E2 intégré au réacteur R1 s'active automatiquement par différence de pression grâce à des clapets, et permet le refroidissement de ce dernier. La température du réacteur R1 diminue alors très en dessous de la température ambiante et absorbe le gaz venant de l'évaporateur E1 où il s'évapore à -30°C. Le froid produit est simultanément stocké, soit dans un matériau à changement de phase (solution eutectique, glace,…) ou soit dans les denrées congelées, pour être délivrée selon les besoins au cours de la journée.

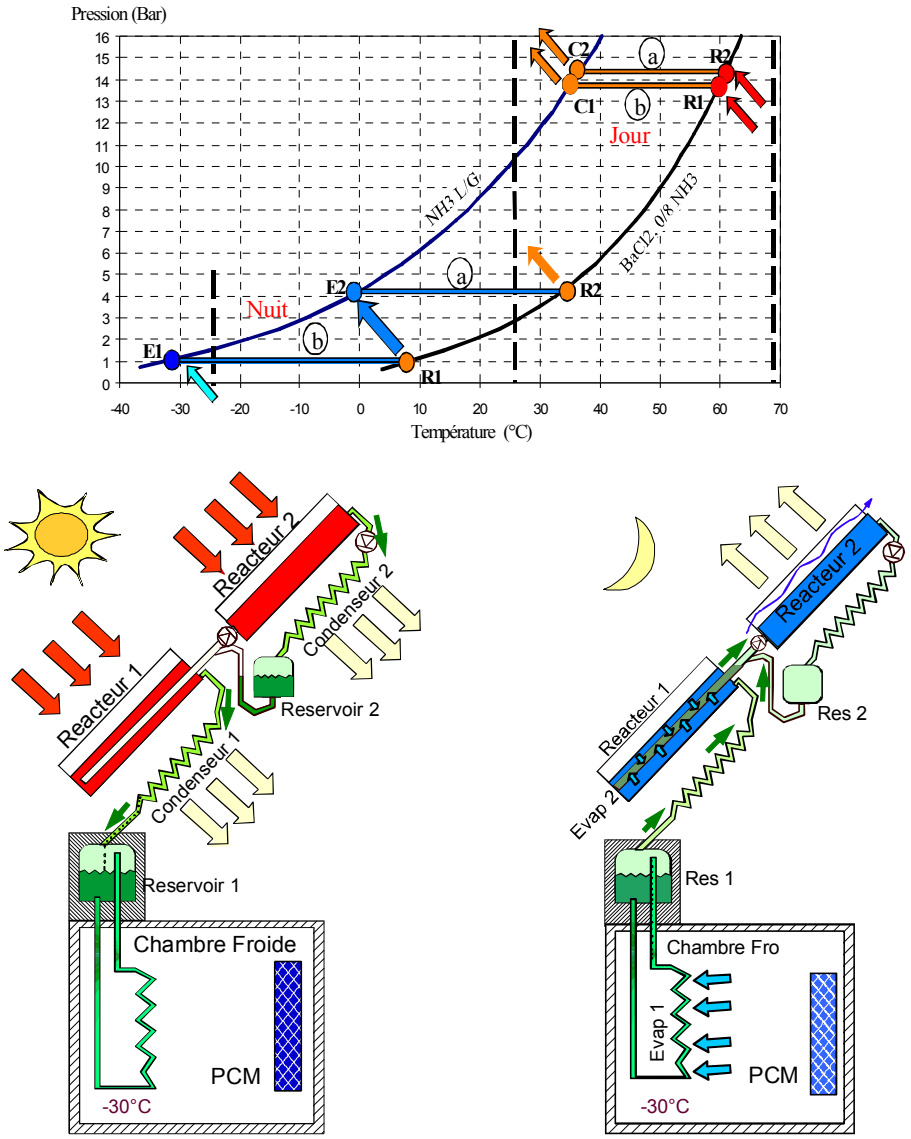


Figure 46 : Principe de fonctionnement jour/nuit du système de congélation solaire mettant en œuvre le couple réactif $BaCl_2/NH_3$:R1 pour la production de froid dans la chambre froide et R2 pour le refroidissement nocturne du réacteur R1

La principale difficulté était liée à l'objectif fixé d'aboutir à un fonctionnement totalement autonome du procédé sans organe actif de commande. Nous voulions en effet développer un procédé auto-adaptatif, contrôlé de manière passive uniquement par les conditions thermodynamiques imposées aux dipôles (pression et température) et résultant des conditions extérieures (température et ensoleillement) : couplage des deux dipôles la nuit et leur découplage le jour. L'utilisation de 4 clapets pressostatiques installés judicieusement entre les différents éléments du dipôle secondaire (réacteur, condenseur et évaporateur) a permis de résoudre ce problème d'activation ou d'inactivation passive du couplage. Ces clapets rendent ainsi possible un contrôle passif du sens d'écoulement du gaz réactif au cours de la journée uniquement en fonction des pressions régnant naturellement dans ces éléments : écoulement du gaz produit par le réacteur vers le condenseur le jour, écoulement du liquide du condenseur C2 vers l'évaporateur E2 en début de nuit (remplissage de l'évaporateur intégré au réacteur R1), réabsorption du gaz provenant de l'évaporateur E2 par le réacteur R2, refoulement du liquide en

excès dans l'évaporateur E2 vers le condenseur C2 en début de journée (vidange de l'évaporateur). Par ailleurs, le chauffage direct des réacteurs, munis d'un revêtement sélectif solaire, fortement absorbant et faiblement émissif, a permis de s'affranchir d'une circulation de liquide caloporteur, rendant le procédé encore plus autonome, robuste et fiable.

La modélisation globale de la cascade a été relativement délicate en raison de la conception plus complexe de ces systèmes couplés et de son fonctionnement autonome « au fil du soleil ». La modélisation des transferts thermiques est relativement classique. La difficulté était de modéliser les transferts de masse entre les différents composants de ce procédé dans lesquels règnent des pressions différentes, en particulier au cours des phases transitoires de début et de fin de journée. L'ensemble du procédé a été modélisé par une méthode de type nodale, dans laquelle chaque composant est considéré à pression et température uniforme et échange de la matière et/ou de la chaleur avec un composant voisin ou avec l'extérieur (Fig.47).

Cet outil a permis de dimensionner tous les éléments d'un pilote représentatif de production journalière de 1200Wh de froid à -25°C, permettant de couvrir les besoins d'une chambre froide de 600 litres. Il a notamment permis la définition des ΔP optimaux d'ouverture de chaque clapet. Cette modélisation s'est révélée en total accord avec le comportement thermodynamique expérimental du procédé (fonctionnement auto-adaptatif).

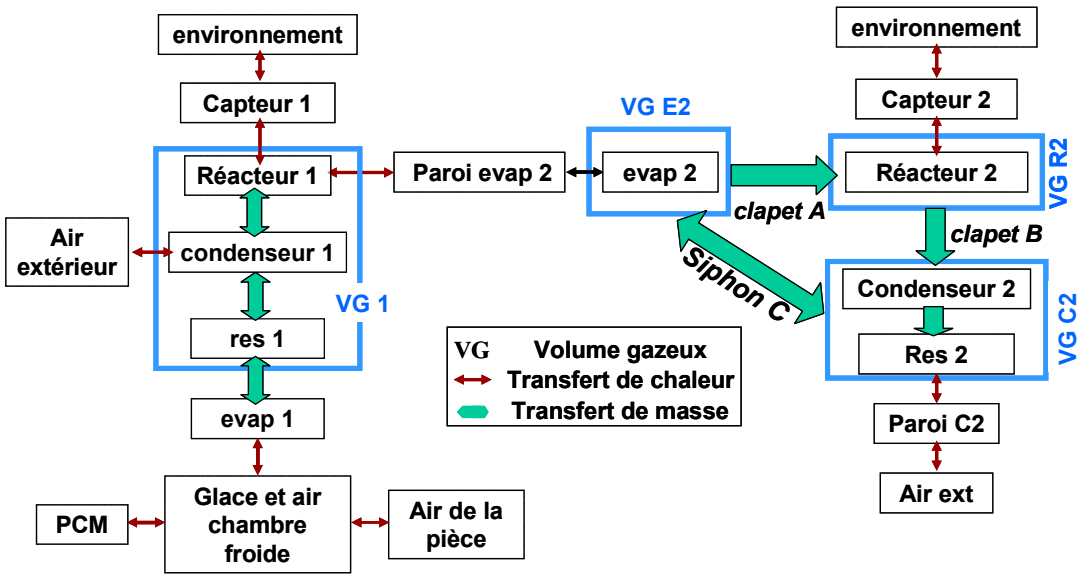


Figure 47 : modélisation nodale du procédé de congélation solaire. Les échanges internes de matière sont évalués en définissant 4 volumes gazeux qui ont permis la détermination des caractéristiques optimales des clapets

Les résultats expérimentaux du démonstrateur ont ainsi montré d'excellentes performances énergétiques en regard des technologies solaires concurrentes. Le pilote expérimental a atteint des températures de production de froid de -30°C pour une température du capteur/réacteur de l'ordre de 80°C. Le coefficient de performance (COP) du système expérimenté a été de l'ordre de 13-14% et en tenant compte du rendement de captation, le COP_{sol} par rapport à l'énergie

solaire incidente a été de 6-7%. Le rendement exergétique du procédé est quant à lui de l'ordre de 20%.

Par ailleurs, la modélisation a été validée sur les expérimentations réalisées à Perpignan et a permis l'évaluation des performances du procédé. Elle a démontré les potentialités d'un tel concept pour différentes implantations géographiques et climatiques. Globalement, pour les différents lieux étudiés, le COP_{sol} varie dans une gamme de 7 à 10% en fonction de la ressource solaire journalière (Fig. 49).

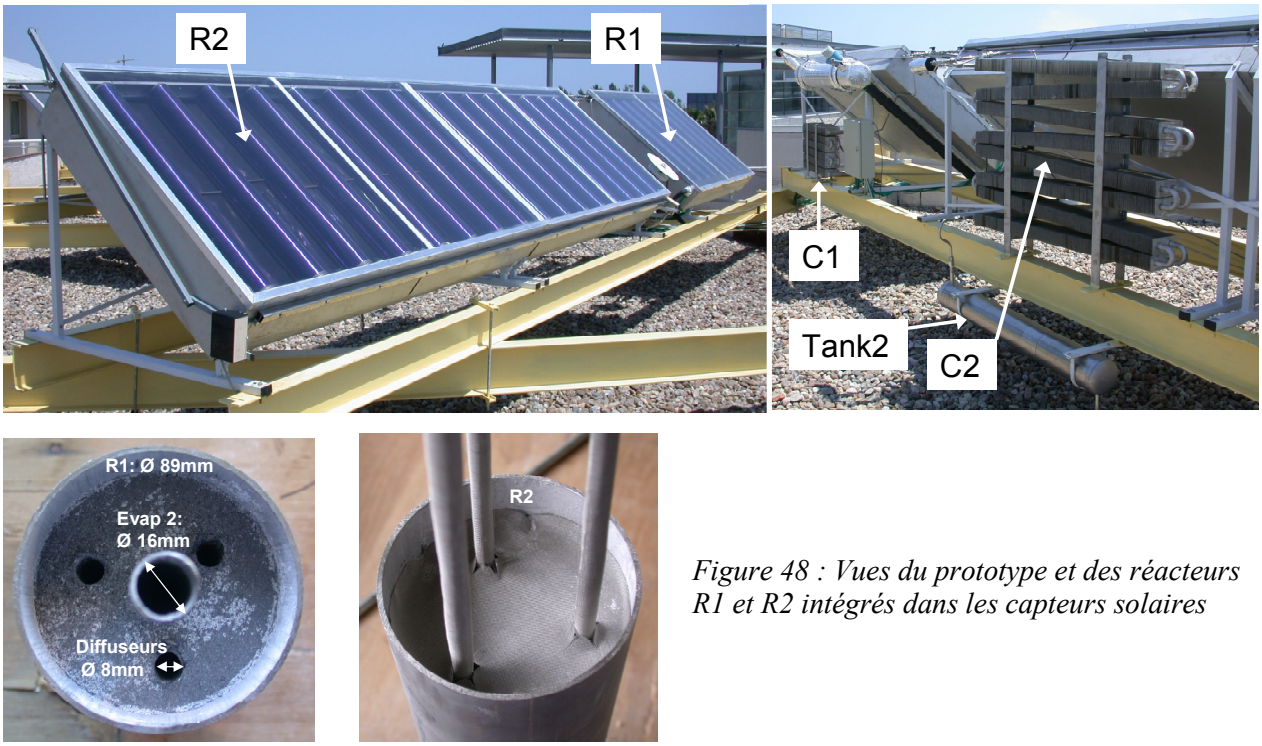


Figure 48 : Vues du prototype et des réacteurs R1 et R2 intégrés dans les capteurs solaires

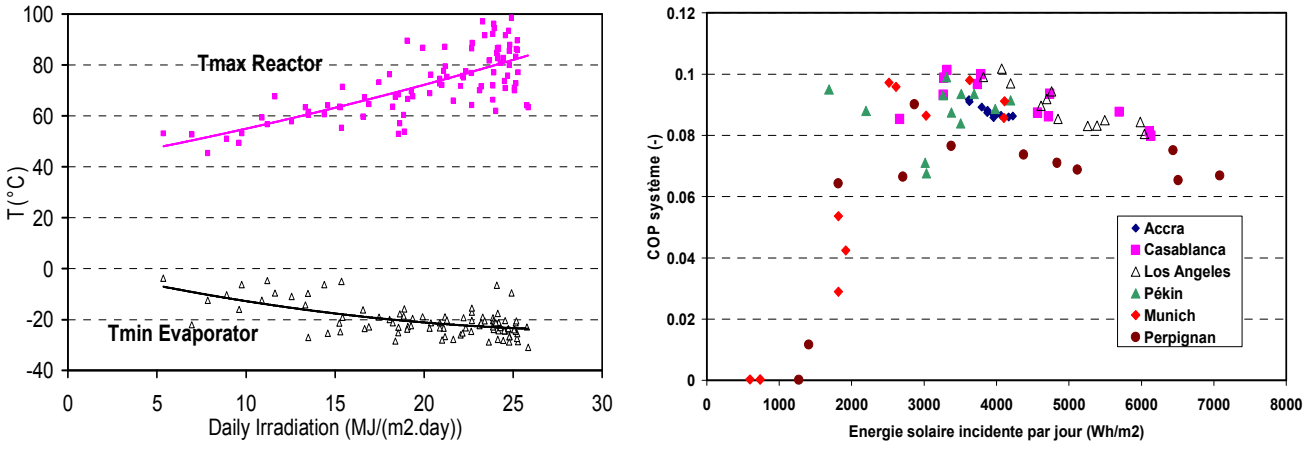


Figure 49 : Températures expérimentales obtenues sur l'évaporateur en fonction de la température de surface atteinte par les réacteurs – Evaluation du COP_{sol} du procédé en fonction de l'énergie solaire incidente sous divers climats

En conclusion, ce projet de congélation solaire a permis, par une approche originale, de couvrir tous les aspects de recherche/développement d'un procédé innovant : du concept de cascade de systèmes à sorption résultant d'une analyse exergétique amont, jusqu'à l'expérimentation d'un prototype de taille significative, sa modélisation globale et l'évaluation des performances en conditions réelles de fonctionnement.

Cette innovation n'aurait pas vu le jour sans le soutien initial du Programme Energie du CNRS, convaincu par les potentialités d'un tel procédé, sur la base de diagrammes thermodynamiques conceptuels étayés dans le projet de recherche que j'ai soumis [PR Nat 2]. Ce projet que j'ai coordonné durant 3 ans (2003-2006), impliquait aussi deux autres laboratoires pour les études relatives à la faisabilité d'un refroidissement radiatif nocturne du réacteur initialement prévu (LET-Poitiers) et au comportement thermique de la chambre froide (Laboratoire d'Energétique de Toulouse). Parallèlement à ce projet, des démarches fructueuses auprès de l'ADEME et d'un partenaire industriel avec la société Technice [PR Ind 4] ont permis d'obtenir le co-financement de la thèse de N. Le Pierres. La modélisation fine du procédé a permis de mieux cerner le comportement thermodynamique complexe des réacteurs couplés et de répondre par des solutions technologiques originales adaptées aux contraintes que nous nous étions imposées : autonomie, fiabilité et robustesse.

Nous avons ainsi déposé 2 brevets sur ce procédé innovant de congélation solaire [Br 7, Br 8], et présenté ces travaux dans 8 publications internationales [P14, P17, P20, P21, P22, P23, P27, P28] et 4 conférences internationales [C32, C33, C34, C37].

II. 7 Procédés thermochimiques pour le stockage de l'énergie thermique

Les fluctuations dans le temps de la consommation de l'énergie thermique et le recours croissant aux énergies renouvelables par nature intermittentes, nécessitent de contrôler et gérer les flux énergétiques par un stockage de l'énergie pour une meilleure efficacité énergétique. Il est ainsi intéressant de stocker l'énergie pour une utilisation différée afin de profiter d'une meilleure tarification ou pour écrêter les pics de puissance. D'autre part, ce stockage contribue aussi à réduire les coûts d'investissement en permettant un dimensionnement du procédé global sur un régime de base et non sur un régime de pointe.

Les procédés de stockage par chaleur sensible qui exploitent la capacité calorifique d'un matériau tel que l'eau, l'huile, le béton ou le sable, sont utilisés depuis de nombreuses années, mais présentent une densité énergétique faible (20 à 60 kWh/m3 pour des ΔT de l'ordre de 50K). Les procédés de stockage à chaleur latente qui exploitent la chaleur de transition de phase d'un matériau organique (paraffines, acides gras) ou inorganique (sels hydratés, nitrates de potassium et de sodium,…), sont plus récents et proposent une densité de stockage plus importante (de 20 à 120 kWh/m^3). Cependant, les pertes thermiques sont inévitables et pour pouvoir stocker la chaleur sur des durées importantes, une isolation efficace ou un volume très important de stockage sont indispensables (diminution du rapport surface/volume).

Les procédés de stockage thermochimique, qui exploitent la chaleur de sorption entre un gaz et un milieu sorbant, présentent aussi la possibilité de stocker la chaleur et de la restituer de manière différée, sur des échelles de temps théoriquement infinies en raison de la nature du stockage sous forme de potentiel chimique (Fig. 50).

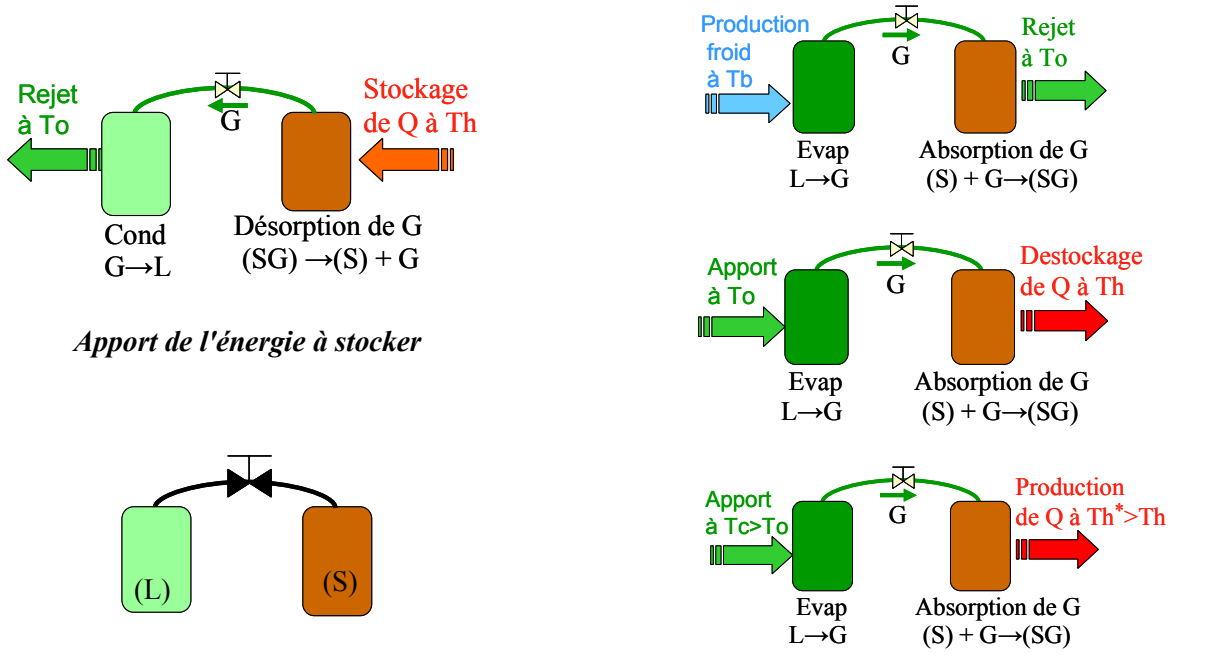


Figure 1: Principe de fonctionnement du stockage thermochimique

Lors de la phase de stockage, l'apport de chaleur au sorbant à haute température permet la désorption endothermique du gaz du milieu sorbant. Le gaz libéré est condensé et stocké à température ambiante. Lorsque le sorbant est suffisamment déchargé en gaz, la vanne de connexion est fermée, séparant ainsi les deux constituants. L'énergie thermique est alors stockée sous forme de potentiel chimique dans les constituants séparés, indéfiniment dans le temps avec peu de perte d'énergie (perte par chaleurs sensibles due au retour à température ambiante des matériaux). La phase de déstockage consiste à faire réagir de nouveau les deux constituants. Selon les conditions opératoires (température d'évaporation), la nature du matériau sorbant (solide, liquide, variance du système) et du fluide de travail (H_2O, NH_3, CO_2, H_2,…) mis en œuvre, trois applications sont envisageables lors de la phase de déstockage : production différée de froid à l'évaporateur, récupération de la chaleur stockée au réacteur, production de chaleur au réacteur à une température plus élevée que celle de la chaleur stockée grâce à un apport de chaleur à l'évaporateur à une température supérieure à l'ambiance. Il est par conséquent plus pertinent de considérer ce type de stockage comme un stockage de la production de chaleur et/ou de froid.

Le stockage thermochimique mettant en œuvre une réaction chimique entre un gaz et un sel réactif, constitue en particulier une voie prometteuse de par les capacités de stockage relativement importantes développées, en comparaison des accumulateurs thermiques classiques basés sur la chaleur sensible ou le changement de phase (Fig. 51). L'existence d'une grande variété de couples solide/gaz permet de couvrir une très large gamme de température (de -30 à 1300°C) pour des applications de production différée de froid ou de stockage de chaleur.

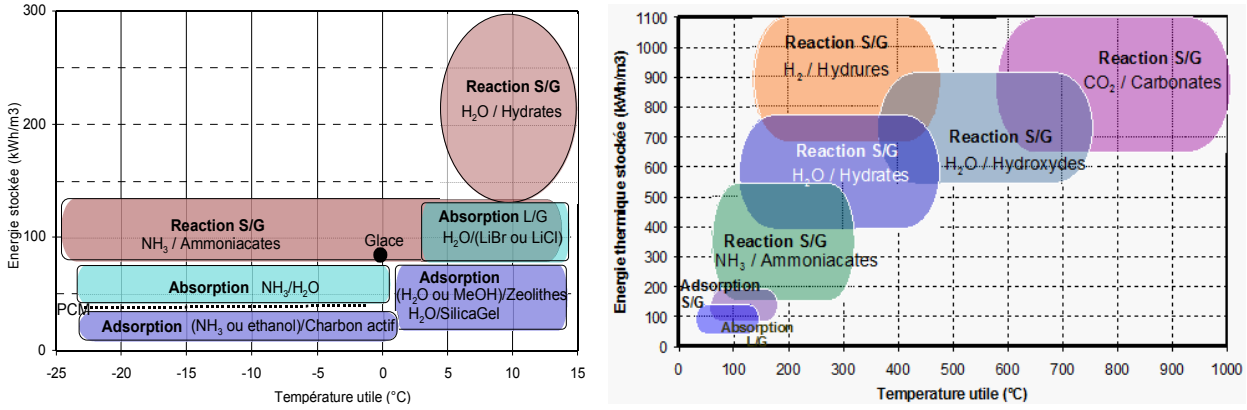


Figure 51 : Capacités de stockage thermique en fonction de la température utile de froid (a) ou de chaud (b) pour les différentes technologies de stockage thermique par sorption de gaz [P26]

En mode de « stockage » de froid, les procédés thermochimiques permettent une production frigorifique différée en stockant préalablement de la chaleur disponible dans une gamme de température de 60 à 150°C avec un coefficient de performance variant de 0,2 à 0,5 selon le couple utilisé. L'emploi de l'ammoniac ou d'éthanol comme gaz de travail permet l'obtention de froid négatif jusqu'à -30 °C avec des capacités de stockage de 30 à 150 kWh/m^3. L'utilisation de l'eau comme fluide de travail permet par contre d'atteindre des capacités de stockage plus importantes de 50 à 300 kWh/m^3 mais uniquement à des températures positives, et donc plus adaptées aux applications de climatisation ou de rafraîchissement solaire.

En mode stockage de chaleur, la grande variété de couples réactifs permet potentiellement des applications jusqu'à 1300°C. Les systèmes à absorption liquide/gaz ou à adsorption de gaz sur une zéolithe ou du silica-gel ne permettent de restituer la chaleur stockée qu'à des températures inférieures à 100°C, du fait du caractère divariant du système sorbant/gaz (dépendance en température et pression de la quantité de gaz fixée dans le sorbant), avec des capacités de stockage de 50 à 200 kWh/m^3. Par contre, la sorption chimique offre des capacités de stockage beaucoup plus importantes (de 200 à 1200 kWh/m^3) à des températures plus élevées, compatibles avec des applications industrielles ou de production d'électricité à partir d'énergie solaire concentrée. Le rendement de stockage, défini comme le rapport entre l'énergie restituée et l'énergie entrante stockée, varie de 0,8 à 0,95 en fonction des conditions opératoires.

La technologie du stockage par sorption de gaz n'est pas encore répandue, malgré les nombreuses recherches menées depuis les années 1980 sur les couples de réactifs. Les principaux verrous au développement de cette technologie sont liés essentiellement à la mise en œuvre des sorbants ou réactifs qui soulèvent selon les cas, des problèmes de coût, de corrosion, de tenue des échangeurs et réservoirs à la pression ou au vide, ...

Quelques pilotes ont été réalisés démontrant la faisabilité de ce concept, notamment pour des applications de stockage à basse température de l'énergie solaire : installation TEPIDUS en Suède (1980) de 500 kWh utilisant le couple Na_2S/H_2O [29], stockage de froid et de chaleur par adsorption zéolithe/eau (Munich 1998) [30], par absorption sur solution saturée $LiCl/H_2O$ (Climatewell - Suède) [31] ou $CaCl_2/H_2O$ (LOCIE - Chambery) [32], par réaction chimique $SrBr_2/H_2O$ [33] ou $BaCl_2/NH_3$ (PROMES - Perpignan) [34]. A plus haute température, diverses démonstrations ont aussi été réalisées avec succès : la dissociation renversable de l'ammoniac pour stocker à 600 °C l'énergie solaire concentrée (ANU - Australie) [35], le stockage avec revalorisation de chaleur de 200°C à 500 °C par réaction chimique CaO/H_2O pour la régénération de filtres à particules (PROMES-Perpignan).

Outre le fait que les procédés thermochimiques permettent de restituer la chaleur stockée sur de courtes durées comme nous l'avons décrit précédemment, pour des applications particulières de production de fortes puissances instantanées (production «instantanée» de glace, régénération FAP), nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux applications visant le stockage à basse température de l'énergie solaire pour couvrir partiellement les besoins de chauffage dans l'habitat : le stockage à l'échelle de quelques jours dans le cadre du projet européen SOLARSTORE [PR Int7] et du projet OSEO-PISI SolaireDuo [PR Nat13], et le stockage de longue durée voire intersaisonnier dans le cadre du projet ANR-StockE ESSI [PR Nat11] qui vient de s'achever.

II. 7.1 Stockage de l'énergie solaire basse température pour l'habitat

Ce choix d'applications au stockage solaire à basse température est justifié par l'enjeu considérable et à court terme (contraintes réglementaires à l'horizon 2020) que représente la diminution de la consommation énergétique dans le secteur de l'habitat et/ou le tertiaire. En effet, le secteur du bâtiment représente environ un tiers de la consommation finale d'énergie en France, majoritairement pour le chauffage et la production d'eau chaude sanitaire. L'objectif de ces projets visait à développer et à optimiser un réacteur de stockage thermochimique solide/gaz de haute densité énergétique afin d'accroître l'efficacité énergétique et le taux de couverture solaire des dispositifs de chauffage solaire de l'habitat, par plancher chauffant couplé à des capteurs solaires plans, en y intégrant de manière optimale un stockage thermochimique (Fig. 52).

Pour ces applications liées à l'habitat, l'acceptabilité sociale d'un stockage thermochimique interdit toute utilisation de l'ammoniac et impose de fait l'utilisation de la vapeur d'eau qui implique un fonctionnement du système sous une très faible pression opératoire de 10 à 50 mbar. Par ailleurs, l'acceptabilité technico-économique du système impose nécessairement la mise au point de réacteurs compacts et donc de densité énergétique (kWh/m^3) élevée comparativement aux solutions classiques de stockage par eau.

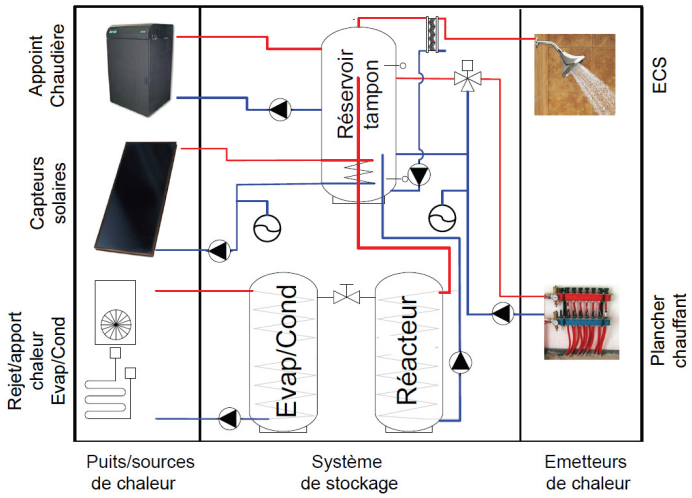
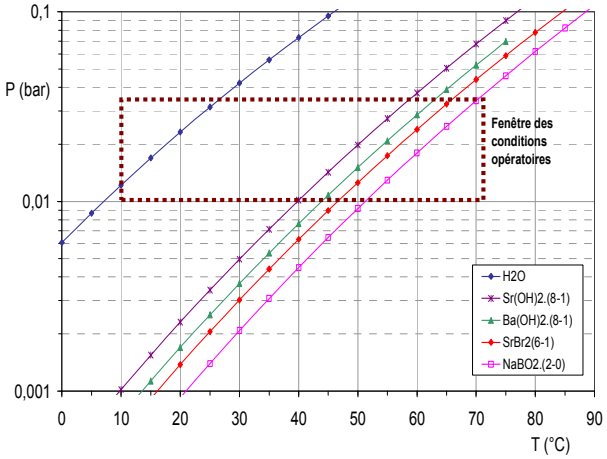


Fig 52 : Exemple d'architecture de système de chauffage solaire pour l'habitat intégrant un procédé de stockage thermochimique

Le solide réactif est généralement mis en œuvre en composite constitué d'un mélange compacté de sel réactif et de liant conducteur ou dispersant. Compte tenu de l'antagonisme entre transferts de chaleur (favorisés par de fortes proportions en liant) et transferts de masse (favorisés à faible densité volumique), la définition optimale du composite réactif résulte d'un compromis entre puissance thermique volumique recherchée et densité énergétique. Considérant les contraintes de compacité de matériau et de temps caractéristiques des procédés de stockage (rapport entre l'énergie stockée et la puissance délivrée variant de quelques jours à plusieurs semaines), le critère pour la définition du composite réactif est essentiellement lié à la densité énergétique du matériau, la contrainte de puissance volumique devenant alors mineure. Selon les analyses

technico-économiques de P. Papillon de l'INES-CEA partenaire des projets, la densité énergétique apparente pour le réacteur a été ciblée autour de 200 kWh/m^3 de réacteur, impliquant alors au niveau du réactif une densité énergétique maximale de l'ordre de 500 à 600 kWh/m^3. Cette compacité élevée implique le développement d'un matériau réactif hautement densifié et donc de faible porosité, devant en outre opérer sous de très faibles pressions de contrainte. Ce défi constitue le verrou majeur au développement de ces systèmes de stockage.

Le choix et la mise en œuvre du réactif ont été réalisés selon plusieurs critères : l'adéquation de l'équilibre thermodynamique aux conditions de fonctionnement imposées au procédé thermochimique (Tcapteur=60-70°C, Trestitution=30-35°C, Text=5-10°C) et une densité énergétique de stockage élevée (supérieure à 600 kWh/m^3) avec une puissance thermique suffisante pour la restitution de chaleur. Dans le cadre du projet SolarStore, H. Lahmidi a caractérisé lors de sa thèse encadrée par S. Mauran et V. Goetz, quelques hydrates adaptés à ces contraintes, identifiés à partir des bases thermodynamiques que j'avais développées en fonction des données d'enthalpie et d'entropie de formation. Une première série d'hydrates potentiellement utilisables a été sélectionnée en fonction d'autres critères tels que la température de fusion, la stoechiométrie, la densité énergétique, la toxicité, la corrosivité et le coût. Ces hydrates ont ensuite été caractérisés expérimentalement afin de vérifier leur équilibre thermodynamique et leur réactivité. Les hydrates de $Sr(OH)_2$ et $Ba(OH)_2$ bien que présentant des densités intéressantes, ont été écartés en raison des cinétiques de réactions très lentes et de leurs mauvaises positions thermodynamiques (caractérisées expérimentalement) par rapport à la fenêtre de conditions opératoires souhaitées. C'est finalement le couple $SrBr_2/H_2O$, d'une densité énergétique maximale de 628 kWh/m^3 de réactif et réagissant selon la réaction $SrBr_2,1H_2O + 5H_2O \leftrightarrow SrBr_2,6H_2O$, qui a été retenu (Fig. 53).



	$Sr(OH)_2$	**$Ba(OH)_2$**	**$SrBr_2$**	**$NaBO_2$**
Stœchiométrie	8 - 1	8 - 1	6-1	4-2-0
Temp. de fusion	97	78	88	57
Enthalpie de réaction Δh_r (kJ/mole H_2O)	57	57	58	57
Densité maximale énergétique du sel (porosité ε=0) (kWh/m3)	809	766	628	507

Figure 53: Sels potentiellement utilisables dans le cadre du projet Solarstore

Sur la base de ce sel, un dispositif compact de stockage thermochimique a été développé et expérimenté dans le cadre du projet SolarStore. Ce dispositif d'un volume total de 1m^3 intégrait dans une même enceinte un évaporateur/condenseur à film ruisselant et un réacteur, consistant en un empilement de modules constitués d'une plaque échangeur de chaleur (où circule le fluide caloporteur) intercalée entre deux couches de composite réactif de densité apparente en GNE de 40 kg/m^3. Compte tenu des faibles puissances volumiques nécessaires pour satisfaire les besoins

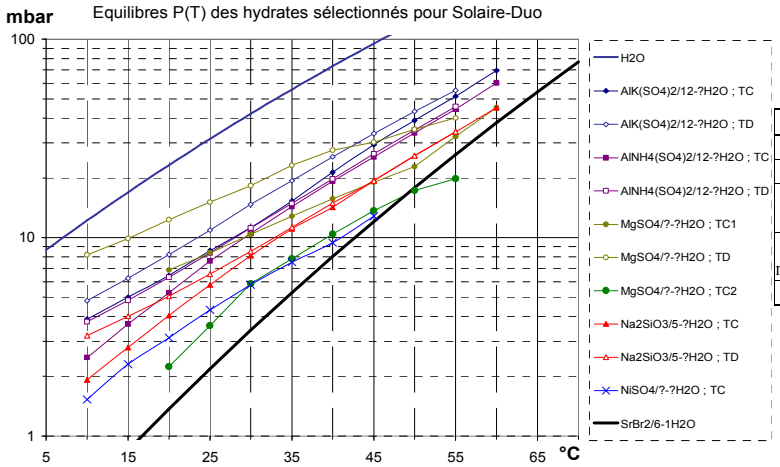
en chauffage de l'habitat (de l'ordre de 3 à 5 kW/m^3 de réacteur), la limitation principale à la transformation du réacteur est essentiellement d'ordre massique compte tenu de la faible pression. La transformation du réactif, supposée isotherme, par le modèle à front raide développé par Mauran *et al.* [25] prenant en compte uniquement des limitations par transfert de masse, a permis d'optimiser la densité énergétique (kWh/m^3) et la puissance volumique (kW/m^3) du réacteur en fonction de l'épaisseur des couches, de la mise en oeuvre (taux de GNE) et de paramètres de transferts (perméabilité, conductivité et résistance thermique à la paroi d'échange).

Bien que cette conception ait été optimisée pour obtenir un dispositif compact, la capacité de stockage du dispositif a abouti expérimentalement à une valeur proche de 130 kWh/m^3 de réacteur, soit une diminution d'un facteur 5 par rapport à la densité maximale de stockage de 628 kWh/m^3 offerte théorique par le sel pour une porosité totale nulle. La valeur obtenue reste cependant intéressante en comparaison des performances des ballons de stockage à eau (de l'ordre de 50 kWh/m^3) et de par les fonctionnalités supplémentaires que le procédé thermochimique apporte : stockage de chaleur sans perte, possibilité de rafraîchissement de l'habitat par plancher en été.

Des pistes d'améliorations de cette capacité de stockage peuvent être envisagées par la mise en œuvre d'un procédé ouvert, fonctionnant sous air humide à la pression atmosphérique. En effet, dans ce mode de fonctionnement, l'air humide est à la fois utilisé comme vecteur pour le gaz réactif (source/puits de matière) et comme fluide caloporteur. Ceci permet de s'affranchir d'une part, de l'évaporateur/condenseur et du réservoir de condensat, et d'autre part, des parois d'échange thermique impliquant des résistances de contact thermique entre le réactif et le caloporteur. Par ailleurs, la présence de graphite naturel expansé dans la mise en œuvre du réactif, dont l'intérêt principal est d'intensifier les transferts thermiques, n'est pas essentielle pour les applications de stockage, compte tenu des faibles puissances thermiques volumiques requises. Le GNE est principalement utilisé ici, plus comme un agent dispersant, pour éviter la formation d'agglomérat de sel réactif au cours du cyclage et maintenir ainsi une bonne qualité des transferts de masse au sein de la couche de réactif. Ces diverses solutions qui favorisent la densité énergétique apparente ramenée au volume d'encombrement du procédé complet, permettent par ailleurs de réaliser un procédé moins complexe, moins coûteux, et suppriment les contraintes liées à la tenue au vide (maintenance, fuite, purge des incondensables,…). Ces diverses pistes ont fait l'objet des problématiques scientifiques développées dans le cadre du projet SolaireDuo et sont actuellement en cours d'évaluation dans le projet ESSI.

Par ailleurs, la recherche de sels adaptés au stockage solaire a été poursuivie dans le cadre des projets SolaireDuo et ESSI, afin d'aboutir à des hydrates de sel moins onéreux (coût du $SrBr_2$ de 3€/kg) compte tenu des importantes quantités (5 à 10 tonnes) nécessaires pour la réalisation d'un stockage de longue durée (de l'ordre de la semaine ou du mois), contrairement au stockage développé dans le cadre de SolarStore (de l'ordre de la dizaine d'heures). Les hydrates identifiés en premier lieu pour leur faible coût (alun de potasse, alun d'ammonium et métasilicate de sodium) ne se sont malheureusement pas avérés, après caractérisation sur le banc de test, satisfaisants du point de vue de la position thermodynamique de leurs équilibres devant

satisfaire les contraintes opératoires (Fig. 54). Compte tenu du cahier des charges et des jalons imposés par les partenaires industriels du projet SolaireDuo, c'est-à-dire un coût du réacteur de stockage inférieur à 3000€ pour une densité énergétique apparente de 200 kWh/m^3, le projet SolaireDuo a donc été arrêté essentiellement pour des raisons de viabilité économique vis-à-vis des solutions classiques concurrentes.



	$AlK(SO_4)_2$	$AlNH_4(SO_4)_2$	Na_2SiO_3	$SrBr_2$
Stœchiométrie	12 - 3	12 - 4	5 - 0	6 - 1
Temp. de fusion	92	93	72	88
Enthalpie de réaction Δh_r (kJ/mole H_2O)	44.2	46.3	45.0	67.4
Densité énergétique max (à ε=0) (kWh/m3)	410	372	515	628
Cout pour 5 tonnes	1287	825	1250	15000

Figure 54: Sels caractérisés dans le cadre des projets ESSI et SolaireDuo

Le projet ANR ESSI a par contre été poursuivi afin de démontrer la faisabilité de ce stockage thermochimique de longue durée sur la base de l'hydrate $SrBr_2$ malgré son coût élevé, et surtout pour analyser son fonctionnement sous air humide et en évaluer ses performances. Ce fonctionnement ouvert à pression atmosphérique constitue une avancée significative pour la mise en œuvre de tels procédés à sorption solide/gaz qui sont par conséquent de moindre complexité. La densité énergétique apparente visée, avec une telle configuration de fonctionnement, est de l'ordre de 200 kWh/m^3 de réacteur, valeur qui tient compte des volumes morts du réacteur nécessaires à la circulation de l'air humide. Cette valeur correspond au tiers seulement de la densité maximale de stockage de 630 kWh/m^3 de sel complètement hydraté, obtenue lorsque la porosité du lit est nulle. Une porosité totale ε pour le lit réactif en fin de réaction de l'ordre de 30 à 40%, gamme de valeurs minimales réalistes qui ne pénalise pas trop les transferts de masse, conduit quant à elle à une valeur cible de densité énergétique D_e de l'ordre de 400 kWh/m^3 réactif.

$$D_e = \left(\nu . \Delta H_R \frac{\rho_{hyd}}{M_{hyd}} \right) (1 - \varepsilon) \qquad \textbf{(II.17)}$$

Dans le cadre du projet ESSI, un banc de test a été réalisé afin de caractériser différentes mises en œuvre de lit réactif en terme de perméabilité et de cinétique de réaction (Fig. 55). Ce montage expérimental a permis de tester en parallèle plusieurs échantillons de lit de 5 à 10 cm d'épaisseur sur des durées de réaction de l'ordre de la semaine. L'air humide traversant les échantillons est contrôlé en température et hygrométrie afin de maintenir une pression partielle de vapeur imposée au sel de l'ordre de 1200 Pa, qui correspond à une température de saturation de l'eau de 10°C. Pour chaque échantillon, la mesure de la perte de charge et de la masse totale au cours de la réaction permet d'évaluer la cinétique de réaction et la perméabilité du lit.

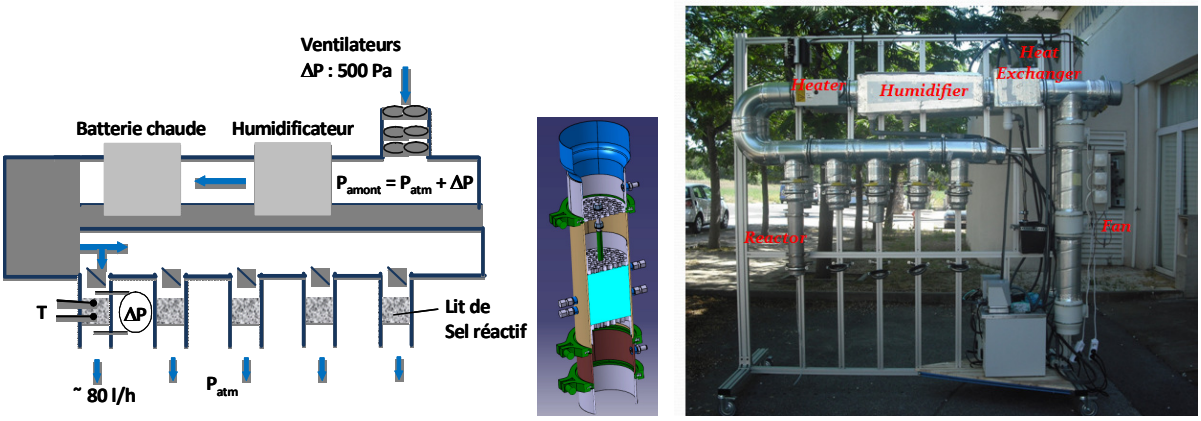


Fig 55 : Schéma du banc de caractérisation expérimental des différentes mises en œuvre, vue d'un porte-échantillon recevant le lit réactif et vue d'ensemble du banc de test

L'impact sur les performances, en terme de densité énergétique et de puissance spécifique, a ainsi pu être évalué dans le cadre la thèse de B. Michel, en fonction de différents paramètres de mise en œuvre tels que : la densité énergétique apparente du lit réactif, la granulométrie du sel, l'ajout d'agent dispersant de différents type (graphite, vermiculite, mousse,…), l'intégration de diffuseur de gaz pour améliorer les transferts de masse dans le matériau…. Les agents dispersants et les diffuseurs ne se sont pas révélés efficaces et de bons résultats ont été obtenus avec des lits de sel seul, disposé simplement en vrac : densités énergétiques d'environ 430-460 kWh/m^3, avec des puissances spécifiques comprises entre 1,9 et 2,9 W/kg de sel pour un avancement global de réaction ΔX de 0,8. Ces expérimentations ont permis d'acquérir des informations nécessaires à la conception et au dimensionnement d'un prototype : reproductibilité satisfaisante de la cinétique au cours de plusieurs cycles, évolution de la perméabilité du lit réactif au cours de la réaction en fonction de la densité énergétique apparente liée au tassement plus ou moins important du sel (fig. 56).

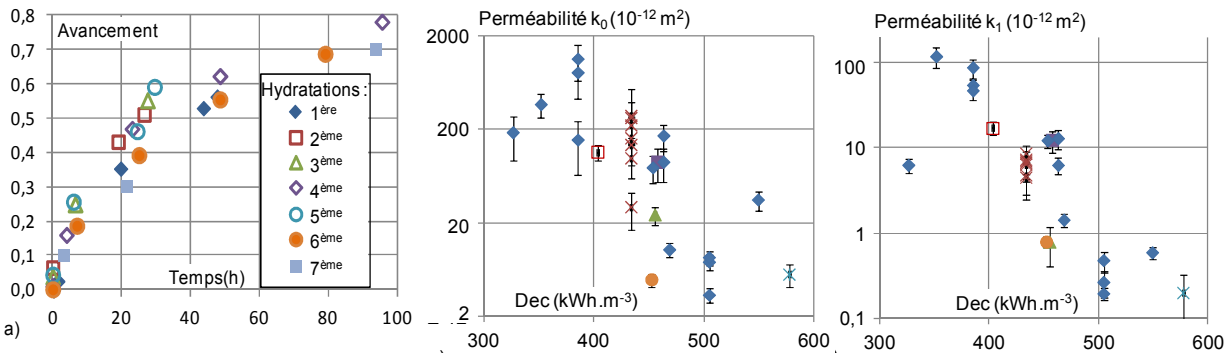
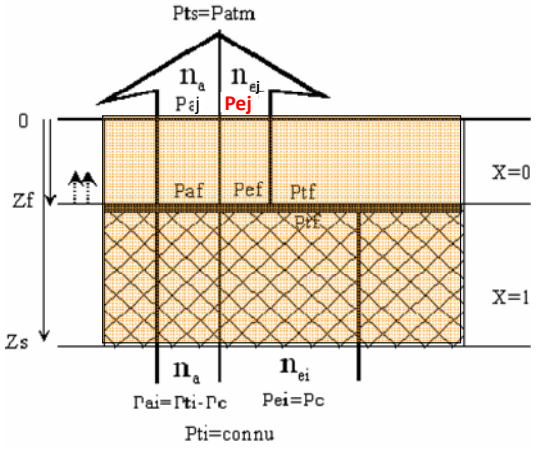


Fig 56 : Évolution de l'avancement de réaction d'hydratation pour plusieurs cycles successifs et Caractérisation pour différentes mise en œuvre de la perméabilité du lit aux bornes de la réaction (k_0 pour X=0 et k_1 pourX=1) en fonction de la densité apparente du lit.

Un modèle simple de transformation isotherme du réactif sous air humide a été ensuite développé afin de déterminer l'épaisseur de lit optimale qui permette d'atteindre les objectifs de puissance visée. Ce modèle repose sur la progression d'un front raide de réaction qui consomme, à l'équilibre thermodynamique, une partie de la vapeur d'eau contenue dans l'air humide. L'écoulement de l'air humide, dans le lit réactif en amont (couche ayant réagi de perméabilité k_1) et en aval (couche n'ayant pas encore réagi de perméabilité k_0) de ce front, est régi par deux équations distinctes de type Darcy (Fig. 57). Compte tenu du faible gradient de pression dans la couche en regard de la pression totale et des faibles débits d'air humide mis en œuvre, l'air humide est considéré dans ce modèle comme un mélange incompressible de gaz parfaits. Ces hypothèses permettent alors de déterminer de manière analytique, le temps de transformation global du lit pour passer d'un avancement initial X_i à un avancement final X_f selon:

- les contraintes opératoires imposées au lit : température T_c du lit, pression partielle de vapeur d'eau Pe_i de l'air humide en entrée, pressions totales en amont Pt_i et en aval Pt_j du lit,
- la géométrie du lit : section de passage Ω et l'épaisseur de couche Zs
- la mise en œuvre du lit : densité énergétique apparente D_e et perméabilités k_1 et k_0 aux bornes de la réaction.



Air humide traversant le lit

- Pression totale entrée Pt_i = imposée par le ventilateur
- Pression totale en sortie: Pt_j = Patm
- Pression partielle d'air sec : Pa_i en entrée
  Pa_j en sortie
- Pression partielle de vapeur en entrée
  Pe_i = f(température, humidité de l'air)
- Pression partielle de vapeur en sortie : $Pe_j = Pe_f$
- Pression partielle de vapeur au front en considérant la réaction à l'équilibre thermodynamique

$$P_{ef} = P_{eqSG} = P_o \exp\left(-\frac{\Delta H_R}{R \cdot T_c} + \frac{\Delta S_R}{R}\right) \quad \textbf{(II.18)}$$

- Avancement de la réaction : $X = 1 - \frac{Z_f}{Z_S}$

Figure 57 : Schéma du lit poreux de sel réactif, traversé par un flux d'air humide en cours d'hydratation

La cinétique de transformation globale du lit réactif est reliée à la consommation molaire de vapeur d'eau au niveau du front de réaction :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\dot{n}e_i - \dot{n}e_j}{\nu\, n_{sel}} = \left(\dot{n}e_i - \dot{n}e_j\right)\frac{\Delta H_R}{D_e\, \Omega\, Zs} \quad \textbf{(II.19)}$$

Cette consommation d'eau est déduite de l'avancement global X et de la pression totale au front de réaction qui résulte du couplage entre les équations de Darcy et la conservation du débit molaire d'air sec :

- Darcy pour la couche ayant réagi (X=1) : $\dfrac{(\dot{n}a + \dot{n}e_i)RT_c}{\Omega\, Pt_i} = \dfrac{k_1}{\mu}\left(\dfrac{Pt_i - Pt_f}{X\, Z_s}\right)$
- Darcy pour la couche n'ayant pas réagi (X=0) : $\dfrac{(\dot{n}a + \dot{n}e_j)RT_c}{\Omega\, Pt_i} = \dfrac{k_0}{\mu}\left(\dfrac{Pt_f - Pt_j}{(1-X)Z_S}\right)$ **(II.20)**
- Conservation du débit molaire d'air sec : $\dot{n}a = (\dot{n}a + \dot{n}e_i)\dfrac{Pa_i}{Pt_i} = (\dot{n}a + \dot{n}e_j)\left(1 - \dfrac{Pe_f}{Pt_f}\right)$

La résolution de ce système d'équations permet finalement d'exprimer le temps Δt de réaction nécessaire à la transformation du lit réactif pour passer de l'avancement X_i à X_f=X :

$$\Delta t_X = \alpha X\left(Pa_i k_1 + (Pa_j k_0 - Pa_i k_1)\frac{X}{2} + (k_0 + k_1)X_i Pa_i\right) \quad \textbf{(II.21)}$$

avec $\alpha = \dfrac{D_e Z_s^2 RT_c \mu}{\Delta H_r^0 k_0 k_1 (Pt_i - Pt_j)(Pa_j Pt_i - Pa_i Pt_j)}$

Et par suite la puissance moyenne volumique dégagée par la couche réactive, s'exprime en fonction de l'avancement X comme:

$$\dot{Q}_X = \frac{X - X_i}{\Delta t_X} D_e \quad \textbf{(II.22)}$$

Ce modèle à front raide, simple dans sa formulation, donne une bonne représentation du temps de réaction mais le surestime légèrement. L'écart observé entre les résultats de ce modèle simple et les expérimentations n'excède pas 20%.

Sur la base de ce modèle, un prototype de réacteur fonctionnant en air humide a été dimensionné et développé à une taille significative correspondant au 1/10 de la taille réelle d'un stockage thermochimique, qui permettrait de couvrir les besoins de chauffage d'un habitat BBC standard de type SFH100 avec un taux de couverture solaire supérieur à 80%. Cette typologie de bâtiment, définie par la tâche 32 de l'AIE [37], correspond à une consommation énergétique standard de 100 kWh/m²/an sous le climat de Zurich.

Le réacteur développé comprend environ 500 kg de sel $SrBr_2$ et correspond à une capacité de stockage de 105 kWh (Fig. 58). Il est constitué d'un empilement de tiroirs contenant le sel disposé en vrac et dont le fond comporte une grille pour le passage de l'air humide. Cette configuration permet d'atteindre une densité énergétique apparente de 388 kWh/m^3 de lit réactif et 190 kWh/m^3 de prototype. Les expérimentations de cyclage de ce réacteur, menées sur le banc aéraulique de l'INES-CEA à Chambéry par le doctorant B. Michel, ont montré des puissances supérieures aux valeurs cibles, mais qui restent très sensibles aux conditions opératoires (température, hygrométrie de l'air, pression totale en amont du réacteur,…).

Les résultats expérimentaux ont ainsi permis de démontrer la faisabilité du stockage longue durée d'énergie solaire par procédé thermochimique fonctionnant sous air humide, en mettant en œuvre des lits poreux réactifs présentant à la fois une haute densité énergétique et des paramètres de transfert de masse satisfaisants.

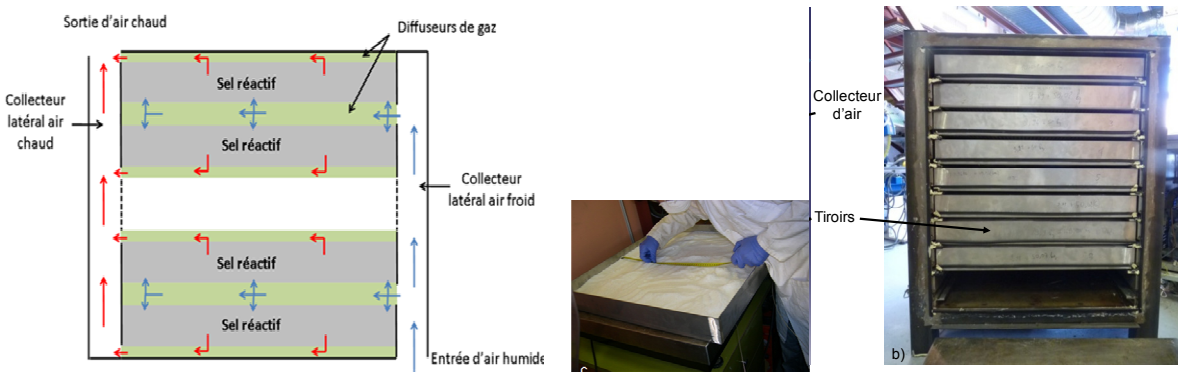


Figure 58 : Prototype de réacteur thermochimique fonctionnant sous air humide : a) schéma de diffusion de l'air humide en phase d'hydratation - b) Photo de l'intérieur du réacteur avec l'empilement des tiroirs contenant le sel disposé en vrac.

Cependant, plusieurs points restent encore à approfondir. En premier lieu, il s'agira par la suite de vérifier la reproductibilité des performances au cours de cyclages successifs à long terme. Dans cet objectif, une boucle aéraulique simplifiée est actuellement en cours de montage au laboratoire PROMES et doit permettre d'évaluer expérimentalement l'évolution des puissances du réacteur au cours de plusieurs cycles de charge et de décharge. En second lieu, une réflexion concernant une conception plus optimisée et plus compacte du réacteur doit être menée afin d'améliorer la densité énergétique finale rapportée au volume de réacteur. Ces points sont déterminants pour le développement de tels procédés de stockage pour l'habitat.

Enfin, une étude du fonctionnement du procédé complet de stockage thermochimique couplé à l'habitat est en cours d'évaluation à l'aide du logiciel TRNSYS. De nombreuses configurations de couplage sont possibles selon le système de chauffage de l'habitat (plancher chauffant, production d'air chaud intégrée la ventilation, …). Une intégration particulièrement pertinente par l'intermédiaire d'échangeurs air/air sur un système de ventilation double-flux fait actuellement l'objet d'une demande de brevet conjointement déposée le 3/10/2012 par le laboratoire PROMES et l'INES-CEA [Br12].

II. 7.2 Stockage de chaleur à haute température pour centrale solaire

La mise en œuvre d'autres couples réactifs, à base d'hydroxydes ou de carbonates par exemple, permet d'envisager des applications de stockage thermochimique de chaleur dans une gamme de températures plus élevée, de 400 à 800 °C, et plus adaptée au fonctionnement des centrales solaires thermodynamiques (CSP) pour la production d'électricité. En effet, le stockage de chaleur à haute température constitue l'un des verrous au développement de la filière CSP et sa mise en œuvre est indispensable afin de garantir une gestion optimisée de la production d'électricité. Un tel dispositif de stockage permet ainsi de décaler la production électrique dans le temps vers des périodes à forte demande ou à plus fort intérêt économique. Il peut en effet selon sa taille, soit permettre une production pour satisfaire des pics de demande, soit décaler la production après le coucher du soleil pour suivre la courbe de consommation, soit l'étaler sur 24h et réaliser une production continue de base à puissance plus faible.

Le projet « In-STORES » (2013-2017), récemment accepté par l'ANR-SEED 2012, nous offre l'opportunité de développer cette thématique de recherche et approfondir le champ de connaissance relatif à la mise en œuvre de réactions solide/gaz à haute température. L'objectif de ce projet, en partenariat avec le laboratoire LTN de Nantes et l'industriel EXOES, consiste à développer un stockage thermochimique de haute densité énergétique couplé à un cycle vapeur de type Rankine.

Divers couples ont été identifiés à partir des données thermodynamiques de formation, pour réaliser cette fonction de stockage (Fig. 59): les couples $CaO/Ca(OH)_2$ et $ZnSO_4/ZnSO_4.H_2O$ sont particulièrement adaptés à la gamme 400-600°C, tandis que le couple $BaO/Ba(OH)_2$ conviendrait pour les applications à plus hautes températures (700-900°C). Les couples à bases de carbonates tel que $CaO/CaCO_3$ ou $BaO/BaCO_3$ conviennent pour des gammes encore plus élevées, typiquement de 800 à 1200°C. Il s'agira dans ce projet de valider en premier lieu le fonctionnement à haute température de ces couples réactifs identifiés, en particulier pour le couple $CaO/Ca(OH)_2$ adapté au conditions de fonctionnement du cycle Rankine. Dans un second temps, on définira pour le réactif choisi une mise en œuvre de faible coût et performante en terme de transferts de masse et de chaleur, qui satisfasse à la fois, les contraintes fixées d'énergie stockée et de puissance restituée. Enfin, la conception du réacteur thermochimique fera l'objet d'une optimisation permettant de maximiser à la fois sa densité énergétique globale et sa puissance spécifique volumique, pour la mise en œuvre choisie (épaisseur de couche, distribution des diffuseurs de vapeur, surface d'échange thermique,…).

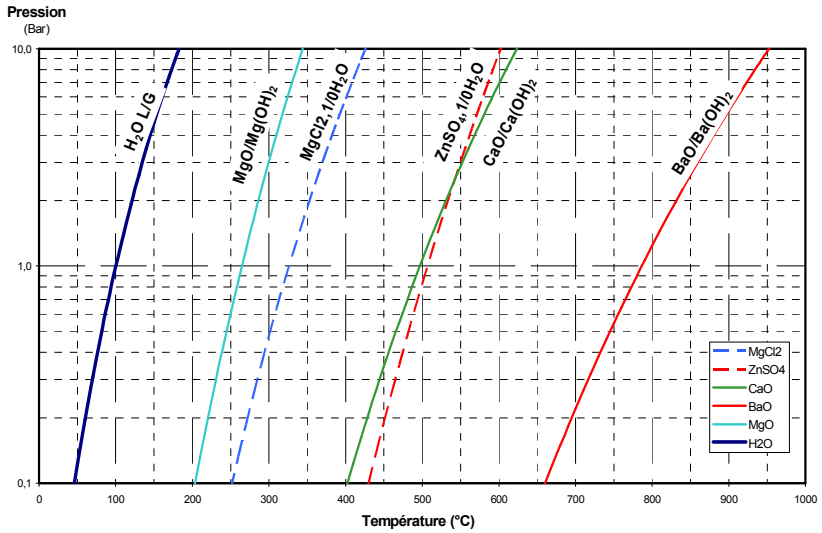


Figure 59 : Représentation dans le diagramme de Clapeyron de quelques hydrates ou hydroxydes potentiellement adaptés aux applications de stockage à haute température

Ce procédé de stockage thermochimique, basé sur la réaction d'un sel avec l'eau, permet d'envisager plusieurs pistes d'intégration au cycle Rankine. Diverses configurations de couplage et niveaux d'intégration seront évaluées dans le cadre du projet In-Stores :

- couplage thermique classique via deux échangeurs thermiques : boucle solaire/réacteur pour la phase de stockage et réacteur/cycle Rankine en phase de destockage.
- couplage thermique direct via le fluide de la boucle solaire et/ou via le fluide de travail du cycle Rankine. L'intégration du générateur de vapeur du cycle Rankine dans le réacteur thermochimique permettrait une meilleure efficacité des échanges thermiques (plus faible ΔT) et une meilleure maîtrise de la température de destockage.
- couplage à la fois massique et thermique via le fluide de travail du cycle Rankine : lorsque le procédé thermochimique et le cycle de Rankine fonctionnent avec le même fluide de travail (vapeur d'eau), on peut alors envisager un échange de vapeur entre les deux systèmes. Ce mode de couplage particulièrement innovant, inspiré des études réalisées sur le stockage thermochimique longue durée à basse température, permet en effet une mise en commun du condenseur et de l'évaporateur du cycle Rankine pour le fonctionnement du réacteur de stockage. Dans cette configuration intégrée, la densité énergétique globale serait plus élevée et proche de celle du réacteur seul. Par ailleurs, l'intérêt de ce concept d'intégration est de permettre un développement industriel du procédé moins coûteux.

L'étude du comportement dynamique de ces différentes configurations de couplage, en fonction des scénarios de production d'électricité envisagés (pics de production, production décalée ou production continue), sera évaluée par simulations du procédé complet et doit permettre l'optimisation du dimensionnement du réacteur. L'impact des phases intermédiaires et des phases de démarrage sur la production électrique doit en outre aboutir à la définition de stratégies de contrôle/commande efficaces pour le procédé thermochimique. L'un des verrous

majeurs à lever sera de permettre un démarrage rapide, inférieur à 30 minutes, de la production électrique.

Le projet In-Stores, permettra in fine de développer notre expertise concernant le stockage thermochimique à haute température qui semble être une technologie prometteuse pour le développement de la filière du solaire à concentration. Pour mener ce programme de recherche, il est prévu deux thèses, dont une que je co-dirigerai à partir de septembre 2013 sur la thématique « système » du projet : évaluation et analyse sur une base à la fois thermodynamique et technologique des différents concepts d'intégration du stockage thermochimique dans le procédé global, modélisation et validation expérimentale de la configuration retenue…

Cette thématique du stockage de chaleur ou de froid par procédés thermochimiques a été soutenue par un projet européen « SOLARSTORE » du 5^{e}PCRDT [PR Int7] , par OSEO-PISI « SolaireDuo » [PR Nat 13]et l'ANR-StockE « ESSI » [PR Nat11]. Par ailleurs, l'ANR-SEED vient de soutenir la thématique du stockage à HT dans le cadre du projet « In-Stores »

Ces travaux ont fait l'objet de :

- *1 demande conjointe de brevet CNRS/CEA [Br12]*
- *3 publications : [P26], [P31], [P36]*
- *3 communications dans des congrès internationaux : [C44],[C46],[C50][CI 11]*

II. 8 Procédés thermochimiques pour le transport à longue distance de chaleur et/ou de froid

Le transport de chaleur ou de froid à longue distance (supérieur à 10 km) est un enjeu majeur à relever pour la gestion de l'offre et de la demande de l'énergie, ainsi que pour la valorisation de l'important gisement énergétique que constituent les rejets thermiques industriels.

Le transport de chaleur et de froid est actuellement majoritairement basé sur le transport sous forme de chaleur sensible (eau chaude ou glacée) ou de manière encore peu développée, sous forme latente (vapeur ou coulis de glace). Malgré une relative simplicité de mise en œuvre, ces réseaux sont limités en terme de distance, en raison de leurs importantes déperditions thermiques en ligne, et forment essentiellement des réseaux urbains. Les réseaux actuels ne permettent au mieux qu'un transport sur quelques kilomètres (inférieur à 5-10 km).

Pour permettre le transport à plus longue distance de chaleur et de froid, il est alors nécessaire d'améliorer les performances des réseaux de chaleur existants en cherchant à augmenter la densité énergétique du transport, en intégrant par exemple des matériaux à changement de phase au fluide transporté tels que les coulis de glace [37] ou les PCM encapsulés [38]. Dans le même esprit, une autre voie de transport de chaleur a été étudiée dans le cadre de la tache 18 de l'IEA par Mehling [39] et Martin [40], et consiste à transporter par camion entre les deux sites distants, des containers de matériaux à changement de phase. Cependant, l'évaluation de cette solution montre qu'une distance supérieure à 20km entre les deux sites, pénalise ce transport de chaleur par camion d'un point de vue économique mais également environnemental.

L'idée de base que je développe depuis 2001 à PROMES est de remplacer le transport de chaleur par un transport de fluides réactifs à température ambiante en mettant en œuvre un dipôle thermochimique, pour lequel chaque pôle implique un processus physico-chimique renversable différent sur les sites source et utilisateur. Dans un tel concept, le fluide est généré à T_D dans une première étape du cycle par un processus endothermique utilisant la source de chaleur à valoriser, puis est transporté jusqu'au site utilisateur où il est impliqué dans un second processus exothermique qui permet la restitution à T_c de cette chaleur à l'utilisateur (Fig.60). Dans une seconde phase, le fonctionnement du dipôle thermochimique est inversé et peut permettre aussi une production de froid utile. Par un choix judicieux de réactifs, il est possible d'adapter le niveau thermique des effets utiles sur le site utilisateur et réaliser ainsi une production utile, soit de chaleur soit de froid.

La nature cyclique de ces procédés thermochimiques impose la mise en œuvre de deux dipôles opérant en opposition de phase, afin de permettre un transport « continu » de chaleur et/ou de froid. Ainsi, le système ne transporte pas de la chaleur, au sens classique du terme, mais un potentiel chimique par le biais du fluide réactif. Le transport de fluide réactif à température ambiante n'engendre ainsi aucune perte thermique en ligne, et permet donc d'envisager des distances notablement plus élevées entre les sites source et utilisateur. Seules les pertes de charge en ligne doivent alors être considérées.

Ce concept avait été envisagé dans les années 1970 dans le projet allemand EVA-ADAM [41] à Jülich en utilisant des réactions chimiques renversables de reformage du méthane et de méthanisation, pour transporter l'énergie dégagée à 400°C lors d'une réaction nucléaire, pour permettre une production délocalisée d'électricité et de chaleur. Dès 1996, cette thématique du transport de chaleur à longue distance est explicitement citée au Japon, dans le volet « Eco-Energy city » de leur programme « New Sunshine » [42], au Pays-Bas et en Allemagne [43] pour des applications basse température (récupération de rejets thermiques industriels pour le chauffage urbain,…).

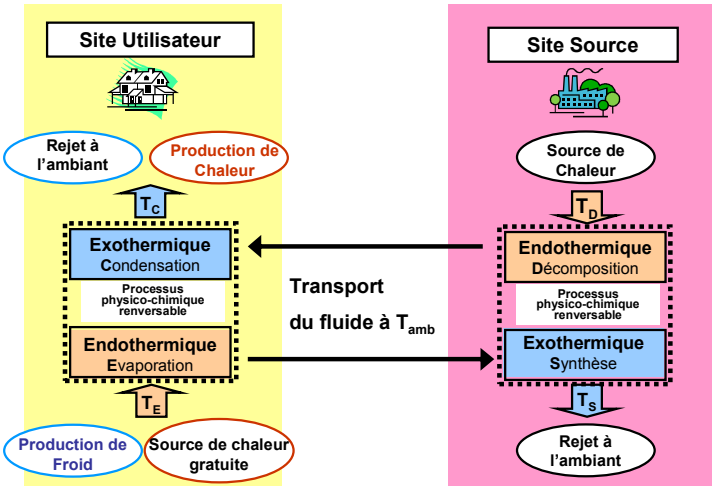


Figure 60 : Principe du transport de chaleur longue distance par procédé thermochimique simple effet, réalisant soit une production de chaleur utile à T_C et/ou de froid utile à T_E à partir d'une source à T_D. Pour les procédés thermochimiques solide/gaz, le fluide transporté est le gaz réactif à température ambiante

En s'appuyant sur ce concept de transport de fluides réactifs à température ambiante, je me suis intéressé, avec B. Spinner et N. Mazet, à développer les potentialités intrinsèques des transformateurs thermochimiques pour de telles applications de transport d'énergie thermique à longue distance [44]. Ces développements ont été menés dans le cadre de trois programmes de recherche soutenus par le programme Energie du CNRS ([PR Nat3], [PR Nat5], [PR Nat10]) et dans le cadre d'un partenariat avec EDF [PR Ind5] qui a financé la thèse de J. Berthiaud [THS3] que j'ai co-encadrée avec N. Mazet et L. Luo.

Nous avons montré que les cycles thermochimiques dans leur version de base simple effet en mode « pompe à chaleur », sont plus bien adaptés à la production de froid à partir d'une source de chaleur distante. Par contre, pour la fonction de production de chaleur, la température de restitution sur le site utilisateur est très inférieure à celle de la source chaude sur le site source. Toutefois, en opérant selon un mode « thermotransformation » (Fig. 61), il est possible de réaliser une production de chaleur sur le site utilisateur avec un niveau de température supérieur à celui de la source chaude du site source (avec un ΔT de l'ordre 30°C). Ce mode de fonctionnement impose cependant de recourir à une source de chaleur additionnelle sur le site utilisateur et de remplacer l'équilibre L/G du site utilisateur par un équilibre S/G afin d'obtenir des performances intéressantes.

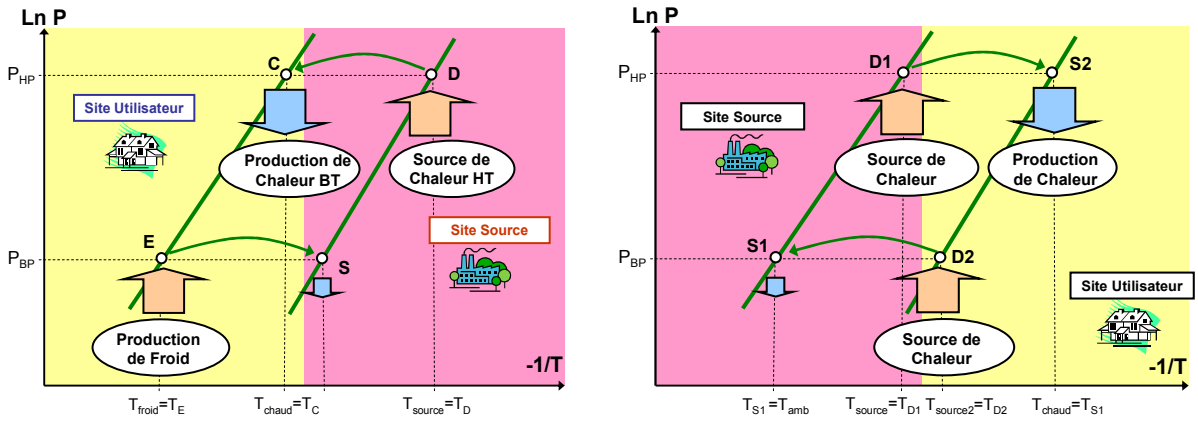
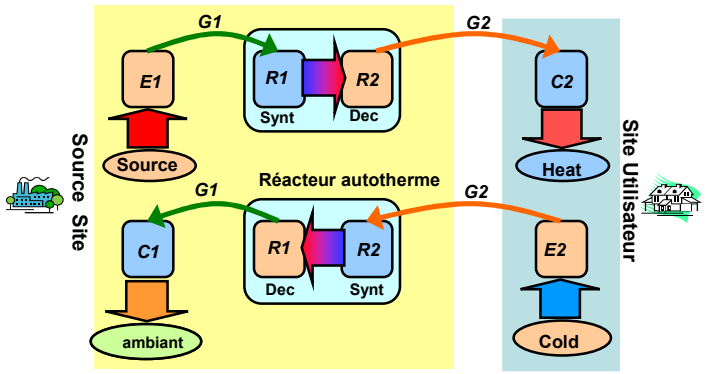


Figure 61 : Représentation dans le diagramme des modes de fonctionnement d'un cycle thermochimique simple effet pour : (a) la production à distance de froid et/ou de chaleur BT ou, (b) production à distance de chaleur à un niveau de température supérieure à celle de la source

Ainsi, la mise en œuvre d'un cycle thermochimique dans cette version de base ne permet de répondre qu'à une seule fonctionnalité à la fois. Celle-ci est fixée selon la configuration géographique du dipôle thermochimique (réacteur sur le site source ou sur le site utilisateur) et conduit soit à une production à distance de froid et/ou de chaleur à BT, soit à une production de chaleur à distance à niveau de température proche de celui du site source.

Cependant, par l'analyse des flux exergétiques dans les transformateurs thermochimiques (cf. I.3), nous avons montré qu'il est possible d'obtenir, par association de plusieurs dipôles en cascade thermique, un procédé thermochimique multifonctionnel permettant de réaliser l'ensemble de ces fonctions, sans contrainte géographique sur la position du dipôle. Le développement de cette méthodologie originale a permis une étude exhaustive d'associations de dipôles et a mis en évidence une structure particulièrement pertinente couplant deux dipôles thermochimiques, qui peut réaliser à la fois la production de chaleur ou de froid à longue distance. Cette structure (Fig. 62), qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet en 2001 [Br1], implique un couplage thermique permanent entre les réacteurs de chaque dipôle, dans lesquels ont lieu simultanément et de manière distincte, une réaction de synthèse exothermique et une réaction de décomposition endothermique. Ce couplage forme ainsi un composant-clé du procédé que nous avons dénommé « réacteur autotherme », parce qu'il fonctionnerait idéalement sans apport externe de chaleur.

En phase haute pression, la source de chaleur (T_h=T_{E1}) apportée sur le site source au niveau de l'évaporateur E1 génère le gaz G1 impliqué dans la synthèse exothermique S1 du réactif R1, réaction qui fournit ainsi l'énergie nécessaire à la décomposition endothermique D2 du réactif R2. Le gaz G2 ainsi généré est transporté, naturellement par différence de pression, jusqu'au site utilisateur où il se condense (C2) pour produire de la chaleur utile à la température T_{C2}, qui peut être supérieure à celle de la source requise au niveau de E1 (T_{C2}>T_h).



a) Représentation schématique du couplage des deux dipôles thermochimiques pendant les deux phases de fonctionnement du cycle : le dipôle 1 est localisé sur le site source tandis que le dipôle 2 réalise la fonction transport par une production à distance de chaleur et/ou de froid. Le couplage thermique des réacteurs R1 et R2 constitue globalement un réacteur autotherme

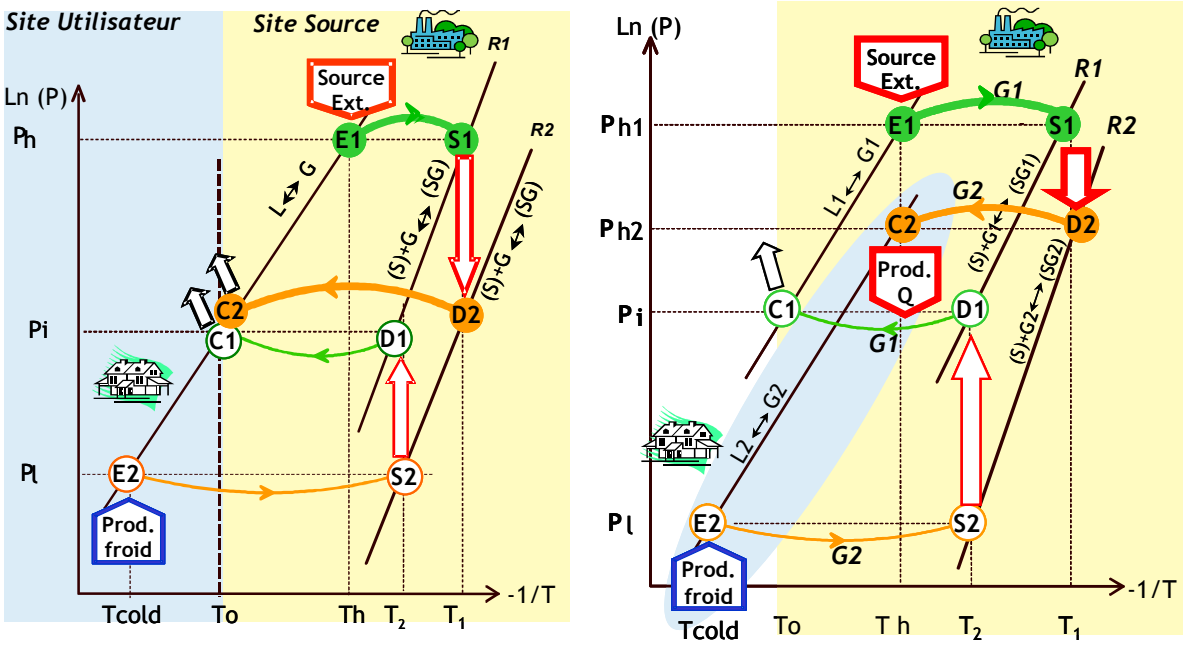


Figure 62 : Représentation dans le diagramme de Clapeyron des conditions opératoires des deux phases de fonctionnement de la cascade selon deux configurations de dipôles : (b) les dipôles utilisant un même fluide de travail pour une production de froid à distance ; (c) les dipôles utilisant un fluide différent permettent par contre une production de froid et/ou de chaleur avec possibilité d'une thermo-transformation (Tutile>Tsource)

La phase temporelle suivante, réalisée à plus basse pression, permet la régénération des dipôles en inversant les effets thermiques et la circulation de gaz. L'effet endothermique E2, qui permet aussi une production de froid utile sur le site utilisateur, génère le gaz G2 qui intervient dans la synthèse S2 du réactif R2. L'énergie libérée par cette réaction exothermique permet alors la décomposition endothermique D1 du réactif R1. Le gaz G1 généré se condense (C1) sur le site source à la température ambiante (T_{C1}=To).

Le concept de ce cycle à cascade, bien que plus complexe, présente dans son fonctionnement idéal, trois intérêts par rapport au cycle de base à simple-effet :

- la température de source chaude (en T_h) connectée à l'évaporateur E1 peut être inférieure à celle requise pour un cycle simple effet (c'est à dire en T_D).
- il peut autoriser une thermo-transformation sans nécessiter de source additionnelle de chaleur sur site utilisateur ($T_{E2}<T_{D1}$, avec si possible $T_{E2}=To$),
- son COP peut être supérieur à celui du cycle simple effet : il peut en effet impliquer au niveau de la source chaude à T_h et au niveau de la production de l'effet utile, deux processus de même type (évaporation/condensation ou réaction S/G) donc d'enthalpies proches, alors que le cycle simple effet implique nécessairement une réaction solide/gaz (sur le site source) et une évaporation/condensation (sur le site utilisateur) dont les enthalpies sont dans un rapport voisin de 2. De manière idéale, c'est à dire pour un même gaz réactif (G1=G2) impliqué dans les deux dipôles et pour un fonctionnement idéal du réacteur autotherme, le procédé cascade peut avoir une efficacité énergétique idéale de 1 (rapport de l'énergie utile en C2 à l'énergie consommée en E1), donc supérieure à celle du système simple effet de l'ordre de 0.5. Cependant, il est clair que la complexité de la cascade pénalise cette efficacité idéale.

Globalement, ces procédés simple effet ou en cascade ouvrent de larges perspectives d'applications pour le transport de chaleur ou de froid à longue distance. Les travaux que j'ai menés sur cette thématique ont été déclinés selon plusieurs volets :

- l'analyse des verrous de ces procédés, liés notamment aux couples réactifs à mettre en œuvre selon les conditions opératoires définies par l'application envisagée (transport de froid ou transport de chaleur) et les contraintes en pression relatives au transport du gaz réactif ;
- l'évaluation des performances globales et de l'impact du transport du gaz réactif à longue distance sur ces performances,
- l'analyse du fonctionnement d'une telle cascade thermique, liée notamment à la gestion cyclique du réacteur autotherme qui constitue un point clé du procédé,
- l'analyse de leurs potentiels en comparaison des solutions classiques concurrentes.

Contraintes liées au transport du gaz réactif

Bien qu'il n'induise pas de pertes thermiques, le transport du gaz réactif à température ambiante, du site source vers le site utilisateur puis son retour, pose en fait deux problèmes liés d'une part à la maîtrise des condensations en ligne (lors du transport D2→C2 du gaz à haute pression), et d'autre part à l'impact des pertes de charges sur les performances, à la fois opératoires et énergétiques (lors du transport E2→S2du gaz à basse pression).

Ces impacts sont différents selon la phase de fonctionnement et la finalité énergétique visée :

- pour la phase de haute pression, le gaz généré par le réacteur D2 sur le site source doit être transporté jusqu'au condenseur C2 à distance :
  - pour l'application « transport de froid », la condensation n'est pas un effet utile : le condenseur peut donc être localisé sur le site source, et c'est alors le condensat qui est transporté jusqu'à l'évaporateur sur site utilisateur. Cette solution est techniquement avantageuse (diamètre des conduites réduit, simplification coté utilisateur),

- pour l'application « transport de chaleur », la condensation est un effet utile sur le site utilisateur et doit alors être évitée dans la conduite lors de son transport. Pour cela, le gaz doit être transporté à une pression inférieure à sa pression de saturation $P<P_{sat}(T_{amb})$ (de l'ordre de 8 bar pour NH_3), puis être recomprimé si on souhaite une production de chaleur à plus haute température. Cependant, cette recompression qui induit un coût énergétique significatif, peut être évitée en remplaçant la condensation C2 par une autre réaction de solide/gaz, sélectionnée afin de réaliser une synthèse exothermique à la température requise par l'utilisateur.

- Pour la phase basse pression : le gaz généré à l'évaporateur E2 sur le site utilisateur à une température inférieure (application « Froid ») ou égale (application « Chaleur ») à $T_{ambiante}$, doit être transporté jusqu'au réacteur R2 à distance. Les pertes de charge en ligne doivent être alors être maîtrisées, afin de ne pas réduire la pression de contrainte appliquée au réacteur sur le site source. En effet, il en résulterait à l'arrivée une température d'équilibre thermodynamique inférieure à la valeur idéale, qui pourrait remettre en cause le fonctionnement autotherme des réacteurs (T_{S2} deviendrait alors inférieure à T_{D1}). Cet effet peut être, soit pris en compte dès la définition des conditions opératoires du procédé, soit être compensé. Deux solutions techniques ont été évaluées : la recompression mécanique des vapeurs en amont du réacteur, qui peut avoir un coût énergétique relativement modéré si les conduites sont correctement dimensionnées, ou une évaporation en E2 à une température plus élevée afin de produire une pression supérieure pour contrecarrer l'effet de ces pertes de charge. Le froid est alors produit à "moins basse température" mais cet impact opératoire est relativement modéré.

La figure 63 représente l'impact énergétique sur le COP global du procédé en prenant en compte l'énergie mécanique consommée pour le transport du gaz et du liquide, et l'impact opératoire en terme de température en E2, pour une application de production de froid distante de 10, 50 ou 100 km en fonction de la puissance frigorifique produite.

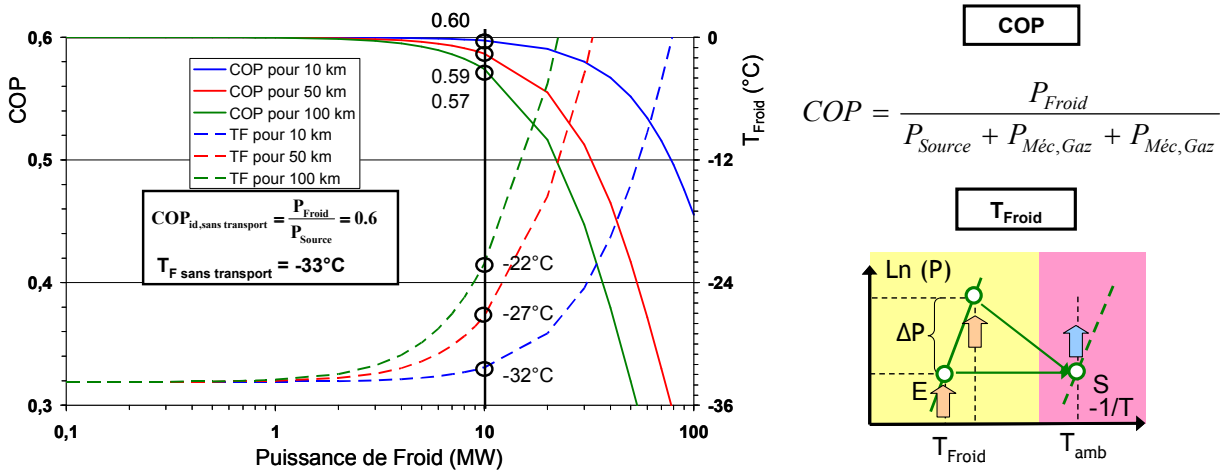


Figure 63 : Impact du transport de gaz sur 10, 50 et 100 km sur le COP global du procédé et sur la température d'évaporation (hypothèses : COP sans transport fixé à 0.6 et T_{Froid}=-33°C ; pour le gaz NH_3 transporté: d_{Gaz}=0.8 m et u_{Gaz}<20m/s ; pour le liquide NH_3 transporté :d_{Liq}=0.2m et u_{Liq}<1m/s)

Identification des réactifs adaptés aux fonctionnalités visées

Une première analyse des fonctionnalités, en terme de niveaux de température des effets utiles (froid, chaleur, ou thermo-transformation) atteints par les procédés simple effet ou à cascade, a été réalisée en utilisant les données thermodynamiques réelles de couples réactifs et en se limitant aux ammoniacates et aux hydrates. Dans les configurations étudiées, le gaz transporté est toujours l'ammoniac ; le transport de vapeur d'eau n'est pas envisageable compte tenu de sa trop faible pression de vapeur saturante à la température ambiante pouvant entraîner de la condensation en ligne lors du transport. Dans tous les cas, les contraintes liées à la pression de transport de gaz ont été prises en compte dans le choix des réactifs : il s'agit, soit de contrôler l'état gazeux ($P<Psat(T_{amb})$) ou liquide ($P>Psat(T_{amb})$) du fluide transporté, soit de limiter les problèmes de transfert de masse à basse pression (P>0.1 bar) ou technologiques (haute pression P<30bar, haute température Tmax<300°C, surfaces d'échange finies qui impliquent des écarts à l'équilibre thermodynamique ΔT_{eq} de l'ordre de 10°C pour le réacteur autotherme).

Ainsi, pour ces contraintes à la fois thermodynamiques et technologiques et pour la gamme de réactifs étudiée (ammoniacates et hydrates), l'analyse exhaustive des fonctionnalités possibles de tels cycles, menée dans le cadre du PRI 2.8 « Transport de froid » du programme Energie ([PRNat3]) et de la thèse de J. Berthiaud, a permis de tirer quelques conclusions :

- la production de froid à distance peut être aisément réalisée par un cycle simple effet à partir d'une source distante à température modérée, tels que des rejets thermiques disponible à 80-100°C : par exemple une production à -30°C à partir d'une source à 90°C, avec un COP de l'ordre de 0,4 en mettant en œuvre les équilibres $CaCl_2$,8/4NH_3 ou $SrCl_2$,8/1NH_3. Par contre, le cycle cascade, avec les réactifs disponibles, n'est pas plus performant compte tenu de sa plus grande complexité et des pressions opératoires très basses lors de la phase BP du cycle.
- les cycles simple effet et les cycles à cascade peuvent produire de la chaleur à des températures pertinentes (~100°C), mais nécessitent tous deux une source secondaire sur le site utilisateur, supérieure à To pour la régénération du système. Parmi la gamme disponible de réactifs, il n'a pas été possible d'identifier des réactifs qui, mis en œuvre dans un cycle cascade, rempliraient les objectifs initiaux d'une thermo-transformation avec une source secondaire gratuite (T_{E2}~To). La thermo-transformation est cependant possible, mais nécessite en effet une source secondaire sur site utilisateur à une température inférieure de l'ordre de 30 à 50K à celle de la chaleur utile produite.

Il a ainsi été mis en évidence, lors de cette étude, la forte limitation des potentialités de tels cycles résultant de ces contraintes appliquées aux réactifs, en particulier les pressions opératoires et les écarts à l'équilibre. De plus, le gaz choisi ici pour le transport (NH_3) soulève des problèmes de réglementation et d'infrastructures particulières de transport. Les réactifs actuellement disponibles constituent donc le principal verrou de ces procédés pour leur application au transport de chaleur/froid à longue distance.

Le réacteur autotherme, composant-clé du procédé à cascade

La gestion de cet élément autotherme constitue l'un des verrous des cycles à cascade et représente un problème scientifique singulier qui n'a jamais été étudié en lit fixe. En effet, les réacteurs autothermes sont étudiés essentiellement pour des procédés mettant en jeu des réactifs gazeux tel que le vapo-reformage de méthane pour la production d'hydrogène et sont méconnus pour des réactions en phase solide. Nous nous sommes donc particulièrement penchés sur l'analyse du fonctionnement de ce réacteur autotherme, caractérisé par un fonctionnement cyclique, afin d'en comprendre le comportement et évaluer ses performances énergétiques.

Cet élément, composé de 2 réacteurs continuellement en contact thermique, doit fonctionner idéalement de façon autotherme, c'est à dire sans échange externe de chaleur au cours de l'ensemble des phases du cycle. L'aspect cyclique est une difficulté supplémentaire et représente un point important pour le fonctionnement du cycle à cascade. En effet, pour chaque phase du cycle, l'un des réacteurs, dit "moteur", doit débuter sa réaction afin de fournir (ou évacuer) l'énergie nécessaire à la pressurisation (par chauffage) ou la dépressurisation (par refroidissement) des deux réacteurs, puis fournir celle requise par la réaction dans l'autre réacteur. L'analyse du fonctionnement cyclique de cet élément autotherme montre que le réactif « moteur » reste toujours le même dans l'ensemble des phases réactives et intermédiaires du cycle. En effet, le réacteur R1, en phase de synthèse exothermique S1 à haute température, doit assurer le chauffage des 2 réactifs (respectivement de T_{D1} à T_{S1} et T_{S2} à T_{D2}). Par la suite, ce même réacteur R1, passant en phase de décomposition endothermique à basse température, doit aussi assurer le refroidissement des 2 réactifs (respectivement de T_{S1} à T_{D1} et T_{D2} à T_{S2}). Ce réactif constitue donc le « moteur » thermique du réacteur autotherme.

Nous avons montré que le fonctionnement de ce réacteur ne peut être autotherme, même idéalement. En effet, l'analyse de son fonctionnement dynamique montre qu'il existe plusieurs causes conduisant à un écart à l'autothermicité. Il existe d'une part, une dissymétrie des énergies en jeu entre les deux phases HP et BP du cycle, essentiellement due au fait que les solides réactifs n'étant pas au même taux d'avancement (l'un étant chargé en gaz l'autre étant déchargé), les chaleurs sensibles diffèrent d'une phase à l'autre. D'autre part, le chauffage du gaz réactif de E1 vers S1 (pendant la phase HP) et de E2 vers S2 (pendant la phase BP), ainsi que les pertes thermiques vers le milieu ambiant, diffèrent aussi d'une phase à l'autre selon les températures opératoires, et accentuent davantage l'écart à l'autothermicité du réacteur.

Pour évaluer cet écart inévitable à l'autothermicité, nous avons considéré un exemple simple de réacteur autotherme présenté sur la figure 64. Sa particularité est l'utilisation d'un même réactif solide $MnCl_2$-6/2NH_3 dans les 2 compartiments du réacteur autotherme, fonctionnant à des pressions différentes, afin d'analyser la dissymétrie liée intrinsèquement au fonctionnement cyclique du procédé.

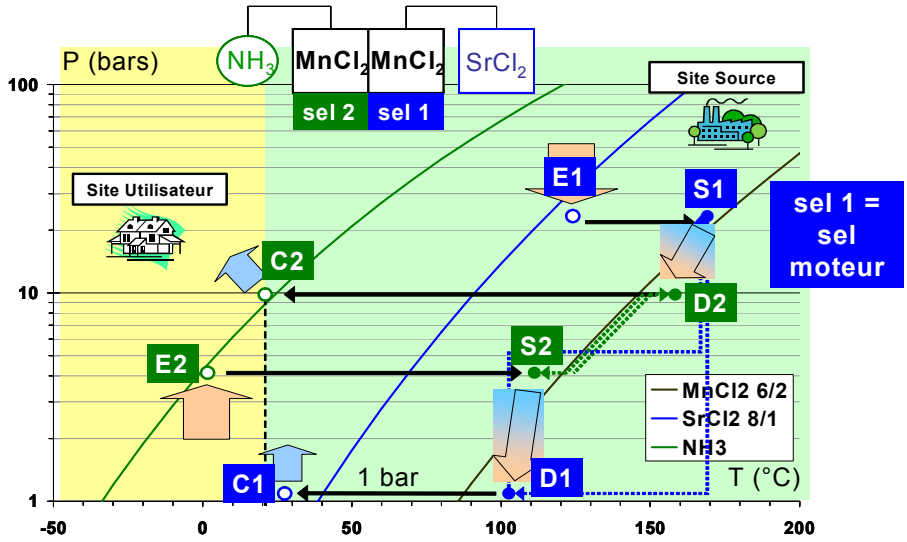


Figure 64 : Conditions opératoires d'un cycle cascade incluant un réacteur autotherme $MnCl_2/MnCl_2$ 6/2NH_3 : les 2 réactifs du réacteur autotherme étant identiques, ils sont représentés par une même droite d'équilibre

Les bilans thermiques relatifs au réacteur R1 pour les phases de pressurisation/réaction à HP et de dépressurisation/réaction à BP, témoignent de cette dissymétrie énergétique entre les phases : ils montrent que la différence entre l'énergie à fournir ou à recevoir par le réacteur R1 entre les phases HP et BP est essentiellement liée à la chaleur sensible du gaz, soit fixé dans le sel, soit entrant dans le réacteur en synthèse. Les pertes thermiques vers l'ambiance sont ici négligées :

- phase HP : $$Q^{S1exo}_{réaction1} = Q^{T_{D1}\rightarrow T_{S1}}_{sensible\ sel1} + Q^{T_{S2}\rightarrow T_{D2}}_{sensible\ sel2(gaz2)} + Q^{T_{E1}\rightarrow T_{S1}}_{gaz1} + Q^{D2endo}_{réaction2}$$

- phase BP : $$Q^{D1endo}_{réaction1} = Q^{T_{S1}\rightarrow T_{D1}}_{sensible\ sel1(gaz1)} + Q^{T_{D2}\rightarrow T_{S2}}_{sensible\ sel2} - Q^{Tamb\rightarrow T_{S2}}_{gaz2} + Q^{S2exo}_{réaction2} \qquad \textbf{(II.23)}$$

De manière réaliste, ces bilans conduisent pour des avancements de réaction de 0.8, des rapports massiques métal/sel de 3 et GNE/sel de 0,25, à des ratios entre masses de sel (m_{sel1}/m_{sel2}) à mettre en œuvre dans R1 et R2, qui diffèrent selon la phase : ratios nécessaires de 1,46 pour la phase BP et de 1,56 pour la phase HP. Par conséquent ce déséquilibre massique, qui caractérise l'écart à l'autothermicité, ne permet pas un dimensionnement du réacteur autotherme pour lequel ces ratios doivent être égaux. Pour compenser cet écart, qui peut s'avérer très pénalisant pour le cyclage du réacteur, un appoint thermique est donc indispensable. Nous avons évalué cet appoint à 5% de l'énergie thermique motrice de l'autotherme. Il peut cependant être minimisé en réduisant la chaleur sensible à fournir au gaz entrant dans le réacteur en synthèse, soit par une récupération de la chaleur sensible du gaz sortant du réacteur en décomposition via un échangeur gaz/gaz, soit directement grâce à la source disponible (uniquement pour la phase basse pression).

Ainsi, l'analyse des bilans thermiques lors des deux phases de fonctionnement du réacteur autotherme a clairement montré qu'il existe un inévitable écart à l'autothermicité dont l'impact est modéré et facilement gérable par un appoint thermique externe.

Par la suite, un prototype de réacteur autotherme de conception simple (réacteurs imbriqués) a été expérimenté dans le cadre de la thèse de J. Berthiaud, afin de démontrer son fonctionnement cyclique dans des conditions opératoires expérimentales typiques d'un cycle à cascade, mais hors de toute finalité applicative, en terme de source et de températures utiles (Fig. 65). En effet, les températures des condenseurs et évaporateurs ont été choisies essentiellement pour faciliter la maîtrise de l'expérimentation.

Le réacteur autotherme de configuration multitubulaire permet de maximiser la surface d'échange pour une puissance donnée, et de minimiser l'écart de température entre les deux réacteurs en contact thermique. Le réacteur « moteur » contenant le réactif $MnCl_2,6/2NH_3$, fonctionnant à haute température, est à l'intérieur d'un second réacteur contenant le réactif $CaBr_2,6/2NH_3$, afin de minimiser les pertes thermique vers l'ambiance. Des résistances électriques intégrées au réacteur « moteur » permettent de quantifier l'appoint thermique à fournir pour compenser l'écart à l'autothermicité. Le dimensionnement de ce réacteur autotherme a été réalisé à partir du modèle analytique de transformation de réacteur considéré isobare (cf. II.3), pour obtenir une puissance échangée représentative (de l'ordre de 1 kW) entre les deux réactifs. Chaque élément du réacteur autotherme est connecté selon les phases du cycle à son propre évaporateur et condenseur. L'instrumentation du pilote est réalisée par des sondes capacitives de niveau placées dans des réservoirs en sortie de chaque condenseur, des capteurs de pression et une série de thermocouples. Cette instrumentation permet de suivre l'évolution du taux de réaction, des pressions et des températures associées à chaque réacteur. La gestion du réacteur autotherme est contrôlée sous Labview. La figure 66 montre une évolution typique du réacteur autotherme.

Les expérimentations menées sur ce prototype ont démontré un fonctionnement cyclique du réacteur autotherme très satisfaisant, avec en particulier des phases intermédiaires de pressurisation et dépressurisation très courtes, dues à un échange thermique entre réacteurs très efficace (ΔT de l'ordre de 5 à 10°C). Par contre, les durées des phases réactives sont nettement plus longues que celle prévues lors du dimensionnement des réacteurs.

Cette divergence est due au fait que le modèle de dimensionnement utilisé considère comme constante la pression et la température de contrainte appliquées aux réacteurs, alors qu'expérimentalement celles-ci évoluent de par l'interaction thermique entre les réacteurs : l'écart à l'équilibre imposé à chaque réacteur diminue au cours des phases réactives. Les expérimentations ont par ailleurs montré que le réacteur « moteur » termine sa réaction bien avant l'autre réacteur. L'appoint thermique est alors nécessaire pour achever la réaction du second réacteur et éviter une dissymétrie des avancements qui conduirait au blocage du fonctionnement du réacteur autotherme.

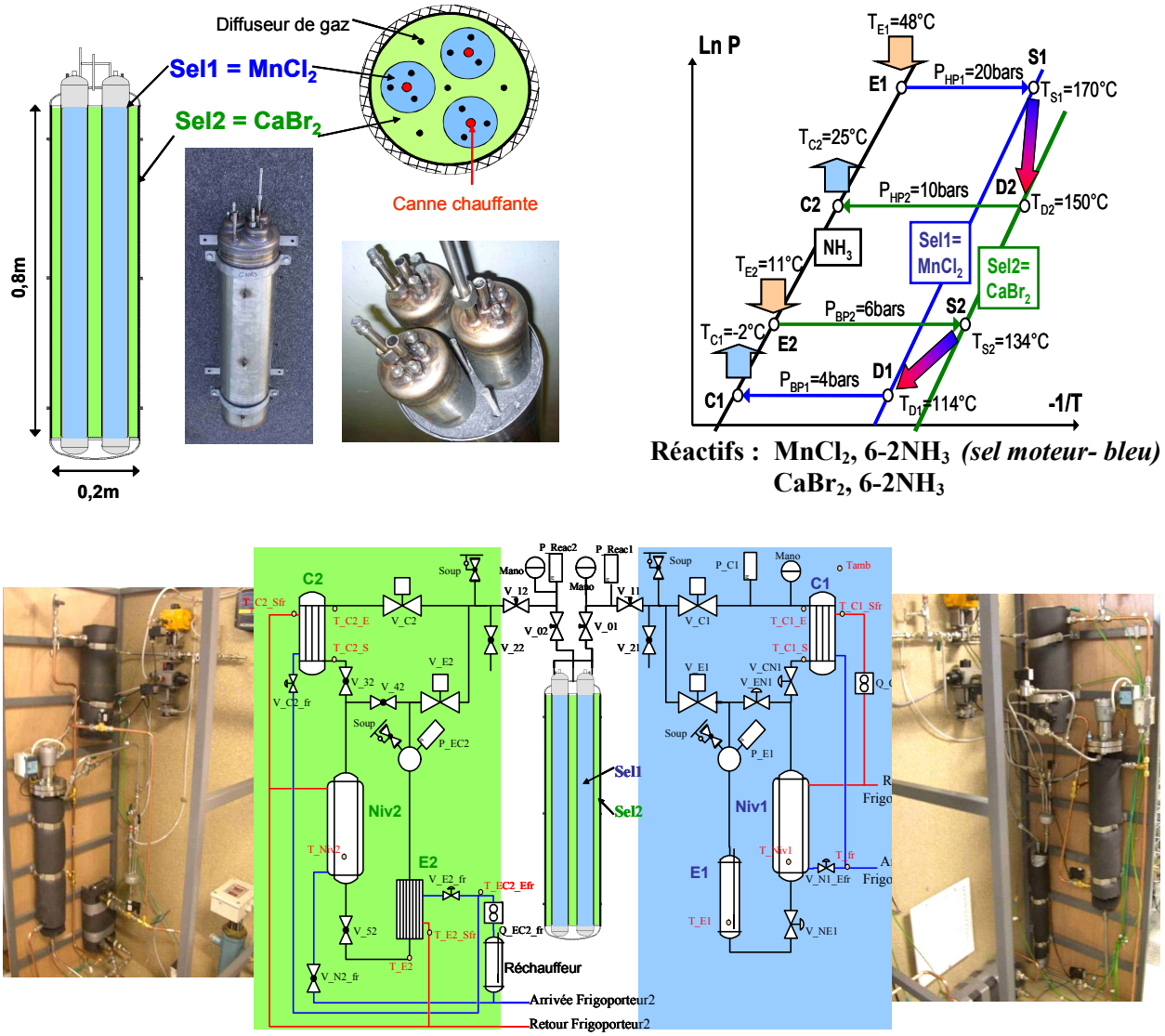


Figure 65 : Prototype d'analyse expérimentale du fonctionnement cyclique d'un réacteur autotherme : (a) vue et schéma du réacteur ; (b) conditions opératoires du cycle à cascade dans le diagramme de Clapeyron ; (c) Schéma et vues partielles de l'installation complète avec les composants périphériques et boucles caloporteurs

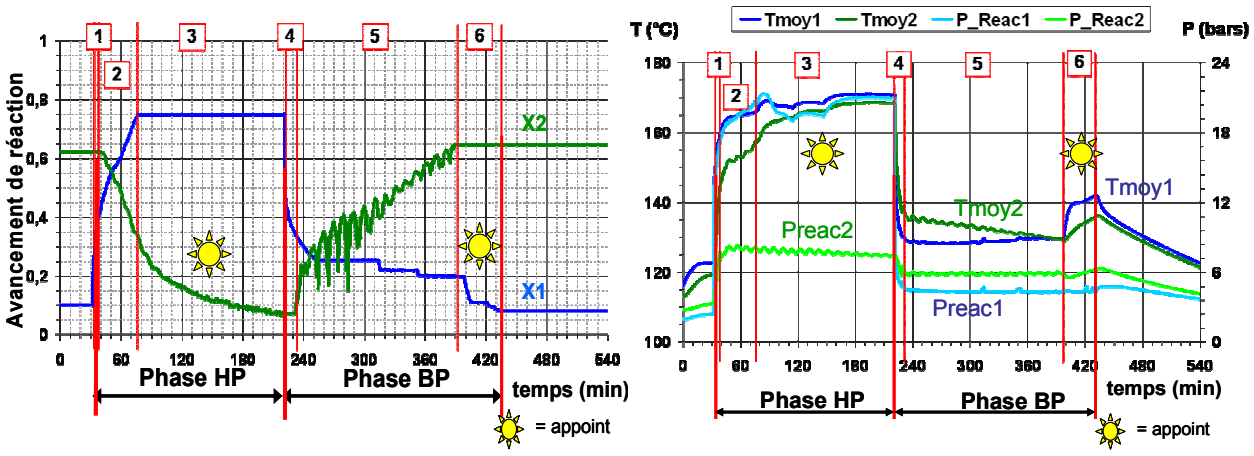


Figure 66 : Évolution des avancements, de la température moyenne et de la pression des 2 réacteurs en contact thermique ($CaBr_2$ en vert et en $MnCl_2$ en bleu) au cours d'un cycle complet du réacteur autotherme. Les zone 1,2 puis 4,5 correspondent à un fonctionnement autotherme, les zones 3,6 à l'utilisation de l'appoint thermique.

Ces durées de réaction plus longues et cette dissymétrie dans les avancements de réactions impactent de manière importante l'écart à l'autothermicité du réacteur autotherme : la valeur expérimentale obtenue est nettement supérieure à celle calculée (24% au lieu de 7% prévu) du fait de pertes thermiques vers l'ambiance plus importantes (non prises en compte dans le dimensionnement initial), celles-ci étant alors compensées par l'appoint thermique.

L'étude du réacteur autotherme a permis de mettre évidence diverses pistes d'optimisation afin de réduire cet écart inévitable à l'autothermicité :

- choisir des réactifs qui permettent d'avoir des écarts de température plus importants, de l'ordre de 30°C, entre les températures d'équilibre aux pressions de fonctionnement imposées,
- réduire l'appoint externe par une récupération de chaleur entre les gaz entrant et sortant du réacteur,
- accroître sa compacité ce qui permettrait de réduire les pertes thermiques et favoriserait les transferts de matière et de chaleur. Cette compacité accrue conduirait ainsi à des puissances volumiques plus importantes du réacteur et à une réduction des durées des phases réactives. Une conception de type réacteur à plaque serait alors pertinente, mais sa réalisation se heurterait à des problèmes technologiques (dilatation du milieu réactif, implantation des diffuseurs,…)

Évaluation comparée des performances de procédés de transport de chaleur/froid

Afin de quantifier l'intérêt des procédés thermochimiques pour le transport de chaleur /froid, une comparaison avec des procédés existants de transport a été réalisée, dans le but de définir leur gamme de pertinence dans le cas du transport de froid et celui du transport de chaleur. Cette évaluation est ici présentée à travers deux applications :

- une production de froid à 10°C sur le site utilisateur assurée, soit par un transport calorifugé d'eau glacée générée sur le site source à T>-5°C par un procédé de production frigorifique de COP=0.6, soit par un procédé thermochimique simple effet de COP=0.3 pour lequel le transport à température ambiante nécessite une conduite de liquide (phase HP) et une conduite de gaz (phase BP).
- une production de chaleur à 90°C sur le site utilisateur réalisée, soit par un transport calorifugé d'eau chaude générée par une chaudière de rendement 0.95, soit par un procédé thermochimique de COA=0.4 composé de deux réacteurs connectés par deux conduites de gaz. Ce dernier procédé nécessite une source chaude sur le site source de 95°C et une source additionnelle sur le site utilisateur de 60°C pour sa régénération.

Pour chacune de ces applications, les procédés ont été comparés pour deux puissances thermiques transportées (1 ou 10MW) au travers d'un rendement énergétique global défini comme le rapport entre l'énergie utile fournie au site utilisateur et l'énergie totale consommée (source de chaleur sur le site source et énergie consommée pour le transport des fluides).

Dans le cas du transport par réseau d'eau chaude ou glacée, les températures de départ sont adaptées dans des limites fixées (-5°C en froid et 120°C en chaud) en fonction des pertes thermiques afin d'obtenir le niveau de température fixé sur site utilisateur (10°C ou 90°C).

A travers ces deux exemples, nous avons clairement montré (Fig. 67 et 68) l'intérêt des procédés thermochimiques : les rendements énergétiques du transport par chaleur sensible sont fortement affectés par la distance de transport, contrairement aux procédés thermochimiques pour lesquels la distance de transport a relativement peu d'impact. Ainsi, les procédés thermochimiques sont plus performants que les réseaux classiques à partir d'une dizaine de km selon la puissance transportée.

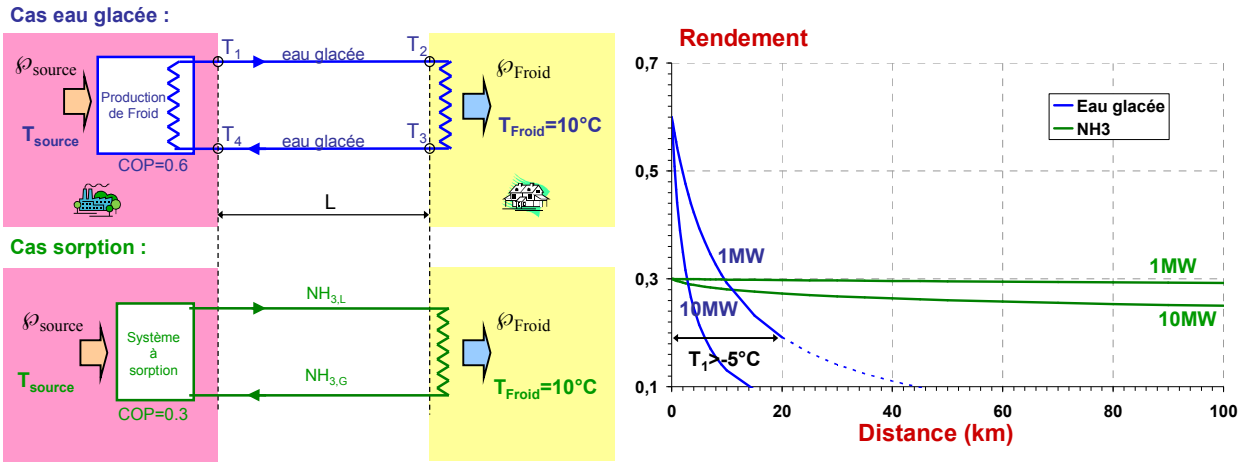


Figure 67 - Comparaison du rendement du transport de froid pour un réseau d'eau glacée et un système thermochimique en fonction de la distance source/utilisateur pour différentes puissances de production (avec des conduites de 0.2 m de diamètre pour les deux systèmes).

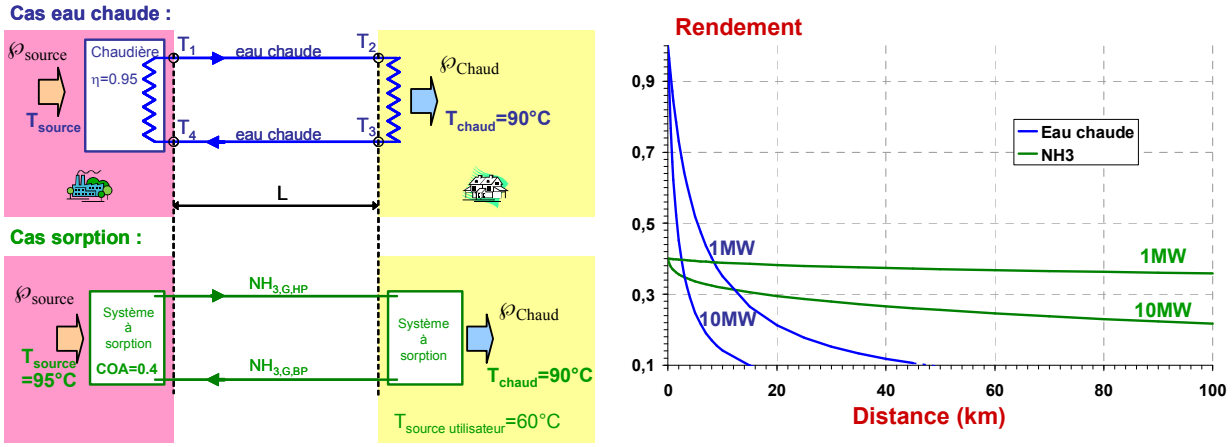


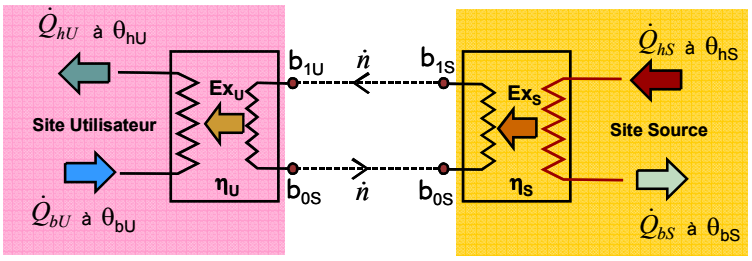
Figure 68- Comparaison du rendement primaire pour un réseau d'eau chaude et un système thermochimique en fonction de la distance et pour différentes puissances de production de chaleur (avec des canalisations de 0.2 m de diamètre).

Dans le cadre du projet "Valotherm" du programme Energie [PR Nat10] coordonné par N. Mazet, nous avons élargi cette évaluation à d'autres procédés de transport d'énergie thermique :

- production d'électricité par un convertisseur thermique sur site source, transport d'électricité puis production sur le site utilisateur de chaleur ou de froid par PAC électrique,
- production de chaleur ou de froid par PAC à sorption, transport de chaleur sensible par caloporteur (eau chaude, eau glacée ou coulis de glace) puis restitution sur le site utilisateur par l'intermédiaire d'un échangeur
- procédés à sorption S/G avec transport de réactif liquide et gazeux ou à absorption L/G avec transport de la solution riche et la solution pauvre.

Compte tenu des différentes formes des énergies impliquées, une méthodologie plus générale basée sur une approche exergétique, a été développée afin d'évaluer et comparer de manière cohérente les performances de tous ces procédés envisageables pour le transport d'énergie. Ces systèmes sont alimentés par une même source de chaleur q_s sur le site source à une même température T_s et délivrent une même utilité sur le site utilisateur (niveau de puissance q_u et niveau de température T_u). L'énergie mécanique w_p nécessaire au transport des fluides, est produite sur le site source par un convertisseur à partir de la source thermique q_s.

L'approche adoptée consiste à diviser ces procédés en trois sous-systèmes : deux « convertisseurs » exergétiques couplés à un réseau de transport d'exergie (Fig 69). Connaissant la demande exergétique E_u sur le site utilisateur ($Q_{hU}.\theta_{hU}$ dans le cas de la chaleur et/ou $Q_{bU}.|\theta_{bU}|$ dans le cas du froid), il est possible, sous des hypothèses complémentaires (rendement exergétique des convertisseurs η_U et η_S, efficacité des échangeurs, propriétés des fluides, coefficients de pertes thermiques ou de pertes de charge, diamètres des conduites..) de déterminer les destructions d'exergie au niveau de chaque sous-système, et donc l'exergie totale requise sur le site source. Il est alors possible d'évaluer les efficacités exergétique et énergétique du procédé global.



Facteur de Carnot $\theta = 1 - \frac{To}{T}$

Exergie du fluide transporté $b = [h - h_o] - T_o[s - s_o] + \sum x_i(\mu_i - \mu_{io})$

Rendement exergétique site source

$$\eta_s = \dot{n} \cdot (b_{1S} - b_{0S}) / \dot{q}_{hS}\theta_{hS}$$

Rendement exergétique du transport

$$\eta_t = (b_{1S} - b_{1U}) / (b_{0U} - b_{0S})$$

Rendement exergétique site source

$$\eta_U = \dot{q}_U\theta_U / \dot{n} \cdot (b_{1U} - b_{0U})$$

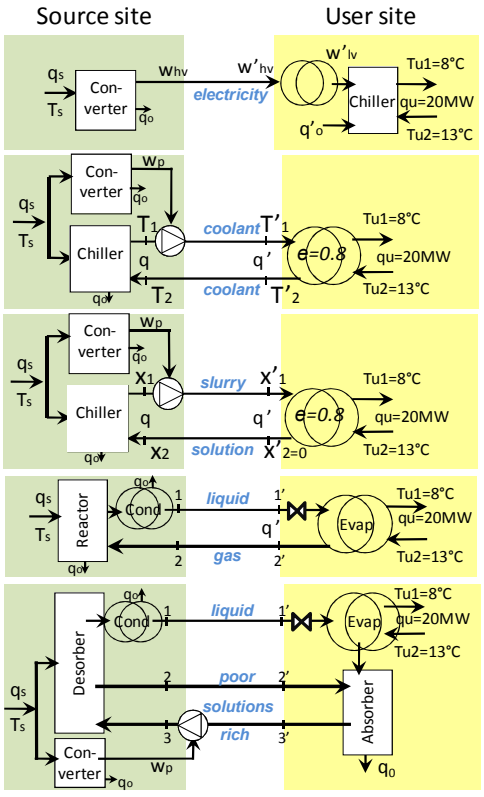
Rendement exergétique site source

$$\eta_G = \dot{q}_U\theta_U / \dot{q}_{hS}\theta_{hS}$$

Figure 69 : Schéma général d'analyse exergétique du procédé de transport impliquant deux convertisseurs exergétiques couplés à un réseau de transport d'exergie.

Pour les procédés à sorption, le transport des fluides réactifs peut être régi par la différence de pression, existante entre les composants du dipôle thermochimique (réacteur, condenseur et/ou évaporateur) et imposée par les conditions opératoires sur chaque site. Nous avons ainsi montré qu'un choix judicieux du solide réactif permet d'éviter une consommation supplémentaire d'exergie pour le transport du fluide réactif, et par conséquent l'efficacité exergétique de ces systèmes est peu affectée par la distance. En effet pour le transport de chaleur, la configuration classique du cycle simple effet, qui implique une production de chaleur au condenseur supérieure à la température ambiante, nécessite de transporter le gaz réactif à une pression $P<P_{sat}(T_{sol})$ pour éviter sa condensation en ligne. Celui-ci doit alors être détendu avant son transport puis recomprimé pour permettre une condensation à la température utile. Pour éviter cette recompression coûteuse, une configuration couplant deux réacteurs peut être envisagée en mettant en oeuvre un solide réactif côté utilisateur permettant une production de chaleur à T_u et utilisant, pour sa régénération, une source de chaleur gratuite : un tel sel réactif serait idéalement caractérisé par un équilibre thermodynamique défini par des conditions de réaction exothermique à T_u et endothermique à T_{amb}.

Les figures 70 et 71 permettent de comparer, selon la distance source/utilisateur, les efficacités exergétiques des procédés envisagés pour le transport de froid et de chaleur pour des applications de climatisation (20MW à 8/13°C) ou de chauffage (20MW à 55/45°C) à partir de chaleur disponible à 100°C. Pour l'application froid, les procédés à sorption démontrent clairement leurs performances très intéressantes et leur pertinence pour une distance site/utilisateur supérieure à 15 km. Les procédés à absorption liquide/gaz sont cependant nettement plus performants que les procédés à sorption solide/gaz.



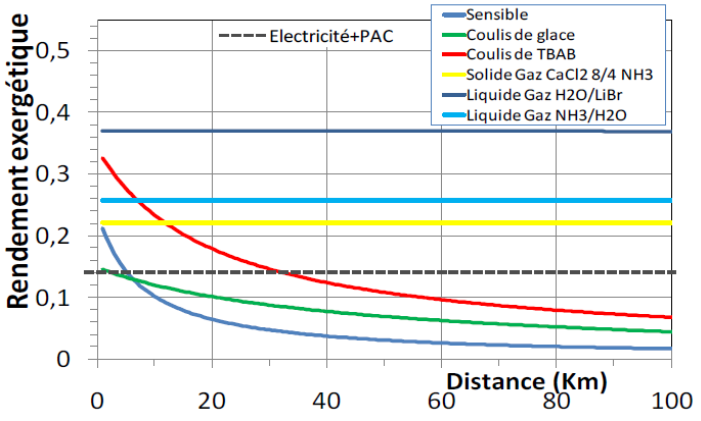


Figure 70 : Comparaison des systèmes de production de froid pour une application de climatisation (8/13°C) à distance impliquant le transport a) d'électricité b) d'eau glacée c) de coulis de glace ou de TBAB (PCM encapsulé à T_{fusion}=8°C) d) de fluide réactif associé à une sorption S/G e) de solutions et condensat associés à une absorption L/G

Hypothèses : convertisseurs exergétiques de rendement η=0.4, efficacité des échangeurs ε=0.8, T_{amb}=35°C, T_{sol}=15°C

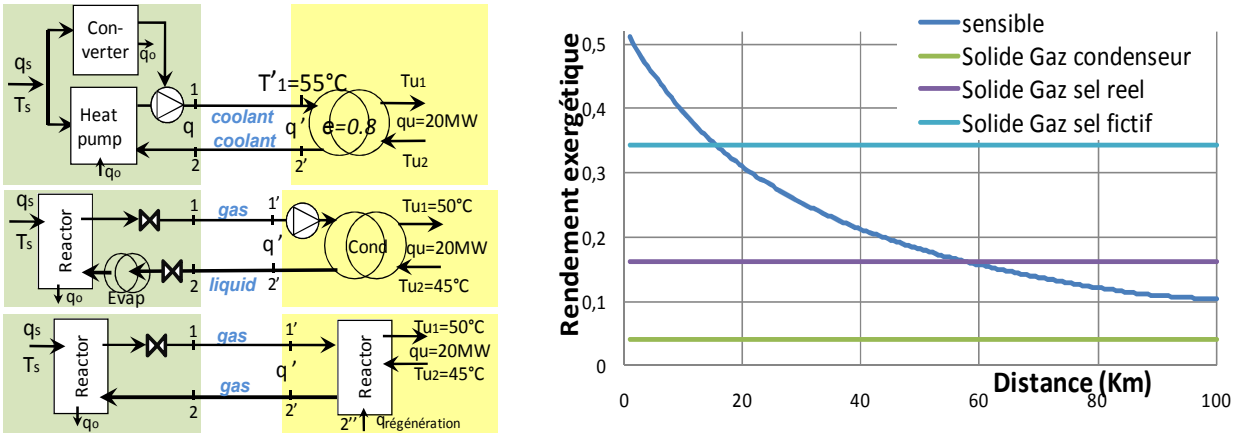


Figure 71 : Comparaison des systèmes pour la production de chaleur pour une application de chauffage tertiaire à distance à partir d'une source de chaleur Ts=100°C et impliquant le transport a) d'eau chaude b) de fluide réactif associé cycle à sorption S/G

Pour l'application transport de chaleur, les procédés à sorption reposant sur un cycle simple effet sont pénalisés par les deux contraintes qui dégradent fortement le rendement exergétique : la maîtrise de la condensation en ligne qui nécessite une recompression du gaz réactif à l'arrivée, ou la nécessité de disposer d'une source de chaleur additionnelle à $T>T_{amb}$ pour la régénération du réacteur sur le site utilisateur. Dans le cas idéal d'un procédé à deux réacteurs avec un réactif fictif sur le site utilisateur ces deux contraintes seraient éliminées, ce qui conduirait à un rendement exergétique maximal. Ainsi, pour les procédés thermochimiques simple effet, les destructions d'exergie prépondérantes sur le site utilisateur limitent la pertinence de ces procédés aux très grandes distances (>50kms) pour l'application fixée (production de chaleur à 55°C à partir d'une source à 100°C) et sur la base de solides réactifs existants.

Conclusions

L'ensemble de ces travaux a démontré l'intérêt des procédés thermochimiques pour le transport d'énergie thermique qui constitue actuellement un enjeu à la fois énergétique et environnemental fort. Les multifonctionnalités (transport de froid, de chaleur ou thermo-transformation) intrinsèquement liées à leur fonctionnement rendent ces procédés adaptés à la valorisation de rejets thermiques pour des applications de production à distance de froid ou de chaleur.

L'analyse de l'impact du transport du fluide sur les performances de ces procédés a permis de tirer plusieurs conclusions importantes. Ce transport implique la nécessité d'éviter la condensation en ligne du gaz réactif transporté du fait des pertes de charge. Il est préférable ainsi, dans le cas d'une production de froid à distance, de transporter l'ammoniac sous forme liquide à haute pression pour éviter d'éventuelles condensations en ligne lors du transport. Dans le cas d'une production de chaleur à distance, la nécessité de transporter le fluide réactif sous forme gazeux, impose soit d'adapter les conditions opératoires sur chaque site, soit de détendre le gaz

au départ du site source à une pression inférieure à sa pression de vapeur saturante et le recomprimer à l'arrivée. Nous avons montré que l'impact énergétique de ces solutions sur les performances du procédé est modéré tant au niveau énergétique qu'au niveau opératoire. La comparaison des performances énergétiques entre ces procédés et ceux plus classiques basés sur des réseaux de chaleur sensible (eau glacée, eau chaude) a mis en évidence que les procédés à sorption ne sont énergétiquement pertinents qu'à partir d'une distance minimale ne dépendant que du coefficient de performance du cycle à sorption et de la puissance transportée (typiquement supérieure à 15 km).

L'application de production de froid à distance est *a priori* performante et facilement réalisable en mettant en œuvre un cycle de base simple effet, avec les couples réactifs disponibles. Par contre, le transport de chaleur avec un cycle de base à deux réacteurs ou à cascade semble beaucoup plus limité car, avec les couples réactifs disponibles (ammoniacates ou hydrates), ils nécessitent de recourir à une source de chaleur additionnelle disponible sur le site utilisateur. Bien qu'initialement prometteur en terme de performances énergétiques, le procédé à cascade semble être difficilement réalisable pour des applications de transport de chaleur du fait d'une part de la complexité dans la gestion du réacteur quasi-autotherme, et la non existence en l'état actuel, de couples réactifs adaptés aux fonctionnalités visées. L'un des principaux verrous à son développement réside donc dans l'identification de réactifs adéquats (équilibres thermodynamiques) et acceptables d'un point de vue technologique et environnemental.

Cette thématique du transport de chaleur/froid à longue distance a été soutenue par le programme Energie du CNRS dans le cadre du PRI 9.2 « Transport de chaleur » [PR Nat3], du PRI 2.8 « Transport de froid » [PR Nat5], du PE 3.3-12 « Valotherm » [PR Nat10]. D'autre part, EDF a cofinancé la thèse de J. Berthiaud [THS 3] dans le cadre d'un partenariat [PR Ind 5]. Ces travaux ont fait l'objet de :

- *1 brevet [Br 1]*
- *5 publications : [P13],[P24],[P25],[P29],[P34]*
- *7 communications dans des congrès internationaux : [C25],[C27],[C29],[C35], [C38],[C46],[C51]*

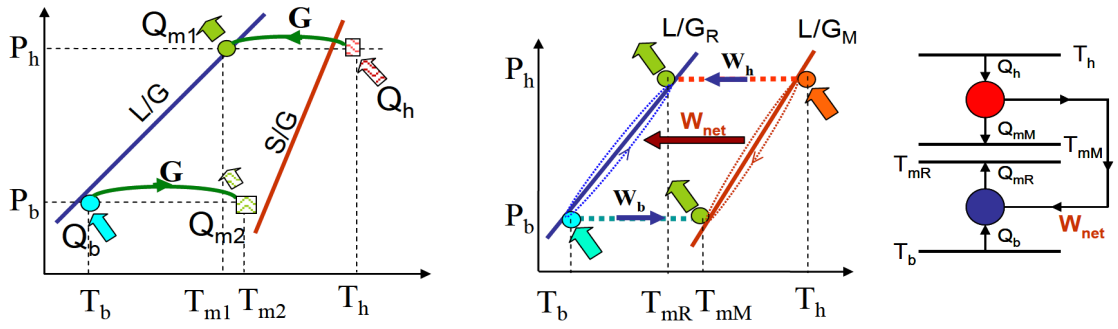
CHAPITRE III

Procédés thermo-hydrauliques pour la transformation ou la conversion de l'énergie thermique

Les transformateurs thermochimiques basés sur des processus de sorption de gaz ne permettent en principe que la transformation de l'énergie thermique, c'est-à-dire sans changement de la forme énergétique (transformation en chaleur ou en froid utile). Les travaux menés sur les applications de transport de l'énergie thermique à longue distance par la mise en œuvre d'un procédé à sorption ont permis de dégager un concept intéressant qui consiste *in fine* à transporter, entre les deux composants du dipôle thermochimique, de l'exergie sous forme chimique via un fluide réactif à température ambiante. Cependant, bien que potentiellement intéressant pour cette application de transport, les procédés thermochimiques sont limités du fait du choix très restreint dans les couples de travail adaptés aux fonctionnalités visées.

Ce concept de transport d'exergie sous la forme de potentiel chimique, a été étendu au transport de travail entre deux machines dithermes, l'une fonctionnant en mode moteur, la seconde en mode récepteur (Fig. 72). L'idée de base pour réaliser ce transport de travail est d'utiliser un fluide hydraulique de transfert, neutre vis-à-vis des fluides de travail impliqués dans les cycles, qui joue le rôle d'un piston liquide. Celui-ci permet de récupérer le travail d'expansion isobare des vapeurs mis en œuvre lors de la vaporisation des fluides dans l'un ou l'autre des évaporateurs. Ce travail d'expansion peut ensuite être transféré vers la seconde machine ditherme soit hydrauliquement pour réaliser la compression et la condensation du second fluide de travail, soit convertie puis transféré mécaniquement ou électriquement. Ainsi, la machine motrice M consomme de la chaleur Q_h à une température T_h, fournit du travail W et cède de la chaleur Q_{mM} à une température inférieure T_{mM}. La machine réceptrice R consomme ce travail W pour permettre le pompage de la chaleur Q_b à une température T_b et cède de la chaleur Q_{mR} à la température T_{mR} (éventuellement égale à T_{mM}). L'association de ces deux machines dithermes ainsi couplées constitue alors un transformateur thermo-hydraulique quadritherme.

A la différence des procédés à sorption, les procédés thermo-hydrauliques ne mettent en œuvre que des équilibres L/G de condensation/évaporation : ils permettent donc de s'affranchir des contraintes liées à l'existence de couples réactifs S/G pour une finalité donnée. De nombreuses fonctionnalités peuvent ainsi être envisagées : la production utile de chaleur et/ou de froid avec la possibilité de produire du travail, difficilement réalisable avec les procédés à sorption.



Transformateur thermochimique

Transformateur thermo-hydraulique

Figure 72 : Comparaison d'un transformateur thermochimique mettant en œuvre un transfert d'exergie chimique via le potentiel chimique contenu dans le gaz réactif et d'un transformateur thermo-hydraulique mettant en œuvre un transfert de travail via un piston liquide

Diverses configurations de procédés thermo-hydrauliques ont été envisagées selon l'association des cycles dithermes fonctionnant alors, soit seules en mode moteur (production de travail) ou en mode récepteur (pompage de chaleur), soit par couplage mécanique ou hydraulique, soit en cascade thermique.

L'originalité de ces machines thermo-hydrauliques réside dans le fait que les échanges de travail avec l'environnement pendant les phases de compression et de détente peuvent être réalisés de manière quasiment isentropique grâce à la mise en œuvre du piston liquide. Les fluides de travail choisis parmi ceux classiquement utilisés en réfrigération ou dans les cycles Rankine, peuvent ainsi décrire des cycles proches de celui de Carnot. A la différence des cycles dithermes à gaz (Stirling, Ericsson, Joule-Brayton), les échanges de chaleur avec l'extérieur sont réalisés avec changement d'état liquide/vapeur du fluide de travail comme pour le cycle de Rankine, donc avec des coefficients d'échange thermique élevés permettant de réduire les irréversibilités thermodynamiques liées aux transferts de chaleur.

Ce concept de procédés thermo-hydrauliques a fait l'objet de 2 brevets étendus [Br 10, Br 11]] l'un sur un procédé ditherme (le plus polyvalent) dénommé CAPILI (CArnot à PIston LIquide), le second, sur une association particulière d'un cycle moteur et d'un cycle récepteur dénommé CHV3T (Compression Hydraulique de Vapeur Tritherme).

III-1 - Procédé thermo-hydraulique tritherme (CHV3T) appliqué à la climatisation solaire

Le principe de fonctionnement du procédé CHV3T repose sur le transfert isobare de travail réalisé entre deux machines dithermes, l'une motrice l'une motrice (M) fonctionnant selon un cycle moteur et la seconde réceptrice (R) selon un cycle inverse. Ce transfert est réalisé par l'intermédiaire d'un liquide de transfert qui joue le rôle d'un piston liquide incompressible sans qu'il y ait mélange entre les fluides de travail GR du cycle moteur et GM du cycle récepteur. Ce piston oscille entre deux cylindres alternativement connectés pendant les phases isothermes à P_h et à P_b, à l'évaporateur de l'une des machines dithermes et au condenseur de la seconde machine ditherme. Le couplage de ces deux machines permet ainsi d'aboutir à un système globalement tritherme mettant en œuvre des transferts internes de travail lors des phases isobares et produisant comme effet utile du froid et/ou de la chaleur. La figure 73 décrit les cycles thermodynamiques de type Rankine et Rankine inverse suivis par les fluides moteur et récepteur dans des diagrammes de Mollier et dans le diagramme de Clausius-Clapeyron.

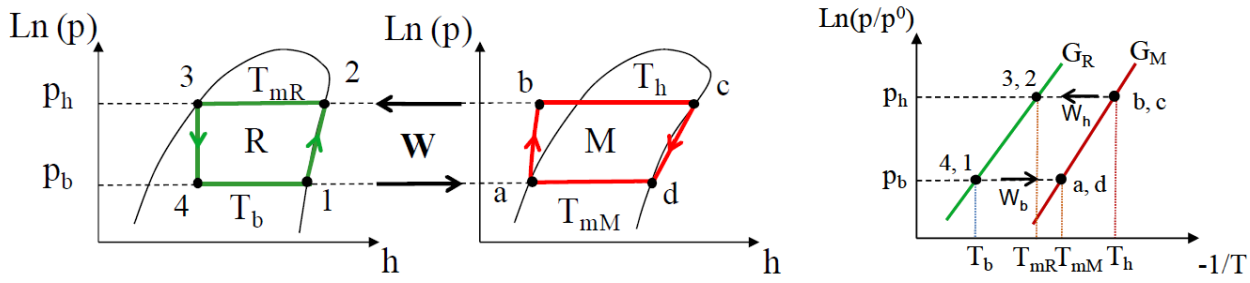


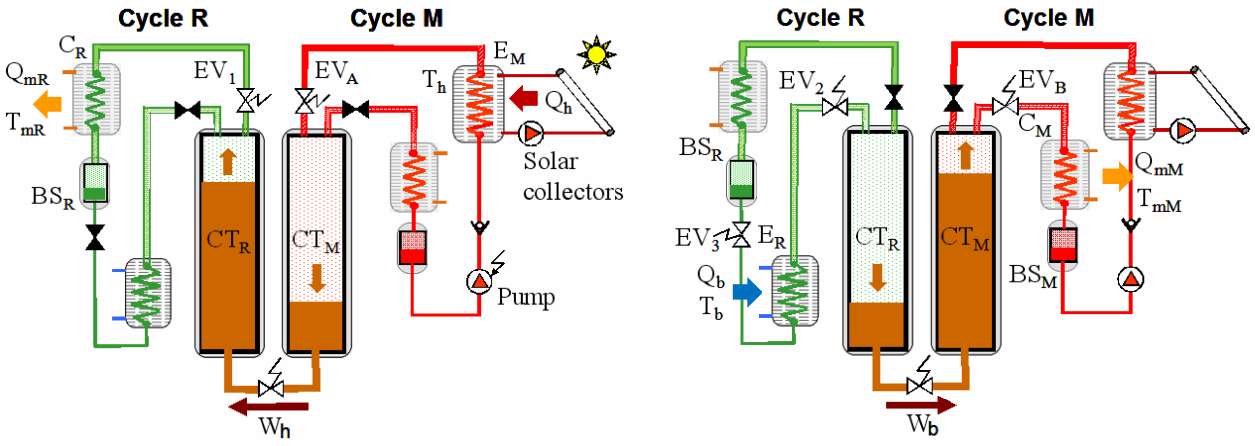
Figure 73 : Cycles récepteur (R) et moteur (M) du procédé CHV3T décrits dans les diagrammes de Mollier et de Clausius-Clapeyron avec représentation des transferts isobares de travail aux pressions Pb et Ph

Une première étude du procédé CHV3T, mettant en œuvre deux fluides de travail, a été effectuée pendant la thèse de Matthieu Martins [THS 4], financée par la société Saunier-Duval [PR Ind 6] et que j'ai co-dirigée avec S. Mauran. Son objectif était de démontrer la faisabilité de climatisation de l'habitat par ce procédé, avec comme principale source d'énergie de la chaleur fournie à 70°C par des capteurs solaires plans. La mise en œuvre technologique de ce procédé thermo-hydraulique tritherme pour une application de climatisation solaire est schématisé sur la figure 74 dans sa version de base notée « W_0 ».

Ce procédé comporte 4 phases successives débutant arbitrairement au point (a) pour le cycle M et au point (1) pour le cycle R, le niveau du liquide de transfert LT étant haut dans le cylindre CT_M et bas dans le cylindre CT_R et les vannes étant toutes fermées :

- **phase α** : le cylindre CT_R initialement à P_b est mis en communication avec le condenseur C_R à P_h , ce qui induit une rapide pressurisation (1→2) du fluide R contenu dans le cylindre CT_R. Pendant ce court instant, le condenseur C_R joue alors le rôle d'évaporateur.

- **phase β** : Mise en communication du cylindre CT_M avec l'évaporateur E_M alimenté en fluide de travail M par la pompe. Le fluide M liquide subit donc une compression supposée isentropique (a→b) puis une évaporation (b→c) dans l'évaporateur E_M. La production des vapeurs M dans l'évaporateur E_M à P_h refoule alors de manière isobare à Ph le liquide de transfert LT vers le cylindre CT_R jusqu'à atteindre le niveau haut, contraignant ainsi les vapeurs du fluide R contenues dans CT_R à se condenser à P_h dans le condenseur C_R (2→3).
- **phase γ** : le cylindre CT_R est isolé du condenseur C_R dès que le liquide de transfert LT y atteint le niveau haut, tandis que le cylindre CT_M est isolé de l'évaporateur E_M et mis en communication avec le condenseur C_M à P_b, ce qui induit une détente (c→d) idéalement isentropique des vapeurs M contenu dans CT_M.
- **phase δ** : lorsque que la pression dans CT_M atteint la pression basse P_b, le cylindre CT_R est mis en communication avec l'évaporateur E_R qui est alimenté en fluide préalablement détendu par la bouteille BS_R. Le fluide R liquide subit donc une détente isenthalpique (3→4) puis une évaporation à Pb (4→1) dans l'évaporateur E_R. La production de vapeurs R refoule alors de manière isobare à P_b le liquide de transfert LT du cylindre CT_R vers le cylindre CT_M jusqu'à atteindre un niveau haut, contraignant ainsi les vapeurs M contenues dans CT_M à se condenser à P_b dans le condenseur C_M (d→a).



Phase haute pression : Apport de chaleur Q_h à l'évaporateur E_M du cycle moteur M - Transfert du travail d'expansion des vapeurs du cylindre de transfert CT_M vers CT_R par l'intermédiaire du piston liquide - Compression puis Condensation du fluide de travail du cycle inverse R

Phase basse pression : Production de froid Q_b dans l'évaporateur E_R du cycle inverse - Transfert du travail d'expansion des vapeurs du cylindre de transfert CT_R vers CT_M - Condensation du fluide de travail dans le condenseur C_M du cycle moteur

Figure 74 : Mise en œuvre dans sa version de base W_0 du procédé CHV3T impliquant deux cylindres de transfert pour une application de climatisation solaire (T_h=70°C ; T_{mR}=T_{mM}=35°C et T_b=12°C)

Le COP d'un tel procédé de climatisation solaire, dans cette version de base W_0 peut être exprimé à partir des propriétés thermodynamiques des fluides de travail et de leurs flux molaires impliqués lors des transformations 4→1 et a→c. En considérant des cylindres de transfert de

même volume V_{Cyl} et un fluide de transfert LT incompressible, l'égalité des volumes de liquide de transfert déplacé lors de ces transformations permet de déterminer le COP par:

$$COP_{W_0} = \frac{Q_b}{Q_h} = \frac{n_{4\to1}\cdot(h_1 - h_4)}{n_{a\to c}\cdot(h_c - h_a)} = \frac{v_c(T_h, p_h)}{v_1(T_b, p_b)}\cdot\frac{(h_1 - h_4)}{(h_c - h_a)} \qquad \textbf{(III.1)}$$

avec $\quad n_{4\to1}.v_1(T_b, p_b) = n_{a\to c}.v_c(T_h, p_h) = V_{cyl}$

Cette configuration de fonctionnement, mettant en œuvre deux cylindres de transfert, ne permet de réaliser qu'une production de froid intermittente au cours de la phase δ. Ce caractère intermittent constitue une source d'irréversibilités qui impacte les performances du procédé. Toutefois, le couplage de deux procédés CHV3T fonctionnant en opposition de phase permet d'atténuer cet impact et obtenir une production quasi-continue de froid. Cette mise en œuvre, qui nécessite deux cylindres de transfert supplémentaires $CT_{R'}$ et $CT_{M'}$, permet d'envisager diverses variantes dans le fonctionnement du procédé qui rendent possibles des récupérations internes de travail pendant les phases de dépressurisation des cylindres de transfert (Fig. 75), et conduisant alors à une amélioration des performances. Ces récupérations sont effectuées soit via la phase gaz, soit via le liquide de transfert, par une mise en communication des cylindres à des instants du cycle judicieusement choisis.

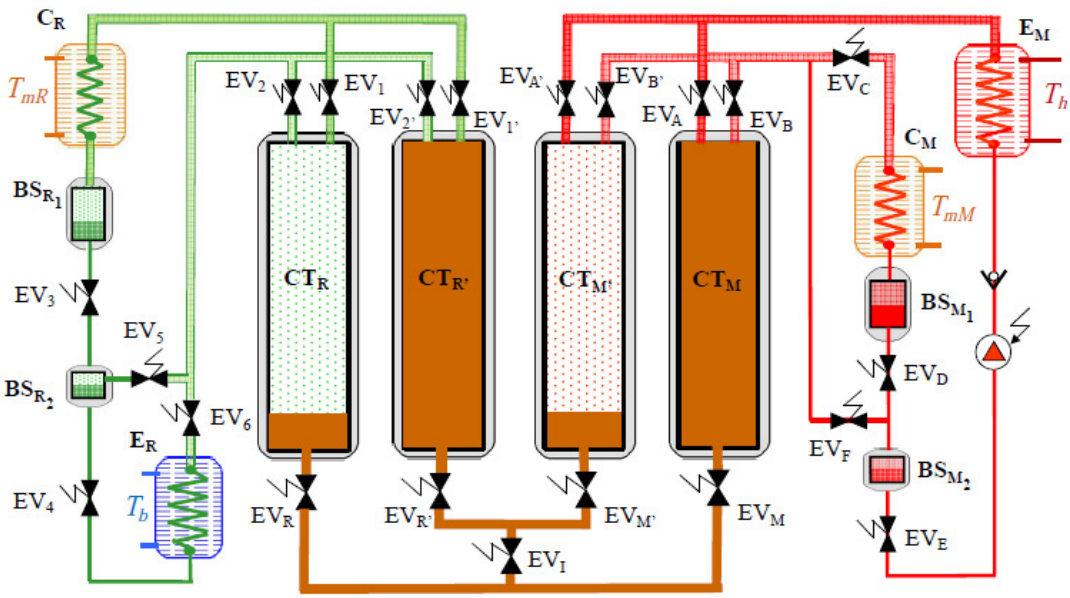


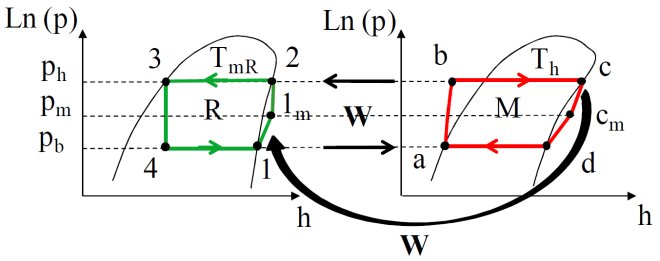
Figure 75 : Schéma de principe du procédé couplant deux cycles CHV3T fonctionnant en opposition de phase pour une production pseudo-continue de froid et permettant de mettre en œuvre différentes variantes de récupérations internes de travail via les phases gaz ou le liquide de transfert.

Différentes configurations d'interconnexion des cylindres pour réaliser cette récupération partielle du travail de dépressurisation ont été évaluées au cours de la thèse de M. Martins (Fig.76):

- variante CHV3T-WL : récupération de travail pendant la phase de dépressurisation du cycle M pour la phase de pressurisation du cycle R en équilibrant les pressions des fluides G_R et G_M par la mise en communication des cylindres $CT_M \rightarrow CT_R$, ou $CT_{M'} \rightarrow CT_R$ via le liquide de transfert
- variante CHV3T-WG : récupération de travail de façon interne à chaque cycle ditherme (M ou R) par la mise en communication des cylindres CT_M / $CT_{M'}$ et $CT_R/CT_{R'}$ via les fluides de travail G_R ou G_M
- variantes CHV3T-WLG et CHV3T-WGL : combinaisons des deux modes de récupération précédents mais dans des ordres chronologique différents.

CHV3T-WL : Transfert de travail du cycle M vers le cycle R via liquide de transfert jusqu'à l'équilibre des pressions :

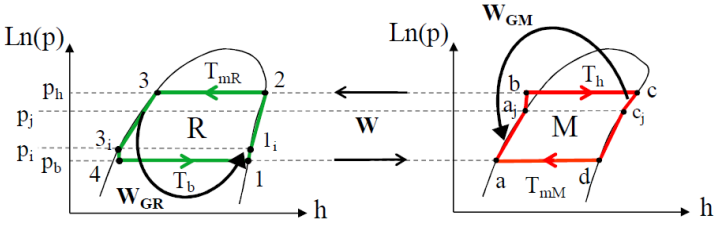
$c \rightarrow c_m$ permet $1 \rightarrow 1_m$



CHV3T-WG : Transfert interne de travail dans chaque cycle M ou R via le fluide jusqu'à l'équilibre des pressions :

$3 \rightarrow 3_i$ permet $1 \rightarrow 1_i$

et $c \rightarrow c_j$ permet $a \rightarrow a_j$

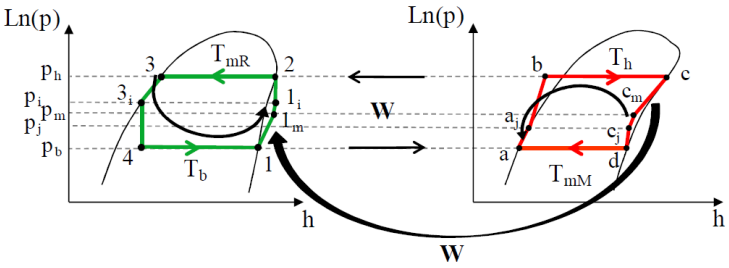


CHV3T-WLG : Transfert de travail du cycle M vers R via le liquide de transfert puis dans chaque cycle via le gaz puis:

$c \rightarrow c_m$ permet $1 \rightarrow 1_m$

puis $3 \rightarrow 3_i$ permet $1_m \rightarrow 1_i$

et $c_m \rightarrow c_j$ permet $a \rightarrow a_j$



CHV3T-WGL : Transfert de travail dans chaque cycle via le gaz puis du cycle M vers R via le liquide de transfert :

$3 \rightarrow 3_i$ permet $1 \rightarrow 1_i$

et $c \rightarrow c_j$ permet $a \rightarrow a_j$

puis $c_j \rightarrow c_m$ permet $1_i \rightarrow 1_m$

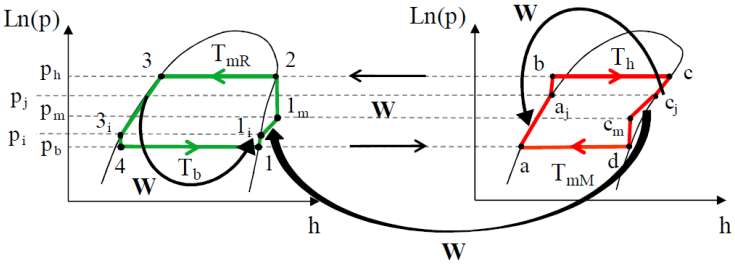


Figure 76 : Représentations schématiques des différentes variantes de récupération internes de travail

Les performances de ces différentes configurations de fonctionnement ont été évaluées pour divers fluides de travail de type HFC de manière simplifiée, dans un premier temps, à partir de bilans molaires, puis affinées à partir de la modélisation en régime instationnaire du procédé. Les pressions d'égalisation dans les cylindres, résultant de leurs pressurisations et dépressurisations partielles, ont été déterminées en considérant les transformations soit isentropiques lorsqu'il s'agissait d'un transfert de travail via le liquide de transfert, soit à énergie interne constante lorsqu'il s'agissait d'un transfert de gaz entre les deux cylindres à température et pression différentes.

Par exemple dans le cas du procédé CHV3-WL, nous avons :

$$COP_{WL} = \frac{Q_b}{Q_h} = \frac{n_{4\to1}\cdot(h_1 - h_4)}{n_{a\to c}\cdot(h_c - h_a)} = \frac{v_{cm}(T_m, p_m)}{v_1(T_b, p_b)}\cdot\frac{(h_1 - h_4)}{(h_c - h_a)} \qquad \textbf{(III.2)}$$

avec $n_{4\to1}.v_1(T_b, p_b) = n_{a\to c}.v_c(T_h, p_h) = V_{cyl}$

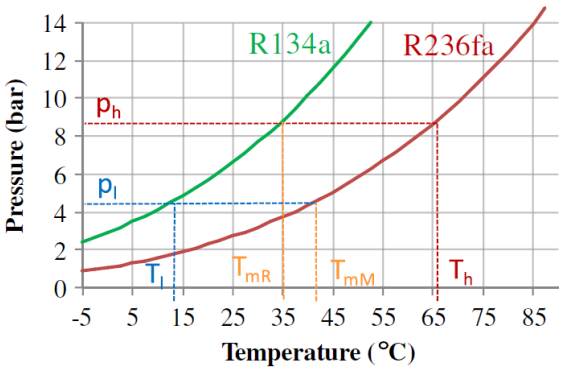
$n_1 = n_{1m} = n_{4\to1}$

$n_c = n_{cm} = n_{a\to c}$

En considérant les phases de pressurisation/dépressurisation partielles comme isentropiques et en supposant l'égalité du travail fourni et reçu par chacun des fluides, il est possible par une méthode de prédiction/correction de déterminer la pression d'égalisation P_m et les températures T_{1m} et T_{cm} qui satisfont les égalités (III.3), et par suite le volume molaire du fluide M dans les conditions du point c_m, ce qui permet alors de déterminer le COP_{WL}:

$$\begin{cases} v_1\cdot(h_c - h_{cm}) = v_{cm}\cdot(h_{1m} - h_1) \\ s_{cm} - s_c = s_{1m} - s_1 = 0 \end{cases} \qquad \textbf{(III.3)}$$

Pour l'application envisagée de rafraîchissement solaire, les meilleures performances du procédé CHV3T ont été obtenues pour le couple de fluides R134a/R236fa (Fig. 77). Bien que la variante CHV3T-WGL soit la plus performante des configurations, elle est néanmoins la plus complexe tant dans la gestion des phases que par le nombre de composants nécessaires. Aussi, dans le cadre de l'opération de démonstration du procédé souhaitée par Saunier Duval, un bon compromis entre complexité et performance nous a conduits à considérer la variante CHV3T-WL pour le pilote expérimental.



	W_0	WL	WG	WLG	WGL
COP	0.36	0.49	0.42	0.59	0.64
η_{ex} (%)	35.8	48.3	42.2	57.9	62.8

Figure 77 : Comparaison des performances des différentes variantes du procédé CHV3T mettant en œuvre le couple de fluide HFC R134a/R236fa pour une application de climatisation solaire

Le dimensionnement du pilote de démonstration a nécessité une modélisation fine adaptée au comportement fortement instationnaire du procédé. Cette modélisation a été effectuée en s'appuyant sur le concept des systèmes équivalents de Gibbs initié dans l'équipe par P. Neveu [45], et qui avait été développé avec succès à la simulation du procédé thermochimique CLIMSOL de rafraîchissement solaire. Cette approche consiste à associer à chaque composant du procédé, un système thermodynamique équivalent à température et pression uniformes, c'est-à-dire de mêmes valeurs extensives (énergie interne, entropie et masses) et conduisant en un point de fonctionnement caractéristique du composant (le point nominal) à une même production d'entropie. Les différents composants du procédé sont ensuite interconnectés selon les phases du cycle en échangeant de la matière (fluides de travail et liquide de transfert) et de l'énergie (flux enthalpique, travail) selon les lois de transfert de la TPI dont les coefficients phénoménologiques sont caractérisés au point nominal de fonctionnement.

La figure 78 présente des résultats typiques de simulation du procédé CHV3T-WL fonctionnant en opposition de phase avec 4 cylindres de transfert et mettant en œuvre une récupération partielle du travail via le liquide de transfert (pendant la phase ε). Les volumes de cylindres ont été adaptés afin d'obtenir des temps de cycle permettant de préserver la durée de vie des organes de commande (électrovannes, pompe de circulation,…). Un volume optimal de 70 litres a été déterminé afin d'obtenir des temps de cycle de l'ordre de la minute (correspondant à la vidange puis au remplissage en liquide de transfert du cylindre). Par ailleurs, le modèle de simulation a révélé tout son intérêt en prédisant et quantifiant quelques phénomènes physiques "parasites" tels que la condensation indésirable du fluide G_M dans les tuyauteries et les cylindres de transfert, et en permettant le dimensionnement optimal des composants de l'installation.

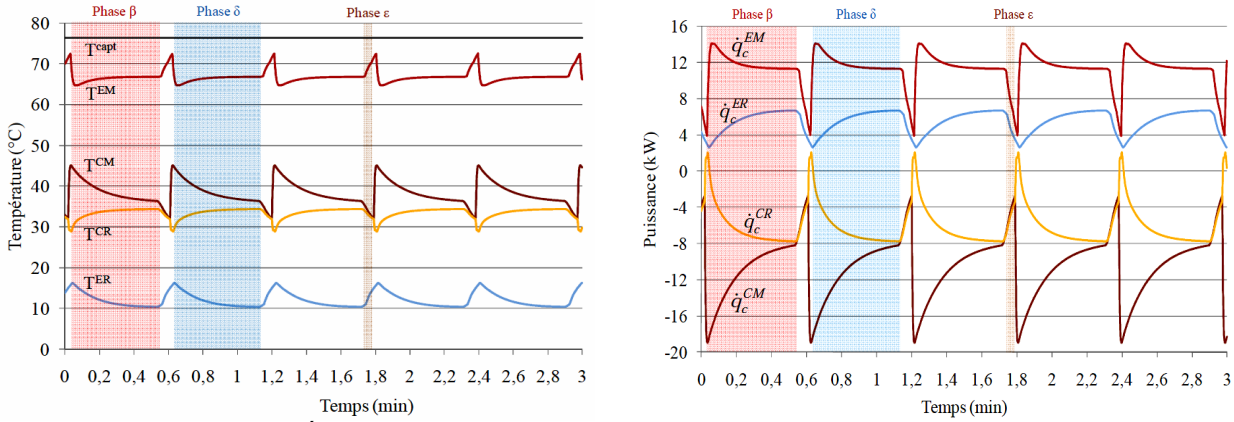


Figure 78: Évolutions cycliques des températures et des puissances thermiques des évaporateurs (E_M et E_R) et condenseurs (C_M et C_R) du procédé CHV3T-WL fonctionnant au point nominal (T_h=75°C, T_{EM}=65°C, T_{CM}=40°C, T_{CR}=35°C, T_{ER}=12°C).

Les performances simulées (Fig. 79) au cours d'une journée en prenant en compte les conditions réelles de fonctionnement (d'irradiation solaire, de température extérieure, passage nuageux,…), les rendements des capteurs, les pertes de charges des fluides, les pertes thermiques, ont été satisfaisantes vis-à-vis de l'objectif fixé : production de 5.5 kW de froid à partir de 20 m² de capteurs solaires plans. Le coefficient de performance moyen obtenu est de l'ordre de 0.5, valeur proche de celle déterminée de manière simplifiée, et correspond à un rendement exergétique global de 0.44. Ces performances sont comparables à celles des systèmes concurrents à sorption pour des conditions identiques de températures.

La réalisation d'un démonstrateur de climatisation solaire permettant de couvrir les besoins de rafraîchissement de l'habitat (typiquement de 5 kW de froid) a été réalisée. Sur ce démonstrateur, les résultats expérimentaux ont malheureusement été bien en deçà des prévisions en raison de problèmes de compatibilité des fluides de travail (R134a/R236fa) avec le liquide de transfert (huile minérale), ainsi que de la faiblesse de la pompe d'alimentation de l'évaporateur du cycle moteur en fluide de travail (faible débit pour un ΔP à vaincre élevé). Les premières expérimentations ont en effet montré qu'il était impératif de séparer physiquement dans les cylindres les fluides de travail du liquide de transfert par une membrane, afin d'éviter la formation de mousse lors des phases de dépressurisation. En effet, même si le fluide de travail est réputé être immiscible dans le liquide de transfert, il existe toujours une faible dissolution du fluide dans le liquide hydraulique pendant la phase de haute pression du cycle, qui induit une émulsion lors des phases de détente. Cette formation de mousse nous a contraint à arrêter les expérimentations et oblige donc une nouvelle conception des cylindres de transfert.

Cependant, les problèmes rencontrés sur ce premier prototype ne remettent en cause ni le principe ni la faisabilité du fonctionnement du procédé. Des solutions techniques sont en effet bien identifiées : cylindres de transfert à membrane, pompe de circulation plus puissante, installation de séparateurs de brouillard en sortie des évaporateurs, électrovannes remplacées par des distributeurs à tiroir piloté par les fluides de travail...

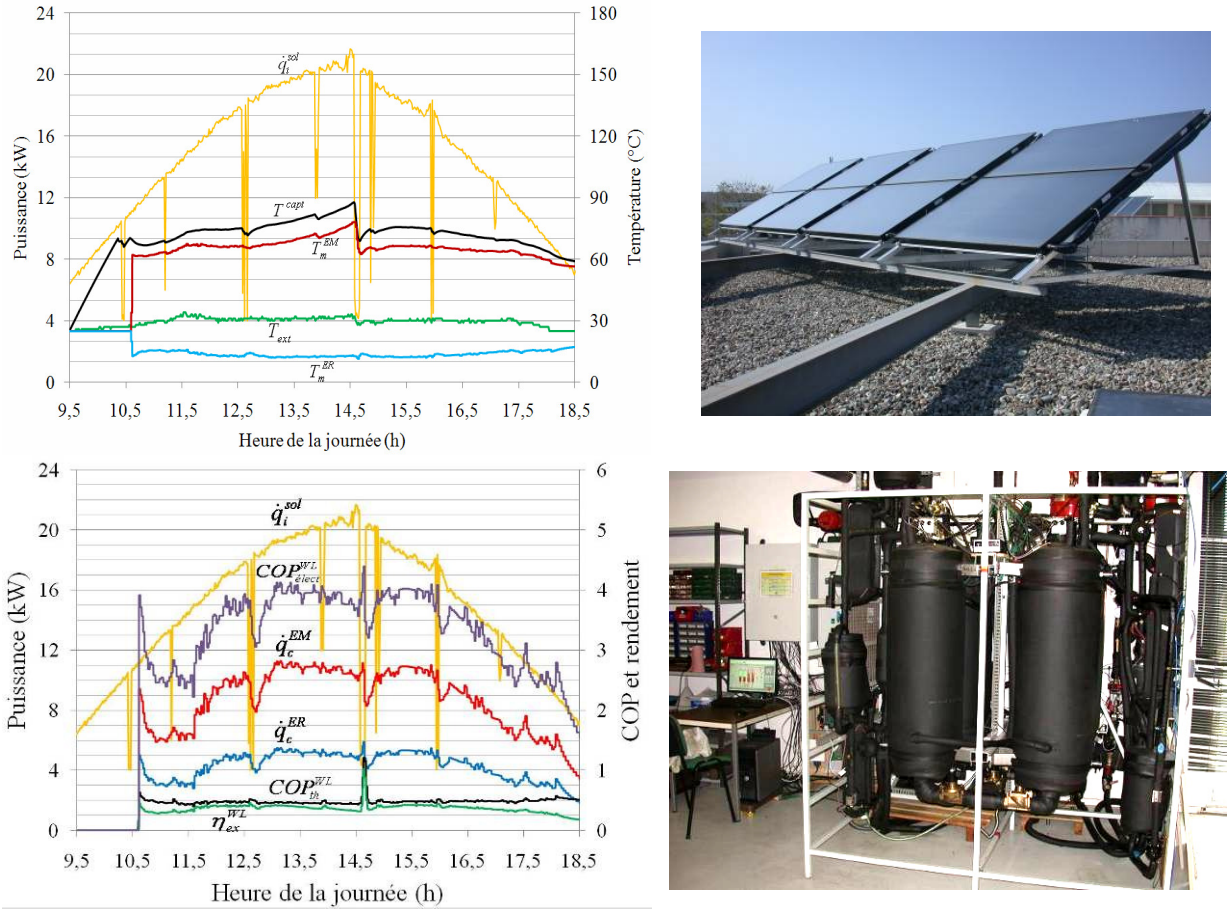


Figure 79 : Prototype expérimental avec vue du champ de capteurs solaires thermiques plans (20 m²) couplé au démonstrateur CHV3T avec 4 cylindres de transfert de 70 litres. Résultats de simulation du procédé CHV3T-WL au cours d'une journée avec des passages nuageux : a) Évolutions des températures moyennes en sortie du champ de capteurs solaires et dans les évaporateurs - b) Évolution des puissances moyennes solaires (incidente q^{sol} et captée q^{EM}), de la puissance froid produite q^{ER} et des performances énergétique et exergétique du procédé (COP et η_{ex}).

Parallèlement à cette étude, réalisée dans le cadre de la thèse de M. Martins, financée par la société Saunier-Duval, qui a permis d'évaluer les performances et la faisabilité du procédé CHV3T pour cette application de rafraîchissement solaire dans l'habitat, nous avons aussi exploré la possibilité d'une production externe de travail convertible en électricité, afin d'aboutir à un procédé thermo-hydraulique de trigénération. L'objectif initial était d'envisager avec ce même procédé CHV3T, une cogénération simultanée d'électricité et de chaleur en hiver au moyen d'une chaudière, ou une production d'électricité et de froid en été par capteurs solaires.

Dans le cadre du projet exploratoire « Trigé-Bat » financé par le Programme Interdisciplinaire Energie PIE2 du CNRS [PR Nat 9], nous avons dans un premier temps envisagé de récupérer une partie du travail transféré entre les cycles moteur et inverse pendant les phases isobares du procédé CHV3T. La production d'un travail, convertible en électricité, serait possible en intercalant entre les deux cylindres de transfert, un dispositif de conversion de l'énergie hydraulique, tel qu'un alternateur linéaire ou un vérin hydraulique entraînant un alternateur. Cependant, dans cette configuration de fonctionnement, il est alors nécessaire de maintenir une différence importante de pression entre les cylindres de transfert (imposées par les évaporateurs et condenseurs) pour vaincre la résistance au déplacement de ces dispositifs de conversion, due pour l'essentiel aux frottements et à la force électromotrice de l'alternateur (Fig. 80).

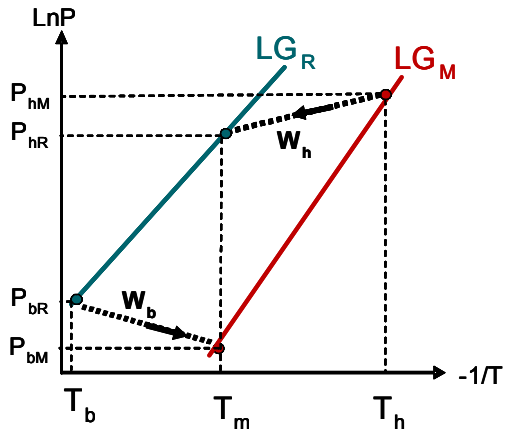


Figure 80 : Différence de pression $\Delta P = P_{hM} - P_{hR} = P_{bR} - P_{bM}$ nécessaire entre le cycle moteur et récepteur pour une production supplémentaire de travail convertible en électricité par le procédé CHV3T en mode trigénération

L'évaluation des performances du procédé CHV3T dans ce mode fonctionnement en trigénération a montré qu'il était préférable, d'un point de vue de l'efficacité globale du procédé, de réaliser uniquement la production de chaleur ou de froid. En effet, l'obtention d'une production externe de travail supplémentaire dans des conditions suffisamment intéressantes (de l'ordre de 1 à 2 kW pour l'habitat) nécessite des différences de pression importantes entre les cylindres, ce qui impacte alors fortement la production de froid, à la fois au niveau de température de froid produit et en puissance.

Une nouvelle structure de procédés thermo-hydrauliques a donc été envisagée dans le projet « Trigé-Bat » pour lever ce verrou et rendre néanmoins possible une trigénération.

III.2 - Procédé thermo-hydraulique CAPILI

Du procédé CHV3T, nous avons conservé l'idée originale du piston liquide qui permet de transférer du travail entre deux phases gazeuses. Mais au lieu de réaliser ce transfert de travail de manière isobare entre la machine motrice et la machine réceptrice (Fig. 73), le travail est d'abord produit dans le cycle moteur par une turbine hydraulique via le piston liquide, puis est transféré par accouplement mécanique (ou électrique) au cycle récepteur pour entraîner une pompe hydraulique. Celle-ci permet à son tour d'actionner un second piston liquide pour une production de froid et/ou de chaleur dans la machine réceptrice.

Dans cette configuration, chaque procédé ditherme met en œuvre un liquide hydraulique de transfert oscillant entre deux cylindres ayant des pressions de fonctionnement différentes : l'un est connecté à l'évaporateur tandis que le second cylindre au condenseur. L'échange de travail entre la machine et l'environnement est réalisé par un convertisseur hydraulique/mécanique, traversé par un liquide qui se déplace entre les deux cylindres alternativement connectés à l'évaporateur et au condenseur pendant les phases isothermes du cycle. Ce procédé ditherme peut ainsi fonctionner, soit en mode moteur lorsque $T_{evap}>T_{cond}$ (cogénération ou production d'électricité), soit en mode récepteur lorsque $T_{evap}<T_{cond}$ (pompe à chaleur, réfrigération).

Un tel couplage offre davantage de libertés quant au choix des fluides de travail et permet de s'affranchir des contraintes de pressions dans les cycles moteur et récepteur puisque les conditions opératoires des deux cycles sont indépendantes. Par ailleurs, le couplage mécanique entre les deux machines dithermes peut ne pas avoir lieu selon que le travail produit est partiellement ou entièrement converti en électricité : la machine motrice peut donc délivrer du travail convertible en électricité et, si elle est couplée à une machine réceptrice, peut assurer les fonctions de chauffage et/ou de rafraîchissement. Une telle association remplissait donc tous les objectifs du projet Trigé-Bât (Fig. 81). Les performances de diverses associations de cycles dithermes par couplage mécanique ou en cascade thermique ont été évaluées pour la trigénération adaptée à l'habitat.

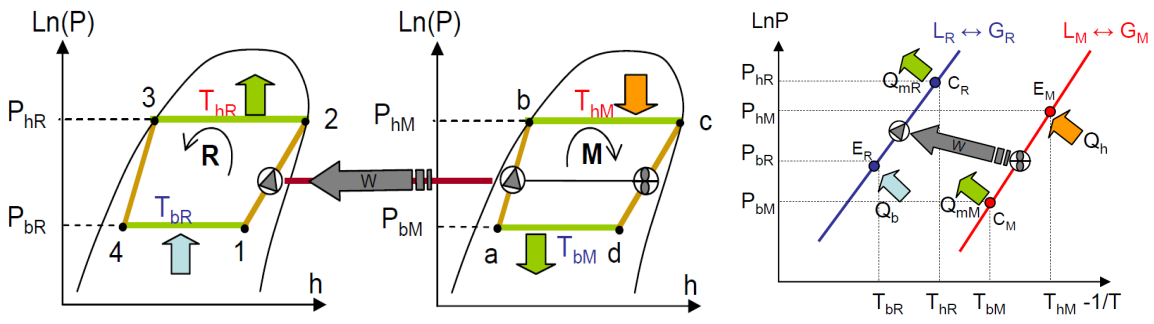
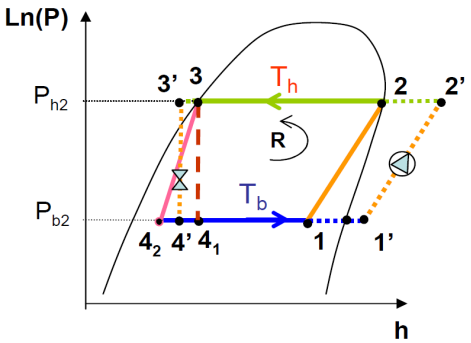


Figure 81 : Cycles récepteur et moteur du procédé CAPILI décrits dans les diagrammes de Mollier et de Clausius-Clapeyron avec représentation des transferts isobares de travail aux pressions Pb et Ph

Dans leur version la plus performante, détaillée plus loin, les deux machines dithermes (motrice ou réceptrice) visent à reproduire un cycle de Carnot, d'où leur acronyme de CAPILI (pour cycle de Carnot à Piston Liquide). Cependant, pour y parvenir il est nécessaire que le fluide de travail reste continuellement en phase liquide/vapeur, et la difficulté est alors de comprimer un mélange biphasique ou de récupérer du travail sur une détente biphasique de manière isentropique.

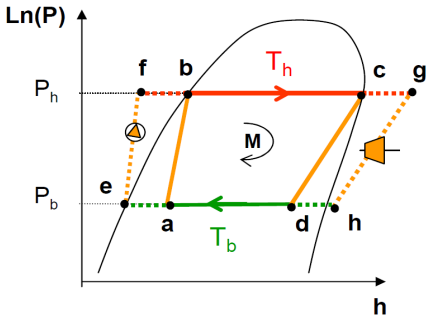
Ce verrou peut être levé par la mise en œuvre d'un piston liquide, qui permet alors de s'affranchir de la surchauffe des vapeurs ou du sous-refroidissement du fluide de travail avant la détente ou la compression du fluide, qui sont nécessaire dans les cycles de Rankine afin d'éviter la détérioration des turbines à vapeur (érosion des pales), des pompes (cavitation) ou des compresseurs (coups de liquide). De ce fait, les irréversibilités thermodynamiques sont réduites pour les cycles CAPILI, ce qui permet une amélioration significative du rendement global du cycle. Rapportées aux machines de Carnot correspondantes, les rendements exergétiques de ces cycles dithermes semblent être très prometteurs (de 77 à 91%) en comparaison des technologies actuelles **[P32, C43]**.

Le procédé thermo-hydraulique CAPILI présente deux variantes principales, qualifiées de 2ème ou 1er type (Fig 82). Dans un cycle de 2ème type, le fluide de travail décrit idéalement deux isothermes et deux isentropes : compression (1-2 ou a-b) et détente (3-4_2 ou c-d) d'un mélange biphasique du fluide de travail. Pour celui de 1er type, plus simple techniquement à mettre en oeuvre, le fluide subit soit une détente isenthalpique (3-4_1) dans le cas d'un cycle récepteur, ou une compression adiabatique (e-f) du fluide de travail liquide dans le cas du cycle moteur aboutissant alors à un liquide sous-refroidi (f) à l'entrée de l'évaporateur.



Cycles dithermes récepteurs :

- Rankine : 1' - 2'- 3'- 4'
- CAPILI 1er type : 1 - 2 - 3 - 4_1
- CAPILI 2eme type : 1 - 2 - 3 - 4_2



Cycles dithermes moteurs :

- Rankine : e - f - g - h
- CAPILI 1er type : e - f - c - d
- CAPILI 2eme type : a - b - c - d

Figure 82 : Représentation dans le diagramme de Mollier et comparaison du trajet thermodynamique subi par le fluide travail pour un cycle de Rankine, un cycle CAPILI de 1er type et de 2eme type, fonctionnant soit en mode moteur soit en mode pompe à chaleur

III.2.1 - Cycles CAPILI moteur

La mise en œuvre des cycles CAPILI en mode moteur nécessite les composants décrits en Fig. 83 :

- un évaporateur connecté à la source chaude à T_h,
- un condenseur connecté au puits froid à T_b,
- deux cylindres de transfert CT et CT' isolés thermiquement, et contenant le liquide de transfert LT et le fluide de travail G séparés physiquement par une membrane,
- des électrovannes gaz (V_1,V_2,$V_{1'}$,$V_{2'}$) permettant de contrôler la communication des cylindres de transfert alternativement avec l'évaporateur et le condenseur. Cet ensemble d'électrovannes pourra par la suite être remplacé par une vanne à tiroir pilotée par le fluide de travail lui même,
- un convertisseur de type moteur hydraulique ou turbine hydraulique MH, intercalé entre les deux cylindres de transfert CT et CT', et permettant la récupération du travail sur le liquide de transfert,
- des vannes hydrauliques de type clapets, permettant de faire circuler le liquide hydraulique toujours dans le même sens à travers le moteur ou la turbine hydraulique,
- un accouplement permettant de coupler le moteur hydraulique au générateur électrique.

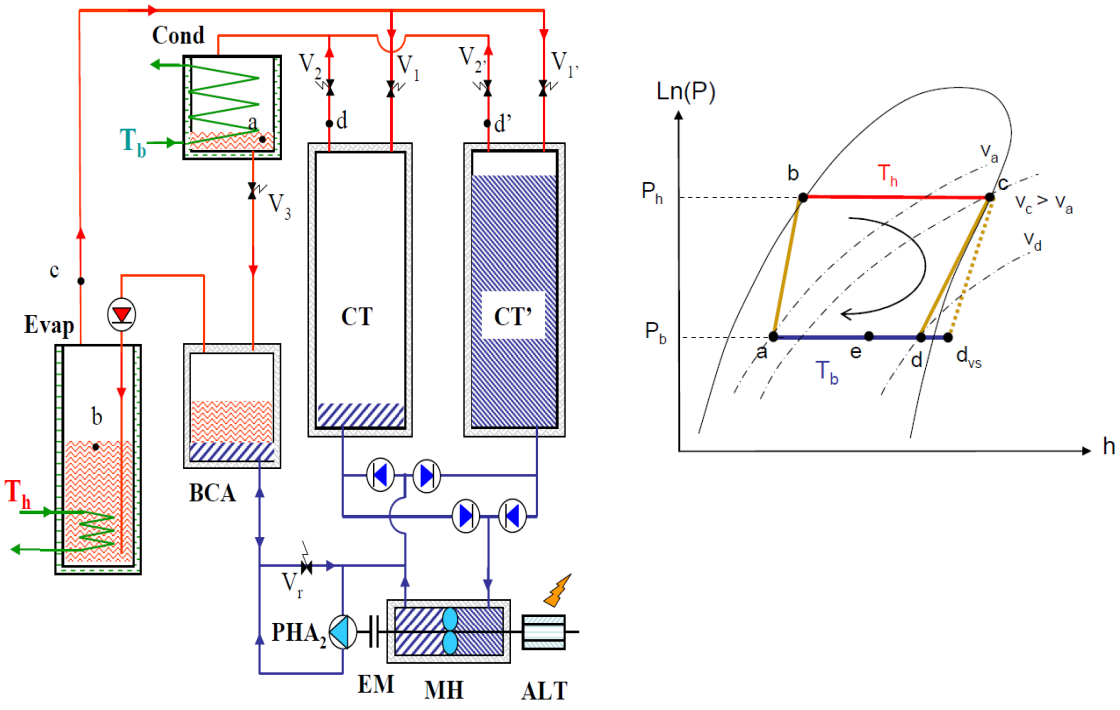


Figure 83 : Schéma de principe d'un cycle CAPILI moteur de 2eme type

Le fonctionnement du cycle CAPILI en mode moteur comporte deux demi-cycles pour lesquels le rôle des cylindres de transfert est inversé. Chaque demi-cycle est caractérisé par deux phases distinctes de fonctionnement (Fig. 84):

- une première phase αβ caractérisée par une production de travail avec un différentiel de pression ΔP quasi-constant entre les deux cylindres : l'un est connecté à l'évaporateur à haute pression P_h et le second au condenseur à basse pression P_b. Initialement, le niveau de liquide de transfert (LT) est haut dans le cylindre CT' et bas dans le cylindre CT, tous les

deux étant à basse pression Pb. À l'instant t_α, les vannes de mise en communication gaz $V_{1'}$, $V_{2'}$, V_1 et V_2 sont ouvertes. Le fluide de travail (G) à l'état de vapeur saturée à haute pression P_h provenant de l'évaporateur remplit alors le cylindre CT' et pousse le liquide de transfert (LT) jusqu'à atteindre un niveau intermédiaire. En traversant le moteur hydraulique MH, le liquide LT se détend. Le travail hydraulique produit, permet la rotation de l'alternateur. Le liquide de transfert à basse pression P_b aval du moteur hydraulique, remplit alors progressivement le second cylindre CT jusqu'à un niveau intermédiaire. Par conséquent, le fluide de travail (G) à basse pression dans ce deuxième cylindre est refoulé par le liquide hydraulique vers le condenseur où il est condensé. Les condensats sont ensuite pressurisés dans une bouteille de compression adiabatique (BCA) avant d'être réintroduit dans l'évaporateur.

- une seconde phase βγ caractérisée par une production de travail avec un différentiel de pression ΔP décroissant. A l'instant t_β, le cylindre CT' est alors isolé de l'évaporateur tout en laissant le cylindre CT en communication avec le condenseur, le liquide de transfert (LT) occupant un niveau intermédiaire dans les deux cylindres. La différence de pression qui existe entre les deux cylindres maintient l'écoulement du liquide de transfert du cylindre CT' vers CT jusqu'à idéalement l'équilibre des pressions entre les deux cylindres. À la fin de cette étape, le liquide de transfert occupe le niveau bas dans le cylindre CT' et le niveau haut dans CT. Durant cette phase, le fluide de travail (G) contenu dans le cylindre CT' s'est alors détendu isentropiquement et celles contenues initialement dans le cylindre CT, ont donc été totalement refoulées vers le condenseur et condensées.

La gestion des phases αβ et βγ est essentiellement régie par les niveaux (haut, intermédiaire et bas) du liquide de transfert LT dans les cylindres. Ce niveau de liquide LT dans les cylindres est fonction du volume occupé par le fluide de travail à l'état gazeux et de sa pression. Ainsi, pour basculer de la phase αβ à la phase βγ, le niveau intermédiaire de liquide LT dans le cylindre connecté à l'évaporateur doit être tel que le volume de gaz $V_{\alpha\beta}$ contenu dans ce cylindre à haute pression P_h permette, après une détente idéalement isentropique jusqu'à la pression basse P_b, d'atteindre le niveau bas de liquide LT dans ce cylindre.

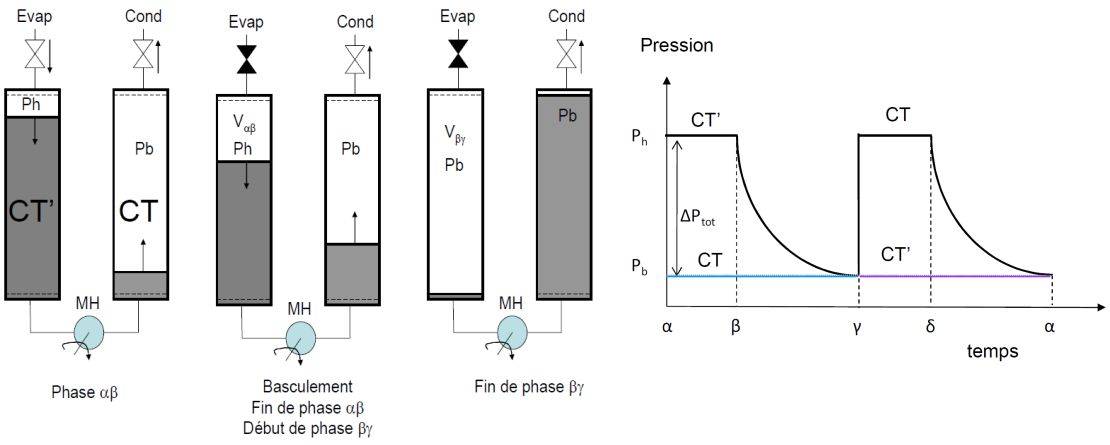


Figure 84 : Gestion des cylindres de transfert sur un demi-cycle et évolution schématique de leurs pressions au cours d'un cycle complet (phases αβ, βγ, γδ et δα)

Dans cette variante CAPILI de 2eme type, la compression du fluide biphasique (a→b) durant la phase αβ est réalisée de manière isentropique par l'intermédiaire d'une bouteille de compression adiabatique (BCA). Une partie du travail brut fourni par la turbine hydraulique via la détente du liquide de transfert permet d'y pressuriser le mélange biphasique de fluide de travail grâce au déplacement du liquide de transfert par une pompe hydraulique auxiliaire accouplée à l'arbre de la turbine. Cette compression permet de refouler vers l'évaporateur un liquide saturé (point b) mais pas sous-refroidi.

Par ailleurs, selon le fluide utilisé et les conditions de pression, l'isentrope de détente de la vapeur saturée en sortie de l'évaporateur (point c) aboutit soit un mélange biphasique (point d pour un fluide dit « humide ») soit à une vapeur surchauffée à P_b (point d_{vs} pour un fluide dit « sec »). Dans le premier cas, le cycle CAPILI de 2eme type correspond parfaitement au cycle de Carnot, tandis que dans le second il existe une petite irréversibilité due à la désurchauffe de la vapeur avant condensation qui diminue légèrement le rendement du cycle.

D'autre part, nous avons montré par un bilan volumique sur le liquide de transfert (incompressible) au cours de l'ensemble du cycle, que cette variante de 2eme type impose une contrainte forte en température qui limite les conditions de fonctionnement admissibles du cycle. Ce bilan impose en effet que le volume molaire du fluide de travail en sortie de l'évaporateur (point c) soit supérieur ou égal au volume molaire du mélange biphasique (point a) en sortie de condenseur : $\nu_c \geq \nu_a$. L'égalité de ces volumes molaires correspond au cas qui assure le plus grand écart de température ($T_h - T_b$) possible, exploitable pour un fluide de travail donné, entraînant donc le meilleur rendement d'une telle machine. Par ailleurs, lorsque l'écart des températures opératoires ($T_h - T_b$) ne correspond pas à cet écart maximal exploitable, l'étape de condensation du fluide (d→a) doit être réalisée en deux étapes successives (d→e puis e→a). Le point e du cycle doit alors vérifier l'égalité des différences de volumes molaires ($\nu_d - \nu_c = \nu_e - \nu_a$).

La variante CAPILI de 1er type permet de pallier ce problème de limitation des performances due à la limitation de l'écart de température exploitable entre l'évaporation et la condensation, mais au prix d'une diminution du rendement exergétique du procédé. Dans cette seconde configuration plus simple techniquement et de gestion moins complexe, la bouteille de compression adiabatique et la pompe hydraulique auxiliaire sont remplacées par une pompe électrique qui pressurise directement le fluide de travail en sortie de condenseur à l'état liquide légèrement sous-refroidi (Fig. 85). Cette compression (a→b) n'est donc plus isentropique ; de même la transformation (b→c) n'est plus isotherme et nécessite de réchauffer le liquide jusqu'à la température d'évaporation (point bs). Le chauffage du liquide sous-refroidi induit une irréversibilité thermodynamique notable dans le cycle. Cette variante de CAPILI de 1er type s'apparente donc plutôt à un cycle de Rankine, excepté le fait que le travail est toujours produit lors d'une détente isentropique et est délivré par un convertisseur hydraulique de meilleur fiabilité, plus économique et à priori plus performant que les turbines à vapeur des cycles de Rankine, plus restrictives dans leurs fonctionnements (nécessité d'une vapeur surchauffée en entrée de turbine).

Les performances de ces variantes CAPILI, ont été évaluées et comparées en considérant que les pompes et moteurs hydrauliques fonctionnent isentropiquement. Le passage de 2ème à 1er type, qui induit une simplification notable des machines, n'amène finalement qu'une diminution minime des performances (Fig.86).

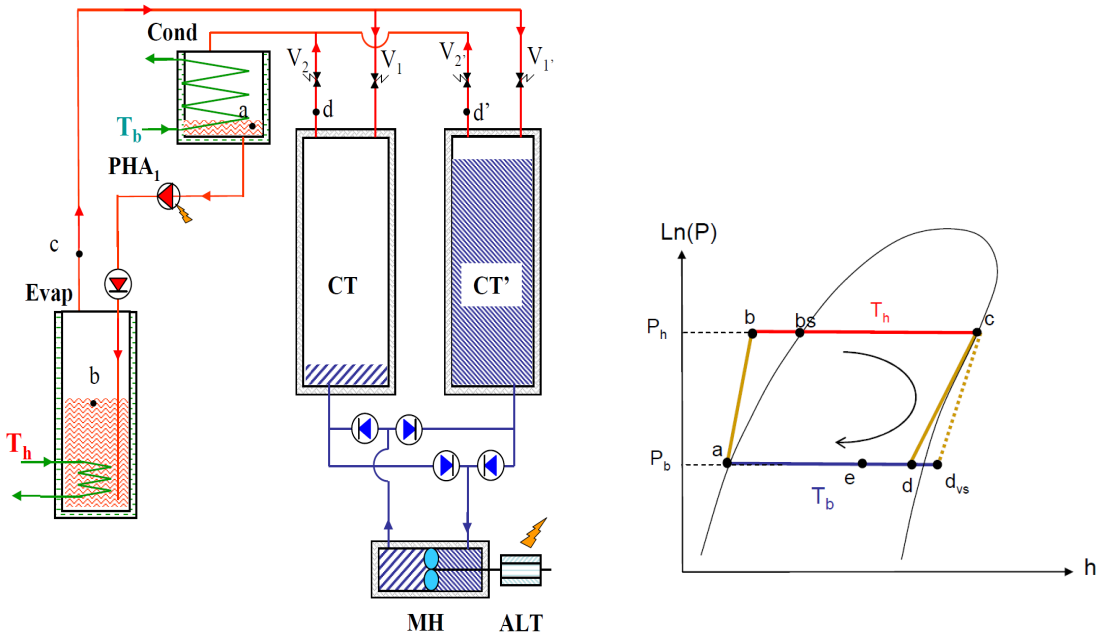


Figure 85 : Schéma de principe d'un cycle CAPILI moteur de 1eme type comportant une pompe pour pressurisé le fluide de travail en sortie de condenseur. Représentation du trajet thermodynamique subi par le fluide dans le diagramme de Mollier.

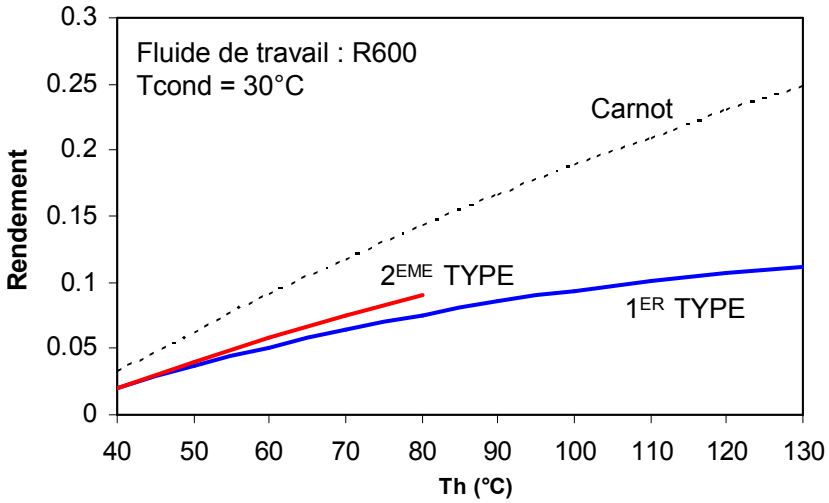


Figure 86 : Comparaison des performances des cycles CAPILI de 1er et 2nd type, en mode moteur et fonctionnant au butane (R600), en fonction de la température haute T_h du cycle et pour une température de condensation de 30°C (pour le second type la température haute T_h est limité à 82°C)

Application du procédé CAPILI à la conversion de l'énergie thermique des mers

Dans le cadre de la thèse de H. Semmari que j'ai co-dirigé avec S. Mauran [THS 5], nous avons évalué le potentiel de ces procédés et leur faisabilité technique pour différentes applications et gammes de température de fonctionnement:

- exploitation de l'énergie thermique des mers (ETM), en utilisant le différentiel thermique existant entre les eaux chaudes de surface (à environ 24-26°C) et les eaux froides profondes (à environ 5-6°C pour une profondeur de 800m) des océans dans la zone tropicale,
- valorisation de l'énergie solaire délivrée par des capteurs solaires plans (typiquement 80°C),
- application de cogénération d'électricité et de chaleur à 80°C à partir d'une source chaude à 200°C (incinérateur, capteurs solaires à concentration, micro-cogénération pour l'habitat).

Pour chacune de ces applications, une estimation des performances du procédé CAPILI de 1er type a permis une sélection de fluides de travail les mieux adaptés. En se basant sur des critères à la fois énergétiques, techniques et environnementaux tels que le rendement de cycle, le différentiel de pression (influençant la taille de la turbine hydraulique), la densité énergétique du fluide (influençant la fréquence des cycles du procédé), la toxicité, le PRG, l'ODP,…, nous avons retenu deux fluides de travail :

- l'eau (R718) pour la gamme haute température (T_h=200°C et T_b=80°C) qui permettrait d'obtenir un rendement énergétique du cycle de 18,5% correspondant à un rendement exergétique de 72.8%,
- le HFC R134a pour la gamme moyenne température (T_h=70°C, T_b=15°C) et l'application ETM (température internes du cycle T_h=22°C, T_b=10°C). Ce fluide permettrait d'obtenir respectivement des rendements énergétiques de 13% et 3.8% correspondant à des rendements exergétiques de 78.5% et 94.1%.

Dans le cadre du projet DEEP-BLUE [PR Nat12] que j'ai piloté avec le soutien de l'ADEME et en partenariat avec l'université de La Réunion (F. Lucas), nous nous sommes intéressé plus particulièrement à l'application ETM. En effet, l'exploitation de cette énergie gratuite, propre, disponible en permanence avec une grande stabilité dans les régions intertropicales, permettrait de répondre en grande partie aux préoccupations énergétiques des territoires insulaires français (Antilles, Polynésie, La Réunion,…). Selon G. Nihous [46] qui a estimé le potentiel techniquement exploitable de cette ressource, l'exploitation du différentiel thermique des océans permettrait une production électrique à l'échelle mondiale de l'ordre d'une puissance de 3 à 5 TWe. A titre de comparaison, la puissance électrique d'origine fossile consommée en 2010 dans le monde est de l'ordre de 2 TWe pour une capacité installée de 3.35 TWe [47].

Pour cette application ETM, une modélisation complète du procédé CAPILI de 1er type a été développée en s'appuyant sur le concept des systèmes équivalents de Gibbs pour décrire et évaluer de manière précise des performances de ce procédé dont le fonctionnement cyclique est fortement dynamique. Cette modélisation a permis ainsi d'évaluer le comportement du procédé sous différentes contraintes, d'envisager différents scénarios de fonctionnement et d'identifier

les paramètres les plus significatifs qui influencent les performances du procédé CAPILI. Les résultats obtenus ont été utilisés pour le dimensionnement d'une petite maquette expérimentale développant une puissance hydraulique de l'ordre de 100W, puis appliqués à la détermination des performances d'une petite centrale ETM qui délivrerait une puissance hydraulique de 15kW.

Une attention toute particulière a été portée à l'étude de la chaîne de conversion hydraulique/ mécanique/électrique. Selon les conditions opératoires (différentiel de pression disponible) et la puissance hydraulique souhaitée, deux technologies pour la conversion hydraulique/mécanique peuvent être envisagées : soit un moteur hydraulique, soit une turbine hydraulique de type Francis. Les moteurs hydrauliques sont bien adaptés aux applications de petites puissances ayant d'importants différentiels de pression et de faibles débits de liquide hydraulique (100 à 500W sous des ΔP supérieurs à 20 bar). Par contre, les turbines hydrauliques de type Francis sont mieux adaptées aux puissances hydrauliques élevées fonctionnant sous des différentiels de pression relativement faibles (de 1 à 5 bar).

L'étude spécifique menée sur la chaîne de conversion hydraulique a permis de démontrer une dépendance linéaire du débit de liquide de transfert LT, traversant le moteur ou la turbine, avec le différentiel de pression soumis à ses bornes. Cette dépendance caractérise la résistance hydraulique du convertisseur en charge R_{hyd}, qui est fonction de la charge couplée au générateur électrique et des caractéristiques des composants de la chaîne de conversion (Fig. 87), à savoir :

- des coefficients de débit Kv des vannes (ou clapets), placées en amont et en aval du convertisseur pour contrôler le sens de circulation du liquide hydraulique,
- du convertisseur hydraulique/mécanique : rendement mécanique η_{mec}, rendement volumétrique η_v, de la cylindrée pour un moteur hydraulique *Cyl* ou la vitesse spécifique de rotation ω_s pour une turbine hydraulique. Celle-ci est une grandeur caractéristique d'une famille de turbines géométriquement semblables, qui définit la vitesse idéale de rotation pour produire 1kW de puissance mécanique avec un différentiel de pression de 1 mCE,
- de l'accouplement mécanique : rendement mécanique η_{acc} et rapport de transmission τ_{acc},
- du générateur électrique : constante de couple Kc, résistance interne Ri,
- de la charge électrique caractérisée soit par une résistance de charge Rc soit une puissance fixée.

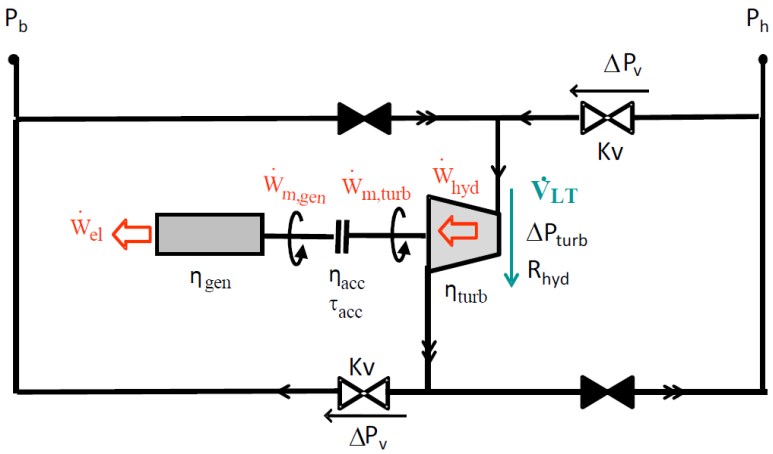


Figure 87 : Schéma de la chaîne conversion hydraulique/mécanique/électrique

Cette résistance hydraulique est déterminée à partir des conditions de fonctionnement souhaitées pendant la phase αβ du cycle CAPILI pour laquelle le différentiel total de pression ΔP_{tot} imposé par les cylindres est supposé constant, c'est-à-dire pour la puissance électrique fixée que doit délivrer le convertisseur hydraulique. Durant cette phase, en tenant compte des pertes de charge à travers les vannes caractérisées par leurs coefficients de débit K_v, le travail hydraulique peut s'exprimer comme une fonction cubique du débit volumique du liquide de transfert de densité d :

$$\dot{W}_{hyd}^{\alpha\beta} = \Delta P_{tot}\dot{V}_{LT} - \frac{2d}{K_v{}^2}\dot{V}_{LT}{}^3 = \frac{\dot{W}_{el}^{\alpha\beta}}{\eta_{gen}\eta_{acc}\eta_{turb}} \qquad \textbf{(III.4)}$$

La résolution de cette équation permet alors de déterminer le débit nécessaire sous un ΔP_{tot} donné, et par suite la résistance hydraulique de la turbine en charge soumis à ce différentiel de pression à ses bornes :

$$R_{hyd} = \frac{\Delta P_{tot}}{\dot{V}_{LT}^*} - 2\frac{d}{K_v{}^2}\dot{V}_{LT}^* \qquad \text{avec} \quad \dot{V}_{LT}^* = \sqrt{\frac{4C_1}{3}}\cos\left[\frac{\pi}{3} - \frac{1}{3}\arccos\left(\frac{C_2}{2}\sqrt{\frac{27}{C_1{}^3}}\right)\right] \qquad \textbf{(III.5)}$$

$$\text{où} \quad C_1 = \Delta P_{tot}^{\alpha\beta}\frac{K_v{}^2}{2d} \quad \text{et} \quad C_2 = \frac{\dot{W}_{el}^{\alpha\beta}}{\eta_{gen}\eta_{acc}\eta_{turb}}\frac{K_v{}^2}{2d}$$

Dans le cas d'un moteur hydraulique caractérisé par une cylindrée *Cyl*, nous avons montré que cette résistance hydraulique s'exprime plus simplement en fonction des caractéristiques de la chaîne de conversion, notamment de sa cylindrée dont la valeur sera dictée par le niveau de puissance électrique à délivrer :

$$R_{hyd} = \frac{\eta_v}{\eta_{mec}\eta_{acc}(R_c + R_i)}\left(\frac{2\pi K_c \tau_{acc}}{Cyl}\right)^2 \qquad \textbf{(III.6)}$$

Ainsi, l'estimation de la résistance hydraulique du convertisseur en charge qui, par simplification dans cette première évaluation, a été supposée constante au cours des phases de fonctionnement du cycle, permet alors de déterminer le débit de liquide hydraulique qui s'écoule à partir des pressions régnant dans les cylindres de transfert, variables au cours du cycle complet. En tenant compte des pertes de charge à travers les vannes, ce débit de liquide de transfert et le différentiel de pression aux bornes du convertisseur s'expriment comme :

$$\dot{V}_{LT} = \frac{-K_v{}^2.R_{hyd} + K_v.\sqrt{K_v{}^2.R_{hyd}{}^2 + 8.d.\Delta P_{tot}}}{4d} \qquad \text{et} \qquad \Delta P_{mot} = \Delta P_{tot} - 2d\left(\frac{\dot{V}_{LT}}{K_v}\right)^2 \qquad \textbf{(III.7)}$$

La connaissance de ce débit permet ensuite de déterminer l'évolution des puissances hydraulique, mécanique et électrique produites au cours des différentes phases du cycle CAPILI, ce qui est primordial pour le dimensionnement des composants du procédé, l'optimisation de son comportement dynamique, la gestion des différentes phases ainsi que l'estimation de ses performances.

Une petite maquette de laboratoire de 100 W de puissance hydraulique d'un moteur hydraulique à engrenage alimenté en huile de faible viscosité, a ainsi été montée pour vérifier le modèle de résistance hydraulique (Fig. 88). Pour s'affranchir des aspects thermiques liés à la gestion de l'évaporateur et du condenseur, les cylindres ont été gérés sous Labview, par une alimentation en azote à HP et un échappement à BP contrôlées, simulant les pressions de l'évaporateur et du condenseur. L'instrumentation de cette maquette permet la mesure des niveaux de liquide et des pressions dans les cylindres, la mesure du couple mécanique et de la vitesse de rotation en sortie du moteur hydraulique, ainsi que la mesure de la tension et de l'intensité en sortie d'un moteur électrique CC à aimant permanent fonctionnant en mode générateur. Nous avons ainsi pu mesurer la résistance hydraulique de la chaîne de conversion sous diverses conditions opératoires et vérifier la dépendance linéaire du débit avec le différentiel de pression (Fig. 89). Par ailleurs les expérimentations menées sur cette maquette ont permis d'optimiser l'enclenchement des différentes phases du cycle et de d'analyser l'influence du volume de basculement de la phase isobare αβ à la phase de détente adiabatique βγ sur les performances.

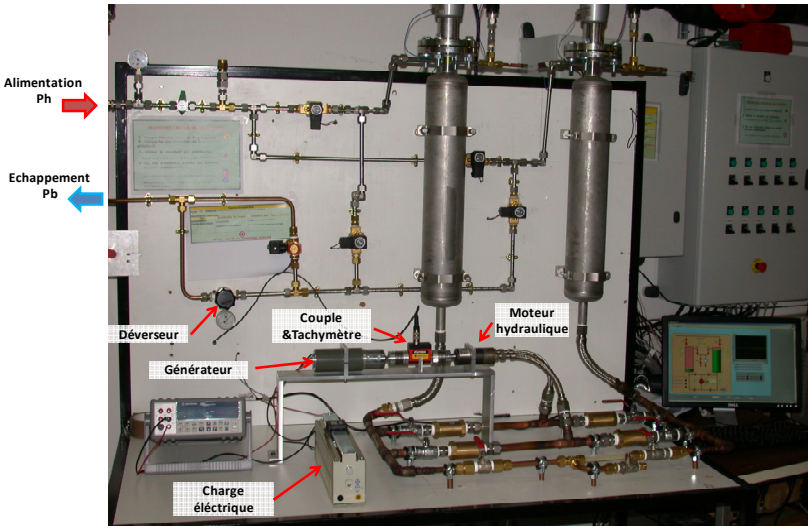


Figure 88 : Maquette experimentale du procédé CAPILI de 100W

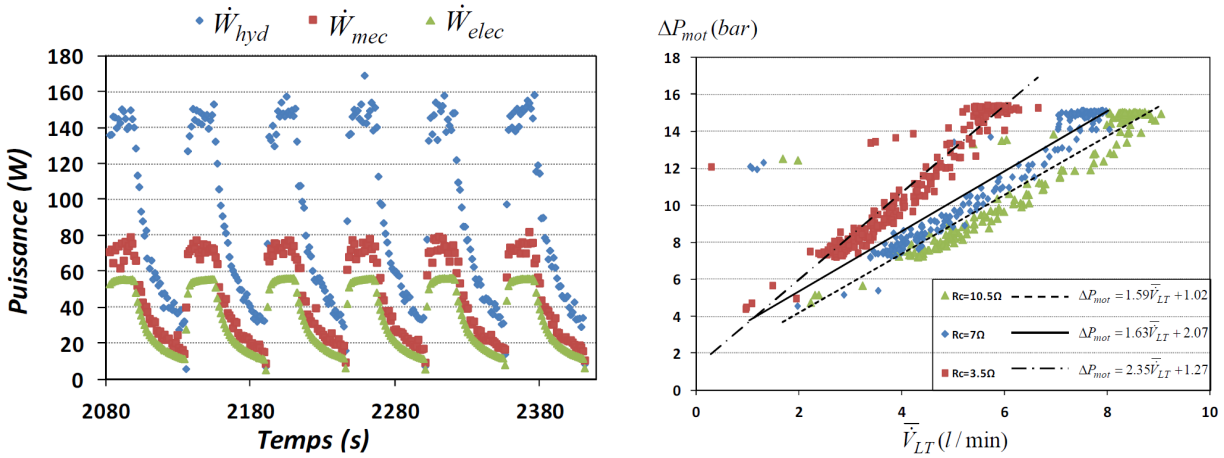


Figure 89 : Evolutions experimentales des puissances hydrauliques, mécaniques et électriques obtenues sur la maquette du procédé CAPILI et validation de l'hypothèse de variation lineaire du différentiel de pression aux bornes du moteur hydraulique au cours du cyclage, en fonction des débits volumiques mesurés pour différentes résistances de charge Rc appliquées au généreur électrique.

La modélisation du procédé CAPILI par les systèmes de Gibbs équivalents, validée par ces résultats expérimentaux, a permis le dimensionnement et la caractérisation des performances d'un cycle CAPILI de 1er type, adapté à l'exploitation de l'énergie thermique des mers et permettant de délivrer une puissance électrique moyenne de l'ordre de 10 kW. Le choix de la turbine hydraulique a été effectué en tenant compte, d'une part du différentiel de pression disponible de 1.93 bar (correspondant à 19.7 mCE) obtenu avec le fluide de travail R134a s'évaporant à 21°C et condensant à 10°C, et d'autre part, pour une puissance hydraulique de l'ordre de 15 kW et une vitesse de rotation de turbine de 375 tr/mn souhaitées durant la phase αβ. Ces valeurs nous ont permis de sélectionner une turbine de type Francis « lente », caractérisée par une vitesse spécifique de 40 tr/mn, dont les dimensions sont très raisonnables en comparaison des turbines à vapeur utilisées dans les cycles Rankine : diamètre extérieur de roue de 0,7 m, diamètre de sortie de roue de 0.35m et hauteur de distributeur d'entrée de 3.2 cm. La vitesse du liquide hydraulique en sortie de roue serait d'environ 0.8 m/s. Les volumes des cylindres de transfert, de l'ordre de 7 m^3, ont été adaptés pour obtenir une durée de demi-cycle de l'ordre de la minute. Sur la figure 90 sont illustrées les évolutions typiques au cours du cyclage du procédé, de la pression dans les cylindres de transfert CT et CT', des températures dans l'évaporateur et le condenseur, de la vitesse de rotation et du couples moteur délivrées par la turbine, et celles entraînant le générateur électrique, ainsi que les puissances hydrauliques mécaniques et électriques générées.

Par ailleurs, les consommations électriques des auxiliaires ont été pris en compte dans cette modélisation, notamment celle de la pompe d'alimentation de l'évaporateur en fluide de travail et celles des pompes nécessaires à la circulation de l'eau chaude de surface qui alimente l'évaporateur et de l'eau froide profonde alimentant le condenseur. Des pertes de charge réalistes ont été considérées sur ces conduites de pompage : 2 mCE pour l'eau chaude de surface et 4 mCE pour l'eau froide pompée à 800 m de profondeur. Ainsi, les performances moyennes d'une installation ETM ont été évaluées sur la base du rendement η_{CPL} du cycle CAPILI de 1er type, du rendement global net η_{net} et du coefficient BWR (Back Work Ratio) défini comme le rapport de la puissance électrique nette produite par l'installation et la puissance électrique brute délivrée par la turbine:

$$\eta_{CPL} = \frac{\dot{W}_{el\,brut} - \dot{W}_{\mathrm{Pomp,alim}}}{\dot{q}_{evap}} \qquad \eta_{net} = \frac{\dot{W}_{el\,brut} - (\dot{W}_{\mathrm{Pomp,alim}} + \dot{W}_{Pomp,ch} + \dot{W}_{Pomp,fr})}{\dot{q}_{evap}}$$

$$BWR = \frac{\dot{W}_{el\,brut} - (\dot{W}_{\mathrm{Pomp,alim}} + \dot{W}_{Pomp,ch} + \dot{W}_{Pomp,fr})}{\dot{W}_{el\,brut}} \qquad \textbf{(III.8)}$$

Dans les conditions de fonctionnement de cette installation ETM, le rendement du cycle CAPILI est de l'ordre de 2.47%, ce qui est bien inférieur à la valeur de 3.82% évaluée de manière simplifiée. Cette différence se justifie du fait que le modèle dynamique tient compte à la fois des différentes pertes de charges occasionnées par les vannes, et de valeurs réalistes des caractéristiques des composants qui constituent la chaîne de conversion. Le modèle simplifié en quasi statique considérait plutôt des valeurs idéales (rendement de la chaîne de conversion de 1).

Le rendement exergétique du cycle calculé par rapport aux températures internes de fonctionnement (évaporation à 22°C et condensation à 10°C) est de 61% avec un rendement net global de 1.95% et un ratio BWR de 76%. Ces performances estimées sont meilleures que celles obtenues pour les centrales ETM utilisant un cycle conventionnel de Rankine (η_{ex} de 40 à 50% ; η_{net} de 1.6 à 1.8 %) [48]. Pour le procédé thermo-hydraulique CAPILI, 24% de la puissance électrique délivrée par la turbine sont consommés par la centrale pour assurer son auto-fonctionnement, alors qu'habituellement cette consommation des auxiliaires représente de 40 à 50% de la production totale.

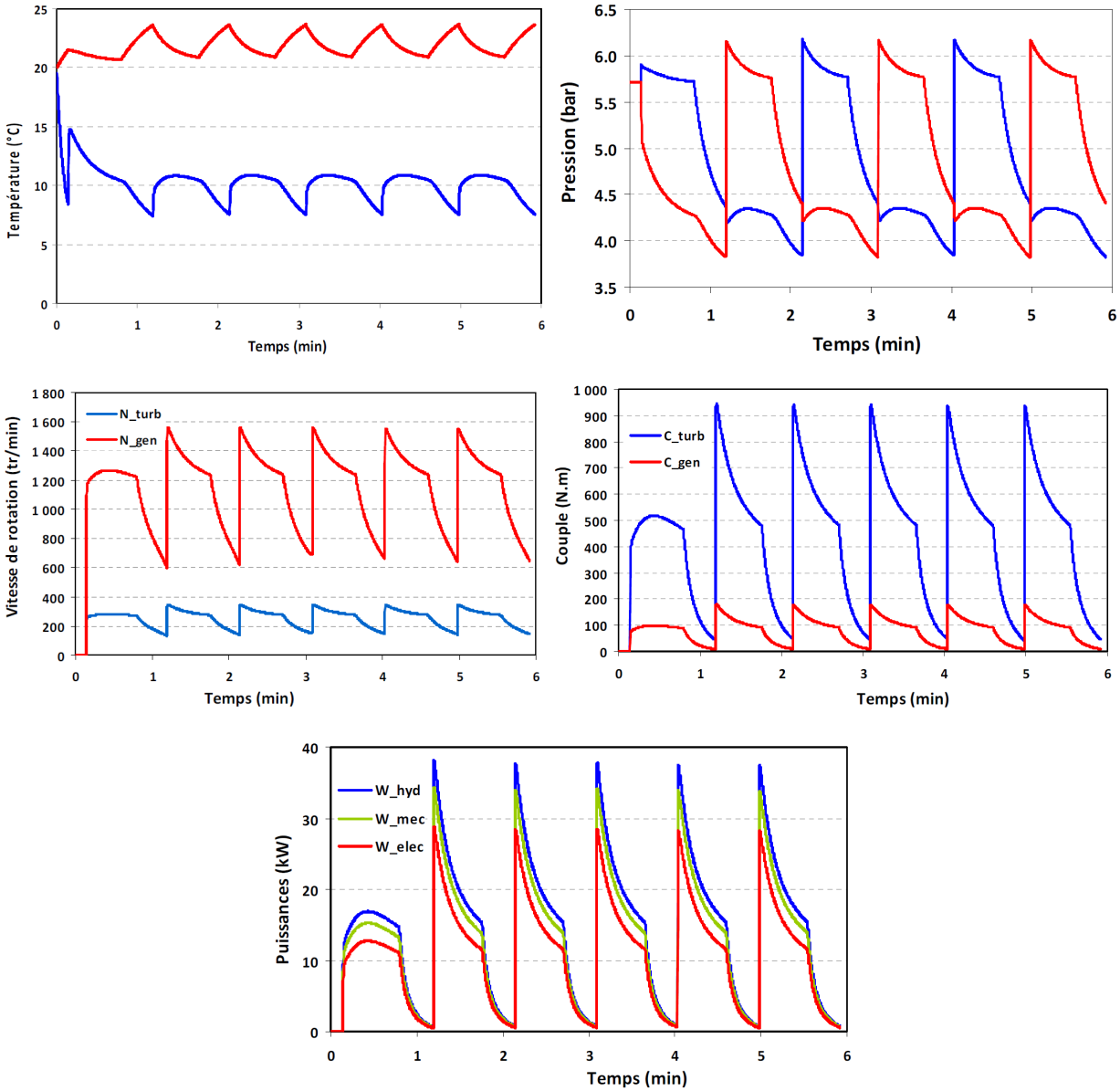


Figure 90 : Évolutions simulées au cours du cyclage des températures d'évaporation et de condensation, des pressions régnant dans les cylindres CT et CT', des vitesses de rotation et des couples moteurs de la turbine et du générateur, ainsi que les puissances hydrauliques, mécaniques et électriques produites

Ces résultats sont très encourageants mais demandent cependant à être confortés expérimentalement sur un prototype représentatif, mettant en œuvre une turbine hydraulique de type Francis d'environ 1 à 2kW_{el} et fonctionnant dans les mêmes conditions. C'est dans cet objectif qu'une proposition de projet DEEP-BLUE II est actuellement soumise à l'ADEME afin de poursuivre le développement expérimental du procédé CAPILI pour l'exploitation de l'énergie thermique des mers. Les résultats du projet DEEP-BLUE I ont montré en effet que cette technologie innovante semble prometteuse et qu'il est nécessaire de poursuivre cet axe de recherche.

III.2.2 - Cycles CAPILI récepteurs

Le procédé CAPILI récepteur se distingue du mode moteur précédent de par son fonctionnement en mode pompe à chaleur (PAC), qui nécessite alors l'introduction d'un travail pour réaliser une production utile de froid et/ou de chaleur. Ce travail est consommé par une pompe hydraulique permettant de comprimer, toujours par l'intermédiaire d'un piston liquide, les vapeurs du fluide de travail contenues dans les cylindres de transfert alternativement en communication avec un évaporateur ou un condenseur.

Les procédés CAPILI-PAC reprennent la plupart des éléments des procédés CAPILI moteur, excepté le moteur/turbine hydraulique MH et la pompe PHA_1 qui sont remplacés respectivement par une pompe hydraulique PH pour comprimer, via le liquide de transfert, les vapeurs de fluide de travail, et par un dispositif pour détendre le fluide de travail de l'état de liquide saturé jusqu'à celui d'un mélange biphasique introduit dans l'évaporateur (Fig. 91). Selon le fluide de travail utilisé, l'étape de compression isentropique peut conduire à un mélange biphasique (1-2), ou à de la vapeur surchauffée (1-2_{vs}) qui générerait des irréversibilités thermodynamiques minimes.

Comme pour le mode moteur, le procédé CAPILI-PAC présente deux variantes de $2^{ème}$ ou de 1^{er} type selon que la détente du liquide saturé en sortie du condenseur est respectivement réalisée de manière isentropique (3-4_2) par l'intermédiaire d'une bouteille de détente adiabatique (BDA) ou de manière isenthalpique (3-4_1), techniquement plus simple, par l'intermédiaire d'un détendeur classique (VD). La détente idéalement isentropique pour la variante de $2^{ème}$ type permet ainsi de récupérer un travail supplémentaire qui reste néanmoins très marginal, et conduit à des coefficients de performance (COP) ou d'amplification (COA) légèrement meilleurs que ceux de la variante de 1^{er} type. Cependant ce gain étant relativement faible au regard de l'augmentation de la complexité du procédé, la variante CAPILI-PAC de 1^{er} type apparaît finalement la plus intéressante.

L'enchaînement des phases est équivalent à celui du procédé moteur : une phase $\alpha\beta$ à ΔP croissante suivie d'une phase $\beta\gamma$ à ΔP quasi-constante. La gestion de ces phases est aussi régie par les variations de niveau du liquide hydraulique LT induites par les variations du volume de fluide de travail G dans les deux cylindres de transfert :

- phase $\alpha\beta$: à l'instant initial, le niveau de liquide LT est haut dans le cylindre CT' et bas dans le cylindre CT, les deux cylindres étant tous deux à la pression P_b. La pompe

hydraulique aspire le liquide de transfert du cylindre CT' qui se remplit alors en vapeur provenant de l'évaporateur, et refoule ce liquide de transfert dans le cylindre CT isolé du condenseur. Le liquide de transfert pressurise alors progressivement les vapeurs, de P_b à P_h au fur et à mesure que le cylindre CT se remplit. Simultanément, la détente du liquide saturée en sortie de condenseur est réalisée soit par la vanne de détente VD soit par la bouteille de détente adiabatique BDA. Ainsi, durant cette phase, les transformations suivantes ont lieu : détente isentropique (3-4_2) pour le CAPILI-PAC de 2^{eme} type ou isenthalpique (3-4_1) pour le CAPILI-PAC de 1^{er} type, puis évaporation partielle (4-5) dans l'ensemble Evaporateur-cylindre CT' et compression isentropique (1-2_{vs}) dans le cylindre CT. Durant cette phase, un travail à puissance croissante est donc fourni à la pompe hydraulique.

- phase βγ : la pompe hydraulique continue de remplir le cylindre CT en liquide hydraulique de transfert. Lorsque la pression dans le cylindre CT devient supérieure à celle du condenseur, les vapeurs contenues dans CT sont alors refoulées vers le condenseur (2_{vs}-3) par le clapet, tandis que des vapeurs continuent à être produites dans l'évaporateur et à s'expanser dans le cylindre CT' (5-1). Durant cette phase, le travail est consommé par la pompe hydraulique à puissance quasi-constante.

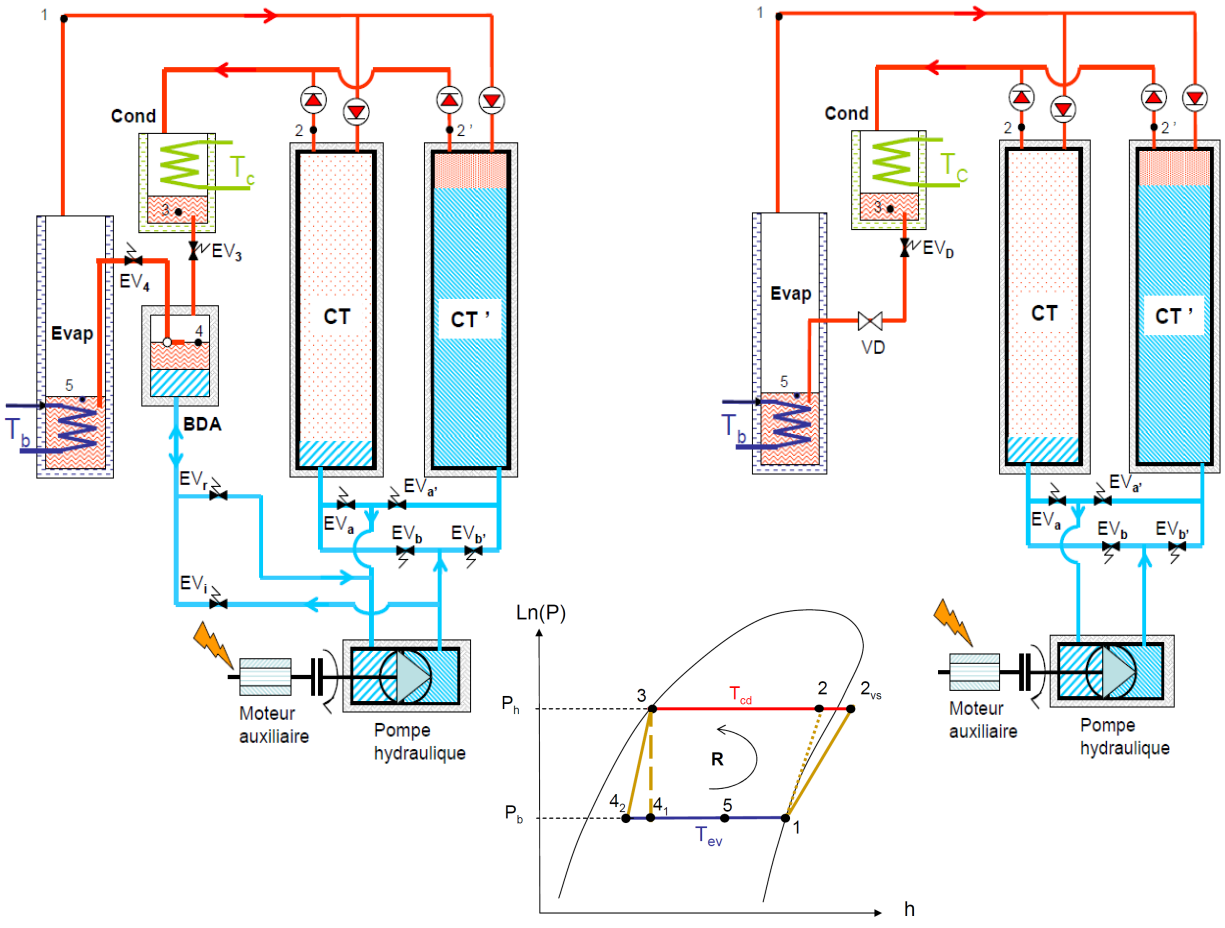


Figure 91 : Schémas de principe des procédés CAPILI-PAC de 2^{eme} et 1^{er} type et évolutions possibles du fluide de travail G dans le diagramme de Mollier.

Comme pour le cycle CAPILI moteur, les variations de volume du fluide travail et du liquide hydraulique dans les cylindres impliquent que soit vérifiée l'équation $v_{2s} - v_3 = v_1 - v_5$ entre les volumes massiques du fluide de travail.

Une application potentielle des procédés CAPILI-PAC pour la climatisation des véhicules hybrides et thermiques est en cours d'évaluation dans le cadre d'un partenariat avec l'industriel PSA. En effet, PSA souhaite investiguer de nouvelles technologies de rupture permettant de réduire les émissions de CO_2 attribuables au fonctionnement de la climatisation, et au confort thermique de l'habitacle des véhicules, afin de répondre à l'évolution plus contraignante des prochaines normes anti-pollution. Cette première étude de faisabilité, réalisée actuellement dans le cadre du stage Master de R. Borgogno que je co-encadre avec S. Mauran, doit déboucher sur une thèse CIFRE en 2014 si les résultats du pré-dimensionnement sont concluants.

D'ores et déjà, une première estimation des performances des cycles CAPILI-PAC de 1er et 2eme types a été réalisée, à partir de la base de données thermodynamiques REFPROP du NIST, en envisageant le fluide de travail R1234yf, fluide HFC qui va prochainement se substituer au fluide R134a du fait de son très faible PRG (GWP de 4 contre 1300). La figure 92 montre une comparaison du COP de ces cycles thermo-hydrauliques en fonction de la température d'évaporation et de la température de condensation. Le rendement exergétique du cycle CAPILI-PAC de 1er type varie de 0.75 à 0.85 tandis que celui de 2eme type est proche de l'unité. Ces performances sont de loin plus élevées que celles des solutions actuellement mises en œuvre par compression mécanique de vapeurs dont le rendement exergétique est de l'ordre 0.15 à 0.20.

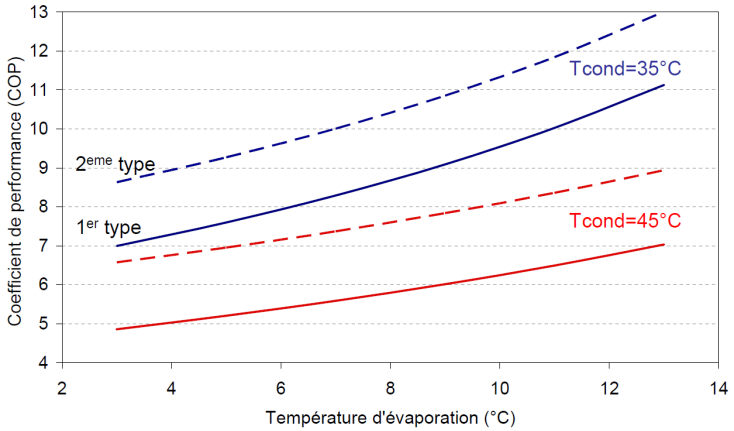


Figure 92 : Évolution du COP des cycles CAPILI-PAC de 1er et 2eme type utilisant le fluide de travail R1234yf en fonction de la température d'évaporation pour différentes températures de condensation

Cette étude doit se poursuivre par le développement d'un modèle simplifié en régime dynamique afin d'estimer plus précisément les performances du procédé, en tenant compte d'un rendement réaliste de pompe hydraulique, de la qualité des échanges thermiques au niveau de l'évaporateur et condenseur, du volume des cylindres de transfert, de l'influence de la membrane séparatrice placée dans ces cylindres. Il permettra aussi de proposer un

dimensionnement et des solutions technologiques compatibles avec les contraintes auxquelles sont soumis les systèmes embarqués : volume, poids, tenue mécanique aux vibrations et forces inertielles.

III.3 - Conclusions

Les travaux de recherche sur les procédés thermo-hydrauliques présentés dans ce chapitre constituent une thématique originale développée très récemment au sein de l'équipe. Nous avons d'abord exploré le potentiel du procédé tritherme CHV3T au cours de la thèse de M. Martins. Les résultats de simulation ont démontré l'intérêt de ce procédé pour les applications de climatisation solaire.

Cependant, comme pour les procédés thermochimiques, le procédé CHV3T ne permet que la transformation de l'énergie thermique en froid ou chaleur. Ainsi, pour des applications de cogénération ou de trigénération avec production de travail convertible en électricité, une nouvelle configuration de procédé thermo-hydraulique a été développée : le procédé CAPILI. Ce procédé ditherme, qui autorise deux modes de fonctionnement (mode moteur avec production de travail ou mode pompe à chaleur) permettrait par couplage mécanique d'envisager une trigénération avec des rendements exergétiques élevés [P32]. Le potentiel du cycle CAPILI en mode moteur a été évalué au cours de la thèse de H. Semmari, en particulier pour la conversion de l'énergie thermique des mers. Nous avons montré qu'il était nécessaire d'investiguer davantage l'étude du comportement de la chaîne de conversion hydraulique/mécanique/électrique en régime dynamique, afin de maximiser les performances d'un tel procédé dont les performances semblent a priori très prometteuses. La prise en compte de l'évolution du rendement de la turbine en fonction des conditions de fonctionnement variables, en terme de débit et pression, est actuellement à l'étude dans le cadre du Master de A. Gumba. Quant au cycle CAPILI-PAC, son évaluation est actuellement en cours et doit faire l'objet d'une thèse en 2014 si les résultats préliminaires pour une application de climatisation dans les véhicules automobiles sont convaincants.

Les travaux menés sur ces procédés hydrauliques ont été soutenus par le programme Energie du CNRS PIE2 (projet Trigé-Bat [PR Nat9]), l'ADEME (projet DEEP-BLUE [PR Nat 12]) et par l'industriel Saunier-Duval [PR Ind 6]. Ils ont été réalisés dans le cadre de 3 masters (S. Cleder, R. Borgogno et A. Gumba) et de 2 thèses (M. Martins et H. Semmari ([THS 4] [THS 5]) que j'ai co-encadrés avec S. Mauran.

Cette thématique de recherche a fait l'objet de :

- *2 brevets [Br 10] [Br 11]*
- *3 publications : [P30], [P32], [P33]*
- *6 communications dans des congrès internationaux : [C40],[C42],[C43],[C47],[C48],[C49]*

CONCLUSIONS

ET

PERSPECTIVES DE RECHERCHE

Dans ce mémoire qui présente une synthèse des travaux menés depuis ma thèse soutenue en 1995, j'ai discuté plusieurs thématiques relatives à la transformation, la conversion, le stockage et le transport de l'énergie thermique. Cette activité de recherche m'a conduit à développer une recherche essentiellement structurée autour des problématiques scientifiques liées aux procédés thermochimiques solide/gaz, puis aux procédés thermo-hydrauliques, en visant diverses finalités énergétiques : transformation chaleur/froid, thermo-transformation chaleur/chaleur, conversion chaleur/travail, stockage de haute densité énergétique de l'énergie thermique, transport de chaleur/froid à longue distance,…. Ces thématiques ont pour motivation commune la recherche de solutions induisant une utilisation plus rationnelle de l'énergie thermique sur la base de critères de performances énergétiques et exergétiques, ainsi que le développement de procédés énergétiques propres permettant de réduire notre impact environnemental, par une exploitation plus importante des énergies renouvelables telles que l'énergie solaire ou l'énergie thermique des mers, ou la valorisation des rejets thermiques.

Trois grandes thématiques ont ainsi été explorées au cours de mon activité de recherche.

Le premier thème concerne le développement d'outils d'analyse thermodynamique qui permettent une meilleure définition de la qualité d'un procédé de transformation ou conversion énergétique. Ainsi, l'analyse des procédés de conversion énergétique par l'approche thermodynamique basée sur le concept des cycles endoréversibles, a permis de préciser de nouveaux critères permettant une mesure plus réaliste de leurs qualités thermodynamiques, en tenant compte de contraintes dimensionnelles telle que la surface totale d'échangeur mise en œuvre. Par ailleurs, une nouvelle approche de l'analyse exergétique des procédés, reposant sur la définition de l'exergie de transit, a permis l'émergence de nouvelles structures idéales de procédés thermochimiques basées sur des couplages pertinents de dipôles thermochimiques. Ces nouvelles structures ont ensuite été évaluées et leur potentiel a pu être démontré pour les applications de transport de l'énergie thermique ou la production de froid à partir de chaleur basse température.

Le second thème abordé est relatif aux problématiques scientifiques associées aux procédés thermochimiques pour des objectifs applicatifs relatifs à la transformation, au stockage et au transport de l'énergie thermique sous forme de chaleur ou de froid. Ces procédés à sorption solide/gaz peuvent en effet apporter une réponse pertinente aux problématiques de gestion et d'utilisation rationnelle de l'énergie thermique, notamment par leurs aptitudes à réaliser par couplage thermique et/ou massique des cycles à multiples effets performants. Par ailleurs, le fonctionnement par nature discontinu des procédés thermochimiques solide/gaz, permet d'envisager le stockage de l'énergie thermique sous forme chimique avec de fortes densités

énergétiques. Cette fonctionnalité peut avantageusement être exploitée pour la gestion de l'énergie, notamment dans les applications de production de chaleur ou de froid de forte puissance (production instantanée de glace, régénération de filtre à particule,…) ou la valorisation différée de l'énergie solaire tel que le stockage inter-saisonnier. Cependant, l'obtention d'un procédé thermochimique performant pour une finalité énergétique visée, implique d'intervenir à différents niveaux de la conception du procédé et doit prendre en compte les interactions existantes à diverses échelles, allant du matériau actif jusqu'au procédé : le choix et la caractérisation du solide réactif, la détermination de sa mise en œuvre optimale, la définition géométrique et le dimensionnement du réacteur qui impliquent une optimisation des transferts de gaz réactif et de chaleur, et enfin la gestion dynamique de ce réacteur au cours du cycle de fonctionnement du procédé. Cette activité de recherche m'a permis d'approfondir ces différents niveaux d'échelle impliqués dans les procédés thermochimiques, et illustre la diversité des problématiques scientifiques que j'ai abordées dans ce domaine en fonction de divers objectifs applicatifs.

Enfin, le troisième volet de mes travaux concerne plus spécifiquement le développement de nouveaux procédés thermo-hydrauliques. Cette thématique très récente a été développée dans l'équipe dans l'objectif de pallier la carence des procédés thermochimiques à réaliser de manière efficace une conversion de l'énergie thermique en travail. Le caractère novateur de ces procédés repose sur la mise en œuvre d'un piston liquide, qui permet de comprimer ou détendre une vapeur de manière quasi-isentropique. L'intérêt de ces procédés réside dans le fait que le travail de compression ou de détente est fourni ou récupéré au moyen d'une pompe ou une turbine hydraulique, réputées plus performantes et plus fiables que les compresseurs ou turbines à vapeur. L'évaluation des performances de ces cycles dithermes pour la production de travail convertible en électricité (CAPILI) ou pour la production de froid/chaleur (CAPILI-PAC) ont montré un fort potentiel qui demande cependant à être confirmé expérimentalement. Les verrous au développement de ces procédés prometteurs sont clairement identifiés et des solutions technologiques ont été proposées. Cet axe de recherche laisse envisager par la suite de nombreuses applications telles que la cogénération pour l'habitat, la production d'électricité à partir de capteurs solaires plans, le confort thermique des véhicules,…

L'ensemble de ces travaux, dont le fil directeur vise à proposer des solutions technologiques innovantes aux importants enjeux énergétiques et environnementaux actuels, s'est concrétisé par une activité diversifiée et équilibrée entre recherche amont et recherche appliquée. Ces recherches ont été soutenues par de nombreuses collaborations institutionnelles (nationales et internationales) et partenariats industriels, et enrichies par une forte activité d'encadrement (4 post-docs, 5 doctorants, 2 DEA et 6 Masters). Les résultats de ces travaux ont permis la délivrance de 11 brevets internationaux, une demande de brevet français CEA/CNRS actuellement en cours, et ont donné lieu à 36 publications dans des revues internationales, 70 communications (dont 19 sans actes) pour la diffusion de ces thématiques de recherche dans des conférences internationales, colloques ou séminaires.

Perspectives de recherche

Au terme de cette synthèse des travaux de recherche, il convient aussi d'évoquer quelques pistes de réflexion pour la poursuite de ces études. Les perspectives de recherche que je propose visent comme objectif général à développer des recherches méthodologiques et appliquées, dans une logique d'exploiter de manière optimale le potentiel des procédés thermochimiques et thermo-hydrauliques, pour une utilisation performante de l'énergie thermique en terme d'efficacité énergétique et de réduction des impacts environnementaux. Au-delà des travaux déjà initiés dans notre équipe, plusieurs thématiques de recherche me semblent à la fois prometteuses et d'actualité. A court terme, il s'agira de revisiter et approfondir certaines thématiques présentées dans ce mémoire. A plus long terme, il s'agira d'explorer de nouveaux axes de recherche, en élargissant le champ d'étude des procédés thermochimiques et thermo-hydrauliques à d'autres objectifs applicatifs impliquant de nouvelles problématiques scientifiques.

Ainsi les **outils d'analyse thermodynamique** des procédés devront être complétés afin de prendre en compte leur dynamique instationnaire et plus particulièrement celle des procédés utilisant une source disponible par intermittence et impliquant un stockage d'énergie. De nouveaux critères de qualité thermodynamique devront être établis afin de définir les conditions optimales de fonctionnement du procédé et le dimensionnement idéal du stockage en terme de choix du matériau (température de stockage/destockage), de volume, de surface d'échange,… Le projet de recherche In-STORES (ANR-SEED 2012) qui vient de démarrer va dans ce sens et se propose de développer un procédé de stockage thermochimique de chaleur solaire à haute température couplé à un cycle Rankine. Il s'agira alors en fonction des scénarios de charge/décharge (en terme de puissance et de durée) de définir l'intégration optimale de ce stockage dans le procédé global, qui permette une gestion optimisée des pics de demande de quelques heures ou répondre à la fourniture d'une production continue de base. Le développement d'une méthodologie s'appuyant sur les outils de la thermodynamique en dimensions finies, déjà ébauchés et restant à compléter, doit permettre d'apporter des éléments de réponse pertinents pour l'optimisation du dimensionnement du stockage en fonction des stratégies de gestion de ce stockage thermochimique et de son couplage avec le cycle de Rankine. C'est l'un des objectifs affichés de la thèse en co-tutelle avec le LTN de Nantes prévue dans le cadre du projet In-STORES.

Pour les procédés thermochimiques, les perspectives de recherche à court terme s'orientent davantage vers le développement d'applications de **stockage de chaleur de haute densité énergétique**. Cette spécificité est un atout potentiel propre aux procédés à sorption solide/gaz qu'il convient de développer. Le domaine des **hautes températures** pour les besoins de l'industrie et du solaire à concentration est clairement visé. En continuité du projet ESSI (ANR-StockE) relatif au stockage inter-saisonnier de chaleur basse température pour l'habitat, le projet In-STORES a pour objectif de développer un réacteur thermochimique fonctionnant dans la

gamme 400-600°C adapté aux spécificités de la filière solaire thermodynamique. On ne dispose actuellement que de peu d'études sur des systèmes réactifs solide/gaz opérant avec la vapeur d'eau dans cette gamme de conditions opératoires. Les verrous majeurs à cette thématique sont liés à des aspects matériaux (caractérisation de la cinétique chimique, mise en œuvre du réactif, tenue au cyclage du réactif, évolution des caractéristiques de transferts de chaleur et de masse,…) ainsi qu'à la dynamique du réacteur de stockage soumis à une variabilité des contraintes thermodynamiques appliquées. Il s'agira dans le cadre de ce projet de proposer une conception de réacteur performant en terme d'énergie stockée et de puissance restituée, et d'en valider les performances par l'expérimentation. D'autre part, la variabilité de la ressource solaire et de la demande en électricité selon les divers scénarios, nécessite une optimisation de la dynamique du couplage entre le stockage thermochimique et le cycle de Rankine. Une modélisation globale de l'installation complète doit permettre l'analyse de ces différents régimes de fonctionnement et d'évaluer l'impact des phases transitoires du stockage sur le comportement du cycle Rankine (notamment au démarrage de la phase de déstockage). L'un des défis à relever, sera de permettre quel que soit le scénario envisagé, un démarrage quasi-instantané de la production électrique (inférieur à 30mn) et de maintenir celle-ci aussi constante que possible malgré une vitesse intrinsèquement variable de transformation du réacteur thermochimique, induisant une variation dans la puissance thermique déstockée. Il s'agira alors de proposer des stratégies de contrôle des contraintes imposées au réacteur (température, pression) afin de maîtriser cette puissance.

Une autre voie de recherche potentiellement intéressante à développer concerne le stockage thermochimique de matière de forte densité volumique, en particulier de l'ammoniac pour des applications de réduction des émissions de NO_x induites par les véhicules à motorisation diesel, responsables de l'augmentation de la teneur en ozone dans les agglomérations urbaines. C'est, à l'heure actuelle, un important enjeu de santé publique qui s'accompagne d'une évolution sévère des normes européennes fixant les émissions maximales de NO_x pour les nouveaux véhicules : Euro4 (2005) 250 mg/km - Euro5 (2010) 180 mg/km - Euro6 (2014) 80 mg/km). Pour les anciens véhicules, la politique actuelle du gouvernement consiste à accroître la fiscalité sur ce type de motorisation. La mise en œuvre d'un procédé thermochimique permettrait une solution innovante à cette problématique en réalisant un post-traitement des gaz d'échappement. Le principe consiste à injecter dans la ligne d'échappement une très petite quantité de NH_3, avec un débit contrôlé inférieur 5 g/mn, afin de réduire catalytiquement les NO_x en N_2 et H_2O. L'ammoniac serait délivré par un réacteur solide/gaz placé dans des conditions contrôlées de décomposition. La problématique scientifique est alors liée à la gestion thermique de ce réacteur thermochimique de haute densité massique, qui doit permettre un contrôle fin du débit d'ammoniac injecté en fonction des régimes de fonctionnement du véhicule (démarrage à froid, régime de croisière,…). Un premier contact avec un équipementier français intéressé par cette technologie a été engagé en 2012.

En ce qui concerne **les procédés thermo-hydrauliques**, les recherches s'orientent actuellement vers l'optimisation du cyclage et l'identification des paramètres de contrôle afin de maximiser les performances et la durée de vie des organes de commande. Pour les cycles CAPILI moteur, une attention toute particulière sera portée à l'étude et au développement d'une chaîne performante de conversion hydraulique/mécanique ou électrique, dont le rendement soit faiblement perturbé par les variations de régime de fonctionnement. Il s'agira d'établir un modèle de comportement du convertisseur hydraulique, de type turbine, qui tienne compte de l'évolution du rendement hydraulique avec les variations de débit de pression imposées à ces bornes. C'est l'un des objectifs affichés du projet de recherche DEEP-BLUE II, en cours de discussion avec l'ADEME, sur les problématiques de production d'électricité à partir de l'énergie thermique des mers.

Par ailleurs, il s'agira de développer un convertisseur qui soit bien adapté aux applications de petites et moyennes puissances pour l'habitat. En effet, les micro-turbines hydrauliques ont de bons rendements pour de faibles différentiels de pression et de forts débits, tandis qu'à l'inverse les moteurs hydrauliques actuels nécessitent des différentiels importants de pression (supérieurs à 100 bars) et de faibles débits. Les différentiels de pression et les débits du liquide de transfert dans les machines CAPILI se situant entre ces conditions extrêmes de fonctionnement, il sera nécessaire d'établir des partenariats industriels pour développer des convertisseurs hydrauliques adaptés à ces conditions de fonctionnement. D'autres part, les potentialités de couplage de cycles dithermes CAPILI laissent entrevoir des applications intéressantes pour la cogénération voire la trigénération. Une évaluation, sur une base exergétique, de ces différentes possibilités de couplage sera également envisagée.

Il sera également intéressant d'exploiter le potentiel des procédés thermo-hydrauliques CAPILI pour des applications solaires de production d'eau potable par osmose inverse. En effet, l'accès à l'eau potable devient au même titre que l'énergie, une préoccupation sociétale croissante à laquelle il est urgent d'apporter des solutions technologiques. Selon l'UNESCO [49], le quart de la population mondiale pourrait souffrir du manque d'eau potable d'ici 2050, compte tenu de l'évolution de la démographie et de l'augmentation des consommations d'eau. Dans ce cadre, je souhaiterai initier une collaboration avec des spécialistes des membranes osmotiques (par exemple l'IEM de Montpellier ou le laboratoire GEPEA de Nantes), afin d'évaluer les possibilités de synergie entre le procédé thermo-hydraulique CAPILI et un procédé membranaire pour la potabilisation d'eaux saumâtres de faible salinité, caractérisé par une gamme de pressions osmotiques faibles (typiquement 2 à 6 bar) et compatible avec les conditions de fonctionnement des cycles CAPILI.

NOMENCLATURE

A	surface d'échange thermique	[m²]
COP	coefficient de performance	[-]
COP_i	coefficient de performance	[-]
COA	coefficient d'amplification de chaleur	[-]
Cyl	cylindrée du moteur hydraulique	[m^3/rot]
D_e	densité énergétique	[J/m^3]
D	exergie détruite	[J]
d	taux de destruction d'exergie ou densité	[-]
E	exergie	[J]
E^{tr}	exergie de transit	[J]
E'	exergie entrante	[J]
E'_c	exergie entrante consommée	[J]
E'_{nu}	exergie entrante non utilisée	[J]
E"	exergie sortante	[J]
$E"_p$	exergie produite	[J]
E"r	exergie produite inexploitée	[J]
$E"_u$	exergie utile	[J]
e_w	sélectivité exergétique	[-]
h	enthalpie molaire	[J/mol]
h_{sw}	coefficient d'échange thermique à la paroi	[W/m².K]
K	coefficient d'échange thermique	[W/m².K]
Kv	coefficient de débit des vannes	[m^3/s.Pa]
Kc	constante de couple du générateur électrique	[Nm/A]
k	perméabilité du lit poreux	[m²]
l	chaleur latente	[J/mol]
Mm	masse molaire	[kg/mol]
n_s	nombre de moles de sel par m^3 de réacteur	[moles/m^3]
N_S	nombre de moles de sel dans le réacteur	[mol]
N_{SR}	nombre de moles de sel riche en gaz	[mol]
N_{SP}	nombre de moles de sel pauvre en gaz	[mol]
P	pression	[Pa]
P_{ref}, P_o	pression de référence	[Pa]
P_{eq}	pression d'équilibre	[Pa]
P_h	pression haute	[Pa]
P_b	pression basse	[Pa]
Q	quantité de chaleur	[J]
Q_E	chaleur à Te	[J]
Q_C	chaleur à Tc	[J]
Q_D	chaleur à Td	[J]
Q_S	chaleur à Ts	[J]
R	constante des gaz parfaits	[J/mol.K]
Re	rayon extérieur	[m]
Ro	rayon intérieur ou rayon	[m]

R_{hyd}	résistance hydraulique	[Pa.s/m^3]
R_c	résistance de charge aux bornes du générateur	[Ω]
R_i	résistance interne du générateur	[Ω]
r	chaleur réticulaire	[J/mol]
S	entropie	[J/mol.K]
T	température	[K]
T_h	température haute ou de source chaude	[K]
T_c	température production de chaleur ou condenseur	[K]
T_d	température de la réaction de désorption	[K]
Ts	température de réaction de synthèse	[K]
T_f	température de production de froid	[K]
T_o	température de l'environnement ou de référence	[K]
T_{eq}	température d'équilibre	[K]
T_{val}	température de valorisation de chaleur	[K]
X	avancement de la réaction	[-]
x_e	taux de conversion exergétique	[-]
V	volume	[m^3]
W	travail	[J]
Z	épaisseur de couche réactive	[m]

Lettres grecques

ΔH_R	enthalpie de réaction	[J/mol]
ΔH_v	enthalpie de changement d'état L/G	[J/mol]
ΔS_R	entropie de réaction	[J/mol.K]
ΔS_V	entropie de changement d'état L/G	[J/mol.K]
Φ	puissance thermique	[W]
δ	facteur de réservoir	[-]
ν	stoechiométrie de la réaction ou volume molaire	[m^3/mol]
ψ	degré d'irréversibilité systémique	[-]
η_{ex}	rendement exergétique	[-]
η_G	rendement exergétique de Grassman	[-]
η_{in}	rendement exergétique intrinsèque	[-]
η_y	effectivité exergétique	[-]
θ	facteur de Carnot correspond à un niveau de température T	[-]
λ	conductivité thermique	[W/m.K]
Σ	densité de flux d'entropie	[W/m²]
ρ	masse volumique	[kg/m^3]
$\tilde{\rho}$	masse volumique apparente	[kg/m^3]
τ_s	taux de sel dans le matériau composite	[-]
τ_{acc}	rapport de multiplication de l'accouplement	[-]
ε	porosité	[kg/m^3]

Indices

eq	équilibre
c	contrainte
ref,o	référence
v	relatif à l'équilibre L/G
R	relatif à la réaction
u	utile
in	intrinsèque
int	interne
ext	externe
G	Grassman
E,e	évaporateur
C,c	condenseur
D,d	désorbeur, décomposition
S,s	synthèse
h	haute
b	basse
id,i	idéal
f	froid
cyl	cylindre
mec	mécanique
acc	accouplement
el	électrique
gen	générateur
hyd	hydraulique
tot	totale
turb	turbine
mot	moteur
HP	haute pression
BP	basse pression
LT	liquide de transfert
CT	cylindre de transfert
S_R	Sorbent riche en G (ou sel réactif à l'avancement X=1)
S_P	Sorbent pauvre en G (ou sel réactif à l'avancement X=0)
S_X	Sel réactif à la composition X

Exposants

o	état de référence
'	entrant
"	sortant
tr	transit
H	chaleur
HT	thermo-transformation
R	réfrigération

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Intern. Energy Agency, *Cogeneration and Renewables, solutions for a low-carbon energy future*, OECD/IEA Publications, 2011, Paris, http://www.iea.org/papers/2011/CHP_Renewables.pdf

[2] Intern. Energy Agency, *Combined Heat and Power: Evaluating the Benefits of Greater Global Investment.* OECD/IEA Publications, 2008, Paris. http://www.iea.org/papers/2008/chp_report.pdf

[3] C. Coste, S. Mauran, G. Crozat, *Procédé de mise en œuvre de réactions gaz-solide*, brevet FR 2547512, (1983)

[4] Abrahamson K., Jernqvist A., Aly G., *Thermodynamics analysis of absorption heat cycles*, Proc. Int. Abs. Heat Pump Conf., ASME, AES 31, pp375-383, 1993

[5] Le Goff P., Hornut J.M., Laouir A., Daoudi R, *Graphical representation of irreversibilities in industrial processes*, Proc. TAIES 97, beijing (China), pp148-157, 1997

[6] Brodyanski V, Sorin M, Legoff P., *The efficiency of industrial processes: exergy, analysis and optimisation*, Elsevier science publishers B.V., 1994

[7] Gouy G., *About available energy*, Journal Physique II, 8, pp 501-518, 1889

[8] Grassman P., *zur allgemeinen definition des wirkungsgrades*, Chem Eng. Technik, 4, 77-80,1950

[9] Kostenko G., Promishlenaya Teplotechnika, vol 4, pp. 70-73, 1983.

[10] Chambadal P., *Les centrales nucléaires*, Armand Colin Ed., Paris, 1957.

[11] Novikov II., J. of Nuclear Energy, 7 (1958), 125-128.

[12] Curzon F.L., Ahlborn B., *Efficiency of a Carnot engine at maximum power output*, American Journal of Physics, 43 (1), (1975), 22-24

[13] De Vos A., *Thermodynamics of photochemical solar energy conversion*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 38 (1995), 11-22

[14] Sieniutycz S. et al., *Dynamical energy limits in traditional and work-driven operations*, Int. J. of Heat Mass Transfer, 45 (2002), 2995-3012

[15] Bejan A., *Theory of heat transfer-irreversible power plants*, Int. J. Heat and Mass Transfer, 38 (1995), 433

[16] Wu C., Recent Advance in Finite Time Thermodynamics, Nova Science Ed., New-York, 1999

[17] Chen L, Zheng T., Sun F. , Wu C., *Power, power density and efficiency optimization of an endoreversible Braysson cycle*, Exergy, An Int. Journal, Vol 2 (4), 345-351, (2002)

[18] Feidt M., Goth Y.,*Recherche des conditions optimales de fonctionnement des pompes à chaleur ou machines à froid associées à un cycle de Carnot endoréversible*, C.R. Acad. Sci. Paris, Tome 3.3, série II, n°1, 113-122 (1986)

[19] Mauran S, Lebrun M, Prades P, Moreau M, Spinner B, *Procédé et réalisation d'un composite actif*, brevet FR 90 04660, (1990)

[20] Mauran S, Prades P, L'Haridon F, *Heat and mass transfer in consolidated reacting beds for thermochemical systems*, Heat Rec & CHP J., vol 13, p 315, 1993

[21] Olivès R, Mauran S, *Transfert thermique dans un matériau composite graphite/sel de grande porosité*, Proc. of SFT 98 Thermique et environnement, Elsevier, Amsterdam, pp 175-180, 1998

[22] Rigaud L., *Écoulement de gaz en régime permanent et transitoire à travers des milieux poreux composite graphite/sel pour transformateur thermochimique. Corrélations entre perméabilité et texture*. Thèse de doctorat, Université de Perpignan, France 1997

[23] Mazet N, Lu H.B, Spinner B, *Modelling of gas-solid reaction – Coupling of heat and mass transfers with chemical reaction*, Chem. Engineering and Science, Vol 51(15) , pp 3829-3845, (1996).

[24] Neveu P, Castaing-Lasvignottes J, *Development of a numerical sizing tool applied to a solid-gas thermochemical transformer: part I and II*, Applied Thermal Engineering, vol 17 (6), pp 501-536, 1997

[25] Lu H.B., Mazet N, Coudevylle O, Mauran S, *Comparison of a general model with a simplified approach for the transformation of solid-gas media used in chemical heat transformers*, Chem. Eng. Science, Vol 52 (2), pp 311-324, 1997

[26] Mazet N, Jolly P., *Optimisation de la diffusion du gaz dans des matériaux réactifs, siège de transferts de chaleur, de masse et d'une réaction chimique*, Int. J. of Heat and Mass Transfer, Vol 42,2, pp 303-321, 1999

[27] Stitou D, Goetz V, Spinner B, *A new model for solid-gas thermochemical reactors based on thermo-physical properties of the fixed-bed reactive medium*, Chem. Eng. And Processing, vol 36 (1), pp45-58, 1997

[28] Reinholt *et al.*, 2010. AIE SHC Task 38, C5 report: Heat rejection.

[29] E-A Brunberg, *The TEPIDUS system for Seasonal heat storage and for cooling*, Int. Seminar on Thermochemical Energy Storage, 7 Sept 1980, Stockholm, pp 247-260,Ed. G. Wettermark,

[30] S. Fischer, A. Hauer, *Space Heating and Cooling with a Thermochemical Storage System in the District* Heat Net of Munich, 2nd Workshop Annex 10 of IEA, Sofia, Bulgaria, 12-13 Nov.1998.

[31] C. Bales, G. Bolin, *Thermal Storage with the Thermo-Chemical Accumulator*, 10th Int Conf. On Thermal Energy Storage, ECOSTOCK 2006 1-2 june 2006, New Jersey, USA pp111-116, 2006

[32] Le Pierrès N, Liu H, Luo L. *$CaCl_2/H_2O$ absorption seasonal storage of solar heat*, Proc. of the Int. Conf. for Sustainable Energy Storage, 2011 Feb 21-25, Belfast, Ulster, 2011

[33] Mauran S., Lahmidi H., Goetz V., *Solar heating and cooling by a thermochemical process. First experiments of a prototype storing 60kWh by a solid/gas reaction*, Solar Energy J., Vol 82 (7), pages 623-636, 2008

[34] D. Stitou, N. Mazet, S. Mauran, *Experimental investigation of a Solid/Gas thermochemical storage process for solar air-conditioning*, Energy, Vol 41 (1), May 2012, Pages 261–270

[35] Lovegrove K.M. and Luzzi A., *Endothermic reactors for an ammonia based thermochemical solar energy transport and storage system,* Solar Energy 56 4, pp. 361–371, 1996

[36] Heimrath R., Haller M., *The Reference Heating System, the Template Solar System of Task* 32, May 2007, IEA SHC Task 32, disponible sur http://www.iea-shc.org/task32/ publications/index.html

[37] Institut International du Froid, *Les coulis de glace : une technologie prometteuse*, juillet 2004

[38] Inaba H., *New challenge in advanced thermal energy transportation using functionally thermal fluids*, Int. J. Therm. Sci. 39, 991-1003, 2000.

[39] Mehling H., *Improvement of mobile latent heat storages*, kick-off meeting of IEA Annex 18, Bad Tolz, 14-15 november 2005

[40] Martin V., *Transport TES in the Swedish district energy system?*, kick-off meeting of IEA Annex 18, Bad Tolz, 14-15 november 2005.

[41] Kugeler K., Niessen HF., Roth-Kamat M., Bocker D., Ruter B., Theis K.A., *Transport of nuclear heat by means of chemical energy (nuclear long-distance energy)*, Nuclear Eng. and Design 34, 65-72, 1975.

[42] http://www.aist.go.jp/FORMER-AIST/nss/text/ecoene.htm

[43] Bach, P.W.; Haije, W.G. "*Storage, transformation and transport of heat along the thermochemical route*" IEA-Annex 10, April 16-17, 1998, Adana, Turkey

[44] B.Spinner, D.Stitou, N. MAZET, *New sorption cycles for heat and/or cold production adapted for long distance heat transmission*. IMECE'02 - ASME Int. Mechanical Engineering Congress, New Orleans, November 17-22, 2002

[45] P. Neveu, N. Mazet, *Gibbs systems dynamics: a simple but power tool for process analysis, design and optimization*, Advanced Energy systems Division, AES, ASME Publication, pp.477-483, 2002

[46] G. C. Nihous, A *Preliminary Assessment of Ocean Thermal Energy Conversion Resources*, Journal of Energy Resources Technology, 129 (1), pp 10-17, 2007.

[47] US Energy Information Administration, http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/ IEDIndex3.cfm, accédé 03/2013

[48] P. K. Takahashi and A. Trenka, Ocean thermal energy conversion, New York, John Wiley, 1996

[49] UNESCO, *4th World Water Development Report*, WWDR4, 2012, http://unesdoc.unesco.org/images/0021/002156/215644e.pdf (accede 0/3/2013)

ANNEXE A

Curriculum Vitae

Etat civil et Situation professionnelle

STITOU Driss
Né le 4 mars 1966 à Fès (Maroc)
Marié, 3 enfants (1989-1997-1999)
Nationalité Française

Situation professionnelle
Ingénieur de Recherche CNRS 1eCl.
Département scientifique CNRS : InSIS - Section 10 du CNRS

Adresse professionnelle :
Laboratoire Procédés, Matériaux et Énergie Solaire (anciennement IMP)
PROMES - UPR CNRS 8521 - Rambla de la Thermodynamique, Tecnosud, 66100 Perpignan
Tel : 04.68.68.22.33 Fax : 04.68.68.22.13 Email : Stitou@univ-perp.fr

Formation

1992-1995 **Thèse de Doctorat de l'Université de Perpignan**
Spécialité Énergétique et Génie des Procédés
Préparée sous la co-direction de Pr. G. Crozat et Pr. B. Spinner
Au sein de l'équipe « Génie de la réaction solide/gaz appliqué à des fins énergétiques »

"*Couplage de procédés à sorption solide/gaz et à absorption liquide/gaz : Analyse système et modèle de dimensionnement du réacteur thermochimique*"

Financement : Bourse BDI ADEME / Gaz de France
Soutenue le 13 septembre 1995
Jury : E. Merlin, M. Prevost, G.M Rios, I. Soidé, F. Ziegler, G. Crozat,
Mention Très Honorable avec Félicitations du Jury

1989-1990 **DEA Systèmes Énergétiques du Procédé au Matériau**
Université de Perpignan co-habilité avec l'Université et l'INSA de Toulouse
Stage de Recherche effectué conjointement au CIRAD Montpellier et au Centre d'Énergétique de l'École des Mines d'Alès

"*Modélisation du séchage du riz en couche épaisse - Optimisation des conditions opératoires de diverses configurations de séchoirs* "
Mention Bien.

1985-1989 **Ingénieur de l'École des Mines d'Alès**
Option Énergétique / Génie Climatique

1984 **Baccalauréat** série E **(Tours)** - mention Bien

Emplois occupés

Depuis 12/1995 : Ingénieur de Recherche CNRS
Laboratoire PROMES - Procédés, Matériaux et Énergie Solaire UPR 8521 CNRS – Perpignan
Équipe TES - « Thermodynamique, Énergétique et Systèmes réactifs »

- *Activités de recherche principalement centrées sur les problématiques posées par les procédés thermodynamiques de conversion/transformation énergétique (production de travail, production de froid et/ou de chaleur, valorisation des rejets thermiques, thermo-transformation, stockage de chaleur, transport de chaleur à longue distance…); Transformateurs thermochimiques à*

sorption de gaz : transferts de chaleur et de masse dans des milieux poreux solides réactifs composites, cycles multi-effets; Procédés thermo-hydrauliques ; Analyse des procédés de conversion énergétique par différentes approches thermodynamiques (analyse exergétique, thermodynamique en dimensions finies)

- *Responsable et/ou suivi scientifique et technique de plusieurs contrats de recherche européens (CHM, Joule II, Joule III, Solarstore, Interreg IIIA), internationaux (ZAE, BMFT), nationaux (ADEME, CNRS, ANR) et industriels (GDF, EDF, Peugeot, Renault, Technice, Saunier-Duval).*
- *Conception, mise au point, expérimentations et analyses de performance de plusieurs démonstrateurs et de prototypes à l'échelle préindustrielle de transformateurs thermochimiques dans le cadre de contrats de recherche.*
- *Transfert de technologie vers l'industrie (transfert de savoir faire vers les industriels sous licence des brevets déposés par l'équipe pour la valorisation des procédés thermochimiques solide/gaz). Veille technologique autour d'applications des procédés de conversion thermodynamiques.*
- *Encadrement de post-docs, doctorants, stagiaires DEA, Masters, ingénieurs, IUT.*
- *Activité d'enseignement (environ 50 à 100 h eTD /an en moyenne) essentiellement dans des formations à finalités professionnelles : à l'université de Perpignan (depuis 1997) : école d'ingénieur Polytech'ENR (depuis 2009) en 4eme et 5eme année, Master européen EUREC, DESS « Génie et gestion du froid », Licence pro. TEFER, Licence SPI ENERMAT, Formation continue (DU Installateur Solaire, DU Management de la Qualité Environnementale dans le Bâtiment),*

De 09/1995 à 12/1995 : Ingénieur Développement et Valorisation de la Recherche CNRS
Institut de Sciences et de Génie des Procédés et Matériaux (IMP)
UPR 8521 CNRS – Perpignan

- *Conception et dimensionnement d'un procédé thermochimique couplé à un brûleur à gaz dans le cadre d'un contrat de collaboration avec Gaz de France portant sur le développement d'un procédé de climatisation au gaz naturel.*

De 09/1992 à 09/1995 : Thèse de Doctorat
Institut de Science et de Génie des Procédés et Matériaux (IMP)
UPR 8521 CNRS – Perpignan

- *Étude des potentialités de couplage de différents procédés à sorption de gaz appliqués à des fins énergétiques (sorption liquide/gaz et sorption solide/gaz), Analyse thermodynamique des systèmes à sorption, Développement d'un modèle analytique de transformation de réacteurs solide/gaz et d'outils pour leur dimensionnement rapide*

De 12/1990 à 07/1992 : Enseignant – Service National en Coopération
Lycée Technique d'Odienné – Côte d'Ivoire

- *Thermodynamique appliquée, technologie des composants, dispositifs de contrôle et automatismes des installations frigorifiques.*

De 06/1990 à 12/1990 : Ingénieur d'Étude
École des Mines d'Alès – Département « Énergétique »

- *Conception, installation et mise au point d'une station expérimentale de pompage hydraulique par capteurs solaires photovoltaïques.*
- *Comparaison des performances de capteurs photovoltaïques de technologies différentes*
- *Mise au point du système de télémesure à distance, suivi expérimental et analyse des performances*

ANNEXE B

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

A- Brevets

B- Publications dans revues internationales

C- Communications avec comité de lecture et actes

D- Conférences invitées

E- Communications sans acte, Communications à diffusion restreinte et Séminaires dans des groupes de travail

F- Rapports de contrat de collaboration de recherche

A - Brevets d'invention

[Br 1]. **FR 01 12715 : "** ***Installation et procédé pour la production de froid ou de chaleur par un système à sorption*****"**
D. Stitou, B.Spinner, J. Labidi
Déposé le 3 /10/2001 – CNRS
Brevet France FR2830318 du 04/04/2003
Brevet Européen EP 1432953 du 30/06/2004
Brevet US 7100398 du 05/09/2006
Brevet WO 03029732 du 10/04/2003
Extension JP – JP 2005/504258 du 10/02/2005

[Br 2]. **FR 02 09390 : "** ***Installation et procédé pour la production de froid par un système à sorption renversable*****"**
D. Stitou, B.Spinner, O. Bertrand
Déposé le 24 /07/2002 - CNRS
Brevet France FR2842891 du 30/01/2004
Brevet Européen EP1529185 du 05/11/2005
Brevet US 7,624,584 du 01/12/2009
Brevet Japon JP 4294587 du 17/04/2009
Brevet WO 2004011858 du 05/02/2004

[Br 3]. **FR 02 09392 : "** ***Installation et procédé pour la production de froid par un système à sorption renversable*****"**
D. Stitou, B.Spinner, P. Neveu
Déposé le 24 /07/2002 - CNRS
Brevet France FR2842892 du 30/01/2004
Brevet Européen EP1523643 du 20/04/2005
Brevet US 7,621,149 du 24/11/2009
Brevet WO 2004011860 A2 du 05/02/2004
Extension JP 2005/533993 du 10/11/2005

[Br 4]. **FR 02 13546 : "** ***Procédé d'utilisation d'un transformateur thermochimique et dispositif comportant un réacteur chimique et un transformateur thermochimique*** **"**
S. Mauran , D. Stitou , et S. Guiguet
Déposé le 29/10/2002 – PSA/CNRS
Brevet France FR2846256 du 30/04/2004
Brevet Européen EP1556163 du 27/07/2005
Brevet WO 2004039488 du 13/05/2004

[Br 5]. **FR 02 13548 : "** ***Procédé et dispositif de régénération d'un filtre à particules pour ligne d'échappement et filtre à particules adapté*****"**
S. Mauran , D. Stitou , S. Guiguet, E. Boudard (PSA)
Déposé le 29/10/2002 – copropriété PSA/CNRS
Brevet France FR2846367 du 30/04/2004
Brevet Européen EP1556586 du 27/07/2005
Brevet WO 2004040102 du 13/05/2004
Extension US -2006/0153753 du 13/07/2006

[Br 6]. **FR 03 03306 : "** ***Procédé et dispositif pour la production de froid rapide et de forte puissance*** **"**
D. Stitou, B.Spinner, O. Bertrand
Déposé le 18/03/2003 – CNRS
Brevet France FR2852676 du 24/09/2004
Brevet Européen EP1608920 du 28/12/2005
Brevet WO 2004/085933 du 07/10/2004
Brevet US 7,775,066 du 17/08/2010.
Extension JP 2006/520884 du 14/09/2006

[Br 7]. **FR 04 11766 : "** ***Production de froid à très basse température par un dispositif thermochimique (dipôles en opposition de phase)*** **"**
D. Stitou, B.Spinner, N. Mazet
Déposé le 04/11/2004 – CNRS
Brevet France FR2877426 du 05/05/2006
Brevet EP1809955 du 25/07/2007
Brevet WO 2006048558 du 11/05/2006
Brevet JP 2008/519239 du 05/06/2008
Extension US 2009/0094996 du 16/04/2009

[Br 8]. **FR 04 11767 :"** ***Production de froid à très basse température par un dispositif thermochimique (dipôles en phase)*** **"**
D. Stitou, B. Spinner, N. Mazet, N. Le Pierres
Déposé le 04/11/2004 – Copropriété CNRS/Techn'ice
Brevet France FR2877425 du 05/05/2006
Brevet EP1809956 du 25/07/2007
Brevet WO 2006048552 du 11/05/2006 A1
Brevet JP 5123666 délivré le 2/11/2012
Extension US 2009/199578 du 13/08/2009

[Br 9]. **FR 04 13569 : "***Dispositifs pour la production de froid pour la climatisation de bâtiments***"**
D. Stitou, B. Spinner, J.P Coudert
Déposé le 20/12/2004 – CNRS
Brevet France FR 2879727 du 23/06/2006
Brevet EP 1831616 du 12/09/2007
Brevet WO 2006067302 du 29/06/2006
Extension JP 2008/524544 du 10/07/2008

[Br 10]. **FR 08 01786 : "** ***Installation pour la production de froid, de chaleur et/ou de travail (CAPILI)*** **"**
S Mauran, D. Stitou, N. Mazet, P. Neveu
Déposé le 01/04/2008 – CNRS
Brevet FR 2929381 du 02/10/2009
Brevet EP 2283210 du 12/09/2007
Brevet WO2009/144402 du 03/12/2009
Extension JP 2011/526670 du 13/10/2011
Extension US 2011/0167825 du 14/07/2011

[Br 11]. FR 09 01398 : " ***Installation pour la production de froid et/ou de chaleur (CHV3T)*** **"**
S Mauran, D. Stitou, N. Mazet, P. Neveu
Déposé le 25/03/2009 – CNRS
Brevet FR 2943770 du 01/10/2010
Demande extension PCT FR2010/050543 du 25/03/2010
Brevet WO2010/109143 du 30/09/2010

[Br 12]. Demande brevet FR 12 59362 : " ***Système de ventilation et de chauffage d'un bâtiment, à performances améliorées*****"**
G. Tanguy, C. Paulus, S. Rougé, S. Mauran, D. Stitou, N. Mazet, P. Neveu
Déposé conjointement par le CEA /INES et le CNRS / PROMES, le 03/10/2012

B – Publications dans des revues internationales avec comité de lecture

[P 1]. P. Satzger, F. Ziegler, D. Stitou, B. Spinner, G. Alefeld, "*Advanced Sorption Chillers for Gas Cooling*", ASHRAE Trans. , Vol. 102, n°1, 1095-1100, (1996)

[P 2]. P. Satzger, F. Ziegler, D. Stitou, B. Spinner, G. Alefeld, "*Advanced Sorption Chillers*", ASHRAE Technical Data Bull., vol. 12, (1), 58-63, (1996)

[P 3]. D. Stitou, V. Goetz, B. Spinner, "*A New Analytical Model for Solid-gas Thermochemical Reactors based on Thermo-physical Properties of the Reactive Medium*", Chemical Engineering and Processing, **36** (1), pp 29-43 (1997)

[P 4]. D. Stitou, G.Crozat, "*Dimensioning Nomograms for the Design of Fixed-bed Solid-gas Thermochemical Reactors with Various Geometrical Configurations*", Chemical Engineering and Processing, **36 (1)**, 45-58, (1997)

[P 5]. B. Spinner, V. Goetz, N. Mazet, S. Mauran, D. Stitou,"*Performance of chemical heat processes coupled to solar source*" , J.de Physique. IV, vol. **9** (3), 355 -360, (1999).

[P 6]. D.Stitou, B.Spinner, M.V. Sorin, " *New Concept of Exergetic Yield involving Transiting Exergy Analysis in Energy Conversion Systems* ", Récents Progrès en Génie des Procédés, vol.13 (1999) , n° 66 (1999)

[P 7]. D. Stitou, B. Spinner, P. Satzger, F. Ziegler, " *Development and Comparison of Advanced Cascading cycles coupling a solid/gas thermochemical process and a liquid/gas absorption process*" , Applied Thermal Engineering, **20** (14) , p1237-1269 (2000)

[P 8]. M. Sorin, B. Spinner, D. Stitou, "*Synthesis of Single Effect Solid-Gas Thermochemical Refrigerators*", Chem. Eng. Research and Design, Trans. of Institute of Chem. Eng. , Part A , **78** (5), pp 795-802 , (2000)

[P 9]. B. Spinner, M. Sorin, D. Stitou , *" Internal Energy Flow analysis within a single effect sorption heap pump*", Int. Journal of refrigeration , **24** (2), pp 185-191, (2001)

[P 10]. D.Stitou, B.Spinner, M.V. Sorin, "*Optimisation de procédés idéaux et de procédés endo-réversibles quadri-thermes ",* Récents Progrès en Génie des Procédés, vol.15, n°83, pp 141-148 (2001)

[P 11]. D. Stitou , J. Labidi , B. Spinner , "*Endo-reversible Efficiency of Heat Transformer at Maximum Power Production*", Entropie, Energétique et Dynamique des Systèmes Complexes, Vol 239-240, pp. 89-92, ISSN 0013 90 84- (2002)

[P 12]. M.Sorin, B. Spinner, D. Stitou, *" Thermodynamic Techniques for the Conceptual Design of Thermochemical Refrigerators using two salt materials* ", Chemical Engineering Science, Vol. 57, n°19, pp 4243-4251, (2002)

[P 13]. D. Stitou, B Spinner, N. Mazet, " *New sorption cycles for heat and/or cold production adapted for long distance heat transmission* ", American Society of Mechanical Engineers, Advanced Energy Systems Division (Publication) AES 42, pp. 441-446, (2002)

[P 14]. N. Le Pierres, D. Stitou, N. Mazet, " *Ideal Process conceptual design based on the exergetic analysis. New coupling of thermochemical dipoles for cold production from low grade heat* ", Int. J. of Energy, Environment and Economics, IJEEE, 2003, Vol 12, n°3, pp. 105-115, ISSN1054-853X

[P 15]. Stitou D. , Mazet N., Bonnissel M., "*Performance of a high temperature hydrate solid/gas sorption heat pump used as topping cycle for cascaded sorption chillers*" , Energy, Vol. 29, n° 2, February 2004, pp. 267-285, 2004

[P 16]. D. Stitou, B. Spinner, M.Sorin, *" An approach for the structural design of cooling sorption processes: case of sorption system for cold production" ,* Int. J. of Heat and Technology, Vol 23, n°1, June 2005, pp 137-145, (2005)

[P 17]. Le Pierres N., D. Stitou, N. Mazet, *Conception d'un procédé thermochimique de congélation solaire à partir de chaleur basse température,* Récents Progrès en Génie des Procédés, n°92-2005, ISBN2-910239-66-7, Ed. Lavoisier, Paris, 2005

[P 18]. Stitou D, Spinner B," *A new realistic characteristics of real energy conversion processes: A contribution of finite size thermodynamics*" – Heat Transfer Engineering Journal , Vol 26, n°5, June 2005, pp 66-72, ISSN 0145-7632, (2005)

[P 19]. D. Stitou, M. Feidt, "*Nouveaux critères pour l'optimisation et la caractérisation des procédés thermiques de conversion énergétique*" – Int. J. of Thermal Sciences, Vol 44, n°12, pp 1142-1153, (2005)

[P 20]. D. Stitou, "*Production de froid solaire : Développement de procédés thermochimiques pour la production de froid solaire par capteurs solaires plans*", Techniques de l'Ingénieur, Lettre Energies n°2, Septembre/octobre 2006, pp 2-3, (2006)

[P 21]. N. Le Pierres, D. Stitou, N. Mazet, "*Modelling and Performances of a deep freezing process using low grade heat"*, Energy, Vol 32 (2), pp 154-164, (2007).

[P 22]. Le Pierrès Nolwenn, Stitou Driss, Mazet Nathalie, "*New deep-freezing process using renewable low grade heat: from the conceptual design to experimental results*", Energy, Vol 32 (4), pp 600-608, (2007).

[P 23]. N. Le Pierres, D. Stitou, N. Mazet, " *Experimental results of a solar powered cooling system at low temperature* ", International Journal of Refrigeration, Vol 30 (6), pp 1050-1058, (2007).

[P 24]. J. Berthiaud, N. Mazet, L. Luo, D. Stitou, " *Transport de chaleur et de froid à longue distance par procédés à sorption solide/gaz*", Récents Progrès en Génie des Procédés – vol 96 - ISBN 2-910239-70-5– 8 pages - 2007

[P 25]. N. Mazet, D. Stitou, "*Thermochimie et transport de chaleur sur longue distance*", Techniques de l'Ingénieur, Lettre Energies n°8, juillet/aout 2007, pp 5-6, (2007)

[P 26]. D. Stitou, N. Mazet, "*Une voie prometteuse : le stockage thermochimique*", Techniques de l'Ingénieur, Lettre Energies n°10, Nov/Dec 2007, pp 5-6, (2007)

[P 27]. N. Le Pierres, D. Stitou, N. Mazet, " *Design of a thermochemical process for deep freezing using solar low-grade heat* ", Chemical Engineering and Processing : Process Intensification, Vol 47 (3) , pp 484-489, DOI: 10.1016/j.cep.2007.01.011 (2008)

[P 28]. Le Pierres N., Stitou D., Mazet N., Spinner B., "*Ideal Process Conceptual Design Based on the Exergetic Analysis. New Couplings of Thermochemical Dipoles for Cold Production from Low Grade Heat"*, Thermochemistry and Advances in Chemistry Research, pp 205-2015, Editor: AG. Mirskiy, ISBN : 1606923765 (2009)

[P 29]. N. Mazet, L. Luo, D. Stitou, J. Berthiaud. "*Feasibility of long-distance transport of thermal energy using solid sorption processes"*, International Journal of Energy Research , Vol 34 (8) , pp 673-687, (2010)

[P 30]. M. Martins, S. Mauran, D. Stitou, P. Neveu : "*A New Thermo-hydraulic Process for Solar Cooling"*, Energy, Vol 41 (1) , May 2012, Pages 104-112, (2012)

[P 31]. D. Stitou, N. Mazet, S. Mauran, "*Experimental investigation of a Solid/Gas thermochemical storage process for solar air-conditioning"*, Energy, Vol 41 (1), pp 261–270, (2012)

[P 32]. S. Mauran, M. Martins, D. Stitou, H. Semmari , "*A novel process for engines or heat pumps based on thermal-hydraulic conversion"*, Applied Thermal Engineering, Vol 37, May 2012, pp. 249-257, (2012)

[P 33]. H. Semmari, D.Stitou, S. Mauran, "*A novel Carnot-based cycle for Ocean Thermal Energy Conversion"*, Energy, vol 43 (1), July 2012, pp 361-375, (2012)

[P 34]. J. Vallade, N. Mazet, P. Neveu and D. Stitou, "*Comparative assessment of Processes for the transportation of thermal energy over long distances"*, Int. J. of Thermodynamics, vol. 15, n° 3, pp. 177-185, (2012)

[P 35]. M. Pons, G. Anies, F. Boudehenn, P. Bourdoukan, J. Castaing-Lasvignottes, G. Evola, A. Le Denn, N. Le Pierrès, O. Marc, N. Mazet, D. Stitou, and F. Lucas, "*Performance comparison of six solar-powered air-conditioners operated in five places"*, Energy, 46, oct 2012, pp 471-483, (2012)

[P 36]. B. Michel, N. Mazet, S. Mauran, P. Neveu, D. Stitou, J. Xu, "*Thermochemical process for seasonal storage of solar energy : characterization and modelling of a high density reactive bed"*, Energy**,** vol. 47, n° 1, Nov. 2012. pp. 553-563, (2012)

C – Communications avec comité de lecture et actes

[C 1]. J.F. Cruz, D. Pallet, D. Stitou "*Modélisation et simulation du séchage des céréales en couche épaisse, application au riz paddy*", Proc. of Int. Seminar on Storage structures for grains, legumes and their derivatives, 28-30 Nov. 1990, Rabat, Morocco, (1990)

[C 2]. Cruz J.F., Pallet D., Stitou D. « *Amélioration des techniques de séchage du riz paddy en régions chaudes* » In : Fleurat Lessard Francis, Ducom P. : *Comptes-rendus de la 5ème conférence internationale sur la protection des denrées stockées*. Villenave-d'Ornon : INRA, p.1587 , 5th International Working Conference on Stored-Product Protection, 1990-09-09/1990-09-14, Bordeaux, France,(1991)

[C 3]. P. Satzger, F. Ziegler, D. Stitou, B. Spinner, G. Alefeld, "*Triple-Effect Sorption Cycle for Gas Cooling*", Proc. of Int. Gas Research Conf., Gas Research Intitute, Chicago, Illinois,6-9 Nov 1995, Cannes, France,(1995).

[C 4]. P. Satzger, F. Ziegler, D. Stitou, B. Spinner, G. Alefeld, "*Advanced Sorption Chillers for Gas Cooling*", Proc. of Symp. On Ab/sorption Heat Pumps and Refrigeration Systems", 17-21 Fev. 1996, Atlanta, US, pp 3-11, (1996)

[C 5]. D. Stitou, B. Spinner, P.G. Grini, "*Cascading Sorption Machines : New Concepts for the Power Control of Solid-Gas Thermochemical Systems*", Proc. of Int. Ab-Sorption Heat Pump Conf., 17-20 Sept 1996, Montreal, Canada, Vol.2, pp 531-538,(1996), ISBN 0-660-16598-8

[C 6]. P. Satzger, T. Berlitz, D. Stitou, B. Spinner, F. Ziegler, "*Improvement of Energy Efficiency of Cascading Sorption Machines*", Proc. of Int. Ab-Sorption Heat Pump Conf., 17-20 Sept 1996, Montreal, Canada, Vol. 1, pp 121-128, (1996) ISBN 0-660-16598-8

[C 7]. B. Spinner, D. Stitou, M.V. Sorin, "*Solid-Gas Thermochemical Systems : Internal Exergy Flow Analysis* ", Proc. of Int. Heat Powered Cycles Conf., 15-17 Sept. 1997, Nottingham, U.K., pp 101-112, (1997) - ISBN 1-902038-00-2

[C 8]. B. Spinner, V. Goetz, N. Mazet, S. Mauran, D. Stitou, "*Performance of chemical heat processes coupled to solar source*" , Proc. 9th. Int. Symp. On Solar Thermal Concentrating Technologies, 22-26 June 1998, Font Romeu, France , pp 133-134, (1998)

[C 9]. M.V Sorin, B. Spinner, D. Stitou, J. Lambert, "*Intrinsic Exergy Efficiency of Solid-Gas Thermochemical Systems*", Proc. of ECOS' 98 Congress., 8-10 July 1998, Nancy, France, Vol I, pp 219-226, (1998)- ISBN 2-905-267-29-1

[C 10]. Spinner B. , Mauran S., Mazet N., Goetz V. , Py X. , Stitou D., *« Stockage de production de froid et de chaleur et puissance instantanée par système thermochimique* », Actes de la journée d'étude SFT "Le froid par sorption : réfrigération, climatisation, trigénération", SFT99, Paris, France, 14 janvier 1999, (1999).

[C 11]. D.Stitou, B.Spinner, M.V. Sorin, "*A New Advanced Exergy Analysis of Sorption Systems: Characterisation of Transiting Exergy and Exergy Yield Concept* ", Proc. of Int. Sorption Heat Pump Conf., 24-26 March 1999, Munich, Germany, pp 401-407, (1999).)- ISBN 3-7846-1220-2

[C 12]. D.Stitou, N. Mazet, B.Spinner, , "*Experiments on Direct Gas Fired Thermochemical Pilot: continuous and simultaneous production of cold and heat at high temperature level* ", Proc. of Int. Sorption Heat Pump Conf., 24-26 March 1999, Munich, Germany, pp 639-644, (1999).- ISBN 3-7846-1220-2

[C 13]. M. Sorin, D. Stitou, B. Spinner, "*Approche exergétique pour la conception des réfrigérateurs thermochimiques solide/gaz* ", Proc. of IV Conf. Thermique des Systèmes à température modérée, Ecole Polytechnique Montréal, Montréal, (Canada), 22-24 mai 1999, pp 141-149, (1999) **–ISBN 2-553-00734-5**

[C 14]. Sorin M. , Spinner B., Stitou D., " *Exergy Based Techniques to Conceptual Design of Thermochemical Refrigeration Processes. Selection of the Appropriate Reactive Material*", IV Colloque Inter Universitaire Franco-Quebecois sur l'énergétique à température modérée , Ecole Polytechnique Montréal, Montreal, 25-27 mai 1999, pp 119-124, (1999) - ISBN 2-553-00734-5

[C 15]. D.Stitou, B.Spinner, M.V. Sorin, "*New Concept of Exergetic Yield involving Transiting Exergy Analysis in Energy Conversion Systems* ", Proc. du SFGP 99, ECCE2, Montpellier , France, 5-7 October 1999, pp 248-271, (1999)

[C 16]. M.Sorin, B. Spinner, D. Stitou, *"Conceptual Design of Thermochemical Sorption processes*", Proc. of AIChE National Spring Meeting 2000, 5/9 march 2000, Atlanta, Georgia, US (2000) - ISBN 0-8169-9882-5

[C 17]. M.Sorin, B. Spinner, D. Stitou, *"Energy Performance Targeting and Design of Thermochemical Refrigerators*", Proc. of Proceedings International Conference Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental Aspects of Energy Systems, ECOS 2000 Congress., 5-7 July 2000, Enschede, Nederland, Vol II, pp 919-940, (2000) - ISBN 9036514665

[C 18]. D. Stitou , J. Labidi , B. Spinner , "*Endo-reversible Efficiency of Heat Transformer at Maximum Power Production*", Actes des 7éme Journées Européennes de Thermodynamique Contemporaine, JETC7, 27/31 août 2001, Mons, Belgique, pp 161-164,(2001)

[C 19]. D. Stitou " *Stratégie pour une intégration optimale des procédés: part 1*", Actes du Colloque SFT/SFGP et CERET, Nouvelles méthodes en Thermodynamique, 25/4/2001, Paris, (2001)

[C 20]. D.Stitou :"*Stratégie pour une intégration optimale des procédés: part 2*", Actes du Colloque SFT/SFGP et CERET, Nouvelles méthodes en Thermodynamique, 5/12/2001, Paris, (2001)

[C 21]. B. Cerkvenik, D. Stitou, F. Storkenmaier, F. Ziegler , " *Measurement results for the novel NH3 –NiCl2 (NH3)6/2 reaction cooling device*", Heat Powered Cycle 2001 Conf, 5/6/7 September 2001, Paris, France , Vol II , pp 359-366 (2001) - ISBN 1-902038-01-0

[C 22]. B.Spinner, D.Stitou, M.V. Sorin, "*Analyse des flux internes d'énergie dans les thermo-transformateurs à sorption",* Heat Powered Cycle 2001 Conf, 5/6/7 September 2001, Paris, France , Vol II , pp 263-270(2001) - ISBN 1-902038-01-0

[C 23]. D.Stitou, B.Spinner, M.V. Sorin, "*Optimisation de procédés idéaux et de procédés endo-réversibles quadri-thermes ",* 8° Congrès de Génie des Procédés, 17/18/19/ October 2001, Nancy, France, 15 (83), pp 141-148 (2001) – ISBN 2-910239-57-8

[C 24]. B. Cervenik , D. Stitou and F. Storkenmaier, "*Operation of the NH3 - NiCl2(NH3)2/6 reaction chiller* ". 2nd International IEA Workshop (Annex 17), April 4-5 2002, Ljubljana, Slovenia, Proc. of "Advanced thermal energy storage techniques", Ljubljana, 2002.

[C 25]. J. Labidi, D. Stitou, B. Spinner, "*Cycle à sorption pour la production et le transport d'énergie thermique*", Congrès Français de Thermique, "Du moteur à explosion à la pile à combustible" , SFT 2002, Vittel, 3-6 juin 2002, pp 691-696, (2002) – ISBN 2-84299-375-6

[C 26]. B. Cerkvenik, F. Storkenmaier, D. Stitou, F. Ziegler , *" Analysis of the operation of the novel NH_3 - $NiCl_2$(NH3)2/6 reaction device* ", Proc. of Int. Sorption Heat Pump Conf., CD-Rom, n°348, ISHPC 2002, 24-27 Sept 2002 Shangai, China, (2002)

[C 27]. B Spinner, D. Stitou and N. Mazet, " *New Sorption Cycles For the Heat and/or Cold Production adapted for the Long Distance heat Transmission of such Production* ", Proc. of ASME Int. Mech. Eng. Congress & Expos., Vol 3, IMECE 2002-33407, New Orleans, 17-21 Nov 2002, (2002)

[C 28]. Stitou D, Spinner B," *A new realistic characteristics of real energy conversion processes: A contribution of finite size thermodynamics*" – Proc. Of 53rd Canadian Chem. Eng. Conf., CSChE2003, PRES'03, CDRom ref. PRS8-348, Hamilton Ontario, Canada, 26-29 Octobre 2003

[C 29]. B.Spinner, D.Stitou, M. Sorin,"*New processes for heat transformation : exergetic analysis of cold production and heat upgrading with long distance transportation from a discontinuous heat source at low temperature* " – Proc. Of 53rd Canadian Chem. Eng. Conf., CSChE2003, PRES'03, CDRom ref. PRS8-345, Hamilton Ontario, Canada, 26-29 Octobre 2003

[C 30]. B.Spinner, D.Stitou, M.V. Sorin, "*La réelle intégration des ressources énergétiques naturelles renouvelables pour les besoins de l'homme ",* Conférence Invitée, Proc. du 9° Congrès de Génie des Procédés, 9-11 sept 2003, Saint Nazaire, France.

[C 31]. Stitou D, Spinner B, Sorin M , " *Intégration de l'analyse exergétique dans la conception de procédés idéaux. Cas de la production de froid par transformation de la chaleur. Exemples de procédés exergo-chimiques* ", VI Colloque Inter Universitaire Franco-Quebécois, Thermiques des systèmes, Montreal, 26-28 mai 2003,

[C 32]. Le Pierres N., D. Stitou, B. Spinner, *"Conception de procédés idéaux basés sur l'analyse exergétique. Nouveaux cas de gestion de dipôles thermochimique en vue de la production de froid à partir de chaleur basse température*", Proc. 4è Colloque Franco-Roumain sur l'Energie, Environnement, Economie et Thermodynamique, COFRET 04, 22-24 avril 2004 Nancy, France (2004)

[C 33]. Le Pierres N., D. Stitou, N. Mazet, *New ideal process based on the exergetic analysis. Cold production using renewable energy heat*, Proc. ECOS 2005, 20-23 Juin 2005, Trondheim (Norvège), 2005

[C 34]. Le Pierres N., D. Stitou, N. Mazet, *Conception d'un procédé thermochimique de congélation solaire à partir de chaleur basse température*, 10eme Congrès SFGP 2005, 20-22 sept 2005, Toulouse (France), *2005*

[C 35]. J. Berthiaud, N. Mazet, L. Luo, D. Stitou, I. Descamps, " *Long Distance Transport of Thermal Energy* ", 2006 ASME ATI, Conference Energy : Production, Distribution and Conservation, 14-17 may 2006, Milan, Italy, 2006.

[C 36]. J. Berthiaud, N. Mazet, L. Luo, D. Stitou, I. Descamps, "*Procédés thermochimiques pour le transport de chaleur et/ou de froid à longue distance*", Congrès Français de Thermique, SFT 2006, Vol.2, pp1151-1156, 16-19 mai 2006, Ile de Ré (France), 2006

[C 37]. D. Stitou "*New Solar-cooling Technology for cooling-freezing*", International Institute of Refrigeration Newsletter, April 2007

[C 38]. J. Berthiaud, N. Mazet, L. Luo, D. Stitou, " *Transport de chaleur et de froid à longue distance par procédés à sorption solide/gaz*", 11eme Congrès SFGP 2007, 9/11 Octobre 2007, Saint-Étienne (France), 8 pages

[C 39]. F. Lucas1, F. Boudehenn, S. Amblard, J. Castaing-Lavignotes, M. Pons, N. Le Pierres, D. Stitou, D. Mugnier , "*ORASOL: A French Research Program For Solar Cooling Process Optimization*", Congrès EUROSUN 2008, 9/10 Octobre 2008, Lisbon (Portugal), Paper 351 disponible CDROM, (2008)

[C 40]. Frantz Sinama, Franck Lucas, François Garde, Vincent Guenard, Driss Stitou, Sylvain Mauran, « *Modeling and experimental validation of an ocean thermal energy conversion system in Reunion Island*", 6th Scientific Symposium WIOMSA, 31 août 2009, Saint Denis de la Réunion, (2009)

[C 41]. M. Martins, S. Mauran, D. Stitou, *Rafraîchissement solaire par un nouveau procédé de transformateur thermo-hydraulique*, Proc. SFT 2010, Conf. Soc. Francaise de Thermique, 25-28 mai 2010, Le Touquet, France, paper 159, CDROM, (2010)

[C 42]. M. Martins, S. Mauran, D. Stitou, A *new Thermal-Hydraulic Process for Solar Cooling*, Proc. ECOS 2010, Int. Conf. on Efficiency, Cost, Optimization Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, Lausanne, June 2010, Suisse, Paper 305, CDROM (2010)

[C 43]. S. Mauran, D. Stitou, M. Martins, *High efficient engine or heat pump based on thermal hydraulic conversion*, Proc. ECOS 2010, Int. Conf. on Efficiency, Cost, Optimization Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, Lausanne, June 2010, Suisse, Paper 330, CDROM (2010)

[C 44]. D. Stitou, N. Mazet, S. Mauran, *Experimental investigation of a Solid/Gas thermochemical storage process for solar air-conditioning*, Proc. ECOS 2010, Int. Conf. on Efficiency, Cost, Optimization Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, Lausanne, June 2010, Suisse, Paper 284, CDROM (2010)

[C 45]. D. Stitou, S. Mauran, M. Martins, *Optimal Temperature of Solar Collectors at Maximal Exergy Output, Temp. Optimale Collecteur solaire* , Proc. ECOS 2010, Int. Conf. on Efficiency, Cost, Optimization Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, Lausanne, June 2010, Suisse, Paper 281, CDROM (2010)

[C 46]. N. Mazet, D. Stitou and P.Neveu , *Comparative assessment of Processes for the transportation of thermal energy over long distances*, Proc. ECOS 2010, Int. Conf. on Efficiency, Cost, Optimization Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, Lausanne, June 2010, Suisse, Paper 422, CDROM (2010)

[C 47]. M. Martins, S. Mauran, D. Stitou, *A New Thermo-hydraulic Process for Solar Cooling*, Proc. ASME – ATI –UIT 2010, Int. Conf. on Thermal and Environmental Issues in Energy Systems, 16-19 may 2010, Sorrento, Italy, pp 753-758, (2010)

[C 48]. S. Mauran, D. Stitou, M. Martins, *A New Thermo-hydraulic Process for Efficient Energy Conversion,* , Proc. ASME – ATI –UIT 2010, Int. Conf. on Thermal and Environmental Issues in Energy Systems, 16-19 may 2010, Sorrento, Italy, pp 387-390, (2010)

[C 49]. H. Semmari, S. Mauran, D. Stitou, *A Novel Carnot-Based Heat Engine for OTEC Application*, Proc. 2011 World Congress on Engineering and Technology, Oct.28 – Nov 2 2011, Shanghai, China, IEEE Press CFP 1148N-PRT, ISBN 978-61284-362-9, Vol 8 (2), pp 453- 456, (2011)

[C 50]. B. Michel, N. Mazet, P. Neveu, S. Mauran, J.M. Mancaux, D. Stitou, *Stockage thermochimique intersaisonnier : caractérisation des transferts de masse au sein d'un sel réactif*, Proc. SFT 2011, Conf. Soc. Francaise de Thermique, 24-27 mai 2011, Perpignan, France, paper 225, CDROM, (2011)

[C 51]. N. Mazet, D. Stitou, N. Le Pierres, L. Luo, *Thermochemical processes for the transportation of thermal energy over long distanc*es. EUROTHERM seminar on "*Thermal energy storage and transportation : materials, systems and applications"*, Bordeaux, November 16-18, 2011.

D - Conférences invitées

[CI 1]. D. Stitou, "*Etat de l'art sur le froid solaire*", Université de Barcelone, Fondation Bosh i Gimpera, 12 Fev. 2004, Barcelone

[CI 2]. N.Mazet, D.Stitou, L.Luo, D.Tondeur : *Thermochemical process for the transport of heat and/or cold for long distance*, Colloque du Collaboratoire Franco-Chinois de Génie des Procédés et de l'Environnement, Toulouse 2005

[CI 3]. N. Mazet, D. Stitou, *Concept de procédés thermochimiques pour le transport de chaleur et/ou de froid à longue distance* - Journée 'Transport d'énergie' du Club ECRIN- 'Energie' , 25 mai 2005

[CI 4]. D. Stitou," *Production de froid solaire par sorption de gaz*", Conférence CETIAT sur les Techniques émergentes de production de froid, 12 Décembre 2006, Lyon.

[CI 5]. D. Stitou " *Systèmes de stockage intégrés pour la production de froid dans le bâtiment* ", Colloque DERBI, session "Transport et Stockage de l'Energie", 8-9 juin 2006, Perpignan.

[CI 6]. L. Luo, N. Mazet, D. Stitou, D. Tondeur, *Thermochemical process for heat or cold transportation over long distance*, Colloque du Collaboratoire Franco-Chinois de Génie des Procédés et de l'Environnement, Tianjing, Chine, 2006

[CI 7]. D. Stitou," *Technologies émergentes pour la production de froid solaire*", Conférence Polytech Montpellier, 8 Nov 2007, Montpellier.

[CI 8]. D. Stitou, "*Les technologies de production de froid par energie(s) solaire(s)* ", Centenaire du Froid, Journée du Froid organisée par AFF Languedoc Roussillon, 24/10/2008, Perpignan

[CI 9]. D. Stitou," *La production de froid solaire*", Conférence Polytech Montpellier, 13/11/2008, Montpellier.

[CI 10]. D. Stitou, N Mazet "*Solid/gas thermochemical sorption processes for solar cooling applications : From air conditioning to deep freezing",* 1er Colloque du Laboratoire International Franco-chinois pour le Développement Durable, LIA – LSE, 9-12 Janv 2008, Aix les Bains.

[CI 11]. D. Stitou, N. Mazet, S. Mauran "*Experimental Investigation of a Solid/gas Thermochemical Storage Process for Solar Air-conditioning",* 2nd Colloque du Laboratoire International Franco-chinois pour le Développement Durable, LIA – LSE, June 2009, Dalian (Chine).

E - Communications sans acte, Communications à diffusion restreinte et séminaires dans des groupes de travail

[CS 1]. D. Stitou – *" Production de froid à très basse température à partir de capteurs solaires plans basse température*", PRI Froid solaire, Colloque du Programme Energie CNRS, 8-10 Déc. 2002, Perpignan

[CS 2]. D. Stitou – "*Analyse de procédés thermiques endoréversibles quadrithermes* ", Séminaire de Thermodynamique - PRI Carnot Programme ENERGIE du CNRS, 3-5 Fev. 2003 Gourette, (Pau)

[CS 3]. D. Stitou – *" Production de froid à très basse température à partir de capteurs solaires plans basse température*", PRI Froid solaire, Colloque du Programme Energie CNRS, 24-26 Nov. 2003, Poitiers

[CS 4]. D. Stitou, "*Produire du Froid avec des Capteurs Solaires"*, Cycle de Conférence/Discussions "Les Printemps de Carnot", 22 Avril 2004, Site Carnot, Perpignan

[CS 5]. D. Stitou – *" Production de froid à très basse température à partir de capteurs solaires plans basse température*", PRI Froid solaire, Colloque du Programme Energie CNRS, 22-25 Nov. 2004, Cherbourg

[CS 6]. D. Stitou, "*Cycles Endoréversibles multithermes : vers une nouvelle référence de l'idéalité"*, PRI CARNOT, Séminaire de Thermodynamique, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, 26-28 Janvier 2005, Fontainebleau

[CS 7]. D. Stitou, "*Stockage de chaleur à Haute Température par Réactions solide/gaz renversables*" , Atelier SOLTEC, Groupe de discussion sur les technologies du solaire concentré, PROMES, Perpignan, 5/12/2005

[CS 8]. D. Stitou,"*Technologie, dimensionnement et méthodes d'intensification des échangeurs thermiques* ", Cycle formation continue SOLAR EUROMED, Dijon, 31 sept au 5 oct 2007

F – Rapports de contrat de collaboration de recherche

[RC 1]. GDF/ADEME/CNRS - n° 750600 – (1997)
Développement d'un transformateur thermochimique simple effet de production continue de 4 kW de froid à 0°C et de 14 kW de chaleur à 160°C utilisant un brûleur à GN et des caloducs à eau

[RC 2]. ZAE Bayern – IMP-CNRS , n°750669 - (1999)
Performance expérimentale d'un cycle à cascade triple effet : couplage par caloduc d'un cycle à absorption LiBr/H2O et d'un cycle thermochimique simple effet NiCl2/NH3

[RC 3]. JOULE3 : JOE3-CT98-0055 "NESSY " – (2001)
New Sorption Systems for Air-Conditioning in Buildings

[RC 4]. PIE1- Energie CNRS – PRI 9.2 - (2003)
Cycles thermochimiques pour le transport de chaleur et de froid à longue distance

[RC 5]. PIE1- Energie CNRS – PRI 6.1 - (2004)
Froid solaire : développement d'un procédé thermochimique de congélation solaire (-30°C)

[RC 6]. PEUGEOT CITROEN SA /CNRS/ ADEME - Programme PREDIT n°751851 - (2004)
Régénération de filtres à particule pour moteur diesel par transformateur thermochimique

[RC 7]. Société TECHNICE / CNRS n°753224 - (2005)
Production de Froid rapide et de forte puissance instantanée : conception et développement d'un unité de production instantané d'eau glacée et/ou de glace

[RC 8]. INTERREG-IIIA – FEDER - Projet "Ret Transfer Innovation" -798E – (2006)
Etude et développement d'un procédé de rafraîchissement solaire par un procédé thermochimique solide/gaz

[RC 9]. EDF R&D / CNRS - n°753228 –(2007)
Transport de froid/chaleur par procédé thermochimique à sorption de gaz

[RC 10]. AC-Energie CNRS-MRNT - PR 2.8 'Transport de froid' (2007)
Transport de froid

[RC 11]. PIE2- ENERGIE - CNRS: TRIGEBAT (2008)
Transformateur thermo-hydraulique : nouveau procédé de trigénération pour l'habitat

[RC 12]. ADEME/PROMES - CLIMSOL – (2008)
Développement et expérimentation longue durée d'un pilote de rafraîchissement solaire par un procédé thermochimique solide gaz $BaCl_2/NH_3$

[RC 13]. SAUNIER-DUVAL / CNRS - n°017248 - (2010)
Climatisation réversible solaire par un nouveau procédé de transformateur thermo-hydraulique tritherme (procédé CHV3T). Conception, dimensionnement, réalisation et test d'une maquette de laboratoire

[RC 14]. ANR –PREBAT 2007 : ORASOL – (2010)
Optimisation de procédés solaires de rafraîchissement pour l'habitat

[RC 15]. PIE2 - ENERGIE -CNRS : PR 3.3-12 - VALOTHERM (2010)
Evaluation comparative des technologies de transport d'énergie a longue distance pour la valorisation de rejets thermiques basse température

[RC 16]. ANR – PREBAT 2007 : CLIPCOOL (2011)
Développement d'une unité de rafraîchissement solaire, basée sur l'absorption/désorption chimique de vapeur d'eau par un sel et utilisant des capteurs solaires plans

[RC 17]. OSEO - ISI - 'SolaireDuo' - n° I0807004W – (2011)
Stockage de l'énergie solaire par un procédé thermochimique

[RC 18]. ADEME / PROMES - Projet DEEP-BLUE – (2012)
Production d'électricité par un cycle thermo-hydraulique (CAPILI) exploitant le différentiel thermique des mers

ANNEXES C

Encadrement de la Recherche

Comme cela a été souligné dans le texte de ce mémoire, une grande partie des résultats a été obtenue dans le cadre de travaux de post-doc, de thèses de doctorat et de stage de recherche de Master ou de DEA que j'ai eu l'opportunité d'encadrer :

- **Co-direction de 5 thèses soutenues:**

[THS 1]. **Sandrine Guiguet** (2000-2003) : « *Régénération des filtres à particules pour moteur diesel par transformateur thermochimique* ».
Soutenue le 8/04/2003
Co-encadrement : 50% (avec S. Mauran)
Jury : C. Moyne, L. Tadrist, P. Aimar, E. Boudard, S. Mauran, D. Stitou
Financement Bourse BDI ADEME / Peugeot PSA
Situation actuelle : Ingénieur de recherche AREVA

[THS 2]. **Nolwenn Le Pierrès** (2002-2005) : « *Procédé solaire de production de froid basse température (-28°C) par sorption solide-gaz* ».
Soutenue le 29/09/2005
Jury : F. Monchoux, F. Ziegler, L. Luo, E. Merlin, N. Mazet, D. Stitou
Financement Bourse BDI ADEME/ TECHN'ICE
Co-encadrement : 50% (avec N. Mazet)
Situation actuelle : Maitre de Conférence Polytech Savoie / laboratoire LOCIE

[THS 3]. **Julien Berthiaud** (2004-2007) : *« Transport de chaleur à longue distance par procédé thermochimique* »
Soutenue le 18/10/2007
Jury : M. Sardin, A. Lallemand, D. Lecomte, N. Mazet, L. Luo, D. Stitou
Financement BDI CNRS / EDF
Co-encadrement : 20% (avec N. Mazet et L. Luo)
Situation actuelle : Ingénieur de recherche Gaz de France

[THS 4]. **Matthieu Martins** (2007-2010) : *« Développement d'un procédé thermo-hydraulique réversible solaire pour la climatisation et le chauffage de l'habitat* »
Soutenue le 1/10/2010
Jury : D. Favrat, F. Lucas, M. Feidt, F. Lanzetta, M. Sardin, S. Mauran, D. Stitou
Financement CIFRE Société Saunier-Duval
Co-encadrement : 50% (avec S. Mauran)
Situation actuelle : Ingénieur de R&D – Société SAED (cycle ORC solaires)

[THS 5]. **Hamza Semmari** (2009-2012)
« *Production d'électricité par un nouveau procédé thermo-hydraulique*»
Soutenue le 13/11/2012
Financement par Bourse d'Excellence d'Algérie.
Co-encadrement : 50% (avec S. Mauran)
Jury : F. Lucas, F. Lanzetta, L. Luo, V. Guenard, S. Mauran, D. Stitou
Situation future : Maitre assistant université algérienne

- **Encadrement de 4 Post-Docs :**

  - Per Grini (1995-1996) : "*Analyse exergétique du couplage thermique de procédés de sorption*"
  - Jean Lambert (1997-1998) : *"Analyse des flux internes d'énergie dans les transformateurs thermochimiques solide/gaz"*
  - Jalel Labidi (2000-2001): "*Étude du transport d'énergie thermique à longue distance par procédé à sorption* "
  - Sandrine Guiguet (2004): " *Procédé thermochimique pour la régénération de filtre à particules pour moteur diesel*"

- **Encadrement de 2 DEA :**

  - P. Riederer (1996) :
    "*Analyse des flux exergétiques dans les procédés à sorption solide/gaz*"
    (actuellement ingénieur chargé de projet au CSTB Paris – Spécialiste Géothermie)

  - A. Haj Taleb (1999) :
    "*Stockage de chaleur par transformateur thermochimique pour containers installés en antarctique*"
    (Étudiant ayant poursuivi en thèse au LEMTA Nancy)

- **Encadrement de 6 MASTER:**

  - Zhang Long (2006): *Modélisation d'un procédé thermochimique de rafraîchissement solaire*
  - Sylvain Cleder (2007) *: Pré dimensionnement d'une nouvelle machine de Carnot pour la production électrique décentralisée, la co- ou tri-génération dans l'habitat*
  - Gwennyn Tanguy (2008) : *Modélisation d'un procédé thermochimique de production de froid couplé à des capteurs solaires thermiques plans*
  - Bertrand Sirven (2009) : *Optimisation du contrôle/commande d'un procédé thermochimique de rafraîchissement solaire* »
  - Remi Borgonio (2013) : *Evaluation d'un procédé thermo-hydraulique appliqué à la climatisation automobile*
  - Alain Gumba (2013) *: Production électrique pour l'habitat par moteur thermo-hydraulique – Prise en compte de l'évolution du rendement d'une turbine Francis au cours du cyclage*

- **Autres encadrements:**

  - Encadrement technique d'un ingénieur d'étude valorisation (O. Bertrand) et d'un assistant ingénieur (G. Arnoux) pour développer un procédé à l'échelle pré-industrielle de fabrication de matériaux composite spécifiques aux procédés thermochimiques solide/gaz développés au laboratoire : « *Conception, dimensionnement et mise au point d'un exfoliateur de graphite pour l'obtention de GNE (graphite naturel expansé), d'un mélangeur de matériaux pulvérulents, sécurisation du site* »
  - Encadrement de nombreux stagiaires d'école d'ingénieurs, Licences, IUP et IUT dont les sujets variaient en fonction des contrats industriels de recherche,
  - Encadrement d'élèves de Classes Préparatoires aux Grandes Écoles en TIPE (2003) : « *La climatisation par procédés à sorption de gaz »*

ANNEXES D

ACTIVITES CONTRACTUELLES

ET

DE VALORISATION DE LA RECHERCHE

Depuis mon intégration en 1995 en tant qu'Ingénieur de Recherche CNRS au laboratoire PROMES (ex IMP), je me suis investi dans de nombreuses collaborations de recherche européennes (EUREKA, JOULE, INTERREG, ZAE,…), nationales (ADEME, CNRS, ANR, OSEO,…) et partenariats industriels (GDF, EDF, PSA, CREED, , Saunier-Duval, Technice, FBI …). Mon implication à ces collaborations se situe à divers degrés de responsabilité : responsabilité scientifique et technique totale ou partielle du projet pour l'équipe ou responsabilité globale du programme de recherche en tant que coordonnateur.

A- Contrats européens ou collaboration internationales

[PR Int 1]. **Programme Capital Humain et Mobilité** : **CHRX-CT93-0391 – (1993- 1996)**

Partenaires : IMP-CNRS (B. Spinner), LIMSI (F. Meunier), ZAE (F. Ziegler), IKE Stuttgart (M. Groll), UPC Barcelone (L. Puigjaner), Univ. Warwick (R. Critoph), CNR-TAE (G. Cacciola)

Évaluation des performances de procédés à sorption de gaz (adsorption S/G, absorption L/G, réaction chimique renversable S/G avec des ammoniacates ou des hydrures métalliques) pour la réfrigération. Une comparaison des performances thermodynamiques de ces systèmes a été effectuée pour diverses applications représentatives (congélation, fabrication de glace, conditionnement d'air). Ce programme dont un des objectifs était de structurer un réseau de laboratoires européens permettant l'échange de post-docs entre laboratoires travaillant sur les procédés à sorption des gaz, m'a permis d'encadrer un post-doc norvégien (Per Grini). *Ref publication : http://dx.doi.org/10.1016/S0140-7007(98)00048-6*

[PR Int 2]. **EUREKA : EU 1204 - PACC- (1994 – 1996)**

Industrial development of chemical heat pump based on a new composite with high efficiency in heat and mass transfer

Partenaires : Le Carbone Loraine (Coord), IMP-CNRS (B. Spinner), LIMSI (F. Meunier), Electrolux

Ce projet avait pour objectif le développement à l'échelle préindustrielle de matériaux composite réactif performant de type IMPEX (matrice de graphite naturel expansé recomprimé et imprégné in situ de sel cristallisé). Ce matériau composite consolidé permet de réaliser des matériaux à texture contrôlée, avec possibilité d'intégrer dans la matrice un gradient radial de taux de sel, et des paramètres de transferts thermiques et massiques élevés

[PR Int 3]. **JOULE2 : JOU2-CT92-0238 - (1993 – 1996)**

A new generation of gas solid sorption machines

Partenaires : IMP-CNRS (B. Spinner, Coord.), LIMSI (F. Meunier), INPG (P. Touzain), Univ. Polytechnique Barcelone (L. Puigjaner), CNR (G. Cacciola), Univ. Stuttgart (M. Groll), , ELF Atochem, Le Carbone Lorrraine (C. Drapier)

Ce projet est dans la continuité d'un précédent contrat européen JOULE1 (JOUE-CT90-0038) visant à développer une nouvelle génération de procédé thermochimique solide/gaz pour la climatisation, mettant en œuvre des cascades thermiques et des récupérations internes d'énergie. C'est dans le cadre de ce contrat européen que se sont intégrés mes travaux de thèse concernant notamment l'évaluation des performances énergétiques de diverses configurations de couplage entre un procédé à absorption liquide/gaz et un procédé thermochimique solide/gaz. L'objectif était d'aboutir à une configuration permettant un coefficient de performance de l'ordre de 1.4 avec une source de chaleur de l'ordre de 300°C. D'autres configurations de procédés à sorption ont été aussi étudiées telles que le procédé à front de chaleur, le procédé multi-sel, …

[PR Int 4]. **JOULE2 : JOU2-CT94-0445 - (1994 – 1997)**

Application of new concepts for the development of gas-solid sorption machine

Partenaires: IMP-CNRS (B. Spinner, Coord.), LIMSI (F. Meunier), Univ. Polytechnique de Barcelone (L. Puigjaner), Univ. Stuttgart (M. Groll), Le Carbone Lorrraine (C. Drapier)

Étude et développement de matériaux composites poreux réactifs couplant bilans massique, thermique et cinétique chimique en milieu non isotherme et non isobare. L'objectif était de réduire les temps de cycle de sorption/désorption par l'utilisation de matériaux poreux anisotropes de type IMPEX, par imprégnation d'une matrice graphitée, et la mise en œuvre de d'échangeurs diphasiques performants (de type caloduc). Mon implication dans ce projet a consisté concevoir et développer des bancs de test de ces matériaux composites.

[PR Int 5]. **ZAE Bayern – IMP-CNRS , n°750669 - 1994-1998**

Projet de collaboration franco-allemande soutenu par l'ADEME et son homologue allemand, le BMFT. Les travaux menés dans ce cadre on été en continuité de mes travaux de thèse.

Ce projet dont j'ai eu la responsabilité scientifique et technique, consistait en la réalisation, l'expérimentation et l'analyse du fonctionnement d'un système hybride de production de froid à triple effet, couplant deux procédés : l'un basé sur une réaction solide/gaz renversable (pour IMP-CNRS) et le second sur l'absorption $LiBr/H_2O$ (pour ZAE), les deux procédés étant couplés par une configuration particulière de thermosiphon (caloduc gravitationnel). Une étroite collaboration scientifique avec l'équipe du ZAE a permis d'atteindre des objectifs et obtenir des résultats très intéressants concernant le couplage entre un procédé stationnaire et un procédé instationnaire.

[PR Int 6]. **JOULE3 : JOE3-CT98-0055 "NESSY " – IC20980403 - 1998 – 2001**

"*New Sorption Systems for Air-Conditioning in Buildings*"

12 partenaires : IMP-CNRS (B. Spinner, Coord), Laboratoire du Froid- CNAM (F.Meunier), ZAE-Munich (F.Ziegler), IKE-Stuttgart (M.Groll), Electrolux (B. Ebbeson), INPG (P. Touzain), CNR–TAE Messine (G.Restucia), Luikov Heat & Mass Transfer Inst.-Minsk (Pr Vasiliev).

Ce projet européen dont j'ai assuré conjointement avec ma collègue N. Mazet la responsabilité scientifique et technique pour PROMES, est dans la continuité du précédent contrat ZAE/CNRS. Il a consisté à développer des procédés innovants pour la climatisation de bâtiments tertiaires, mettant en oeuvre une cascade optimale de cycles basés sur différents types de sorption. En effet, pour des problèmes rédhibitoires de cristallisation et de corrosivité, les procédés basés sur l'absorption L/G ne peuvent fonctionner à haute température (Tmax=140° pour LiBr/H_2O). Une cascade de différents types de sorption permet de s'affranchir de ce problème, pour réaliser un procédé multi effets, conduisant à une meilleure gestion de l'énergie primaire et une amélioration significative du COP global. Ce projet a permis d'aborder tous les aspects de la chaîne de connaissance du procédé:

- analyse exergétique pour définir les cascades optimales,
- recherche et caractérisation de réactifs adéquats,
- conception des réacteurs et de leur couplage thermique efficace,
- expérimentations d'un prototype, analyse des performances,
- modélisation et simulation de son fonctionnement pour conclure sur les performances de tels procédés multi effets.

[PR Int 7]. **5° PCRDT – EESD - NNE5/385/2000 : "SOLARSTORE " 2001 – 2005**

Improvement of the efficiency of a solar thermal system by integration of a thermochemical storage process

6 partenaires : CREED-Veolia (Coord) , IMP-CNRS (S.Mauran), CLIPSOL, ADAI(Coïmbra, Portugal), UMIST (Manchester, UK), DALKIA (Madrid, Espagne)

L'objectif du projet est de proposer des solutions permettant de mieux valoriser l'énergie solaire thermique basse température et optimiser un système de chauffage par plancher chauffant couplé à des capteurs solaires plans en y intégrant un transformateur thermochimique. En effet l'une des spécificités des transformateurs thermochimiques est permettre le stockage de chaleur sans perte, induisant une réduction de l'utilisation de la chaudière auxiliaire et donc des émissions de CO_2. Outre cette fonction d'économie d'énergie fossile pour l'application de chauffage en hiver, ce même transformateur thermochimique permettrait aussi le rafraîchissement en été. Ainsi, l'objectif de SOLARSTORE est de satisfaire deux fonctions : fonction de stockage de l'énergie solaire pour le chauffage l'hiver et fonction de production de froid pour la climatisation l'été avec des capacités de stockage élevées (supérieures à 130 kWh/m^3 en chaud et 60 kWh/m^3 en froid). Pour atteindre cet objectif, l'utilisation de couples réactifs à base d'hydrates ($SrBr_2$ /H_2O) s'est avérée nécessaire.

[PR Int 8]. **INTERREG-IIIA – FEDER - Projet “Ret Transfer Innovation” -798E-(2003-2006)**

4 Partenaires : UMS Cartech/CNRS, Université Perpignan, Université de Barcelone, Université de Gerone

Ce projet transfrontalier France/Espagne que j’ai mené en tant que responsable scientifique a porté sur la conception, l’installation, l’expérimentation et l’analyse des performances d’un pilote de rafraîchissement solaire par un procédé thermochimique destiné à l’habitat. Cette installation innovante a permis de démontrer la faisabilité d’une production de froid à 5°C à partir de capteurs solaires thermiques plans délivrant classiquement de la chaleur à 60-70°C.

Ce projet s’est ensuite poursuivi, grâce à un financement ADEME dans le cadre du projet CLIMSOL (expérimentation longue durée), puis par l’ANR dans le cadre du projet ORASOL (modélisation, optimisation du contrôle/commande).

B- Contrats institutionnels nationaux

[PR Nat 1]. **Groupe d'Analyse Thématique sur l'Habitat – GAT 6 - (2002-2005)**
Apport des énergies renouvelables et maîtrise des échanges dans l'habitat
Sous-groupe de réflexion « *Systèmes et réseaux adaptés aux bâtiments* »
Partenaires : IMP (Perpignan), LET (Poitiers), LIMSI (Orsay), CETHIL (Lyon), LEPTAB (La Rochelle), LOCIE (Chambéry), LEMTA (Nancy), CENERG (Paris/Sophia-Antipolis), CSTB, BRGM, CIRED, IEPE (Grenoble)

Ce réseau de laboratoire a pour objectif de proposer des solutions pour réduire la consommation énergétique de l'habitat et du tertiaire (premier poste de consommation énergétique en France) en réduisant les besoins, en visant une efficacité énergétique optimale tout en recherchant l'intégration des sources énergétiques renouvelables dans l'habitat et le tertiaire. Les axes d'orientations de recherche portent sur l'amélioration des connaissances des phénomènes physiques à différentes échelles de l'habitat, la levée des verrous technologiques par l'introduction de procédés innovants et de matériaux nouveaux pour l'habitat, ainsi que l'étude de l'impact environnemental de l'habitat.

[PR Nat 2]. **Programme Energie du CNRS : PRI 6.1 "Froid Solaire" 2002-2004**
Partenaires : PROMES (D. Stitou (Coordonnateur du projet), N. Mazet), L.E. Toulouse (F. Monchoux), LET Poitiers (F. Penot)

J'ai assuré la responsabilité scientifique et technique de ce projet en tant que coordonnateur du projet. L'objectif de ce programme a été de démontrer la faisabilité d'un nouveau concept de production de froid à très basse température (jusqu' à -30°C) pour l'habitat à partir d'énergie solaire thermique disponible à 70°C. Ce procédé, basé sur un couplage original et innovant en cascade thermique de dipôles thermochimiques a fait l'objet d'une thèse soutenue en 2005 que j'ai co-dirigée. Ces travaux originaux ont donné lieu à 3 dépôts de brevet.

Ce projet a permis par une approche originale de couvrir tous les aspects de recherche/développement d'un procédé innovant : du concept de cascade de systèmes à sorption résultant d'une analyse exergétique amont, jusqu'à l'expérimentation d'un prototype de taille significative et sa modélisation globale et simulation en conditions réelles de fonctionnement.

[PR Nat 3]. **Programme ENERGIE du CNRS : PRI 9.2 - 2002-2003**
Cycles thermochimiques pour le transport à longue distance de chaleur et de froid
Partenaires : IMP-CNRS (N. Mazet, D. Stitou), LSGC (D. Tondeur), LOCIE (L. Luo)

Ce projet exploratoire a permis d'étudier les potentialités des cycles thermochimiques utilisés pour le transport de chaleur et de froid à longue distance. En effet, le transport de chaleur et de froid a longue distance (> 10 km) est un enjeu important de gestion énergétique et pour la revalorisation de l'important gisement que constituent les rejets thermiques (incinérateurs, industries,…). Les réseaux actuels basés sur le transport de chaleur sensible sont de distance trop limitée (<5 km). Quatre aspects importants ont été

abordés au cours de cette première étude exploratoire afin de confirmer la faisabilité d'un tel concept : l'identification du procédé et de ses conditions opératoires, la sélection de réactifs compatibles avec ce procédé, la conception d'un réacteur autotherme, point-clé d'un tel procédé, et l'impact du transport de gaz sur les performances globales.

[PR Nat 4]. **Programme Energie CNRS (2002-2006) : PRI 8.1 – *C*ommunauté d'*A*nalyse et de *R*echerche des *N*ouvelles *O*rientations de la *T*hermodynamique *(CARNOT)***

Partenaires : PROMES (Perpignan), LEMTA (Nancy), CEP-ENSMP (Paris), CETHIL (Villeurbanne), LAGIS (Villeneuve d'Ascq), CNAM (Paris), LIMSI (Orsay), LaTEP (Pau), GEPEA (St Nazaire), LSGC (Nancy)

L'objectif final de ce programme de recherche est la structuration d'une communauté française de thermodynamique, afin de faire l'état des connaissances des outils et concepts dans ce domaine. L'un des objectifs a été de comparer les diverses approches thermodynamiques (analyse entropique analyse, exergétique, thermodynamique des processus irréversibles, thermodynamique en temps ou dimensions finies, approche constructale,…) et de cibler les domaines d'application de chaque méthodologie, tels que l'analyse et l'optimisation des procédés de conversion/transformation de l'énergie.

[PR Nat 5]. **AC Energie CNRS-MRNT: PR 2.8 'Transport de froid' - (2004 - 2007)**

Cycles thermochimiques pour le transport de chaleur et de froid a longue distance

Partenaires : PROMES (N. Mazet, Coord.), LSGC (D.Tondeur), LOCIE (L. Luo)

Ce projet est dans la continuité du projet exploratoire PRI 9.2. En effet, Le transport de chaleur et de froid à longue distance, au delà des limites actuelles des réseaux basés sur le transport de chaleur sensible, est un enjeu important de gestion énergétique et récupération de rejets thermiques. Le concept étudié dans ce projet rempli cet objectif en remplaçant le transport de chaleur par un transport de gaz, mis en jeu dans 2 processus physico-chimiques renversables, endothermique sur un site, et exothermique sur l'autre. L'effet utile peut ainsi être soit la production de chaleur soit de froid. Les processus sont des sorptions solide/gaz ou des changement de phase liquide/gaz. La combinaison en cascade de plusieurs procédés à sorption permet d'élargir les potentialités, en particulier à la revalorisation de la chaleur, en adaptant les conditions opératoires du système complet aux source/puits disponibles. Cela implique l'utilisation de réacteurs autothermes et donc une complexité accrue. Les travaux menés dans le cadre de projet ont consisté à définir les cycles et déterminer les réactifs adaptés, la conception et le dimensionnement du réacteur autotherme, la modélisation dynamique du procédé complet en fonctionnement cyclique afin d'évaluer les performances de l'ensemble du procédé ainsi que la comparaison avec des systèmes concurrents.

[PR Nat 6]. **ADEME/PROMES - Projet CLIMSOL – (2005 – 2008)**

Développement et expérimentation longue durée d'un pilote de rafraîchissement solaire par un procédé thermochimique solide gaz $BaCl_2/NH_3$

Partenaire : ADEME (B. Gagnepain), PROMES (D. Stitou)

Ce projet de recherche et de développement technologique dont j'ai eu la responsabilité scientifique et technique est dans la continuité du programme européen INTERREG IIIA et s'inscrit dans un objectif de valorisation de l'énergie solaire thermique. Ce projet qui constitue une opération démonstration, vise à étudier les performances d'un pilote à l'échelle 1, représentatif pour l'habitat, de rafraîchissement solaire par un procédé thermochimique solide/gaz couplé à des capteurs thermique plans, classiquement utilisés pour la production d'eau chaude sanitaire à 60°C/70°C ou le chauffage l'hiver. L'analyse des résultats expérimentaux acquis sur 3 saisons d'été, conduit à un rendement de captation de 50% pour les capteurs solaires et un COP du procédé variant de 30 à 40% en production de froid à 4°C. Une productivité frigorifique de l'ordre 800 à 1200 Wh de froid/m^2capteur/jour a ainsi pu être démontrée, signifiant qu'environ 20% de l'énergie solaire incidente peut être directement transformée en froid par un tel dispositif thermochimique. Ce dispositif expérimental permet actuellement de rafraîchir la salle de conférence de 130m^2 située à l'UMS In'Sol. Il permet une production frigorifique de l'ordre de 20 kWh/jour de froid à 4°C à partir de 21m^2 de capteurs solaires thermiques

[PR Nat 7]. **ANR – PREBAT 2007 : CLIPCOOL (2007 – 2011)**

Développement d'une unité de rafraîchissement solaire, basée sur l'absorption et la désorption chimique de vapeur d'eau et utilisant des capteurs solaires plans

Labellisé par les pôles de compétitivité TENERRDIS et DERBI

Partenaires institutionnels : PROMES (S. Mauran (Resp), D. Stitou, N. Mazet) , CEA-INES (Ph.Papillon) - Partenaires industriels : CLIPSOL (coord.), MIQRO

Le projet ClipCool a consisté au développement d'une unité de rafraîchissement solaire basé sur une réaction chimique renversable entre de la vapeur d'eau et un sel de type hydrate, en complément d'un système solaire combiné (SSC). Ce type de solution permet, en plus des apports traditionnels des systèmes solaires combinés (chauffage et eau chaude), une amélioration du confort estival et une réduction des consommations énergétiques tout en augmentant la productivité annuelle des capteurs solaires. Une des principales innovations portées par ce projet réside dans la fonction de stockage sous forme chimique de l'énergie solaire au sein de l'installation. Le stockage chimique permet une utilisation optimale de l'énergie solaire accumulée au cours de l'année. Pour PROMES, il s'est agit de concevoir le prototype de réacteur thermochimique et mener les expérimentations en conditions réelles de fonctionnement (couplage avec le SSC). Une modélisation du réacteur a permis d'optimiser les caractéristiques du lit réactif (épaisseur, taux de sel, densité,...) influençant les paramètres de transfert de chaleur et de masse, la conception optimale de l'échangeur thermique entre le milieu réactif solide et le fluide caloporteur ainsi que définir la stratégie optimale du contrôle du système complet.

[PR Nat 8]. **ANR –PREBAT : ORASOL 04/2007 - 12/ 2010**

Optimisation de procédés de rafraîchissement solaire

Labellisé par les pôles de compétitivité DERBI et TENERRDIS

Partenaires institutionnels : PROMES (D. Stitou (Resp.), N. Mazet), LPBS (F. Lucas, La Réunion), LaTEP (J. Castaing, Pau), LIMSI (M. Pons, Orsay), LOCIE (N. Le Pierrès, Chambery), CEA-INES (F. Boudehenn, Chambery)

Partenaires industriels : CIAT, TECSOL (D. Mugnier),

Projet à la fois fondamental et appliqué sur les procédés de rafraîchissement solaire permettant d'investiguer les différentes techniques de rafraîchissement solaire les plus prometteuses (par dessiccation, absorption L/G, adsorption S/G, sorption chimique S/G). Ce projet a pour but de mener une analyse du comportement de tels procédés en conditions réelles de fonctionnement (sur au moins une saison d'été) afin d'établir une comparaison de ces procédés sur des critères à la fois énergétiques (COP, COPsol, exergétiques et technico-économiques). Pour chacun des partenaires, une modélisation du procédé complet couplant captation solaire, procédé, distribution et dispositifs d'évacuation de chaleur, a été menée afin de dégager des pistes de réflexion sur le dimensionnement optimal et l'optimisation du contrôle/commande du procédé sous sollicitations variables.

[PR Nat 9]. **Prog. Interdisciplinaire ENERGIE 2 du CNRS : TRIGEBAT (2007 – 2008)**

Cycles thermodynamiques à rendement maximal pour la trigénération (chaleur / froid / travail) dans l'habitat

Partenaires : PROMES (S. Mauran, D. Stitou), ENS (F. Prévond, Cachan), FEMTO-CREST (F. Lanzetta, Belfort)

Ce projet exploratoire a permis d'explorer des solutions potentiellement performantes pour satisfaire les besoins chauffage/climatisation/électricité et de conceptualiser de nouvelles machines dithermes, motrices ou réceptrices et de leurs associations soit en cascade thermique, en couplage mécanique ou hydraulique. Les fluides de travail sont des corps purs ou mélanges azéotropiques (hydrocarbures, HFC, H_2O, …) qui décrivent des cycles proches, voire confondus avec le cycle de Carnot (moteur ou récepteur). À la différence des cycles à gaz (Stirling par exemple), les étapes d'échange de chaleur avec l'environnement se font avec changement d'état liquide / vapeur du fluide de travail, comme pour le cycle de Rankine, et donc avec de hauts coefficients de transfert. La difficulté technique de l'échange de travail avec l'environnement pendant les étapes de compression et de détente isentropiques des mélanges biphasiques liquide / vapeur du fluide de travail est contournée en passant par l'intermédiaire d'un liquide de transfert qui joue le rôle d'un piston fluide. Deux configurations de machines ont été investiguée faisant l'objet de deux dépôts de brevet :

- la machine ditherme CAPILI (cycle de Carnot à Piston Liquide) qui permet l'échange de travail avec l'environnement par l'intermédiaire d'un liquide de transfert entraînant convertisseur hydraulique/mécanique/électrique.
- la machine tritherme CHV3T (à compression hydraulique de vapeur) qui est constitués de deux machine dithermes, l'une motrice et l'autre réceptrice,

couplé par un piston hydraulique permettant le transfert de travail d'un cycle à l'autre. L'intégration d'un alternateur sur cette ligne de transfert permet de convertir tout ou partie du travail pour une production électrique avec la même machine tritherme permettant ainsi de remplir les fonctionnalités de trigénération.

[PR Nat 10]. **P.I.2 ENERGIE du CNRS : PR 3.3-12 - VALOTHERM (2007 – 2010)**

Evaluation comparative des technologies de transport d'énergie a longue distance pour la valorisation de rejets thermiques basse température

Partenaires : PROMES (N. Mazet (Coord.), D. Stitou), LOCIE (L. Luo, N. Lepierres, Chambéry)

Les rejets thermiques représentent un gisement important mais difficilement valorisable car ces sources de chaleur sont souvent très éloignées des utilisateurs potentiels. Le transport de chaleur et/ou de froid sur de longues distances est donc un enjeu majeur à relever pour la valorisation de ces rejets. La possibilité de transporter un fluide intermédiaire inerte entre les sites source et utilisateur en mettant en œuvre des procédés à sorption (réaction solide/gaz, absorption liquide/gaz) ont été étudiés. L'objectif de ce projet était de quantifier selon les caractéristiques de la source de chaleur et les besoins du site utilisateur, l'intérêt de chacun de ces procédés, ainsi que des procédés plus classiques de transport d'énergie, comme par exemple un réseau électrique couplé à une pompe à chaleur. Il s'agit de définir la gamme de pertinence de chaque système telle que l'adéquation entre procédés, température de source et température d'effet utile. Une méthodologie permettant d'évaluer tous les systèmes sur un même critère, quelle que soit la forme de l'énergie transportée (chimique, mécanique…) a été développée. Par ailleurs, des études de cas concrets pour l'application des ces procédés ont été étudiés, concernant les principaux types de rejets thermiques (incinérateurs, centrale thermique, géothermie,…), et des besoins de chaleur basse température (50-60°C).

[PR Nat 11]. **ANR – STOCK-E : ESSI - (2008 – 2013)**

Evaluation comparée de Systèmes de Stockage Inter-saisonnier

Labellise par les pôles de compétitivité DERBI et TENERRDIS

Partenaires institutionnels : PROMES (P. Neveu, N. Mazet), CEA –INES, LOCIE, LaTEP. Partenaire industriel : DOMINGUEZ Energie

Le projet ESSI s'inscrit dans la problématique générale du stockage intersaisonnier ou de longue durée de l'énergie thermique, et a pour objectif de concevoir, dimensionner et expérimenter un système de stockage thermochimique pour les besoins de chauffage de l'habitat. Outre le développement expérimental d'un réacteur thermochimique de haute densité énergétique (supérieur à 300 kWh/m^3), le projet ESSI comprend un volet de recherche fondamentale portant d'une part sur l'optimisation des transferts de masse et de chaleur au sein d'un milieu poreux fortement densifié, et d'autre part sur deux configurations de procédé thermochimique : soit un procédé classique fonctionnant sous

vapeur d'eau pure (système fermé travaillant à très basse totale), soit un procédé ouvert comprenant uniquement un réacteur solide/gaz réagissant directement avec humidité de l'air. La dernière phase du projet concerne l'évaluation des performances et la comparaison de différentes technologies possibles (sensible, PCM) afin d'établir le domaine de pertinence pour chaque système, tant en performance énergétique, qu'en complexité et coûts estimés.

[PR Nat 12]. **ADEME / PROMES - Projet DEEP-BLUE – (2009 – 2012)**

Production d'électricité par un cycle thermo-hydraulique (CAPILI) exploitant le différentiel thermique des mers

Partenaires : ADEME (R. Morlot), PROMES (D. Stitou, Resp. Scient.), PIMENT (F. Lucas, la Réunion)

Ce programme de recherche s'inscrit dans la recherche de solutions alternatives de production d'électricité et de maîtrise de l'énergie. Il a pour objectif de promouvoir le développement des centrales ETM (Energie Thermique des Mers) qui exploitent le différentiel thermique entre les eaux chaudes de surface et les eaux froides profondes des océans dans la zone tropicale, en proposant la réalisation d'un pilote expérimental destiné à évaluer les performances et les conditions d'opération des installations ETM. Le programme DEEP BLUE vise notamment à développer et valider expérimentalement un outil numérique permettant d'évaluer le potentiel du cycle thermo-hydraulique CAPILI, nouvellement breveté par PROMES, afin d'en optimiser le fonctionnement et les différents composants.

[PR Nat 13]. **Programme OSEO Innovation-ISI - 'SolaireDuo' - n° I0807004W (2009 – 2012)**

Lot 2 : Stockage de l'énergie et rafraîchissement solaire

Partenaires institutionnels : PROMES (S. Mauran), INES-CEA, IUSTI (UMR CNRS 6595), LPMM

(UMR CNRS 6505) - Partenaires industriels : Giordano (Coord.), Clipsol, Coldway, HEF R&D, SAMO, PEP – Pole Européen de plasturgie

Ce projet d'aide à l'innovation est dédié au développement de solutions technologiques permettant une intégration performante et économique de l'énergie solaire thermique dans le bâtiment en terme de réduction de coût d'investissement, d'augmentation des performances énergétiques et de fiabilité des équipements. Dans ce programme, PROMES avait en charge le développement d'un stockage thermochimique de chaleur solaire de haute densité énergétique, ainsi qu'un dispositif thermochimique de rafraîchissement solaire par plancher.

C - Contrats Industriels et de transfert de technologie

[PR Ind 1]. **GDF / ADEME / CNRS n° 750600 – (1994-1998)**
Développement d'un transformateur thermochimique simple effet de production continue de 4 kW de froid à 0°C et de 14 kW de chaleur à 160°C utilisant un brûleur à GN et des caloducs à eau.
D. Stitou (Resp. Scient.), N. Mazet, B. Spinner

[PR Ind 2]. **Peugeot Citroën SA / CNRS / ADEME – PREDIT n°751851 (2000-2004)**
Régénération de filtres à particule pour moteur diesel par transformateur thermochimique
S. Mauran et D. Stitou
Co-encadrement de la thèse de Sandrine Guiguet

[PR Ind 3]. **TECHNICE / CNRS n°753224 - (2004-2005)**
Transfert de savoir/faire dans le cadre d'une cession de Licence
Production de Froid rapide et de forte puissance instantanée
D. Stitou (Resp. Scient.)

[PR Ind 4]. **TECHNICE / CNRS / ADEME n°752501 – (2003-2005)**
Licencié de brevets du laboratoire
Procédé solaire de production de froid basse température
D. Stitou, N. Mazet
Co-encadrement de la thèse de Nolwenn Lepierres

[PR Ind 5]. **EDF R&D / CNRS - n°753228 –(2004-2007)**
Transport de froid/chaleur par procédé thermochimique à sorption de gaz
N. Mazet, D. Stitou
Co-encadrement de la thèse de Julien Berthiaud

[PR Ind 6]. **Saunier-Duval / CNRS - n°017248 - (2007-2010)**
Climatisation réversible solaire par un nouveau procédé de transformateur thermo-hydraulique tritherme (procédé CHV3T). Conception, dimensionnement, réalisation et test d'une maquette de laboratoire
S. Mauran, D. Stitou
Co-encadrement de la thèse CIFRE de Matthieu Martins

ANNEXES E

Activités d'enseignement

et

Activités d'intérêt collectif

ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT

1990 à 1992 ***Enseignant en VSN Coopération*** *(niveau BTS)*
Lycée Professionnel Odienné Cote d'Ivoire

- Thermodynamique appliquée, Technologie des composants et Automatismes des installations frigorifiques à compression

1995 ***Vacations Ecole des Mines d'Albi -*** Cours d'Option 3ème année (2 x 3h CM)

- Procédés thermochimiques à sorption de gaz - Applications à la gestions rationnelle de l'énergie

1998-2003 ***DESS – Génie et Gestion du Froid - Université de Perpignan***:

- Cours et Travaux dirigés (45h ETD/an)
  - Echangeurs thermiques – Dimensionnement et technologies
  - Intensification des échanges thermiques
  - Fluides caloporteurs et frigorigènes – Normes et réglementations
- Conception et mise au point de 5 maquettes pédagogiques pour les Travaux Pratiques du DESS « Génie et Gestion du Froid » :
  - Réfrigérateur thermochimique,
  - Caractérisation de capillaire, détendeurs – Perte de charges
  - Caractérisation de ventilateurs et réseaux aéraulique – lois de similitude
  - Cycle frigorifique à compression mécanique de vapeur
  - Comportement thermique de différentes technologies d'échangeurs thermiques (plaque, tube calandre, coaxial)
- Encadrement et suivi de TP du DESS
- Encadrement de TER (travaux tuteurés d'études et de recherche) du DESS

2002-2003 ***MASTER – Génie et Gestion du Froid - Université de Perpignan*** (43h ETD)

- Traitement de l'air humide - Conditionnement d'air
- Analyse exergétique de procédés de conversion énergétique

2003-2004 ***MASTER "Procédés, Systèmes et Matériaux pour les énergies du futur" - Université de Perpignan*** (42 h ETD):

- Transferts thermiques, dimensionnement et technologie des échangeurs thermiques, intensification des échanges thermiques, fluides frigorigènes et fluides caloporteurs
- Traitement de l'air humide et conditionnement d'air
- Encadrement de TER du DESS

2007 à 2012 ***DU « Technicien en énergie solaire »*** - (25h eTD/an)
Formation permanente – Université de Perpignan/ADEME

- Transferts thermiques, dimensionnement et technologie des échangeurs thermiques, intensification des échanges thermiques,
- Le photovoltaïque : de la théorie à la pratique
- Les technologies du froid solaire par sorption
- Mécanique des fluides appliquée : hydrostatique, Bernoulli, dimensionnement de réseau hydraulique

2009 ***DU « Management de la Qualité Environnementale des Bâtiments »*** - (8h CM)
Formation permanente – Université de Perpignan/ADEME

Qualité sanitaire de l'air et confort thermique

2009-2011 ***Licence SPI - ENERMAT Université de Perpignan*** (15 h ETD/an):

Transferts thermiques, dimensionnement et technologie des échangeurs thermiques, intensification des échanges thermiques

2008-2012 ***Licence Pro - TEFER Université de Perpignan*** (50 h ETD/an):

- Transferts thermiques, dimensionnement et technologie des échangeurs thermiques, intensification des échanges thermiques,
- Technologies non conventionnelles de production de froid
- Gestion du froid et Economie d'énergie

2009-2012 ***Ecole d'ingénieur Polytech'ENR***
Université de Perpignan /Montpellier 2 (environ 110h ETD/an):

- Cours/TD de 5° année :
  - Exploitation des Energies Marines (éolien offshore, hydrolien, marémoteur, ETM, osmotique, biomasse,…)
- Cours/TD de 4° année :
  - Les technologies de production de froid solaire par sorption
  - Transferts thermiques, dimensionnement et technologie des échangeurs thermiques, intensification des échanges thermiques,
  - Exploitation de l'Energie Thermique des Mers (ETM)
- Encadrement de 3 stagiaires 5° année pour leur stage de fin d'étude
- Encadrement de projets industriels

2011-2013 ***MASTER Européen EUREC - Université de Perpignan*** (12 h CM/an)

- « Solar Cooling Technologies » (cours dispensé en anglais)

ACTIVITES D'INTERET COLLECTIF

A - Expertises

- Reviewer pour les revues internationales.
    - Int. Journal of Thermal Sciences
    - Int. Journal of Refrigeration
    - Congrès de la Société Française de Thermique (SFT)
    - ASME
    - Energy Journal

- Expertise dans le Groupe de d'Analyse et Réflexion Thématique sur l'énergétique dans l'habitat (GAT "habitat" – 2002/2004) dans le cadre du Programme ENERGIE du CNRS.

- Expertise de dossiers de financement de thèse CIFRE de l'ANRT

- Expertise de dossiers pour l'octroi du statut de jeunes entreprises innovantes (JEI) dans le cadre des procédures de crédit d'impôt recherche (CIR) de la DRRT du Languedoc-Roussillon

- Expertise de projets du Programme Emergence - filière Climatisation/Chauffage solaire - financé par ENERPLAN et l'ADEME

B – Membre d'instances administratives

- Membre élu du conseil de laboratoire IMP de 1997 à 2001
- ACMO (agent chargé de l'Hygiène et Sécurité) du laboratoire IMP de 1999 à 2001
- Membre de la commission pédagogique pour la Licence à l'université de Perpignan
- Responsable de la commission technique des ITA du laboratoire IMP de 1996 à 2002
- Membre nommé pour 4 ans au conseil de laboratoire PROMES depuis janvier 2011
- Membre du directoire du LABEX SOLSTICE, laboratoire d'excellence agréé par le ministère en 2011, en charge des aspects valorisation et innovation du laboratoire PROMES.

C- Organisation de séminaire

Séminaire d'études inter-équipe entre Laboratoire IMP (équipe Génie de la réaction solide/gaz – Pr. B. Spinner) – Laboratoire LIMSI (équipe du Pr. Meunier) sur la thématique des procédés à sorption (1997)

ANNEXES F

Tirés à part de quelques publications

Pour compléter cette synthèse des mes travaux, j'ai sélectionné ici quelques publications, représentatives des différentes thématiques développées dans ce mémoire.

Elles sont relatives :

- aux différentes approches exergétiques et à la méthodologie de développement de cycles thermochimiques idéaux,
- à l'analyse thermodynamique des procédés endo-irréversibles,
- au modèle analytique de transformation isobare d'un réacteur thermochimique S/G,
- au développement et à l'évaluation de cycles à cascade
- à l'évaluation expérimentale de cycles à triple et quadruple effets mettant en œuvre un cycle thermochimique à hydrate fonctionnant à HT
- à l'évaluation et la comparaison des performances de cycles thermochimiques pour le transport de chaleur ou de froid à longue distance
- au procédé thermo-hydraulique tritherme CHV3T pour la climatisation solaire
- aux procédés thermo-hydrauliques dithermes CAPILI pour la conversion énergie thermique/travail

International Journal of Energy, Environment and Economics ISSN 1054-853X
Volume 12, Number 3., pp. 105-115 © 2003 Nova Science Publishers, Inc.

IDEAL PROCESS CONCEPTUAL DESIGN BASED ON THE EXERGETIC ANALYSIS. NEW COUPLINGS OF THERMOCHEMICAL DIPOLES FOR COLD PRODUCTION FROM LOW GRADE HEAT

N. Le Pierrès, D. Stitou, N. Mazet and B. Spinner
PROMES (laboratoire PROcédés, Matériaux et Energie Solaire), UPR CNRS 521
Rambla de la Thermodynamique, Tecnosud, 66100 Perpignan (France).

ABSTRACT

The exergetic analysis of ideal processes gives parameters to be optimised to design processes converting or transforming inlet exergy as completely as possible. Thermochemical dipoles consist of two linked physico-chemical processes which produce or consume a working gas. These dipoles allow cold or heat production through the management of the physico-chemical processes involved. New couplings of such dipoles permits production of cold at low temperature (-22°C for deep-freezing purpose) from low grade heat (at 70°C, coming from thermal wastes or produced by solar collectors for example). In such systems, inlet exergy is completely used and no excess cold or energy is produced.

NOMENCLATURE

COP	-coefficient of performance
D	-exergetic losses [J]
d	-relative exergy losses = D/E'
e_w	-exergy selectivity
E'	-inlet exergy [J]
E'_{nu}	-unused exergy [J]
E''	-outlet exergy [J]
E''_{ex}	-excess produced exergy [J]
E''_{un}	-untapped produced exergy [J]
E''_{u}	-useful produced exergy [J]
P	-Ppressure [Pa]
Q	-heat quantity [J]

T	-temperature [K]
T_0	-reference temperature [K]
x_e	-exergy conversion factor
η	-exergy yield
θ	-Carnot factor = $1-T_0/T$
ΔH	-heat of transformation [J/mol]

SUBSCRIPTS

C	-cold
h	-hot
i	-ideal

1. INTRODUCTION

When one designs new processes, one has to take into account environment and sustainable development questions and thus the type of energy used and of the energy produced involved in the processes. In the case of solar energy, either transformed into heat or converted into electricity, the question of the quality of the energy source is of particular importance. Indeed, this energy source is still not widely used and the cost of the solar collectors producing high temperature heat and convertors producing electricity is still high. The energy produced by the new process should be of the quantity and quality adapted to its use, of variable power and usable at the time when it is needed, independently from the discontinuous availability of the energy source.

In this study, focus will be directed toward the conversion of solar energy into heat. Nowadays, solar energy is only commonly used in domestic water heating systems and recent developments were made concerning solar cold production and particularly solar climatisation systems. Solar liquid-gas absorption systems were developed more than 50 years ago to transform solar heat into cold, but still present major drawbacks and constraints. Indeed, this type of process works in a continuous way, thus with a continuous heat source. The storage of the needed heat or of the cold produced allows a good functioning of the process, but necessitates heavy and voluminous storage capacities. Moreover, the needed temperature of the heat source is high: from 90 to 140°C for simple or double effect systems [1], what imposes the use of expensive solar collectors, as parabolic concentrators or with vacuum tubes glazing. Problems are of the same kind concerning the solid-gas adsorption system (water-silicagel or water-zeolite for example), with however a lower temperature of the heat source, around 80°C in this case [2]. Adsorption and absorption systems allow to obtain cold at a minimum temperature of about -5°C.

Sorption based on the chemical reaction between a solid and a gas also allows the simple effect production of cold at around –5 to –10°C from heat at 80° to 90°C [3], and a solar prototype proved the effectiveness of that concept as soon as 1986 [4]. The reactive gas used is ammonia. Lower temperature levels were also obtained using this thermochemical

technology for deep-freezing purpose, but from higher temperature levels of the heat source, at about 140 to 160°C [5].

The aim of this study is to determine the possibilities to design new process concepts to produce cold at low temperature (at about -30°C for storage of frozen food) from a heat source at about 70°C compatible with the use of flat simple glazed solar collectors. These processes separate the time of solar heat availability and the time of cold production.

Recent research work based on the exergetic analysis characterised classical and original processes. Studies were directed toward cold production systems with ideal coefficient of performance (COP) of 1, 2 and 3 [6], and toward systems producing simultaneously cold and heat at higher temperature level presenting the possibility of heat transport over long distances [7,8].

The first goal of this work is to characterise exergetic methods allowing the design of processes using low grade heat to produce cold at low temperature: the quality and quantity of the involved heat should be distinguished. The second goal of this work comes from the definition of the exergetic efficiency, yield and effectiveness [9] based on the work of Brodyanski et al. [10]. These definitions take into account the concept of transiting exergy in the process : the determination of the ideal exergy conversion factor x_e [11] allows the optimisation of the ideal and practical exergetic yields of a process, as soon as its conception. This type of analysis will be used to determine all the possible processes.

This work thus takes place in the scientific goal of ranking and analysis of ideal processes, before their endoreversible analysis [12] and the studies of the irreversibilities distribution.

2. ANALYSIS BASIS

First, as represented on figure 1, considering an ideal process, we should separate from the inlet exergy E' [13]:

- unused exergy E'_{nu} that only transits through the ideal system,
- exergy that is converted or transformed in the process $E'-E'_{nu}$.

Then, the ideal exergy conversion factor x_e is defined as:

$$x_e = \frac{E' - E'_{nu}}{E'} \tag{1}$$

This criterion x_e should be maximised up to 1.

In real processes, destroyed exergy D, exergy produced in excess E''_{ex} and untapped exergy E''_{un} must be minimised, such that the useful produced exergy E''_u is maximal.

The exergetic yield η is defined as :

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

where $d = \frac{D}{E'}$

and the exergetic selectivity $e_w = \frac{E'_{ex} + E''_{un}}{E'}$

The exergetic yield applied to an ideal system (where d=0), is η_i :

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

η_i should be maximised, such that the ideal exergy conversion factor x_e approaches 1 and the exergetic selectivity e_w approaches 0.

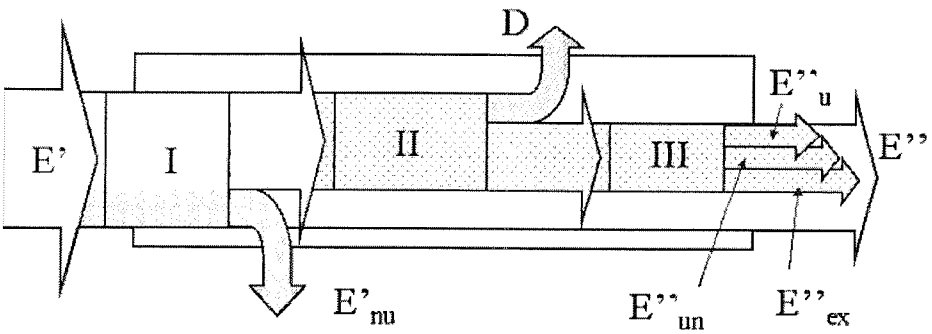


Figure 1. Exergies within (I) an ideal system, (II) a real system and (III) with the different output exergies

The second basis of the analysis is the exergetic dipole, used for the study of heat transformation processes by Spinner et al [8]. An exergetic dipole results in the coupling, via an active gas transfer, of two different physico-chemical processes such as evaporation/condensation or the sorption of a gas on a liquid or a solid phase. These reactions and transformations are reversible and, depending on the direction of the process, either endothermic or exothermal. We will focus here on the gas-solid reaction, a monovariant process, and which can be coupled to a liquid-gas phase change, also a monovariant process, or to another gas-solid reaction involving the same fluid but a different reactive solid. Thermodynamic conditions applied to each pole of a closed dipole lead either to a useful heat or cold production phase, or to a regeneration phase. The two phases are independent temporally from each other.

In real processes, the heats ΔH of solid-gas reactions or transformations vary with the salts involved. Moreover, the liquid/gas heat of transformation is generally smaller than the solid/gas heat of reaction. In the following analysis of ideal processes, all heats of transformation will be considered equal. Real values will be taken into account only in the last paragraph, dealing with real processes.

Transfers from a pole to the other are characterised by the quantity and quality of heat transferred. The quantity of heat transferred is proportional to the heat of the involved transformation or reaction. The quality of the heat transferred depends on the temperature levels T_h, T_0 or T_c imposed during the different phases. T_h is the regeneration temperature, the highest temperature level involved. T_c is the cold production temperature. T_0 is the reference or ambient temperature. If the heat released by the process is at T_0, the corresponding Carnot factor equal zero and thus the unused and untapped exergies E'_{nu} and E''_{un} equal zero. Thus, x_e equals 1 following equation (1). Moreover, if T_c is the cold temperature level which is necessary to the user, the excess exergy production E''_{ex} is zero and consequently, following equations (2) and (3) in the ideal case, the selectivity e_w equals 0 and the exergetic yield η_i is maximum.

The dipole COP is defined as :

$$COP = \frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} \tag{4}$$

for the poles 1 and 2 of the basic dipole represented figure 2, where pole 1 is the one where cold production occurs during one phase of the dipole functioning and 2 is the one that has to be heated for regeneration during the other phase.

In the ideal case, using (2) as exergies E' and E''_u in the case of this dipole, equal respectively ΔH_2. θ_h and ΔH_1. θ_c, the COP_i is proportional to the exergetic yield η_i:

$$COP_i = \frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} = \eta_i \frac{\theta_h}{|\theta_c|} \tag{5}$$

where θ is the carnot factor $\theta = 1 - \frac{T_0}{T}$.

From equation (5), we can see that, for an ideal system with an exergetic yield of 1 and a COP of 1 producing cold at -22°C, T_h should be at least of 51°C. It is supposed that the process enthalpies ΔH_1 and ΔH_2 involved are equal, as precised above, and the reference temperature T_0 of 10°C.

Endoreversible thermodynamics analysis show the importance of external irreversibilities on real performances of such processes [12]. For a real process, the exergetic yield could be of up to 0.5, that means the necessary heat source temperature should be of 107°C for a system COP of 1 to produce cold at -22°C. A COP_i value of 1 thus cannot be the targeted performance, if the available high temperature level is of only of 70°C. Consequently, we will look for the design of ideal machines of COP_i lower than 1, and more precisely of COP_i fixed to ½. The ideal high temperature level necessary in this case is of 302K (29°C) for the process where T_0=10°C. This high temperature is then compatible with the practical available high temperature of 70°C when considering a reasonable exergetic efficiency of 0.5.

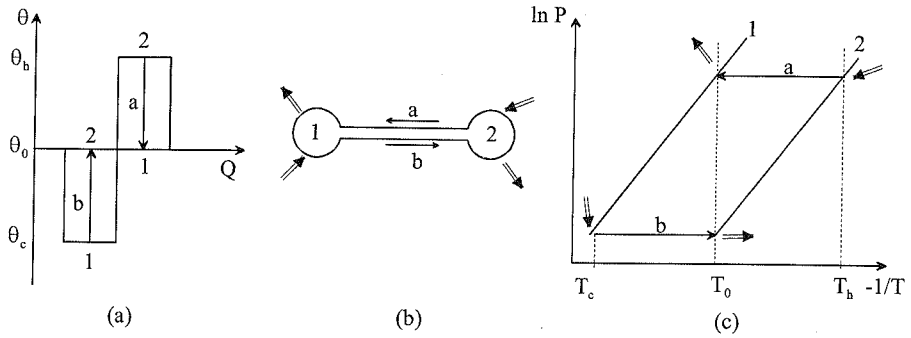


Figure 2. (a) Representation in the θ = f(Q) diagram of exergies Qθ involved in an ideal process producing cold at θc from heat at θh. (b) The dipole constituted of physico-chemical processes (1) and (2) produces cold at θc in direction (b) and is regenerated in direction (a).(c) Representation in Clausius-Clapeyron diagram of the pressure and temperature conditions in the two phases.

3. Choice of Ideal Dipole Couplings

Following (4) and (5), to get a COP_i value of ½ with an exergetic yield of 1, one has to introduce twice as much heat into the process as the cold quantity produced. This allows to have values of Carnot factor θ_h twice smaller than θ_c and a functioning of the thermochemical dipole as presented on figure 3a. For an exergetic yield of 1, inlet exergies (downward arrow) and outlet exergies (upward arrow), represented by the area θ.Q on the diagram, are equal.

The two dipole regenerations can happen simultaneously or successively. Three physico-chemical processes are necessary to ensure the desired functioning, as shown by the three equilibrium lines on figure 3b. To avoid having to build twice pole number 2, it is possible to use valves between poles 1, 2 and 3, allowing a successive functioning of the dipoles with only three poles (figure 3c).

Two poles from two different dipoles can be thermally connected, with an exothermal process happening in one of them while an endothermic process happening in the other one. This new type of self-driven thermal transfer called in the following auto-thermal connection, allows designing a large number of original dipole couplings. These couplings are represented on the θ = f(Q) diagram on figures 3a (for coupling (A)) and 4 (for couplings (B) to (K)). Areas representing inlet and outlet exergies are each time equal. We decided here to limit ourselves to autothermal connections at temperature levels corresponding to Carnot factors ½ θ_c or $2\theta_c$, or $2\theta_h$ for the hot side, but not further.

We chose here to restrict ourselves to couplings presenting a maximum of two autothermal connections: indeed, the thermal irreversibilities linked to these transfers need such equilibrium gaps between the involved poles that the regeneration conditions of 70°C presented above as a goal could not be attained. A gap of 10°C is usually needed in practical cases between the pole and the corresponding equilibrium conditions. That means a total gap of 40°C would be needed for two autothermal transfers. That is the maximum possible gap not to overcome 70°C as practical heat source with an ideal temperature of 29°C.

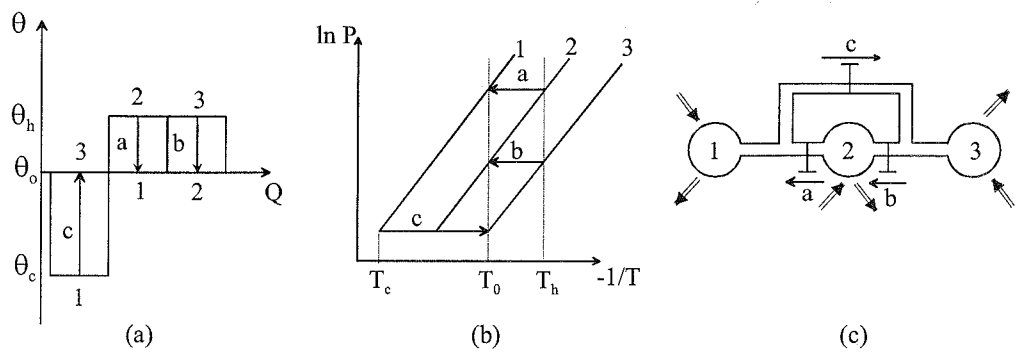


Figure 3. Representation in the θ = f(Q) diagram (a), in Clausius-Clapeyron diagram (b), and of the dipole coupling (c) in case (A).

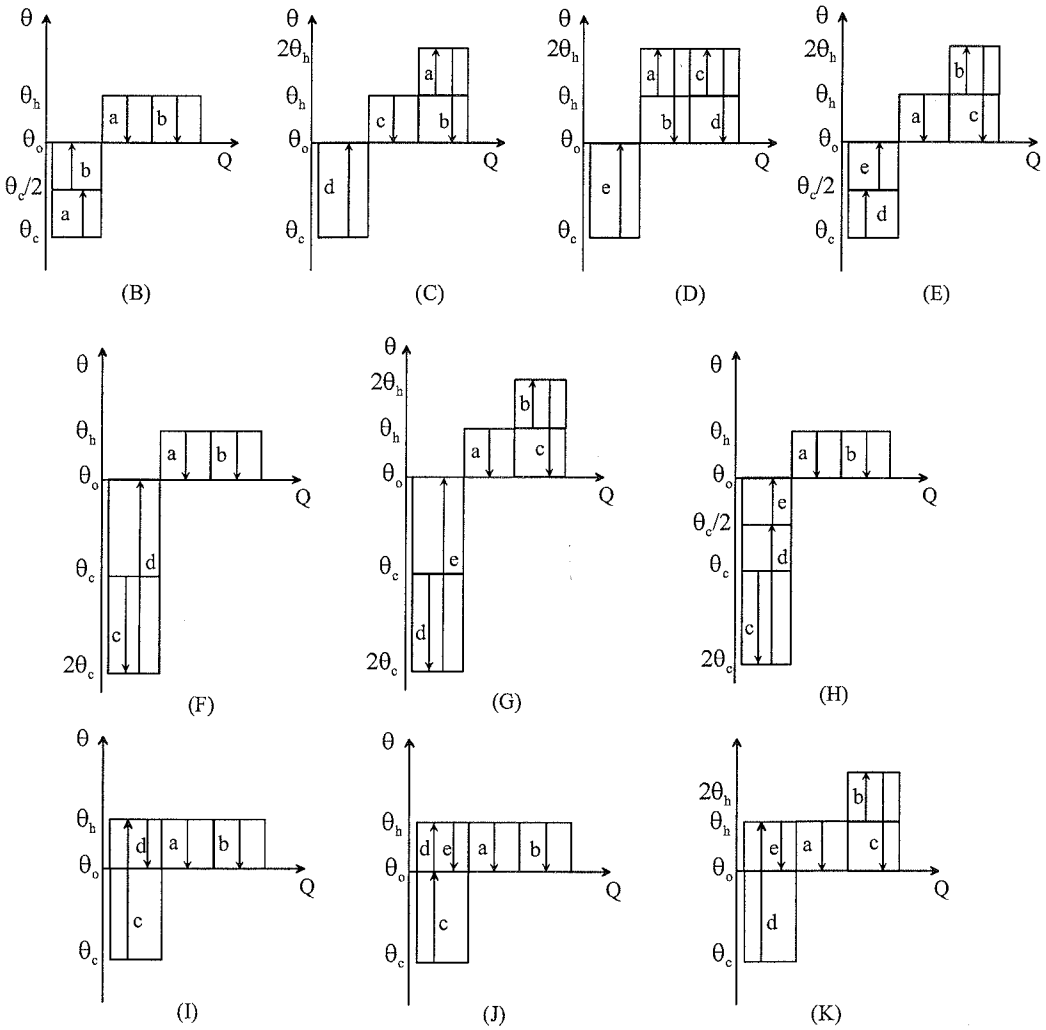


Figure 4. θ = f(Q) diagrams of diferent dipole couplings (cases (B) to (K)) for cold production at θ_c from heat at $\theta_h = ½ |\theta_c|$.

Coupling (B) on figure 4 is particularly interesting, as it only involves two physico-chemical processes 1 and 2 and two dipoles working:

- without thermal connections during the regeneration phase,
- with one thermal transfer during cold production.

Temperature and pressure levels and the functioning principle of that system is presented on figure 5. Figure 6 represents the Clausius-Clapeyron diagrams corresponding to couplings (C) to (K).

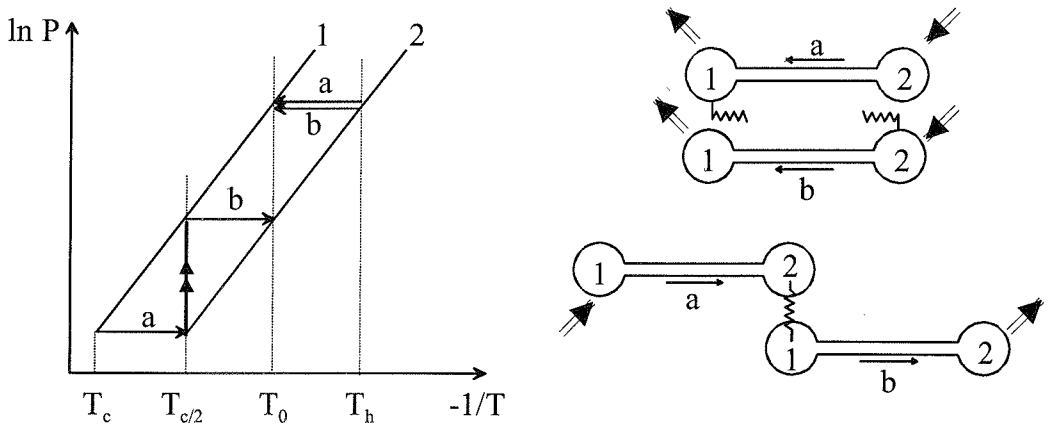


Figure 5. Clausius-Clapeyron diagram of case (B) involving two dipoles and two physico-chemical processes (1) and (2), and realisation of the coupling.

On Clausius-Clapeyron diagrams here, equilibrium lines of the different processes are supposed parallel. In practical cases, the involved processes have different heat of reactions and thus different slopes on the diagram. Calling (I) the condensation/evaporation heat of ammonia (23 kJ/mol), (II) the reaction heat of $BaCl_2$ (0-8)NH_3 (37 kJ/mol of NH_3), (III) the reaction heat of $SrCl_2$ (0-7)NH_3 (42 kJ/mol of NH_3), (IV) the reaction heat of $MnCl_2$ (2-6)NH_3 (49 kJ/NH_3) and (V) the reaction heat of $NiCl_2$ (2-6)NH_3 (62 kJ/mol of NH_3), the performances of the different dipole couplings with autothermal connections are presented on table 1. The COP values presented here depend only on the heat of reactions. In practice, they also depend on the reactants specific heats, on the mass of metal parts used and of the heat and gas exchangers needed. The study of these parameters has already been performed [14].

The final choice between all the different possible couplings can be the result of a compromise between the COP and the simplest coupling to realise, as the cases (A) and (B) presented before, that present either gaseous connections through valves or autothermal connection between two poles. Possibilities of application of dipole couplings for long distance heat transport have been recently presented [7].

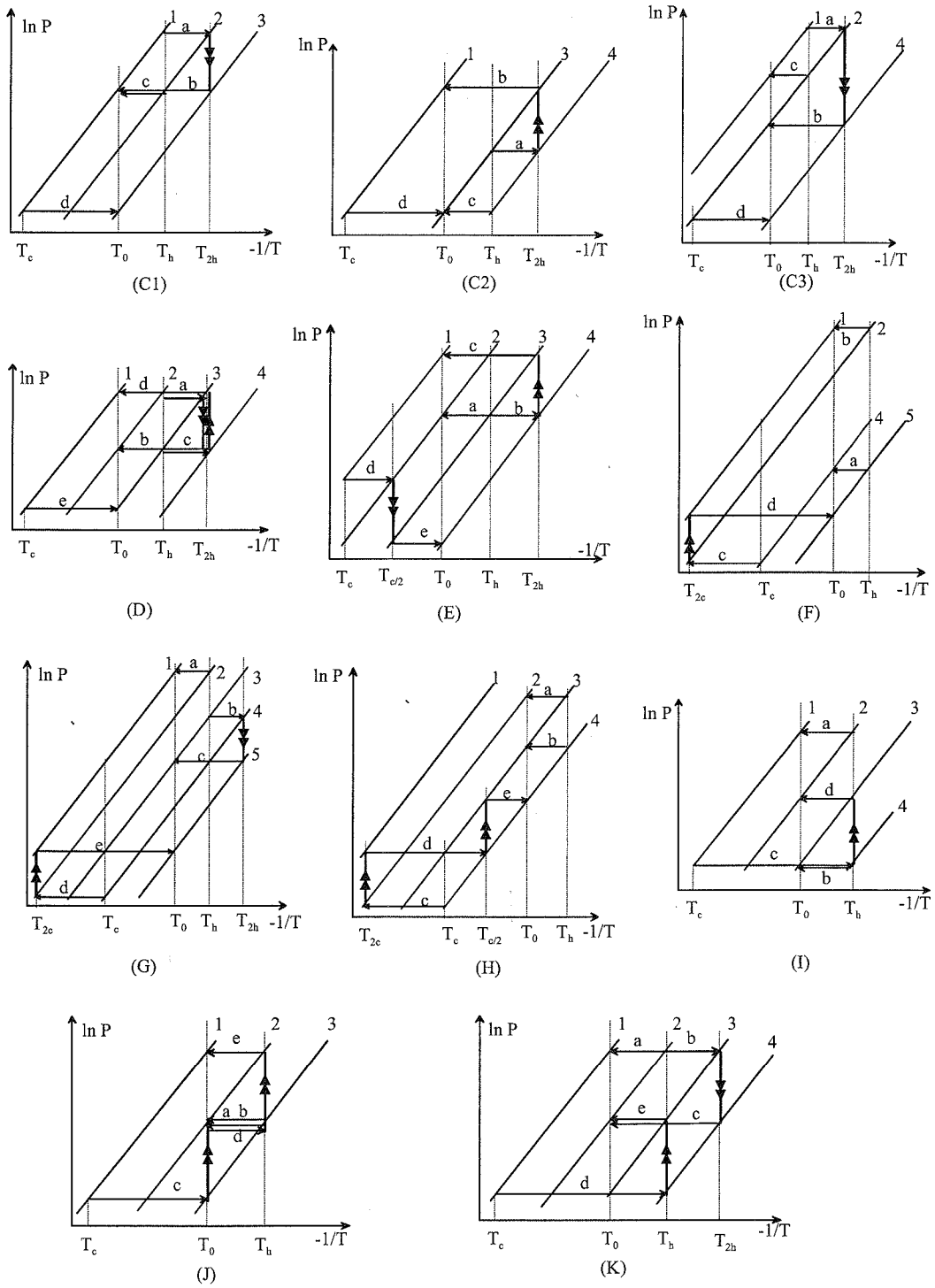


Figure 6. Clausius-Clapeyron diagram of cases (C) to (K) presented on figure 3.

Table 1. COP of the different dipole couplings depending on the physico-chemical processes heat of reaction or transformation

Case	Autothermal connections	couples	COP	couples	COP	couples	COP	couples	COP
A, D	0	I/ II III	0.39	II/ III IV	0.40	III/ IV V	0.38		
B, K	1	I/ II II	0.31	II/ III III	0.44	III/ IV IV	0.43	IV/ V V	0.39
C1	1	I/ I II	0.38	II /II III	0.47	III/ III IV	0.46	IV/ IV V	0.44
C2	1	I/ III IV	0.25	II/ IV V	0.33				
C3	1	II/ I II	0.61	III/ II III	0.53	IV/ III IV	0.54	V/ IV V	0.56
E, J	2	I/ III III	0.27	II/ IV IV	0.37	III/ V V	0.34		
F	1	IV/ II V	0.5						
G	2	IV/ II III	0.62	V/ III IV	0.68				
H	2	IV/ II III	0.62	V/ III IV	0.68				
I	1	I/ IV II	0.27	II/ V III	0.35				

4. Conclusion

The exergetic analysis of heats involved in thermochemical dipoles, here for cold production purpose, allows distinguishing between quality and quantity of the inlet and outlet exergies. A low temperature level available at the inlet must be counterbalanced by a high quantity of heat, for production of cold at low temperature and at a given quantity. This study also allows a total use of the inlet exergy and no production of excess or unused exergy. $\theta = f(Q)$ diagrams allow the exhaustive analysis and the choice of the dipole couplings to be used. The theoretical study presented here is followed by the dimensioning of the process corresponding to coupling (B) presented figure 3 and 4 [14]. The construction and experimentation of a prototype linking coupling (B) to simple flat plate solar collectors should prove the possibility of deep-freezing cold production from solar low grade heat.

Acknowledgements

This work was supported by the French governmental agency for energy management and environment ADEME and the 'ENERGIE' program of the research ministry – CNRS – DGA through PRI 'Froid Solaire' 6.1.

REFERENCES

[1] Alefeld G., Radermacher A., Heat conversion systems. *FL CRC Press Inc.,* Boca Raton, Florida, 1994.

[2] Meunier F., La sorption solide: une alternative aux CFCs, Proceedings of the Symposium *'Le froid à sorption solide',* Paris, France, Nov. 18-20, 1992, p 44-52.

[3] Crozat G., Spinner B., Amouroux M., Systèmes de gestion de l'énergie thermique basés sur des réactions solide-gaz, Proceedings of 'pompes à chaleur chimiques de hautes performances', *Perpignan,* France, Sept. 1988, p 310-319.

[4] Balat M., Crozat G., Testing of a prototype of a solar powered solid-absorption refrigeration system, *Proceedings of the ISES Solar World Congress,* Hamburg, Germany, Sept. 13-18, 1987.

[5] Stitou D., Spinner B., Neveu P., Patent FR 02 09392, Installation et procédé pour la production de froid par un système à sorption renversable, 24/07/2002 - CNRS.

[6] Stitou D., Spinner B., Sorin M., An approach for structural design of cooling sorption processes, *I. J. Heat and Technology* 23 (1), june 2005.

[7] Spinner B., Stitou D., Mazet N., New sorption cycles for heat and/or cold production adapted for long distance heat transmission, Proceedings of IMECE2002, ASME Int. Mechanical Eng. *Congress and Exposition,* New Orleans, Louisiana, Nov. 17-22, 2002.

[8] Spinner B., Stitou D., 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, Proceeding of the 53rd Canadian Chem. Eng. Conference, Hamilton, Canada, Oct. 26-29, 2003.

[9] Le Goff P., Cachot T., Lasalle A., Rahbar M.S., Proceedings of JETC IV conference, *Nancy, France,* Sept. 1995, p. 354-362.

[10] Brodyanski V.M., Sorin M., Le Goff P., The efficiency of industrial processes: exergy analysis and optimisation, *Elsevier Science,* New York, 1994.

[11] Sorin V.M., Spinner B., Stitou D., Thermodynamic techniques for the conceptual design of thermochemical refrigerators using two salt materials, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 4243-4251.

[12] Stitou D., Spinner B., A new characterization of real energy conversion processes: A contribution of finite size thermodynamics, Paper 348, Proceedings of the 53rd Canadian Chem. Eng. Conference, Hamilton, Canada, Oct. 26-29, 2003.

[13] Stitou D., Spinner B., Sorin A., A new advanced exergy analysis of sorption systems: characterisation of transiting exergy and exergy yield concept, Proceedings of the Int. Sorption Heat Pump Conference'99, Munich, Germany, March 24-26, 1999.

[14] Le Pierrès N., Stitou D., Mazet N., Modelling and performances of a deep freezing process using low grade solar heat, submitted to Energy, March 2005.

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
International Journal of Thermal Sciences 44 (2005) 1142–1153
International Journal of Thermal Sciences
www.elsevier.com/locate/ijts

Nouveaux critères pour l'optimisation et la caractérisation des procédés thermiques de conversion énergétique

Driss Stitou [a,*], Michel Feidt [b]

[a] *Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES), CNRS UPR 8521, Rambla de la Thermodynamique, Tecnosud, 66860 Perpignan, France*
[b] *Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA), CNRS UMR 7563, BP 160, 54504 Vandoeuvre cedex, France*

Reçu le 25 avril 2005 ; accepté le 30 août 2005

Disponible sur Internet le 25 octobre 2005

Résumé

La perfection des procédés de conversion énergétique, telle que la conversion de l'énergie thermique en travail, est habituellement caractérisée au travers de divers indicateurs de qualité qui comparent de manière classique les performances réelles dudit procédé à celle d'un procédé idéal associé. Le choix du procédé idéal est en général un procédé réversible au sens de Carnot. Les critères classiques développés sur cette approche permettent alors une mesure correcte de l'écart à l'idéalité de ces procédés, mais ne caractérisent pas de manière explicite la « perfectionnabilité » du procédé. Dans cet article, une nouvelle approche basée sur la thermodynamique en dimensions finies, est développée. Elle permet de dégager des critères permettant de caractériser d'une manière plus réaliste les procédés de conversion de l'énergie. Cette approche est généralisée aux procédés comportant N dépenses énergétiques et M utilités énergétiques.
© 2005 Publié par Elsevier SAS.

Mots-clés : Optimisation ; Procédé endoreversible ; Distribution surface d'échange ; Efficacité ; Thermodynamique en dimensions finies

Keywords: Optimisation; Endoreversible process; Heat exchange distribution; Efficiency; Technical efficiency; Finite size thermodynamics

1. Introduction

L'optimisation thermodynamique des procédés de conversion de l'énergie thermique est principalement réalisée jusqu'à présent en recherchant à minimiser les irréversibilités thermodynamiques liées à la transformation (ou la conversion dans le cas général) de l'énergie. La perfection du système est alors quantifiée au travers d'une multitude d'indicateurs de qualité thermodynamique dont les formulations ont été proposés par de nombreux auteurs, tel que le rendement exergétique proposé par Grassmann [1], le rendement intrinsèque [2], l'effectivité [3], l'efficacité exergétique [4]. Ces indicateurs tendent tous à comparer les performances du système réel aux performances du système idéal, ou en d'autres termes et de manière globale, l'efficacité réelle de la machine par référence à l'efficacité maximale au sens de Carnot. L'efficacité maximale est obtenue quant à elle par l'analyse d'un modèle idéal de la machine réelle pouvant être constituée classiquement de cycles bithermes réversibles interconnectés. Cependant, du fait que dans ce type de modélisation, les cycles réversibles soient en contact direct avec les sources et puits de chaleur, les transferts thermiques lors des processus isothermes sont supposés être réalisé infiniment lentement, ce qui conduit à une production de puissance nulle.

Une des conséquences directes de ce constat est l'inadéquation des critères actuels pour caractériser la qualité et la perfectionnabilité des machines thermiques. En effet, la contradiction réside dans le fait que les systèmes réels transformant l'énergie avec des niveaux de puissance déterminés sont comparées à des machines idéales développant des puissances nulles ; de manière équivalente, on mesure la qualité d'une machine réelle de taille donnée (en terme de surface totale d'échanges) à une machine idéale qui nécessiterait une surface d'échange totale infinie pour produire les mêmes niveaux de puissance. Ainsi, l'idée généralement retenue, de réversibilité totale dans l'interaction entre le système thermique et les sources ou puits infinis de chaleur, ne peut être acceptée dans la pratique, et l'on doit

* Auteur correspondant.
Adresse e-mail : stitou@univ-perp.fr (D. Stitou).

1290-0729/$ – see front matter © 2005 Publié par Elsevier SAS.
doi:10.1016/j.ijthermalsci.2005.08.013

Nomenclature

A	surface d'échange thermique ..... $m^2 \cdot kW^{-1}$ de puissance utile
K	conductance de transfert thermique $kW \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
Q	puissance thermique ou mécanique ..... kW
q	puissance adimensionnelle
S	flux d'entropie ..... $kW \cdot K^{-1}$
T	température des réservoirs ..... K
t	température interne du procédé ..... K
W	puissance mécanique ..... kW

Lettre grecques

α	puissance adimensionnelle relative aux dépenses énergétiques
α^*	puissance adimensionnelle relative aux dépenses énergétiques coûteuses
β	puissance adimensionnelle relative aux utilités énergétiques
γ	fraction énergétique associée à chaque utilité secondaire
ρ	puissance adimensionnelle relative à l'utilité principale
δ	indice de réservoir
θ^*	facteur de Carnot modifié
λ	multiplicateur de Lagrange
ω	paramètre de l'optimisation
ψ	paramètre caractérisant le degré d'irréversibilités systémiques
η	efficacité thermodynamique
σ	densité de flux de production d'entropie ..... $kW \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$

Indices

i	relatif aux dépenses énergétiques
j	relatif aux utilités produites
k	relatif à l'utilité principale
o	relatif à l'environnement
u	utile
h	haute
f	froid
w	travail
int	interne
ext	externe
min	minimal
tot	totale
I	endo-irréversible
E	endo-réversible
C	réversible au sens de Carnot

considérer des différences de température non nulles pour réaliser les processus de transferts de chaleur.

La thermodynamique en temps fini (ou encore en dimensions finies) est une approche récente qui permet de lever cette ambiguïté. Cette approche a été initiée par Chambadal [5] et Novikov [6] indépendamment en 1957, puis popularisée par les travaux de nombreux auteurs tels que de Curzon et Ahlborn [7], De Vos [8], Sieniutycz et al. [9], Bejan [10–13], Wu [14] , Chen [15], Stitou [16,17] et Feidt [18,19].

Cette approche permet dans sa formulation de distinguer les irréversibilités systémiques, liés aux transformations internes subies par le fluide de travail, de celles liées aux transferts de chaleur réalisés de manière finie (sur une durée finie ou à travers des surfaces d'échange réalistes) entre les sources et puits externes de chaleur et le système.

Cette démarche qui tend à modéliser les machines réelles de manière plus proche de la réalité, s'appuie sur un nouveau concept de cycles endo-irréversibles, caractérisés par un degré supplémentaire d'irréversibilités systémiques. Dans le cas où le cycle est à irréversibilités systémiques nulles, ces cycles sont dits endoréversibles, et dans le cas contraire dits endo-irréversibles.

Ce concept permet ainsi l'émergence de nouveaux indicateurs permettant de caractériser, pour une fonctionnalité fixée, la qualité et la perfectionnabilité des systèmes thermiques de conversion énergétique en regard des systèmes correspondants endoréversibles ou endo-irréversibles soit pour des niveaux de puissance donnés (critère de performance), soit pour une taille de machine thermique donnée (critère de technicité).

2. Modèle du procédé endo-irréversible généralisé

Pour développer le modèle de machine endo-irréversible, on considère un système thermique de conversion énergétique en contact avec l'environnement ambiant à T_o et $(N + M)$ réservoirs de chaleur caractérisés chacun par un niveau de température T (Fig. 1). Chaque réservoir est caractérisé par un facteur de Carnot modifié θ^* qui tient compte d'un facteur de réservoir δ :

$$\theta^* = \delta\left(1 - \frac{T_o}{T}\right) \quad \text{avec } \delta = \pm 1 \tag{1}$$

Le signe du facteur δ, terme égal à 1 en valeur absolue, est défini par une convention caractérisant le sens du transfert de l'énergie entre le réservoir et le procédé.

Ainsi, $\delta = +1$ lorsque le procédé reçoit de l'énergie de la part du réservoir $(T > t)$, par contre $\delta = -1$ si le procédé transfère de l'énergie vers le réservoir $(t > T)$.

Sur la base de cette convention, l'énergie transférée par ou vers un réservoir d'énergie sera considéré comme une dépense d'énergie pour le procédé si son facteur de Carnot modifié θ_i^* est positif ou comme une utilité produite par le procédé dans le cas contraire.

Ainsi, l'énergie thermique transférée par (ou vers) un réservoir **i** sera considérée comme une dépense d'énergie coûteuse pour le procédé si $T_i \neq T_o$ ou gratuite si $T_i = T_o$.

De même, l'énergie thermique transférée par (ou vers) un réservoir **j** sera considérée comme une utilité énergétique pro-

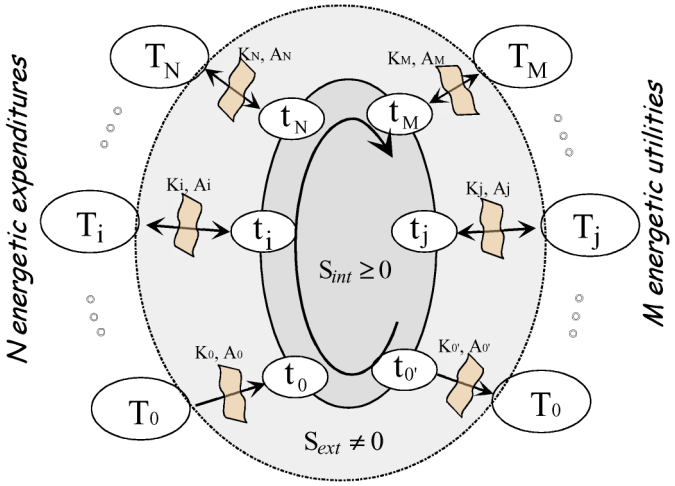


Fig. 1. Représentation schématique d'un procédé endo-irréversible.

Fig. 1. Schematic representation of an endo-irreversible process.

duite par le procédé si $T_j \neq T_o$ ou un rejet énergétique si $T_j = T_o$.

Lorsque l'énergie transférée est de l'énergie noble (énergie mécanique, énergie électrique, énergie chimique, ...), le réservoir associé à ce transfert sera considéré comme ayant un niveau de température infini ($T_w = \infty$) et la surface d'échange pour réaliser ce transfert sera nulle.

Le système endo-irréversible est un système caractérisé par des températures de fonctionnement internes t_i différentes de celles des réservoirs avec lesquels les transferts d'énergie sont réalisés. Ces transferts sont donc effectués avec des écarts de température ΔT_i non nuls et à travers des surfaces d'échange A_i finies. Ces transferts d'énergie induisent donc des niveaux de puissance énergétique, notés ici Q_i, non nuls et toujours positifs avec la convention liée au facteur de réservoir δ_i. Ces niveaux de puissance sont formalisés par des lois de transferts caractérisées de manière classique :

- soit par des lois linéaires en T issues d'un formalisme de type Fourier :

$$Q = K A \delta (T - t) \tag{2}$$

- soit linéaire en $1/T$ issues du formalisme phénoménologique de la TPI :

$$Q = K A \delta \left(\frac{1}{t} - \frac{1}{T} \right) \tag{3}$$

Par ailleurs, on distinguera pour le développement du modèle endo-irréversible les irréversibilités thermodynamiques externes S_{ext} liées aux transferts d'énergie réalisés entre les réservoirs d'énergie et le procédé sur une période temporelle finie, des irréversibilités internes systémiques S_{int} liées aux processus de transformations énergétiques mis en œuvre à l'intérieur de la machine. La notion de procédé endo-irréversible est donc une démarche alternative qui permet de réaliser une optimisation partielle du procédé ayant un certain degré d'irréversibilité systémique.

Lorsque les irréversibilités systémiques S_{int} sont négligées ou non prises en compte, le modèle développé ici constituera un modèle plus simplifié, dénommé endo-réversible, ne tenant compte uniquement que des irréversibilités liés aux échanges d'énergie. L'intérêt de ce modèle simplifié sera de constituer un modèle idéal plus réaliste que les modèles découlant des machines de Carnot ayant des irréversibilités totales nulles, et de représenter ainsi un nouveau modèle de référence pour la caractérisation thermodynamique des procédés réels.

2.1. Expression du premier principe

L'analyse « Premier principe » du modèle endo-irréversible conduit à la relation généralisée :

$$\sum_i Q_i \delta_i + \sum_j Q_j \delta_j = 0 \tag{4}$$

En normalisant par la totalité des dépenses énergétique la relation (4) s'écrit donc :

$$\sum_i \alpha_i \delta_i + \sum_j \beta_j \delta_j = 0 \tag{5}$$

où les puissances normalisées α_i des dépenses énergétiques et les puissances normalisées β_j des utilités énergétiques produites par le procédé sont définies par :

$$\alpha_i = \frac{Q_i}{\sum_i Q_i \delta_i} \quad \text{et} \quad \beta_j = \frac{Q_j}{\sum_i Q_i \delta_i} \tag{6}$$

Par ailleurs :

$$\sum_i \alpha_i \delta_i = \sum_i \left[\frac{Q_i}{\sum_i Q_i \delta_i} \delta_i \right] = \frac{\sum_i Q_i \delta_i}{\sum_i Q_i \delta_i} = 1 \tag{7}$$

D'où finalement en combinant les relations (5) et (7), on obtient l'égalité sur les flux énergétiques normalisés :

$$\sum_i \alpha_i \delta_i = -\sum_j \beta_j \delta_j = 1 \tag{8}$$

En outre, on considère que parmi les M utilités énergétiques produites par le procédé, il en existe une, d'indice k, qualifiée de principale dans le sens où la fonction principale du procédé est de produire cette utilité (par exemple de l'énergie frigorifique pour un réfrigérateur, de l'énergie mécanique pour un moteur thermique ou une cogénération, ...). Dans la suite du développement du modèle, cette utilité est caractérisée par $\rho = \beta_k$ ce qui permet ainsi d'exprimer directement un coefficient de performance du procédé relativement à cette utilité.

Le coefficient de performance $COP_{(k)}$ d'un procédé relatif à une utilité donnée est défini comme le ratio de cette énergie utile produite ρ rapportée à la totalité des énergies coûteuses reçues ($T > T_o$) ou fournies par le procédé ($T < T_o$) :

$$COP_{(k)} = \frac{\rho}{\sum \alpha_i^*}$$

où α_i^* est une énergie coûteuse consommée et définie par $\theta_i^* > 0$

Ainsi, en exprimant la relation (8) en fonction de cette utilité principale :

$$\sum_j \beta_j \delta_j = \rho \delta_k + \sum_{\forall j \neq k} \beta_j \delta_j = -1 \tag{9}$$

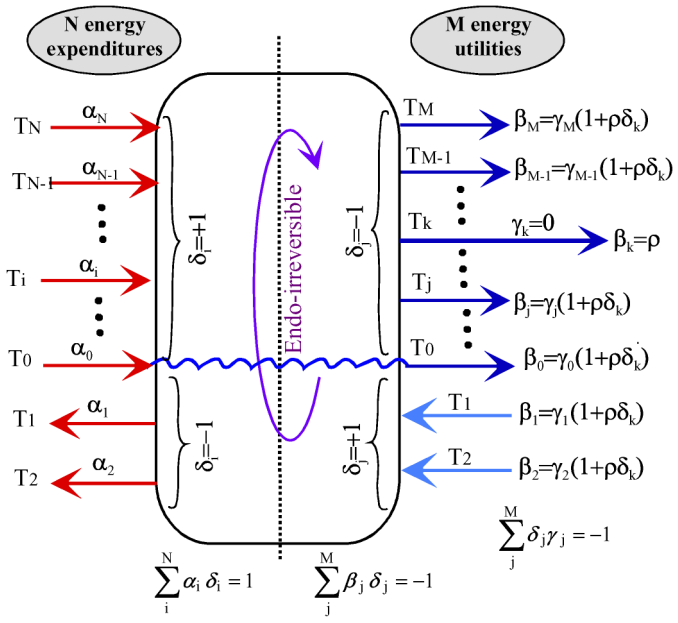


Fig. 2. Représentation des différents ratios énergétiques utilisés pour la modélisation d'un procédé endo-irréversible.

Fig. 2. Representation of the different energetic ratios used to establish the model of endo-irréversible process.

On obtient

$$\sum_{\forall j\neq k} \frac{\beta_j \delta_j}{1+\rho\delta_k} = -1$$

et en introduisant de nouveaux ratios énergétiques γ_j qui expriment la manière dont se distribuent les autres utilités énergétiques considérées comme utilités secondaires :

$$\sum_{\forall j} \gamma_j \delta_j = -1 \quad \text{avec} \begin{cases} \gamma_{j\neq k} = \frac{\beta_j}{1+\rho\delta_k} \\ \gamma_k = 0 \end{cases} \tag{10}$$

Finalement l'expression du premier principe devient :

$$\sum_i \alpha_i \delta_i + \rho\delta_k + (1+\rho\delta_k)\sum_j \gamma_j \delta_j = 0 \tag{11}$$

La Fig. 2 résume et explicite les différents ratios énergétiques intervenant dans le modèle endo-irréversible.

2.2. Expression du second principe

Le second principe appliqué au modèle endo-irréversible peut s'exprimer de deux manières :

- soit en fonction des températures externes (T) en tenant compte à la fois des irréversibilités externe S_{ext} et interne S_{int}, et donc du flux de production entropique totale,
- soit en fonction des températures internes (t) en ne tenant compte que des irréversibilités internes et donc que du flux de production entropique systémique S_{int}.

En tenant compte des relations établies dans le cadre du premier principe, et en normalisant les flux respectifs de production d'entropie ces expressions deviennent :

- par rapport aux températures de réservoirs (T) :

$$\sum_i \alpha_i \frac{\delta_i}{T_i} + \rho\frac{\delta_k}{T_k} + (1+\rho\delta_k)\sum_j \gamma_j \frac{\delta_j}{T_j} + \sigma_{\text{tot}} = 0$$

$$\text{avec } \sigma_{\text{tot}} = \frac{S_{\text{ext}} + S_{\text{int}}}{\sum_i Q_i \delta_i} \tag{12}$$

- par rapport aux températures internes de fonctionnement (t) :

$$\sum_i \alpha_i \frac{\delta_i}{t_i} + \rho\frac{\delta_k}{t_k} + (1+\rho\delta_k)\sum_j \gamma_j \frac{\delta_j}{t_j} + \sigma_{\text{int}} = 0$$

$$\text{avec } \sigma_{\text{int}} = \frac{S_{\text{int}}}{\sum_i Q_i \delta_i} \tag{13}$$

Par souci de simplification, on définit le ratio entropique ψ caractérisant le flux de production systémique d'entropie par rapport au flux total d'entropie transféré par les sources d'exergie au procédé endo-irréversible :

$$\psi = 1 + \frac{\sigma_{\text{int}}}{\sum_i (\frac{\alpha_i \delta_i}{t_i})} \tag{14}$$

Ce ratio constitue un paramètre ajustable pour le modèle endo-irréversible qui peut être par ailleurs estimé à partir des performances réelles du procédé, en considérant le rapport du flux entropique sortant et du flux entropique entrant. Ainsi, lorsque $\psi = 1$ le procédé est dit endo-réversible et pour $\psi > 1$ le procédé est endo-irréversible. L'intérêt de ce ratio entropique est qu'il permet d'exprimer différemment et de simplifier le bilan issu du second principe (13) en intégrant un degré d'irréversibilité interne :

$$\psi \sum_i \alpha_i \frac{\delta_i}{t_i} + \rho\frac{\delta_k}{t_k} + (1+\rho\delta_k)\sum_j \gamma_j \frac{\delta_j}{t_j} = 0 \tag{15}$$

3. Optimisation de la distribution des surfaces d'échanges thermiques

Un des objectifs de la présente étude est de déterminer la surface d'échange thermique totale minimale à mettre en œuvre ainsi que la distribution optimale de cette surface d'échange pour un procédé endo-irréversible dont les températures de réservoirs sont fixées et fonctionnant avec des ratios de puissance fixés, et donc pour une performance ρ donnée.

Par ailleurs, la qualité des échanges thermiques entre chaque réservoir et le procédé, exprimée au travers du coefficient d'échange thermique K, est connue ou peut être estimée en fonction du mode d'échange choisi (nature des fluides, arrangements, NUT, ...) et de la loi de transfert choisie (de type Fourier ou de type TPI).

Le problème posé consiste donc à déterminer les températures internes t_i optimales qui permettent de minimiser la surface totale A_{tot} du procédé endo-irréversible par référence à une tâche énergétique fixée. En considérant une loi de transfert de type Fourier pour les échanges thermiques, cette surface totale d'échange peut simplement s'exprimer par :

$$A_{\text{tot}} = \sum_i \frac{\alpha_i \delta_i}{K_i (T_i - t_i)} + \frac{\rho \delta_k}{K_k (T_k - t_k)} + (1 + \rho \delta_k) \sum_j \frac{\gamma_j \delta_j}{K_j (T_j - t_j)} \tag{16}$$

qu'il s'agit de minimiser sous la contrainte exprimant le bilan du second principe :

$$C = \psi \sum_i \alpha_i \frac{\delta_i}{t_i} + \rho \frac{\delta_k}{t_k} + (1 + \rho \delta_k) \sum_j \gamma_j \frac{\delta_j}{t_j} = 0 \tag{17}$$

Ce problème d'optimisation sous contrainte peut être résolu par la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Le lagrangien s'exprime alors par :

$$L(A_{\text{tot}}) = A_{\text{tot}} + \lambda(C) \tag{18}$$

La résolution du système d'Euler–Lagrange suivant, constitué de $(N + M + 1)$ équations, permet la détermination des températures internes optimales de fonctionnement :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial L}{\partial t_i} = 0 = \dfrac{\alpha_i \delta_i}{K_i (T_i - t_i)^2} - \lambda \psi \dfrac{\alpha_i \delta_i}{t_i^2} \\ \dfrac{\partial L}{\partial t_k} = 0 = \dfrac{\rho \delta_k}{K_k (T_k - t_k)^2} - \lambda \dfrac{\rho \delta_k}{t_k^2} \\ \dfrac{\partial L}{\partial t_j} = 0 = \dfrac{(1 + \rho \delta_k) \gamma_j \delta_j}{K_j (T_j - t_j)^2} - \lambda \dfrac{(1 + \rho \delta_k) \gamma_j \delta_j}{t_j^2} \end{cases} \tag{19}$$

Cette résolution conduit à une relation remarquable reliant le multiplicateur de Lagrange λ et les températures internes de fonctionnement et s'écrivant dans le cas d'une loi de transfert linéaire en T :

$$\frac{1}{\lambda_T} = \psi K_i \left(\frac{T_i - t_i}{t_i} \right)^2 = K_k \left(\frac{T_k - t_k}{t_k} \right)^2 = K_j \left(\frac{T_j - t_j}{t_j} \right)^2 \tag{20}$$

Une relation analogue peut être obtenue en considérant une loi de transfert thermique phénoménologique linéaire en $1/T$:

$$\frac{1}{\lambda_{1/T}} = \psi K_i \left(\frac{1}{t_i} - \frac{1}{T_i} \right)^2 = K_k \left(\frac{1}{t_k} - \frac{1}{T_k} \right)^2 = K_j \left(\frac{1}{t_j} - \frac{1}{T_j} \right)^2 \tag{21}$$

Dans le cas de procédé endo-réversible, c'est-à-dire pour $\psi = 1$, ces égalités remarquables traduisent le fait qu'à l'optimum géométrique, la condition d'une équipartition de la densité de flux de production d'entropie doit être respectée.

En effet, la densité de flux d'entropie crée par le transfert d'énergie entre un réservoir et le procédé endo-réversible s'exprime par :

$$\sigma_i = \frac{S_i}{A_i} = \frac{Q_i}{A_i} \left| \frac{1}{t_i} - \frac{1}{T_i} \right| \tag{22}$$

Dans le cas d'une loi linéaire en $1/T$ et en utilisant l'expression (3) du flux d'énergie, la densité de flux de production entropique associée au transfert s'exprime par :

$$\sigma_{i_{1/T}} = K_i \left(\frac{1}{t_i} - \frac{1}{T_i} \right)^2 = \frac{1}{\lambda_{1/T}} \tag{23}$$

Dans le cas d'une loi linéaire en T, celle-ci devient :

$$\sigma_{i_T} = K_i \left(\frac{T_i - t_i}{t_i} \right)^2 \left(\frac{t_i}{T_i} \right) = \frac{1}{\lambda_T} \left(\frac{t_i}{T_i} \right) \tag{24}$$

La relation (24) obtenu à partir d'une loi de transfert linéaire en T conduit aux mêmes conclusions d'équipartition de production d'entropie dans un procédé endo-réversible lorsque le rapport des températures (t/T) est proche de 1, ce qui est le cas général des échangeurs à faibles pincements thermiques.

Dans la suite de l'étude, nous développerons cette étude d'optimisation en considérant une loi de transfert linéaire en T pour les échanges thermiques, loi classiquement utilisée dans le cadre d'étude des procédés industriels.

Par commodité et pour satisfaire la positivité des termes élevés au carré, la relation (20) peut être exprimée différemment en posant :

$$\psi K_i \left(\delta_i \frac{T_i - t_i}{t_i} \right)^2 = K_k \left(\delta_k \frac{T_k - t_k}{t_k} \right)^2 = K_j \left(\delta_j \frac{T_j - t_j}{t_j} \right)^2 = \omega^2 \tag{25}$$

où ω est un terme positif.

On obtient ainsi N relations pour les dépenses énergétiques du procédé :

$$\frac{1}{t_i} = \frac{1}{T_i} \left(1 + \frac{\omega \delta_i}{\sqrt{\psi} \sqrt{K_i}} \right) \tag{26}$$

et M relations pour toutes les utilités énergétiques produites par le procédé :

$$\frac{1}{t_j} = \frac{1}{T_j} \left(1 + \frac{\omega \delta_j}{\sqrt{K_j}} \right) \tag{27}$$

En reportant ces relations dans la relation (17) qui exprime la contrainte du problème d'optimisation, on obtient l'expression de ω en fonction uniquement des températures externes de réservoirs et des flux énergétiques normalisés α_i et β_j :

$$\omega = -\left[\psi \sum_i \frac{\alpha_i \delta_i}{T_i} + \sum_j \frac{\beta_j \delta_j}{T_j} \right] \times \left[\sqrt{\psi} \sum_i \frac{\alpha_i}{T_i \sqrt{K_i}} + \sum_j \frac{\beta_j}{T_j \sqrt{K_j}} \right]^{-1} \tag{28}$$

La connaissance de ω permet alors la détermination des températures internes optimales t_i qui minimisent, pour un procédé endo-irréversible dont la tâche énergétique est imposée (donc à ratios de puissance fixés) et la surface totale d'échangeurs donnée par la relation (16).

Ainsi la surface d'échange thermique associé à chaque réservoir et nécessaire au transfert de l'énergie définie par le ratio énergétique correspondant, s'exprimera différemment selon qu'il s'agit d'une énergie coûteuse ou d'une énergie utile produite :

- pour une énergie coûteuse :

$$A_i = \frac{\alpha_i \delta_i}{K_i (T_i - t_i)} = \frac{\alpha_i \delta_i}{K_i T_i} \left(1 + \delta_i \sqrt{\psi} \frac{\sqrt{K_i}}{\omega} \right) \tag{29}$$

- pour une énergie utile produite :

$$A_j = \frac{\beta_j \delta_j}{K_j (T_j - t_j)} = \frac{\beta_j \delta_j}{K_j T_j}\left(1 + \delta_j \frac{\sqrt{K_j}}{\omega}\right) \tag{30}$$

La surface totale minimale d'échangeur ramenée à l'utilité principale peut alors s'exprimer par :

$$A_{\text{tot}} = \frac{1}{\rho}\left(\sum_i A_i + \sum_j A_j\right) \tag{31}$$

soit

$$A_{\text{tot}} = \frac{1}{\rho}\left[\sum_i^{N+M}\left(\frac{q_i \delta_i}{K_i T_i}\right) + \frac{\sqrt{\psi}}{\omega}\sum_i^{N}\left(\frac{\alpha_i}{T_i\sqrt{K_i}}\right) + \frac{1}{\omega}\sum_j^{M}\left(\frac{\beta_j}{T_j\sqrt{K_j}}\right)\right] \tag{32}$$

qui peut alors se simplifier dans le cas d'un procédé endoréversible (pour $\psi = 1$) par :

$$A_{\text{tot}} = \frac{1}{\rho}\sum_i^{N+M}\frac{q_i \delta_i}{T_i}\left(\frac{1}{K_i} - \frac{1}{\omega^2}\right) \quad \text{avec } q_i = \alpha_i, \beta_i \tag{33}$$

A partir de ces dernière relations, il est donc possible de déterminer la surface d'échange totale minimale à mettre en œuvre dans un procédé endo-irréversible, caractérisé par des ratios de puissance α_i et β_j fixés et comportant un certain degré d'irréversibilité ψ. La qualité des échanges thermiques au niveau de chaque transfert énergétique (K_i) est par ailleurs imposée, de même que la performance principale ρ.

On peut ainsi comparer cette surface d'échange minimal $A_{\min}$ à $A_{\text{réel}}$ réellement mise en œuvre dans le procédé réel. Cette comparaison peut être effectuée en définissant un nouveau critère thermodynamique de qualité η_A exprimant le degré de technicité ou la perfectionnabilité d'un procédé réel :

$$\eta_A = \frac{A_{\min}}{A_{\text{réel}}} \tag{34}$$

4. Expressions des performances idéales associées à l'optimum dimensionnel

Le second objectif de cette étude est la détermination des performances idéales d'un procédé réel en contact avec des réservoirs à la température T et dont les surfaces d'échange et les puissances associées à chaque transfert d'énergie sont connues. Il s'agit donc de déterminer dans ce contexte les performances maximales de ce procédé dont la surface d'échange totale imposée correspond à la surface totale minimale du procédé endoirreversible associé.

Le bilans entropique exprimé par la relation (15) permet de définir trois performances idéales en terme d'utilité principale produite par le procédé en fonction de la frontière du système et du degré d'irréversibilité pris en compte. La relation (15) permet ainsi d'établir de manière générale la performance idéale ρ du procédé :

$$\rho = (-\delta_k)\left[\psi\sum_i \alpha_i \frac{\delta_i}{t_i} + \sum_j \gamma_j \frac{\delta_j}{t_j}\right] \times \left[\frac{1}{t_k} + \sum_j \gamma_j \frac{\delta_j}{t_j}\right]^{-1} \tag{35}$$

4.1. La performance idéale endo-irréversible ρ_I

Cette performance idéale est définie par ρ_I en considérant un ratio entropique $\psi > 1$ qui tient compte à la fois des irréversibilités externes ($S_{\text{ext}} \neq 0$) et internes au procédé endo-irréversible ($S_{\text{int}} \neq 0$).

En introduisant dans la relation (15) les expressions (25) et (26) des températures internes optimales du procédé endoirreversible qui minimise la surface totale d'échange en fonction des températures externes de réservoirs et des flux énergétiques normalisés α_i et β_j ou les fractions γ_j, la performance idéale devient :

$$\rho_I = (-\delta_k)\left[\psi\sum_i \frac{\alpha_i \delta_i}{T_i} + \sum_j \frac{\gamma_j \delta_j}{T_j} + \omega\left(\sqrt{\psi}\sum_i \frac{\alpha_i}{T_i\sqrt{K_i}} + \sum_j \frac{\gamma_j}{T_j\sqrt{K_j}}\right)\right] \times \left[\frac{1}{T_k} + \sum_j \frac{\gamma_j \delta_j}{T_j} + \omega\left(\frac{\delta_k}{T_k\sqrt{K_k}} + \sum_j \frac{\gamma_j}{T_j\sqrt{K_j}}\right)\right]^{-1} \tag{36}$$

4.2. La performance idéale endo-réversible ρ_E

Cette performance idéale est définie par ρ_E en considérant un ratio entropique $\psi = 1$, en négligeant donc les irréversibilités internes ($S_{\text{int}} = 0$) et en ne tenant compte que des irréversibilités externes ($S_{\text{ext}} \neq 0$) liées aux transferts.

$$\rho_E = (-\delta_k)\left[\sum_i \frac{\alpha_i \delta_i}{T_i} + \sum_j \frac{\gamma_j \delta_j}{T_j} + \omega\left(\sum_i \frac{\alpha_i}{T_i\sqrt{K_i}} + \sum_j \frac{\gamma_j}{T_j\sqrt{K_j}}\right)\right] \times \left[\frac{1}{T_k} + \sum_j \frac{\gamma_j \delta_j}{T_j} + \omega\left(\frac{\delta_k}{T_k\sqrt{K_k}} + \sum_j \frac{\gamma_j}{T_j\sqrt{K_j}}\right)\right]^{-1} \tag{37}$$

avec pour expression particulière de ω :

$$\omega = -\sum_i^{M+N}\frac{q_i \delta_i}{T_i} \Big/ \sum_i^{M+N}\frac{q_i}{T_i\sqrt{K_i}} \quad \text{où } q_i = \alpha_i, \beta_i$$

4.3. La performance idéale au sens de Carnot ρ_C

La performance idéale ρ_C au sens de Carnot est défini de manière classique en considérant que toutes les irréversibilités sont nulles ($S_{\text{ext}} \neq 0$) et ($S_{\text{int}} = 0$).

L'expression de ρ_C peut être obtenue directement à partir de l'expression précédente de la performance idéale endoreversible ρ_E en faisant tendre ω vers 0. En effet, d'après les relations (26) et (27), les températures internes t tendent vers les températures de réservoirs T lorsque ω tend vers 0.

$$\rho_C = (-\delta_k)\left[\sum_i \alpha_i \frac{\delta_i}{T_i} + \sum_j \gamma_j \frac{\delta_j}{T_j}\right] \times \left[\frac{1}{T_k} + \sum_j \gamma_j \frac{\delta_j}{T_j}\right]^{-1} \tag{38}$$

Le rendement de Carnot ne dépend donc que des ratios énergétiques et des températures des réservoirs avec lesquels le procédé est en contact et sans prendre en compte la manière dont sont réalisés les transferts énergétiques.

Ces trois expressions de performances idéales constituent des références bornant les performances réelles de tous les procédés réels de conversion énergétique. Ainsi on peut exprimer la qualité thermodynamique d'un procédé réel en terme de performance énergétique en comparant les performances réelles du procédé par rapport à ces limites idéales.

Cette comparaison peut être réalisée à travers la définition de trois critères de performance permettant de mesurer les écarts successifs à l'idéalité thermodynamique.

Ainsi selon la référence prise pour cette idéalité, ces critères sont définis par :

- efficacité thermodynamique endo-irreversible :

$$\eta_I = \frac{\rho_{\text{réel}}}{\rho_I} \tag{39}$$

- efficacité thermodynamique endo-réversible :

$$\eta_E = \frac{\rho_{\text{réel}}}{\rho_E} \tag{40}$$

- efficacité thermodynamique de Carnot :

$$\eta_C = \frac{\rho_{\text{réel}}}{\rho_C} \tag{41}$$

La qualité thermodynamique des procédés qualifiée à travers ces trois critères conduira alors à des conclusions plus ou moins réalistes.

5. Application à un procédé thermique de tri-génération

Pour illustrer concrètement et démontrer l'aspect général de la démarche exposée ici, nous appliquons les résultats développés plus haut à un procédé thermique de tri-génération permettant à partir d'énergie thermique Q_h disponible à T_h, de produire à la fois de l'énergie frigorifique Q_f à T_f, de la chaleur Q_u à T_u et de l'énergie utile Q_w à T_w avec un rejet de chaleur Q_o au milieu ambiant à T_o.

En tenant compte des facteurs de réservoir δ et en normalisant les flux énergétiques, les puissances mises en jeu dans ce procédé sont explicitées sur la Fig. 3.

Cette modélisation permet ainsi de tenir compte de nombreuses configurations de procédé de conversion énergétique en

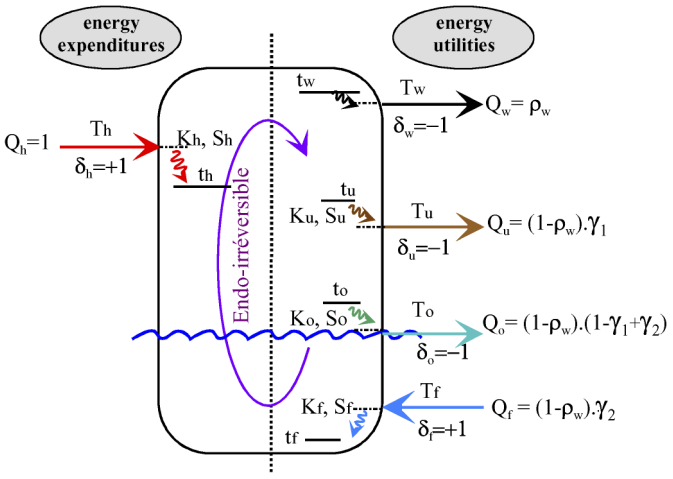


Fig. 3. Modèle endo-irréversible pour un procédé de tri-génération dont l'utilité principale est associée à l'énergie produite à T_w.

Fig. 3. Endo-irreversible model of a trigeneration thermal process for which the main energy utility is produced at the temperature T_w.

fonction des niveaux de température et de puissance adoptées. En effet, l'énergie mécanique W produite ou fournie au procédé est assimilable à de l'énergie thermique Q_w transférée à un niveau de température T_w infiniment grand. Corrélativement la surface A_w associée à ce transfert tend vers 0 lorsque T_w tend vers l'infini de sorte que la puissance Q_w (i.e. la puissance mécanique W) reste finie.

Ainsi cette approche permet d'étudier et de qualifier tous les procédés thermiques de conversion énergétique ayant des utilités et une fonctionnalité précises, en considérant seulement les niveaux opératoires de température et de puissance.

L'exemple décrit ci-après suppose que l'utilité principale est associée l'énergie produite au niveau de température T_w. Mais ceci n'est que factuel, et l'on peut choisir une autre utilité, et modifier en conséquence les niveaux de puissance normalisée en fonction de cette utilité nouvelle, ce qui entraîne une nouvelle définition des fractions énergétiques γ_j en concordance avec la relation (10).

Dans ces conditions, le modèle endo-irréversible, associé au procédé réel de tri-génération ayant un degré d'irréversibilité ψ, permet d'exprimer pour une tache énergétique fixée (donc à performance ρ_w donnée), la surface totale d'échange minimale à mettre en œuvre rapportée à la puissance utile principale. Celle-ci est déterminée à partir des surfaces d'échange optimales associées à chaque réservoir, elles même exprimées par unité de puissance utile principale :

- pour l'énergie motrice :

$$A_h = \frac{1}{K_h T_h}\left(1 + \frac{\sqrt{\psi}\sqrt{K_h}}{\omega}\right)\frac{1}{\rho_w} \tag{42}$$

- pour l'utilité principale produite par le procédé :

$$A_w = \frac{\rho_w}{K_w T_w}\left(\frac{\sqrt{K_w}}{\omega} - 1\right)\frac{1}{\rho_w}$$

- pour les utilités secondaires :

- production de chaleur à T_u :

$$A_u = \frac{(1-\rho_w)\gamma_1}{K_u T_u}\left(\frac{\sqrt{K_u}}{\omega} - 1\right)\frac{1}{\rho_w}$$

- production de froid à T_f :

$$A_f = \frac{(1-\rho_w)\gamma_2}{K_f T_f}\left(1 - \frac{\sqrt{K_f}}{\omega}\right)\frac{1}{\rho_w}$$

- pour le rejet à T_o :

$$A_o = \frac{(1-\rho_w)(1-\gamma_1+\gamma_2)}{K_o T_o}\left(\frac{\sqrt{K_o}}{\omega} - 1\right)\frac{1}{\rho_w}$$

Et par conséquent la surface totale minimale d'échangeurs thermiques à mettre en œuvre dans le procédé pour accomplir une tache énergétique donnée, est fixée relativement à l'utilité principale par :

$$A_{\text{tot}}^{\min} = A_h + A_w + A_u + A_f + A_o$$

Dans ces conditions, les performances optimales obtenues pour le modèle endo-irréversible associé au procédé de tri-génération ayant un degré d'irréversibilité ψ, des ratios de puissance fixés et des surfaces optimales d'échanges sont :

$$\begin{aligned}\rho_w^{\text{id}} = -\Bigg[&\frac{\psi}{T_h} - \frac{\gamma_1}{T_u} + \frac{\gamma_2}{T_f} - \frac{1-\gamma_1+\gamma_2}{T_o} \\ &+ \omega\left(\frac{\sqrt{\psi}}{T_h\sqrt{K_h}} + \frac{\gamma_1}{T_u\sqrt{K_u}} + \frac{\gamma_2}{T_f\sqrt{K_f}} + \frac{1-\gamma_1+\gamma_2}{T_o\sqrt{K_o}}\right)\Bigg] \\ &\times \Bigg[\frac{1}{T_k} - \frac{\gamma_1}{T_u} + \frac{\gamma_2}{T_f} - \frac{1-\gamma_1+\gamma_2}{T_o} \\ &+ \omega\left(\frac{-1}{T_k\sqrt{K_k}} + \frac{\gamma_1}{T_u\sqrt{K_u}} + \frac{\gamma_2}{T_f\sqrt{K_f}} + \frac{1-\gamma_1+\gamma_2}{T_o\sqrt{K_o}}\right)\Bigg]^{-1}\end{aligned} \tag{43}$$

avec

$$\begin{aligned}\omega = -\Bigg[&\frac{\psi}{T_h} + \frac{-\rho_w}{T_k} + (1-\rho_w) \\ &\times \left(\frac{-\gamma_1}{T_u} + \frac{\gamma_2}{T_f} + \frac{-(1-\gamma_1+\gamma_2)}{T_o}\right)\Bigg] \\ &\times \Bigg[\frac{\sqrt{\psi}}{T_h\sqrt{K_h}} + \frac{\rho_w}{T_k\sqrt{K_k}} + (1-\rho_w) \\ &\times \left(\frac{\gamma_1}{T_u\sqrt{K_u}} + \frac{\gamma_2}{T_f\sqrt{K_f}} + \frac{1-\gamma_1+\gamma_2}{T_o\sqrt{K_o}}\right)\Bigg]^{-1}\end{aligned}$$

Comme précédemment, on obtient la performance optimale endo-réversible à partir de l'expression (37) du rendement endo-irréversible en prenant $\psi = 1$ ou encore la performance idéale de Carnot en considérant $\psi = 1$ et $\omega = 0$.

6. Discussions

Les graphes qui suivent ont été établis pour un procédé de conversion thermique dont les caractéristiques de fonctionnement sont fixées à titre d'illustration :

$$K_h = K_u = K_o = K_f = 0.5\ \text{kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$T_h = 1000\,^\circ\text{C}, \qquad T_w = \infty$$

$$T_u = 100\,^\circ\text{C}, \qquad T_o = 20\,^\circ\text{C}, \qquad T_f = -10\,^\circ\text{C}$$

Les graphes de la Fig. 4 montrent l'évolution de la surface d'échange totale et celles associées à chaque transfert. Ces surfaces ont été rapportée relativement à l'utilité principale produite ρ_w , en l'occurrence ici de la puissance mécanique.

Ces courbes présentent un minimum avant de croître rapidement vers l'infini au fur et à mesure que les performances recherchées s'approchent des performances idéales de Carnot. Ainsi, la recherche de solutions visant à l'amélioration des performances d'une machine thermique pour des niveaux de température fixés se traduira nécessairement par une augmentation rapide, voire exponentielle de la surface d'échangeur à mettre en œuvre. Aussi est-il illusoire de rechercher un procédé de taille finie dont les performances seraient idéales au sens de Carnot.

Le minimum dans la courbe de la surface totale minimale (minimum minimorum) correspond au design d'une machine thermique dont la puissance utile est maximale. Dans le cas, d'une machine bitherme productrice uniquement de travail, la performance ρ et donc le rendement utile correspond en ce point au « nice radical » de Chambadal–Novikov–Curzon–Ahlborn (relation (44)). Ce rendement particulier est obtenu pour la puissance utile maximale atteignable dans un procédé endoreversible mettant en œuvre la plus petite surface d'échange totale par unité de puissance utile produite :

$$COP = \frac{\rho_E(A_{\min})}{\alpha_h} = 1 - \sqrt{\frac{T_o}{T_h}} \tag{44}$$

La Fig. 5 montre la sensibilité de la surface d'échange totale au ratio entropique (degré d'irréversibilité ψ), et pour les fractions γ_1 et γ_2 des utilités énergétiques (chaleur utile ou froid)

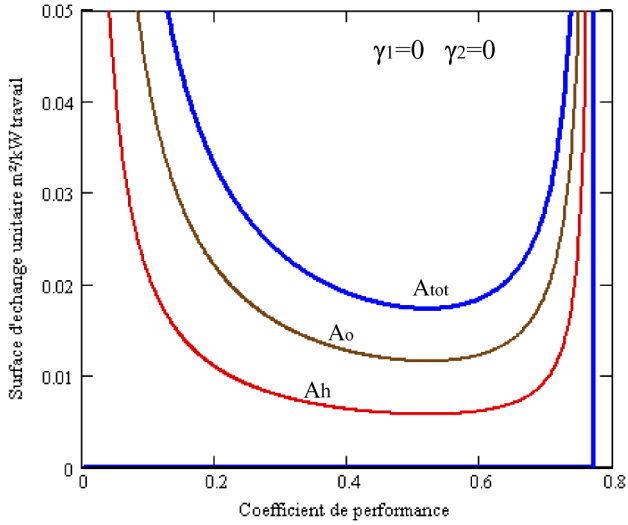


Fig. 4. Représentation des surfaces d'échange totale minimale et partielles pour un procédé endo-réversible bitherme ($\psi = 1$) ne produisant que du travail (moteur thermique).

Fig. 4. Evolution with the main energy duty of the total and unitary heat exchange areas for an endoreversible heat engine.

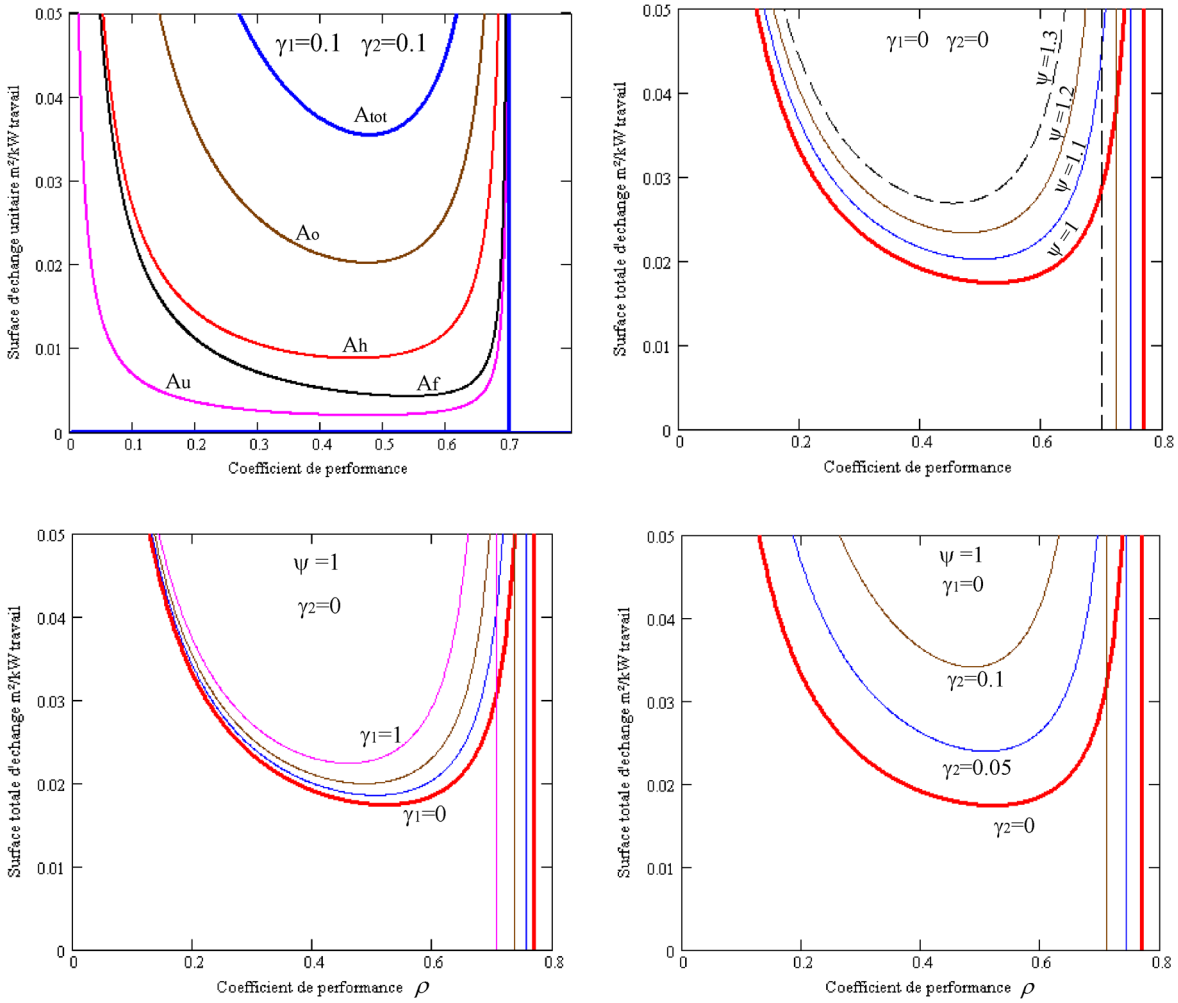


Fig. 5. Répartition optimale des surfaces d'échanges dans un procédé de trigénération endoreversible (5a) et influence du degré d'irréversibilité ψ (5b), des fractions γ_1 de chaleur (5c) et γ_2 de froid (5d) produites par le procédé, sur la surface totale minimale endo-réversible A_{tot} obtenue dans un procédé quadritherme produisant à la fois du travail ρ, de la chaleur $(1-\rho)\gamma_1$ et du froid $(1-\rho)\gamma_2$.

Fig. 5. Optimal allocation of the total heat echange area implemented in a trigeneration endoreversible process (5a) and influence of the internal irreversibility factor ψ (5b), the partial heat factor γ_1 (5c) and partial cold factor γ_2 (5d) on the total heat exchange area of an endo-reversible four-temperature thermal process that produce simultaneously work, heat and cold.

produites secondairement par le système de tri-génération. Plus le procédé sera sollicité pour produire davantage d'utilités secondaires et plus il sera nécessaire de mettre en œuvre de la surface d'échange supplémentaire.

Par ailleurs, plus le procédé présentera des irréversibilités systémiques internes et plus il sera nécessaire de compenser aussi ces irréversibilités par de la surface d'échange supplémentaire (accroissement de perte de charge par exemple, détente, ...).

L'examen du graphe de la Fig. 6, dont l'allure est générale à toutes les configurations de systèmes thermiques et de conversion énergétique, permet de visualiser les nouveaux critères proposés pour caractériser la qualité thermodynamique des machines thermiques réelles.

En effet, considérons un système thermique réel ayant une certaine performance ρ et une surface d'échange A donnée (point M). Jusqu'à présent, la qualité en terme de performance thermodynamique est quantifiée par le rendement exergétique ρ_{Carnot} défini par la relation (38). Or, comme nous l'avons montré en préambule, ce critère ne reflète pas la qualité réelle de fonctionnement en puissance d'une machine thermique dont la taille A est fixée.

Aussi, nous proposons au terme de cette étude deux nouveaux critères originaux : une efficacité thermodynamique dite endo-réversible η_{endo}, définie de manière équivalente au rendement exergétique classique dans la mesure où la performance réelle ρ (point M) est comparée à la performance ρ_E de la machine endo-réversible optimale de même surface d'échange totale A (point Q), et une efficacité de technicité η_A qui compare la surface d'échange A de la machine réelle à la surface minimale de la machine endo-réversible fonctionnant dans les mêmes conditions performances (point P) :

- efficacité de technicité thermodynamique :

$$\eta_A = \frac{A_{\text{min}}}{A_{\text{réel}}} \tag{45}$$

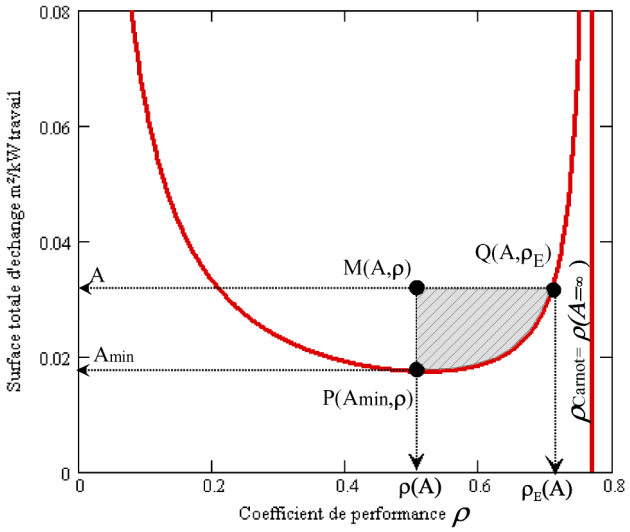


Fig. 6. Comparaison des designs réels et endo-réversible d'une machine thermique permettant l'établissement de critères de qualité thermodynamique et de technicité.

Fig. 6. Comparison of the design point M of a real process and the design points P and Q of the associated endo-reversible processes that enable to establish the endoreversible thermodynamic efficiency η_E (M vs. Q) and the technical efficiency η_A (M vs. P).

- efficacité thermodynamique endo-réversible :

$$\eta_E = \frac{\rho_{\text{réel}}}{\rho_E} \tag{46}$$

L'efficacité de technicité η_A rend compte pour une performance ρ donnée, des gains possibles à la conception (encombrement, investissement). L'efficacité thermodynamique endo-réversible η_E rend compte pour une conception donnée, des gains possibles en fonctionnement (économie d'énergie et de fonctionnement). Une combinaison des deux critères est possible et pour être efficiente, elle doit se situer dans le quadrant hachuré défini par les points (MPQ) de la Fig. 6.

7. Conclusions

La démarche exposée ici vise à une meilleure caractérisation thermodynamique et au développement d'un outil pour l'optimisation des procédés thermiques et de conversion énergétique. Cette approche qui repose sur les principes de la thermodynamique en dimensions finies, a été généralisée aux procédés comportant N sources/puits d'énergie caractérisant les dépenses énergétiques du procédé et M puits/sources d'énergie correspondant aux utilités énergétiques potentielles. Le concept de procédés endo-irréversibles a été formalisé en intégrant un degré d'irréversibilités systémiques liées aux irréversibilités thermodynamiques autres que celles créées lors des transferts énergétiques entre le système et les réservoirs.

L'efficacité classique de Carnot apparaît alors comme une limite idéale, celle d'un procédé totalement réversible, ne générant donc aucun niveau de puissance. Les irréversibilités thermodynamiques sont donc des dégradations énergétiques nécessaires qu'il s'agit d'optimiser.

L'optimisation menée ici a permis la définition de nouveaux critères thermodynamiques, mieux adaptés que les critères classiques, pour une caractérisation plus réaliste de la qualité de la conversion énergétique et de la perfectionnabilité technique des procédés réels.

Abridged English version

The perfection of energy conversion process is currently gauged through out different kind of quality indicators that compare the real performance of the process to that of the ideal reversible Carnot process. Indeed, the real energy conversion process that generates true energetic power levels is compared to ideal associated Carnot process that generates zero-output power level. The real conversion process implementing finite heat exchanger areas is then compared to the ideal process that needs infinite heat exchanger area to fulfill the same power requirements. The criteria resulting from this commonly used approach give a false idea of the real quality of the energy conversion process.

This paper presents a new thermo-economic approach, based on finite size thermodynamics. It takes into account the external thermodynamic irreversibilities relative to the heat transfer rates through finite size heat exchangers between the external heat sources or sinks and a conversion process which is characterized by an internal thermodynamic irreversibilities factor ψ. A generalized model for endo-irreversible is proposed by considering N exergy sources and M exergy sinks which interact with the process. A modified Carnot factor θ^* (Eq. (1)) defines the type of interaction for each energy reservoir. This factor depends on the heat transfer direction (characterized by the reservoir factor δ) defined for each energy reservoir. If $\theta^* > 0$ then the reservoir constitutes an exergy source (consumption of driving energy) otherwise it is an exergy sink (production of energy utility).

This convention enables to establish simple energy balance (Eq. (11)) and entropy balance (Eq. (15)) where the main useful energy utility ρ is highlighted. Fig. 2 shows the different energetic ratios that are used to establish the endo-irreversible model.

The objective of this study is to define the optimal distribution of the thermal pinches of an endo-irreversible process, operating between $(N + M)$ external temperature levels that are fixed in general by the application. The endo-irreversible process is characterized by a given performance utility ρ and possible internal irreversibilities ($\psi \geqslant 1$) and enables the energy conversion with a minimal total heat exchanger area A_{tot} (Eq. (16)) relatively to a given amount of useful produced power. In definitive, it is equivalent to determine the optimal distribution of given heat exchanger areas that maximizes the power duty ρ of the endo-irreversible process operating with fixed external temperature values.

This optimization problem is handled by the method of the Lagrange multipliers (Eq. (18)). The objective function is the total heat exchanger area that has to be minimized under the constraint (Eq. (17)) with respect to entropy balance.

The solving of the associated set of Euler–Lagrange equations (Eq. (19)) leads to the optimal internal temperatures of the endo-irreversible process (Eqs. (26) and (27)) that enables furthermore to determine the optimal distribution of the minimal required total heat exchanger area (Eqs. (29)–(33)).

From this resolution, an important result has been also obtained. Indeed, in the case of endo-reversible process ($\psi = 1$), the significance of the Lagrange multiplier leads to conclude that for small heat exchange thermal pinches, an equipartition of the rate of entropy production per unit surface (Eqs. (20)–(24)) is obtained for the optimal and minimal value of A_{tot}.

These optimization results are illustrated and discussed on a five-temperature thermal conversion process (Fig. 3) that provides for example work (at $T_w = \infty$), heat production (at T_u) and refrigeration effect (at T_f), using a driving heat source available at T_h and a heat sink (environment) available at T_o. The produced work at T_w is considered as the main power duty of the process.

Fig. 4 shows the evolution of the heat exchange area on an endo-reversible heat engine process ($\psi = 1$, $\gamma_1 = 0$, $\psi_2 = 0$) relatively to its efficiency ρ. The curve of the total area of heat exchangers has minimum value that corresponds to the Chambadal–Novikov–Curzon–Albhorn efficiency (the so-called nice radical) (Eq. (44)). This particular efficiency is obtained at the maximum output power for an endo-reversible heat engine with a given total heat exchanger area. This is equivalent to say that this efficiency is obtained for the minimum total heat exchanger area of an endo-reversible process with a given output power ρ. The left branch of this curve is uninteresting from an engineering point of view: the total area of heat exchanger increases drastically while the efficiency ρ decreases to a non-zero value. The more interesting part of this curve is the right side: the performance ρ increases with increasing value of the total heat exchange area and tends toward an infinite value when the efficiency ρ approaches the Carnot efficiency ρ_C defined in Eq. (38).

Fig. 5 shows the sensitivity of the total heat exchange area to the internal irreversibility factor ψ, heat production ratio γ_1 and cold production ratio γ_2.

The endo-irreversible model developed in this study enables to characterize more realistically any conversion process rather than the associated Carnot process. It takes into account the external irreversibilities due to energy transfer through finite areas and internal irreversibilities defined through out the parameter ψ. Therefore, all real processes that generate internal irreversibilities ($\psi > 1$) need more total heat exchanger area than the associated endo-reversible process ($\psi = 1$) in order to achieve the same performance (Fig. 5(b)). The curve of total area represents then the minimum required heat exchanger area for any real process in order to achieve a given power duty as the endo-reversible process. Lastly, all real processes that operate with the same external temperatures are enclosed by an endo-reversible curve (Fig. 6).

This statement enables to provide new criteria for a realistic characterization of actual energy conversion processes. Indeed, let us consider a real process (point M) with a given performance ρ and operating with a finite total heat exchanger area A. Up to now, the quality of this real process is measured through the classical thermodynamic efficiency η_C defined by Eq. (41), that compares the real performance ρ_{real} to that of the ideal process ρ_C. This criterion does not reflect the real quality of processes operating with true power levels.

The study carried out here enables to characterize more practically a real process from an engineering point of view. The first proposed criterion is an endo-reversible thermodynamic efficiency η_E (Eq. (46)) in contrast of the classical thermodynamic efficiency η_C. This new efficiency compares (Fig. 6) the real performance ρ_{real} (point M) to that of the associated endo-reversible process ρ_E (point Q) under a given total heat exchanger A_{real}. This approach is more realistic than the comparison to the ideal Carnot process (of performance ρ_C) that needs infinite heat exchanger area.

The second proposed criterion characterizes technical aspects of the real process. The technical efficiency η_A compares the real area A_{real} (point M) implemented in the real process to the minimum required area $A_{\min}$ (point P) for the associated endo-reversible process achieving the same performance ρ_{real}. This last technical criterion is of great importance form an engineering point of view. It characterizes the technical perfection of a real process.

In conclusion, the new approach developed in this work enables to evaluate more realistically ideal performances of any energy conversion process and helps defining new criteria more suitable for qualifying real energy conversion processes. These criteria characterize more reasonably the quality of a real thermal process compared with the corresponding endo-reversible process either for the same power duty (performance criterion) or either for the same involved total heat exchanger surface (technical criterion).

Références

[1] P. Grassmann, Zur Allgemeinen Definition des Wirkungsgrades, Chem. Engrg. Technik 4 (1950) 77–80.
[2] G. Kostenko, Efficiency of heat processes, Promishlenaya Teplotechnika 4 (1983) 70–73 (in Russian).
[3] P. Le Goff, T. Cachot, A. Lassalle, M.S. Rabhar, Comment évaluer la performance d'un convertisseur d'exergie : rendement, efficacité ou effectivité, in: Proc. JETC IV, Nancy, 1995, pp. 112–120.
[4] B. Spinner, M. Sorin, D. Stitou, Internal energy flow analysis within a single effect sorption heap pump, Int. J. Refrig. 24 (2001) 185–191.
[5] P. Chambadal, Les centrales nucléaires, Armand Colin, Paris, 1957.
[6] I.I. Novikov, The efficiency of atomic power station, J. Nuclear Energy 7 (1958) 125–128.
[7] F.L. Curzon, B. Ahlborn, Efficiency of a Carnot engine at maximum power output, Amer. J. Phys. 43 (1) (1975) 22–24.
[8] A. De Vos, Thermodynamics of photochemical solar energy conversion, Solar Energy Materials and Solar Cells 38 (1995) 11–22.
[9] S. Sieniutycz, et al., Dynamical energy limits in traditional and work-driven operations, Int. J. Heat Mass Transfer 45 (2002) 2995–3012.
[10] A. Bejan, Theory of heat transfer-irreversible power plants, Int. J. Heat Mass Transfer 38 (1995) 433.
[11] A. Bejan, Entropy Generation Through Heat and Fluid Flow, Wiley, New York, 1982.
[12] A. Bejan, Entropy Generation Minimization, CRC Press, Boca Raton, FL, 1996.
[13] A. Bejan, Advanced Engineering Thermodynamics, Wiley, New York, 1997 (Chapter 13).

[14] C. Wu, Recent Advance in Finite Time Thermodynamics, Nova Science, New York, 1999.
[15] T. Zheng, L. Chen, F. Sun, C. Wu, Effect of heat leak and finite thermal capacity on the optimal configuration of a two-heat-reservoir heat engine for another linear heat transfer law, Entropy 5 (2003) 519–530.
[16] D. Stitou, B. Spinner, M.V. Sorin, Optimisation de procédés idéaux et de procédés endo-réversibles quadrithermes, Récents Progrès en Génie des Procédés 15 (83) (2001) 141–148.
[17] D. Stitou, J. Labidi, B. Spinner, Endo-reversible efficiency of heat transformer at maximum power production, Entropie, Energétique et dynamique des systèmes complexes 239/240 (2002) 89–92.
[18] Y. Goth, M. Feidt, Recherche des conditions optimales de fonctionnement des pompes à chaleur ou machines à froid associées à un cycle de Carnot endo-reversible, C. R. Acad. Sci. Paris, série II 3.3 (1) (1986) 113–122.
[19] M. Feidt, Thermodynamique et optimisation énergétique des systèmes et procédés, 1ere édition, Tec et Doc, Paris, 1987.

ELSEVIER

Chemical Engineering and Processing 36 (1997) 29–43

Chemical Engineering and Processing

A new analytical model for solid–gas thermochemical reactors based on thermophysical properties of the reactive medium

D. Stitou, V. Goetz, B. Spinner*

CNRS, Institut de Science et de Génie des Matériaux et Procédés (IMP), Laboratoire Européen Associé, Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMAP), Université, 66860 Perpignan, France

Received 10 March 1995; accepted 21 June 1996

Abstract

In the following study, a basis has been developed for a pseudo-permanent model, taking into account the average functioning characteristics of a solid–gas reactor during an interval of time. This model is of interest thanks to its analytical form and allows simple calculations to be made concerning the dimensioning, and thereby helps in the decision-making process.

The industrial development of thermochemical reactors requires the design and construction of demonstration machines and thus calls for dimensioning models. The already existing models are based on dynamic simulation linked to the discontinuous and transient functioning mode of such processes. Hence, these dynamic models require initially arbitrary choices, which are tested successively to achieve a correct sizing of the machine.

The comparison of the analytical model developed in this study with a dynamic model, and with the results of experiments, demonstrates the limits of the analytical model, as well as its reliability compared to the dynamic model. Elsewhere, the flexibility linked to its analytical form shows the scale of the field of application. Copyright © 1996 Elsevier Science S.A.

Keywords: Analytical model; Dimensioning; Solid–gas reactor; Thermochemical transformers

1. Introduction

The principle of thermochemical transformers is based on the thermicity of reversible solid–gas reactions. The solid–gas sorption machines enable a rational management of energy to take place over a wide range of temperatures and thus have a vast number of applications. The interest in sorption machines also consists of the use of refrigerants that are not harmful to the ozone layer, thus protecting the environment [1].

The implementation of a solid–gas sorption process, generally implies the linking of two elements. The first of which is a fixed-bed reactor with a monovariant reaction that allows the synthesis of a salt to take place with a gas (or the decomposition of the salt to reproduce the initial compounds). The second element is a two-phase heat exchanger in which the evaporation (or condensation) of the gas happens. Generally, the rate of the liquid-to-vapor state change in the evaporator/condenser is much higher than the rate of solid–gas reaction that takes place in fixed-bed reactors. The transformation in a fixed-bed reactor, in which a single chemical reaction takes place, can only be effective out of thermodynamic equilibrium. So, the practical condition concerning the chemical reaction requires an equilibrium drop in temperature versus the thermodynamic equilibrium of the reaction for heat and mass transfer to take place. This equilibrium drop is defined as the difference between the constraint temperature T_c and the equilibrium temperature corresponding to the constraint pressure P_c imposed by the evaporator/condenser ($\Delta T_{eq} = T_c - T_{eq}(P_c)$). The evaporator/condenser is supposed to be non-limiting.

This equilibrium drop, which is imposed on the reactor, has a direct influence on the transformation rate and the performance of a thermochemical transformer. The increase in ΔT_{eq} allows an increase in the rate of the chemical reaction, and consequently an increase in the power of the reactor [2].

* Corresponding author. Fax: +33 68 556869.

0255-2701/95/$15.00 © 1996 — Elsevier Science S.A. All rights reserved
PII S0255-2701(96)04173-6

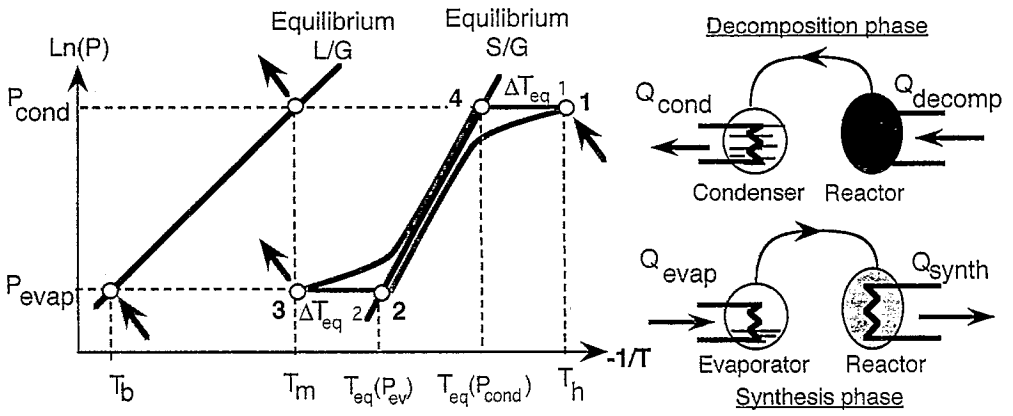


Fig. 1. Representation on the Clapeyron diagram of the practical operating conditions and the thermodynamic path that the fixed-bed reactor makes in its basic cycle in cold production mode.

The basic cycle of such thermochemical processes can be easily represented in the Clapeyron diagram (Fig. 1). The basic cycle is a discontinuous and transient cycle. It consists of two principle phases of reaction (synthesis and decomposition reaction) and two intermediate and transient phases. The reactor is alternatively coupled to the evaporator during its synthesis phase (paths 2 and 3) and to the condenser during the decomposition phase (paths 1 and 4). The reactor is decoupled from the evaporator/condenser and isolated during the two intermediate phases. Heating (paths 3 and 4) or cooling (paths 1 and 2) of the reactor leads to the pressurization or the depressurization of the reactor, which follows the thermodynamic equilibrium line. The aim of these transient phases is to put the reactor into suitable conditions for the synthesis reaction or the decomposition reaction. The discontinuous nature of the cycle allows these systems to be of excellent quality regarding the storage of energy, either cold or warm. The storage capacities are in the order of 400–500 Wh per kg of reactive.

2. Objectives of the study

The dimensioning of any installation consists of the calculation of the optimal characteristics (geometry, cost, performance) that enable the machine to produce the expected performance in precise working conditions. In most cases, the dimensioning of industrial machines is designed following a quasi-stationary working mode. The transient regimes (start up of the machine, modification of the load, ...) have little influence on the dimensioning, which is therefore made for a stationary working mode.

Thermochemical machines are based on the chemical transformation of a solid reactant in a fixed-bed reactor. These systems have a working mode that is continuously transient. The transient nature of the reaction phases is related to the chemical kinetics of the solid–gas reaction and to the properties of the reactive bed regarding heat and mass transfer [3].

The current steps undertaken leading to the dimensioning of such machines call for dynamic simulations of the process. The dimensioning consists of determining the size of the machine capable of providing a certain performance in a given time. The dynamic simulations are based on models that are either local or global:

- Existing local models, that represent the transformation in the reactor, rely on local laws of conservation (of energy and/or mass). The local models consist in a numerical resolution of a set of governing equations with partial derivatives that link the heat transfer, the mass transfer and a kinetic law of the chemical reaction taking place in the reactive medium. These various models are characterized by their chemical kinetic law (phenomenological [3] or semi-empirical [4]);
- In the global modelling proposed [5,6], the authors consider uniform variables in the reactor (pressure, temperature, global extent of the reaction). This model is solving a set of differential equations. These equations result from global heat and mass balances between the different components that make up a reactor (the reactive medium, the reactive gas, the wall of the reactor and the wall of the heat exchanger).

To do the dimensioning, it is then necessary to undertake several simulations one by one. We generally start the simulations by choosing arbitrarly a geometry of the fixed-bed reactor, characteristic values of mass transfer (permeability) and heat transfer (effective conductivity, heat exchange coefficient), and operating conditions (constraint pressure and constraint temperature). We proceed then with the study of the dynamic

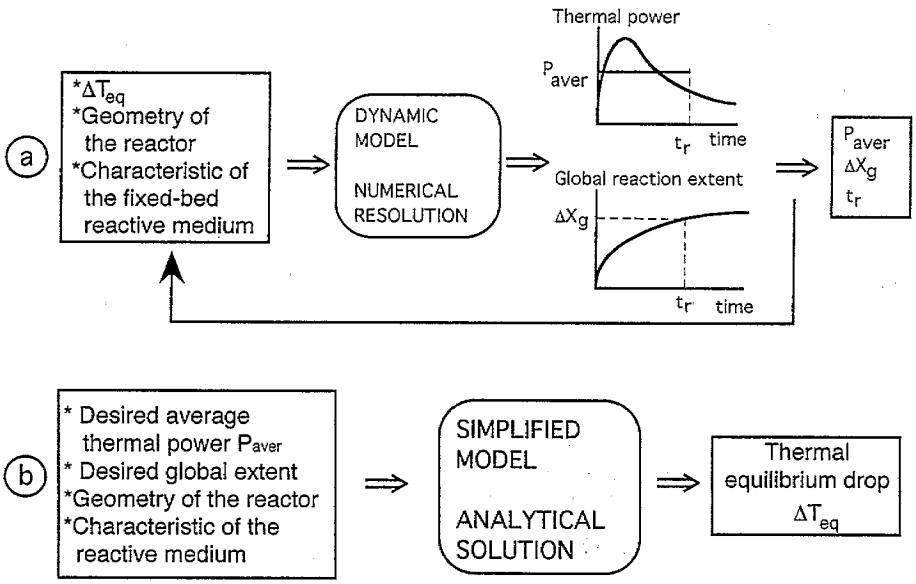


Fig. 2. Comparison of methodologies for the dimensioning of a thermochemical reactor using either a dynamic model (a) or the simplified model developed in this present study (b).

response of the system (thermal power and global extent of the reaction) obtained under the given constraint ΔT_{eq} [7]. Therefore, the presented dimensioning method is given by varying the constraint temperature (T_c) to be applied to the reactor (or equally its geometry) to arrive at the average desired power P_{aver} for a given global extent ΔX_g of the reaction (or for a given reaction time t_r) (Fig. 2).

The presented method is not appropriated in a context of optimization and pre-dimensioning [8]. Therefore, a conceptually simple model was developed, leading to an analytical resolution of the problem. The aim of this new model is to allow, for example, a simpler determining of the operating conditions (constraint temperature to be applied to a given reactor) that satisfy the specifications (average power during a given duration) (Fig. 2).

The aim of this study is to develop the basis and necessary assumptions for this analytical model. By comparing results with an already validated phenomenological model and with experiments, we will demonstrate the validity and the limitations of this new model. Finally, the interest and the application of such a model will be shown.

3. Establishing the analytical model

Thermochemical systems are based on the thermicity of reversible reactions between a salt and a gas. The reaction generally takes place in fixed-bed cylindrical reactors. Typical reactants are alcaline-earth or transition metal halogenides that react with a reactive gas (generally ammonia or one of its derivates):

$$\underset{\text{(salt S1)}}{MX}nG + \underset{\text{(gas)}}{\nu G} \rightleftharpoons \underset{\text{(salt S2)}}{MX}(n+\nu)G + \underset{\text{(heat of reaction)}}{\nu \Delta H_r}$$

The consumption of the reactive medium that constitutes a porous medium gives rise to general problems inherent in transport phenomena (heat and mass transfer). The heat of reaction from the synthesis phase (or consumed during the decomposition phase) has to be removed (or delivered) by a heat transfer fluid. Equally, the diffusion of the reactive gas through the reacting porous medium must not limit the progress of the chemical reaction. This kind of limitation can notably happen in synthesis reactions during which an increase of the volume of the reactive medium is observed, thereby diminishing the permeability of the reacting medium. Thus, in order to ensure better heat and mass transfer in the porous medium, it is necessary to find an inert binder in relation to the reactants. The following criteria are essential to choose the binder:

- the effective conductivity of the reactive medium has to be increased while keeping satisfactory contacts between the particles during changes in molar volume of the solid reactant in the synthesis and decomposition reactions;
- variations in volumes of the reacting medium has to be absorbed while providing sufficient mass diffusion enabling the reaction to take place and continue within the bed;
- dispersion of the reactive salt has to be ensured in order to avoid binding phenomena during the synthesis phase.

Research has led to the choice of a graphite type binder, the expanded natural graphite (ENG), that has a high intrinsic conductivity (in the order of 200 W m^{-1} K^{-1}). The graphite binder is generally added to

the salt by a simple physical mixing, after which the mixture is compressed and subsequently confined within the reactor. The exfoliated structure of the expanded natural graphite allows a homogeneous dispersion of the salt and a high permeability within the reactive bed.

The addition of the ENG binder in suitable proportions leads to a notable increase in the effective conductivity of the consolidated and porous reactive medium [9]. The effective conductivity is directly correlated to the apparent density of the compressed ENG [10]. Moreover, the characteristics of mass diffusion within the bed at the end of the synthesis reaction (residual porosity and permeability) are similarly correlated to the salt ratio in the reactive mixture. A sufficient residual porosity at the end of the synthesis reaction allows avoidance of limitations by mass transfer. Consequently, it is possible to choose a specific reactive medium (apparent density of the graphite binder, salt ratio in the mixture) according to the desired thermal and mass characteristics of the reactive bed (effective conductivity, residual porosity, and permeability).

In the framework of this study, we will focus only on fixed-bed reactors with a cylindrical geometry, wherein the porous reactive medium is enclosed (Fig. 3). It is assumed that the consolidated reactive porous medium has sufficiently high permeability so as not to cause limitation by mass transfer within the bed. It is thermally characterized by an effective conductivity λ and a heat transfer coefficient h_{sw} at the exchanger wall. The reaction heat is brought on, or extracted from, the external surface. The arrival or departure of the reactive gas is effected through a central diffuser. With some modifications, the methodology outlined in this study can be adapted to other reactor geometries, notably those where the heat exchange surface is interior or distributed in the core. A comparison of these different modes of heat exchange will be the subject of a further study.

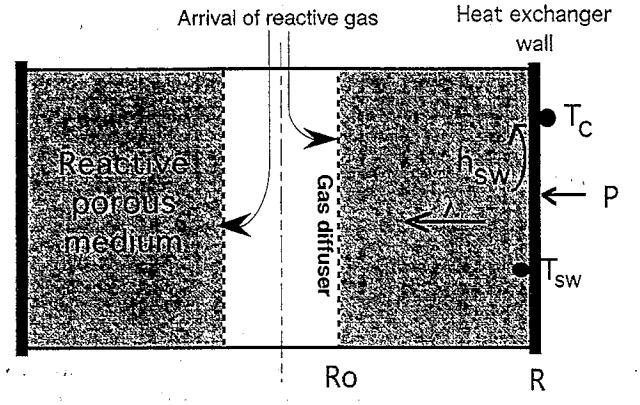


Fig. 3. Geometric configuration of the fixed-bed reactor.

The basic assumptions concerning the model are as follows:

- the porosity of the reactive medium is chosen sufficiently high so that a high permeability of the fixed-bed is performed. Hence, a uniform pressure inside the reactor and no limitation on the progression of the reaction due to mass transfer within the reactive medium is assumed;
- the effective conductivity λ, as well as the heat exchange coefficient h_{sw} between the salt and the wall of the reactor, are supposed to be independent of the extent of the reaction and the temperature;
- the geometric ratio (diameter/length) of the reactor is sufficiently small to consider a monodimensional problem;
- the external heat and mass sources (or sinks) are considered to be infinite. Thus, the operating conditions applied to the reactor (double constraint of pressure and temperature) are taken to be constant.

In these conditions, the thermal balance at the wall of the reactor where the heat exchange takes place, is:

$$P(t) = h_{sw} S_{exch} [T_c - T_{sw}(t)]$$

When averaging the values during the reaction time, the thermal balance is:

$$P_{aver} = h_{sw} S_{exch} [T_c - \langle T_{sw} \rangle]$$

The determination of the constraint temperature T_c imposed on the reactive medium that enables the desired average power to be found, requires the calculation of the average temperature T_{sw} of the salt near the heat exchanger wall. This unknown temperature can be calculated by solving the heat equation. In the case where the problem is considered monodimensional, the general equation, in cylindrical coordinates, concerning the heat transfer with heat source due to a chemical reaction is:

$$\frac{\lambda}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T(r,t)}{\partial r}\right) - v n_{salt} \Delta H_r \frac{\partial X(r,t)}{\partial t} = \rho_{mixt} c_p \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} \quad (1)$$

The boundary and initial conditions are:

$$T(r,0) = T_{eq}(P_c), \qquad \frac{\partial T(R_0,t)}{\partial r} = 0,$$

$$\frac{\partial T(R,t)}{\partial r} = \frac{h_{sw}}{\lambda}[T_c - T(R,t)] \text{ with } T_{sw}(t) = T(R,t)$$

If we consider now the average local values during the reaction time whereby the global extent attains the desired value ΔX_g, Eq. (1) becomes:

$$\frac{\lambda}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\langle T(r)\rangle}{dr}\right) - v n_{salt} \Delta H_r \left\langle \frac{\partial X(r,t)}{\partial t} \right\rangle = \rho_{mixt} c_p \left\langle \frac{\partial T(r,t)}{\partial t} \right\rangle \quad (2)$$

The comparison of the effective molar heat capacity of the reactive medium (in the order of 0.1 kJ K^{-1} per mole of reactive gas) with the molar enthalpy of reaction (in the order of 50 kJ per mole of reactive gas) allows us to disregard the sensible heat consumed or produced by the medium in comparison with the heat of reaction. Hence, Eq. (2) becomes:

$$\frac{\lambda}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\langle T(r)\rangle}{dr}\right) - \nu n_{salt}\Delta H_r\left\langle\frac{\partial X(r,t)}{\partial t}\right\rangle \approx 0 \qquad (3)$$

Elsewhere the global characteristics of the reaction are quantified by:

$$\frac{dX_g(t)}{dt} = \frac{1}{V}\int_v \frac{\partial X(r,t)}{\partial t}\,dv \text{ and } \Delta X_g(t) = \frac{1}{V}\int_V \Delta X(r,t)\,dv$$

Considering the average value of the global reaction rate during the reaction time t_r, gives:

$$\frac{\Delta X_g(t_r)}{t_r} = \left\langle\frac{dX_g(t)}{dt}\right\rangle = \frac{1}{V}\int_V\left\langle\frac{\partial X(r,t)}{\partial t}\right\rangle dv$$

given

$$\frac{1}{V}\int_v \frac{\Delta X(r,t_r)}{t_r}\,dv = \frac{1}{V}\int_v\left\langle\frac{\partial X(r,t)}{\partial t}\right\rangle dv$$

The average value of the local reaction rate is therefore:

$$\left\langle\frac{\partial X(r,t)}{\partial t}\right\rangle = \frac{\Delta X(r,t_r)}{t_r}$$

Finally, the average value of the local rate of reaction is deducted from the profile of local extents in the reactive medium corresponding to the desired global extent ΔX_g. The definition of this profile is therefore necessary to continue the resolution of the Eq. (4):

$$\frac{\lambda}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\langle T(r)\rangle}{dr}\right) - \nu n_{salt}\Delta H_r\frac{\Delta X(r,t_r)}{t_r} = 0 \qquad (4)$$

4. Estimation of the profile of local extents

Fig. 4 shows the evolution of the radial profile of local extents corresponding to various global extents of the reaction. These profiles have been obtained by dynamic simulations with a phenomenological model with partial derivatives [3]. The examination of the simulated radial profiles shows that the form of the local extent profile and the width of reaction front stay practically constant during the transformation of the reactor. The shape of the reaction front is definitive once it has broken off from the heat exchanger wall. It has then a radial translatory motion during the transformation of the reactor. This observation strengthens the generally agreed hypothesis that the chemical kinetics is not the limiting factor for the transformation rate of the reactive medium. Without limitations by mass transfer, the presence of a front is a characteristic sign of a limitation by heat transfer within the reactive bed. Hence, the rate of transformation of the reactive bed is directly related to the radial velocity of the reaction front [3].

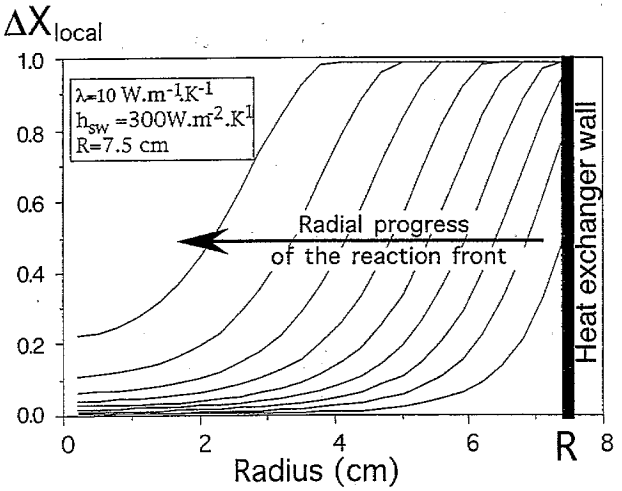


Fig. 4. Radial profiles of local extent obtained by dynamic simulation corresponding to different global extent.

On the other hand, following the results of dynamic simulations, we can state that in the reaction front, the radial profiles of the local extents and the temperatures remain practically isomorphous (Fig. 5). Indeed, the two profiles are almost identical in the reaction zone. Subsequently, the local extent profile in the reaction front can, therefore, be approximated by a linear function of the local dimensionless temperature:

$$\Delta X(r,t) = \frac{\theta(r,t)}{\theta_i} \text{ with } \theta(r,t) = \frac{T(r,t) - T_{eq}}{T_c - T_{eq}}$$

The temperature θ_i is the dimensionless temperature at which the reaction is locally over. Beyond this value, the increase in the local dimensionless temperature is no longer caused by the coupling between heat transfer and chemical kinetics, but uniquely through heat transfer. The θ_i temperature is directly related to the heat transfer condition (λ and h_{sw}) and to the geometry of the reactor (radius R of the heat exchange surface). The various dynamic simulations carried out in the envisaged range of conductivity (5–25 W m^{-1} K^{-1}), heat exchange coefficients (100–900 W m^{-2} K^{-1}) and external radii of the reactor (2.5–12.5 cm), show that the θ_i dimensionless temperature varies globally from 0.2–0.7 (Fig. 6).

In the new simplified model, it can therefore be considered that an average value for θ_i of 0.5 is representative for the majority of configurations in the reactors generally used. Hence, the local extent profile in

the reaction zone can be approximated by a linear function of the local dimensionless temperature.

$$\text{Thus: } \Delta X(r, t) = \frac{\theta(r, t)}{\theta_i} \text{ with } \theta_i = \tfrac{1}{2} \quad (5)$$

5. Estimation of the width of the reaction front

By assuming the radial profile of the local extent in the reaction zone to be linear, and by considering the breaking off time, t_D, at which the reaction front leaves the heat exchanger wall, the different relationships at the wall are:

The local extent is: $\Delta X(R, t_D) = 1$

Therefore, the local dimensionlesstemperature is:

$\theta(R, t_D) = \theta_i$

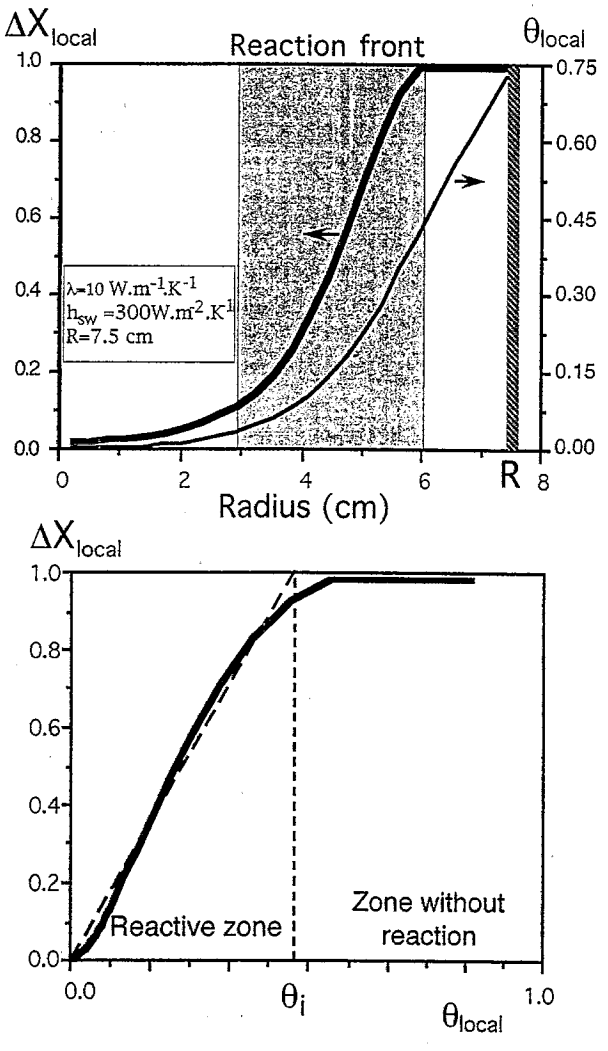


Fig. 5. Isomorphism of the local dimensionless temperature profile and the local extent profile in the reactive zone.

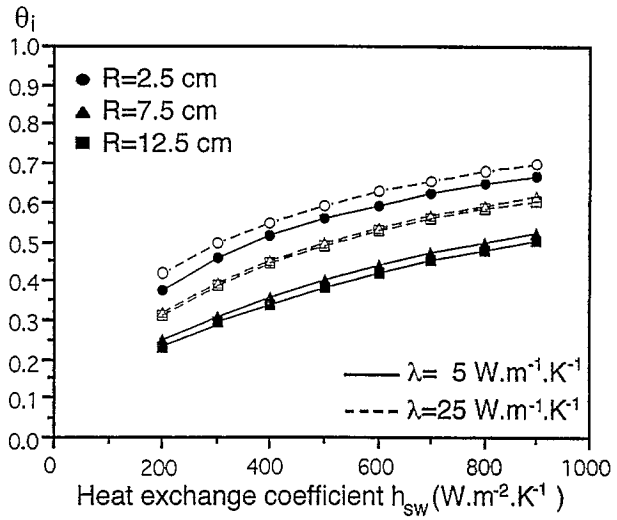


Fig. 6. Values of the local dimensionless temperature θ_i at the end of local reaction in the usually chosen range of conductivity, heat exchange coefficient, and geometry of the reactor.

$$\text{The heat flux is: } \left.\frac{d\theta}{dr}\right|_R = \frac{h_{sw}}{\lambda}(1 - \theta(R, t_D))$$

Now, according to Eq. (5), the gradient of the local extent is:

$$\left.\frac{dX}{dR}\right|_R = \frac{1}{\theta_i}\left.\frac{d\theta}{dr}\right|_R$$

whereby:

$$\left.\frac{dX}{dr}\right|_R = \frac{h_{sw}}{\lambda}\left(\frac{1 - \theta_i}{\theta_i}\right)$$

Therefore, considering this extent profile to be linear in the reaction zone and the shape of the profile to be constant during the progression of the reaction, the width of reaction front is given by:

$$L_f = \frac{1}{\left.\frac{dX}{dr}\right|_R} = \frac{\lambda}{h_{sw}}\left(\frac{\theta_i}{1 - \theta_i}\right)$$

If, $\theta_i = \frac{1}{2}$, then $L_f = \frac{\lambda}{h_{sw}}$

The spreading of the reaction front in the reactor can thus be characterized by a form factor γ representing the form of the reaction front. This factor is defined as the ratio of reaction zone width to the thickness of the fixed-bed reactive medium in the reactor:

$$\gamma = \frac{L_f}{R - R_0}$$

When $\gamma < 1$, a reaction front appears and progresses radially within the reactor. During this motion, the reaction front leaves, in the first instance, the exchanger wall in R, and thereafter it breaks through in R_0.

When $\gamma > 1$, there is no characteristic reaction front and the reactive medium is transformed quite uniformly. The reaction front firstly breaks through in R_0, and thereafter it breaks off from the heat exchanger wall (Fig. 7).

The corresponding global extents at the breaking off time and at the breaking through time of the reaction front can be quantified as a function of the form factor γ and of the ratio of the internal and external radii of the reactor. This geometric ratio is defined as $\rho = R_0/R$. Thus:

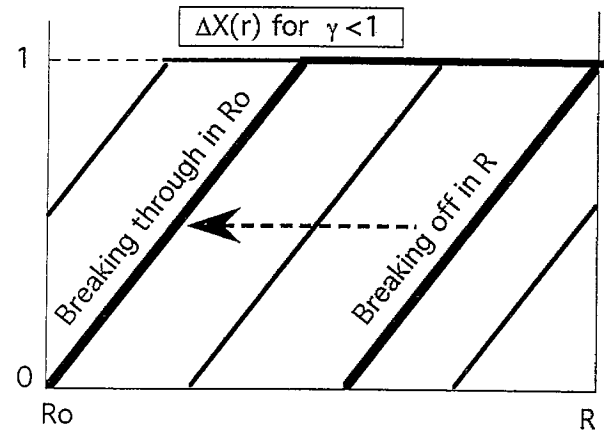
When $\gamma < 1$:

—global extent at the breaking off time:

$$\Delta X_d = \frac{\gamma}{3}\frac{(3-\gamma)+\gamma\rho}{\rho+1}$$

—global extent at the breaking through time:

$$\Delta X_p = 1 - \frac{\gamma}{3}\frac{3\rho+\gamma-\gamma\rho}{\rho+1}$$



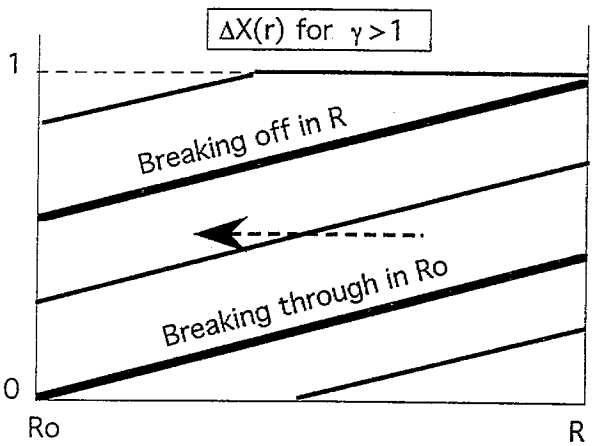


Fig. 7. Evolution of the reaction front and schematic form of the local extent profile in the reactor for different values of γ ($\gamma < 1$, $\gamma > 1$).

When $\gamma > 1$:

—global extent at the breaking through time:

$$\Delta X_p = \frac{1}{3\gamma}\frac{\rho+2}{\rho+1}$$

—global extent at the breaking off time:

$$\Delta X_d = 1 - \frac{1}{3\gamma}\frac{2\rho+1}{\rho+1}$$

Taking into account the form factor γ of the reaction front and the geometric ratio ρ of the reactor, it is then possible to determine the nature of the extent profile in the reactor for a given global extent (Fig. 8).

To estimate the distribution of local extents in the reactor for a given global extent ΔX_g corresponding to a reaction time t_r, we must calculate, according to the profile configuration, the radial positions R_{i1} and R_{i2} of the reaction zone. These positions correspond to local extents $\Delta X(R_{i1}) = 0$ and $\Delta X(R_{i2}) = 1$. The calculation is done by solving the integral equation as follows:

$$\int_{R_0}^{R} \Delta X(r) 2r \, dr = \Delta X_g (R^2 - R_0^2)$$

Therefore:

Type A extent profile (where the reaction front has not broken off from the exchanger wall and has not broken through in R_0):

$$\int_{R_{i1}}^{R} \left(\frac{r - R_{i1}}{L_f}\right) 2r \, dr = \Delta X_g (R^2 - R_0^2)$$

whereby

$$R_{i1} = R\left[\cos\left(\frac{\beta}{3}\right) - \sqrt{3}\sin\left(\frac{\beta}{3}\right)\right]$$

with

$$\beta = a\tan\left(\frac{\sqrt{\alpha(4-\alpha)}}{2-\alpha}\right) \text{ and } \alpha = 3\gamma\Delta X_g(1-\rho)(1-\rho^2)$$

Type B extent profile (where the reaction front has broken off the exchanger wall but has not broken through in R_0):

$$\int_{R_{i1}}^{R_{i2}} \left(\frac{r - R_{i1}}{L_f}\right) 2r \, dr + \int_{R_{i2}}^{R} (1) 2r \, dr = \Delta X_g (R^2 - R_0^2)$$

whereby

$$R_{i1} = R[\alpha - \beta] \text{ and } R_{i2} = R[\alpha + \beta]$$

with

$$\alpha = \tfrac{1}{2}\sqrt{4 - \tfrac{1}{3}\gamma^2(1-\rho)^2 - 4\Delta X_g(1-\rho^2)}$$

and

$$\beta = \tfrac{1}{2}\gamma(1-\rho)$$

Type C extent profile (where the reaction front has broken off the exchanger wall and has broken through in R_0):

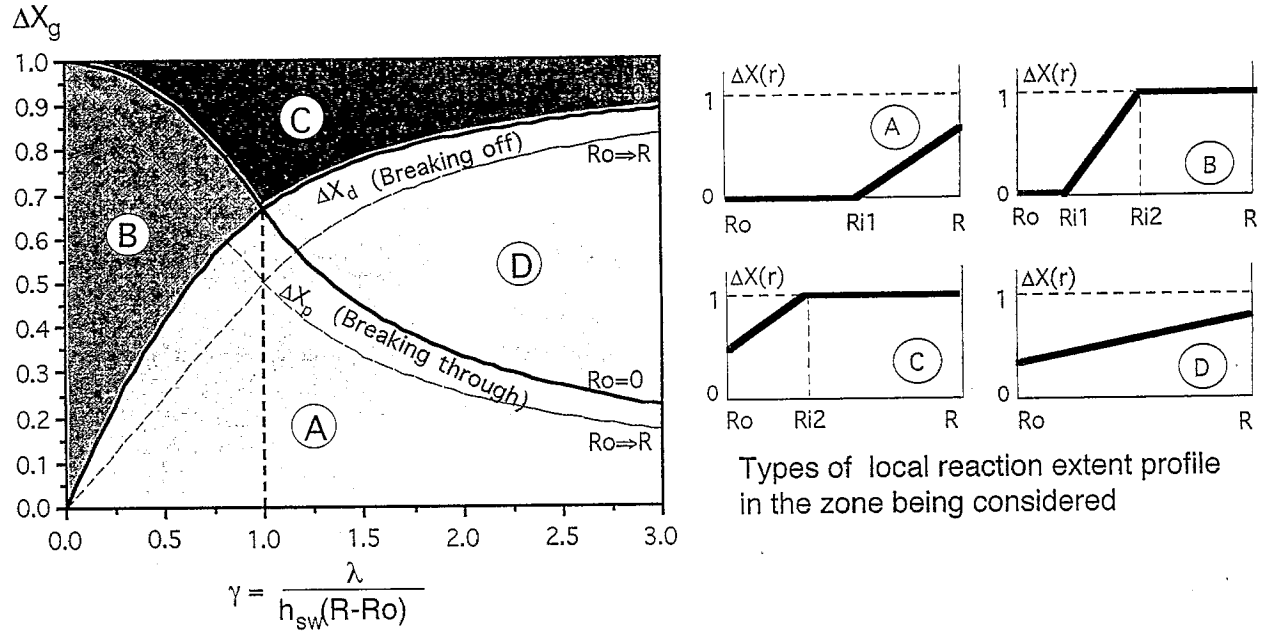


Fig. 8. Shape of the local extent profile, for a given global extent ΔX_g as a function of the form factor γ and the geometry (R, R_0) in a fixed-bed cylindrical reactor, where the heat exchange surface is at the periphery.

$$\int_{R_0}^{R_{i2}}\left(1-\frac{R_{i2}-r}{L_f}\right)2r\,dr+\int_{R_{i2}}^{R}(1)2r\,dr=\Delta X_g(R^2-R_0^2)$$

whereby

$$R_{i2}=R\rho\xi$$

with

$$\xi=2\cos[\tfrac{1}{3}ar\cos(\alpha)]\text{ if }\alpha^2<1$$

or

$$\xi=(\alpha+\sqrt{\alpha^2-1})^{1/3}+(\alpha-\sqrt{\alpha^2-1})^{1/3}\text{ if }1<\alpha^2$$

where

$$\alpha=\tfrac{3}{2}\gamma(1-\Delta X_g)\frac{(1-\rho)(1-\rho^2)}{\rho^3}-1$$

Type D extent profile (where the reaction front has not broken off from the exchanger wall but has broken through in R_0):

$$\int_{R_0}^{R}\left(\frac{r}{L_f}+C\right)2r\,dr=\Delta X_g(R^2-R_0^2)$$

whereby

$$C=\Delta X_g-\frac{2}{3\gamma}\left(\frac{1+\rho+\rho^2}{1-\rho^2}\right)$$

6. Determination of the mean boundary conditions in the heat equation

The preceding estimation of the local extent profile in the reactor for a given global extent allows us to calculate the average distribution of the heat source term (or of the heat sink) in the reactive medium due to the chemical reaction. Thus, the integration of the governing equation that describes the heat transfer process in the reactor can be expressed as:

$$\frac{\lambda}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\langle T(r)\rangle}{dr}\right)-vn_{salt}\Delta H_r\frac{\Delta X(r,t_r)}{t_r}=0$$

The integration of this differential equation, associated with boundary conditions which are themselves an average during the reaction time, allows us to calculate the various constants of the integration and thereby to determine the average temperature profile in the reactor. These boundary conditions are adapted according to the local extent profile determined previously.

Thus, when the profile form is of type A or D, two boundary conditions are necessary:

- an average heat flux at the exchanger wall in R.
- an average temperature
  - in R_{i1} for a type A profile
  - in R_0 for a type D profile.

When the average distribution of the heat source term presents two different expressions due to the presence of a characteristic reaction front in the reactor (B and C type profiles), it is necessary to solve two heat transfer equations. The first one concerns the heat transfer process in the reaction zone characterized by a temperature T_1, and the other concerns the zone where the chemical reaction has already taken place (temperature T_2). The zone where the reaction has not yet taken place, located between the reaction front and the center

of the reactor, is characterized by an uniform temperature equal to the equilibrium temperature under the constraint pressure. Consequently, one needs four boundary conditions to the two heat transfer equations:

- average heat flux at the heat transfer wall in R.
- temperature continuity in Ri_2
- zero heat flux:
  - in R_{i1} (type B)
  - in R_0 (type C)
- average temperature
  - in R_{i1} (type B)
  - in R_0 (type C)

The different boundary conditions are expressed, according to the form of the profile of the local extents, below.

Average heat flux at the heat transfer wall:

$$\text{A} \vee \text{D profile type } \lambda S_{\text{exch}} \frac{\mathrm{d}\langle T(R)\rangle}{\mathrm{d}r} = P_{\text{aver}}$$

$$\text{B} \vee \text{C profile type } \lambda S_{\text{exch}} \frac{\mathrm{d}\langle T_2(R)\rangle}{\mathrm{d}r} = P_{\text{aver}}$$

Zero heat flux in R_{i1} (type B) or in R_0 (type C)

$$\frac{\mathrm{d}\langle T_1(R_{i1})\rangle}{\mathrm{d}r} = \frac{\mathrm{d}\langle T_1(R_0)\rangle}{\mathrm{d}r} = 0$$

Temperature continuity in R_{i2} (type B or C):

$$\langle T_1(R_{i2})\rangle = \langle T_2(R_{i2})\rangle$$

Average temperature in R_{i1} (type A or B) or in R_0 (type C or D):

This average condition is given from the initial condition of the governing equation describing the heat transfer process Eq. (1) and exclusively concerns the reaction zone. Thus the relationship Eq. (5) allows us to calculate the average dimensionless temperature in R_{i1} or in R_0:

$$\Delta X(r, t) = \frac{\theta(r, t)}{\theta_i}$$

Considering average values during the reaction time, gives:

$$\langle \Delta X(r, t)\rangle = \frac{1}{\theta_i}\langle \theta(r, t)\rangle$$

As long as the reaction front does not break through in R_0, which is the case for type A and B profiles, the local extent in R_{i1} is by definition equal to zero. Consequently the dimensionless temperature in R_{i1} is zero, whereby:

$$\langle T(R_{i1})\rangle = T(R_{i1}, 0) = T_{\text{eq}}$$

However, as soon as the reaction front breaks through in R_0 (in the case of type C or D profiles), the local extent in R_0 is no longer zero and the temperature at this position tends to increase. According to the profile being considered, it is possible to determine the local extent in R_0 for a global extent ΔX_{g} greater than the global extent ΔX_{p} corresponding to the breaking through of the reaction front in R_0:

$$\text{in type C profile: } \Delta X(R_0, t_{\text{r}}) = 1 - \left(\frac{R_{i2} - R_0}{L_{\text{f}}}\right)$$

$$\text{in type D profile: } \Delta X(R_0, t_{\text{r}}) = \frac{R_0}{L_{\text{f}}} + C$$

The average local extent in R_0 during the reaction time is thereby defined as:

$$\langle \Delta X(R_0)\rangle = \frac{1}{\Delta X_{\text{g}}(t_{\text{r}})}\int_{\Delta X_{\text{p}}}^{\Delta X_{\text{g}}(t_{\text{r}})} \Delta X_{R_0}(\Delta X_{\text{g}})\,\mathrm{d}(\Delta X_{\text{g}})$$

By linearizing the temporal evolution of the local extent in R_0 between the global extent corresponding to the breaking through ΔX_{p} and the global extent considered to be ΔX_{g}, we obtain:

$$\langle \Delta X(R_0)\rangle = \frac{1}{\Delta X_{\text{g}}(t_{\text{r}})}\int_{\Delta X_{\text{p}}}^{\Delta X_{\text{g}}(t_{\text{r}})} \Delta X(R_0, t_{\text{r}})\left(\frac{\Delta X_{\text{g}}(t) - \Delta X_{\text{p}}}{\Delta X_{\text{g}}(t_{\text{r}}) - \Delta X_{\text{p}}}\right) \mathrm{d}(\Delta X_{\text{g}}(t))$$

Finally, the average dimensionless temperature in R_0 is obtained by:

$$\langle \theta(R_0)\rangle = \frac{\Delta X_{\text{g}} - \Delta X_{\text{p}}}{\Delta X_{\text{g}}}\frac{\Delta X(R_0, t_{\text{r}})}{2}\theta i$$

which will be noted as θ_0.Thus, the boundary condition of the average temperature in a dimensionless form is:

$$\frac{\langle T_1(R_0)\rangle - T_{\text{eq}}}{T_{\text{c}} - T_{\text{eq}}} = \theta_0$$

The determination of the average temperature profile gives the average value of the temperature T_{sw} of the fixed-bed reactive medium near the heat exchanger wall. Table 1 shows the results obtained for the integration of the heat transfer equation in the various profiles. By expressing the average thermal balance on the heat exchange surface, the constraint temperature is therefore calculated by:

$$T_{\text{c}} = T_{\text{sw}} + \frac{P_{\text{aver}}}{h_{\text{sw}} S_{\text{exch}}} \text{ with } P_{\text{aver}} = P_{\text{react}} + P_{\text{sens}}$$

The average thermal power, P_{aver}, involved in the reactor takes into account both reactive power, P_{react}, and the sensible power, P_{sens}, developed during the reaction phase. The energy ratio ξ as defined below generally varies between 2 and 10% in the range of the reactive medium generally used and for equilibrium drops less than 100°C:

$$\xi = \frac{E_{\text{sens}}}{E_{\text{react}}} = \frac{\rho_{\text{mixt}} c_{\text{p}} \Delta T_{\text{eq}}}{v n_{\text{salt}} \Delta H_{\text{r}}} \approx 2\text{–}10\%$$

By choosing a mean value of 5% for ξ, the average thermal power at the heat exchanger wall is:

$$P_{\text{aver}} = (1 + \xi) P_{\text{react}} = (1 + \xi)\left[v n_{\text{salt}} V \Delta H_{\text{r}} \frac{\Delta X_{\text{g}}}{t_{\text{r}}} \right]$$

Table 1
A new analytical model for solid–gas thermochemical reactors. Analytical expressions, in the four types of local extent profiles in the reactor, of the integration constants and of the average temperature of the reactive medium near the heat exchanger wall

Profile type	Integration constants		Average temperature of the salt near the heat exchanger wall $T_{sw} = \langle T(R) \rangle$
A	$a = \frac{P_{aver}}{2\pi\lambda L} - \frac{kR^2(2R-3R_{i1})}{6\lambda L_f}$	$b = T_{eq} - a\ln(R_{i1}) + \frac{5kR_{i1}^3}{36\lambda L_f}$	$T_{sw} = a\ln(R) + b - \frac{kR^2(9R_{i1}-4R)}{36\lambda L_f}$
B	$a_1 = \frac{kR_{i1}^3}{6\lambda L_f}$	$b_1 = T_{eq} - a_1\ln(R_{i1}) + \frac{5kR_{i1}^3}{36\lambda L_f}$	$T_{sw} = a_2\ln(R) + b_2 + \frac{kR^2}{4\lambda}$
	$a_2 = \frac{P_{aver}}{2\pi\lambda L} - \frac{kR^2}{2\lambda}$	$b_2 = b_1 + (a_1 - a_2)\ln(R_{i2}) - \frac{5kR_{i2}^3}{36\lambda L_f}$	
C	$a_1 = \frac{kR_0^2(3R_{i2}-3L_f-2R_0)}{6\lambda L_f}$	$b_1 = -a_1\ln(R_0) + \frac{kR_0^2(9R_{i2}-9L_f-4R_0)}{36\lambda L_f}$	$T_{sw} = T_{eq} + \left(a_2\ln(R) + b_2 + \frac{kR^2}{4\lambda} + \frac{P_{aver}\theta_0}{h_{sw}S_{exch}}\right)\frac{1}{1-\theta_0}$
	$a_2 = \frac{P_{FUNCaver}}{2\pi\lambda L} - \frac{kR^2}{2\lambda}$	$b_2 = b_1 + (a_1 - a_2)\ln(R_{i2}) - \frac{5kR_{i2}^3}{36\lambda L_f}$	
D	$a = \frac{P_{aver}}{2\pi\lambda L} - \frac{kR^2(2R+3CL_f)}{6\lambda L_f}$	$b = -a\ln(R_{i1}) - \frac{kR_0^2(9CL_f+4R_0)}{36\lambda L_f}$	$T_{sw} = T_{eq} + \left(a\ln(R) + b + \frac{kR^2(9CL_f+4R)}{36\lambda L_f} + \frac{P_{aver}\theta_0}{h_{sw}S_{exch}}\right)\frac{1}{1-\theta_0}$

with $k = \frac{\nu n_{salt}\Delta H}{t_r} = \frac{P_{reaction}}{V\Delta X_g}$

7. Validation of the analytical model

In order to proceed with the validation of this model, two approaches have been defined. First, various geometric configurations of reactor were examined. The results obtained, under equal conditions, by using a dynamic model based on a phenomenological kinetic model and by using the analytical model were compared. In the second instance, the results of the analytical model were compared with the experimental results of decomposition reactions of manganese chloride ($MnCl_2 \cdot 6NH_3 \rightarrow MnCl_2 \cdot 2NH_3 + 4NH_3$). The experiments were conducted on a laboratory prototype used for the determination of thermal parameters of the reactive medium. The thermal parameters are the effective conductivity and heat transfer coefficient at the exchanger wall.

These different approaches consisted essentially of the comparison of the mean linear thermal power obtained either through the dynamic model, or experimentally under a given constraint ΔT_{eq}, to the linear mean thermal power necessary for the simplified model to obtain the same constraint ΔT_{eq} (Fig. 2).

8. Comparison of the simplified model with the dynamic model

The dynamic model developed [3] is a phenomenological model using nonlinear partial derivative equations requiring numerical calculations. This law of reaction kinetics used in this model is based on kinetic measures obtained by differential micro-calorimetry. The law takes into account the mass transfer in the reactive grain salt, which is supposed isothermal. The model is valid for chloride type salts and allows us to predict, in a very satisfactory way, the transformation of the reactive medium over a wide scale of temperature and pressure.

To compare the behavior of the simplified model with the dynamic model, a broad range of reactor configurations was simulated. A variation in the different parameters, which influence the mean performances of thermochemical transformers, was conducted around a central configuration:

- parameter concerning the working conditions (Fig. 9):
  - temperature equilibrium drop;
  - global extent of the reaction;

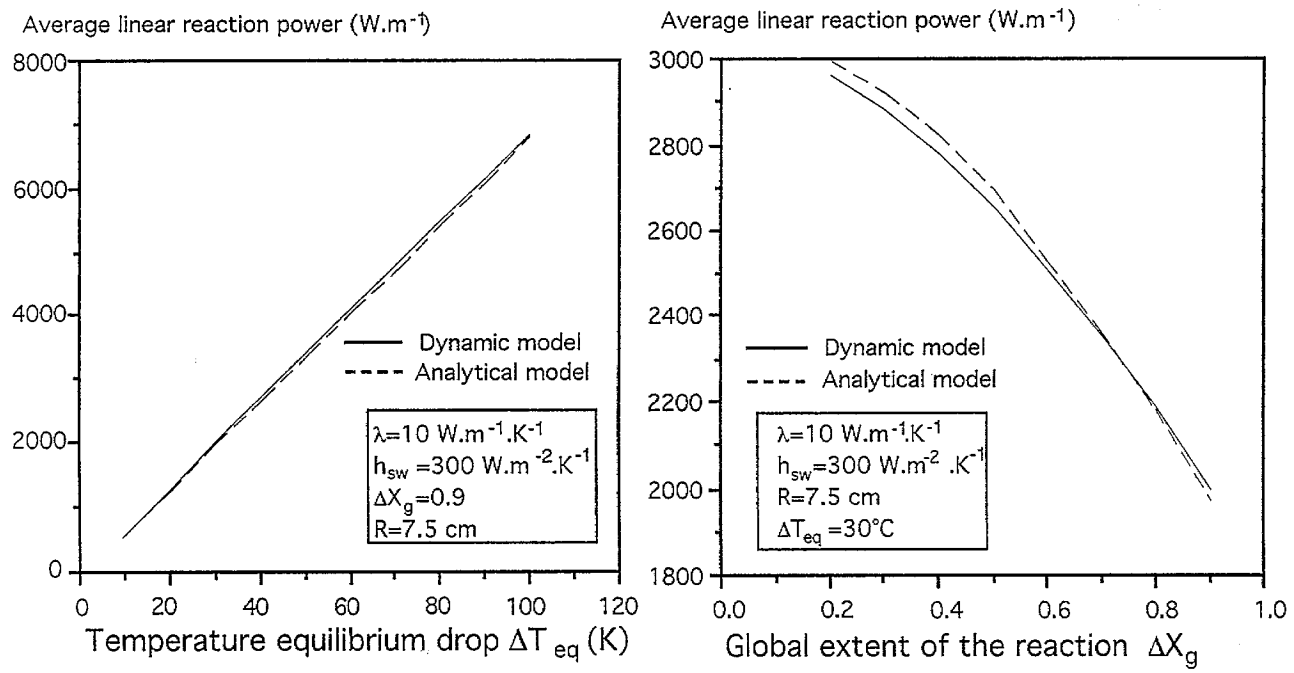


Fig. 9. Evolution of the average linear reaction power obtained by both models as a function of the deviation from the thermal equilibrium ΔT_{eq} and as a function of the global extent of the reaction ΔX_g.

- thermal parameters (Fig. 10):
- effective conductivity of the reactive medium;
- heat transfer coefficient at the exchanger wall;
- geometric parameters (Fig. 11):
- external radius of the reactor.

The various graphs shown provide evidence of satisfactory agreement between the models, and similar evolution of the mean linear thermal power of the reactor. The small deviation between the two models allows us to conclude that, regarding the average expected performance of whatever thermochemical reactor, the simplified model performs as satisfactorily as the dynamic model.

9. Comparison with experimental results

The comparison of the analytical model has been carried through experimental results of a decomposition reaction taking place in a reactor with a power of 800 W and wherein a consolidated block of reactive mixture is confined. The block (15 cm in diameter and 10 cm in height) is a reactive compound consisting of 54% of reactive salt and 46% of graphite. It has an apparent density of 430 kg m^{-3}. The reactive gas is evacuated through a hole, 1 cm in diameter, in the center of the reactive block. The high theoretical porosity of the reactive medium (residual porosity of 0.6 at the end of the synthesis reaction) allows us to consider that no limitation by mass transfer occurs. The effective conductivity λ of the reactive solid and the heat transfer coefficient h_{sw} at the heat exchanger wall are both measured at the limits of the reaction. The constraint pressure is fixed by the condenser at 3.5 bars. The equilibrium temperature that corresponds to this pressure is 120°C. To provide the exothermic reaction, the heating is performed by an electrical resistor coiled around the reactor. The constraint temperature is held at 150°C by a regulator.

The particularity of this experimental laboratory device is that it allows the thermal parameters of the reactive medium to be measured at the limits of the reaction thanks to thermocouples placed at different radial positions. The significant variations in the volume of the reactive medium with the reaction progress lead to important modifications in mechanical constraint in the heart of the porous medium, particularly at the heat exchanger wall. These variations in volume and in mechanical constraint during the reaction cause:

- variations in the contact ratio between the graphite particles in the interior of the porous elastic medium, leading to a variation in the effective conductivity λ^* of the reactive medium;
- variation in the quality of the contact between the reactive medium and the heat exchanger wall inducing changes in the value of the heat transfer coefficient h^*_{sw}.

A decomposition reaction causes a decrease in the thermal characteristic values. It is the opposite phenomenon in the case of a synthesis reaction [8,9].

In order to calculate the average thermal power by the analytical model, which takes into account con-

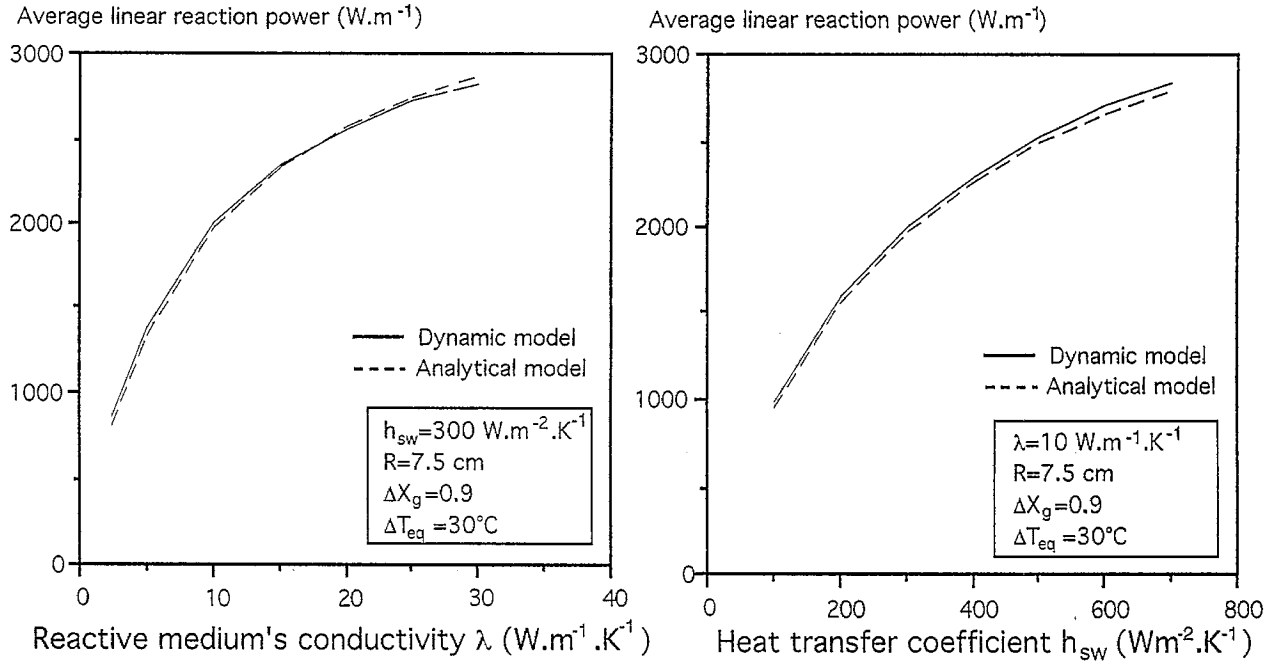


Fig. 10. Comparison of the analytical and dynamic model: evolution of the average reaction power as a function of the characteristic thermal values of the reactive medium.

thermal characteristics of the reactive stant the thermal characteristics of the reactive medium, we consider the mean values of these thermal characteristics between the beginning of the reaction ($\Delta X_g = 0$) and the global extent, ΔX_g:

$$\lambda = \frac{1}{\Delta X_g}\int_0^{\Delta X_g} \lambda^*(X)\,dX \text{ and } h_{sw} = \frac{1}{\Delta X_g}\int_0^{\Delta X_g} h^*_{sw}(X)\,dX$$

When considering a linear decreasing variation in these average thermal characteristics with the global extent between the ones measured at the limits of the reaction, the simplified model allows the calculation of the average thermal power obtained in the same operating conditions (ΔX_g, ΔT_{eq}) as those observed in the experiment. The average experimental power of the reaction, at a given extent ΔX_g, is determined from the

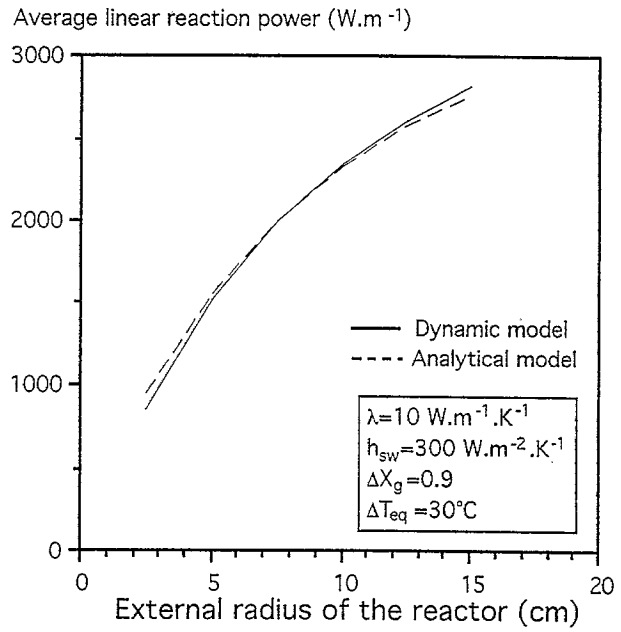


Fig. 11. Comparison of the analytical and dynamic model: evolution of the average linear reaction power as a function of the geometry of the reactor.

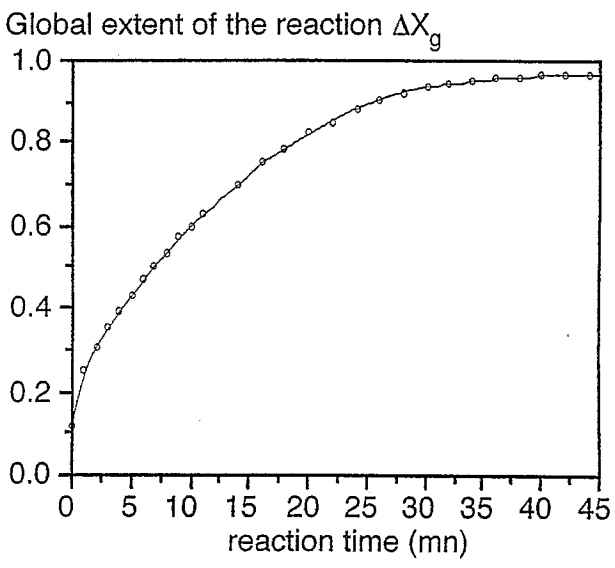


Fig. 12. Experimental evolution of the progression of a decomposition reaction using the ammoniate $MnCl_2 \cdot 6\text{–}2NH_3$ and performed in a cylindrical reactor.

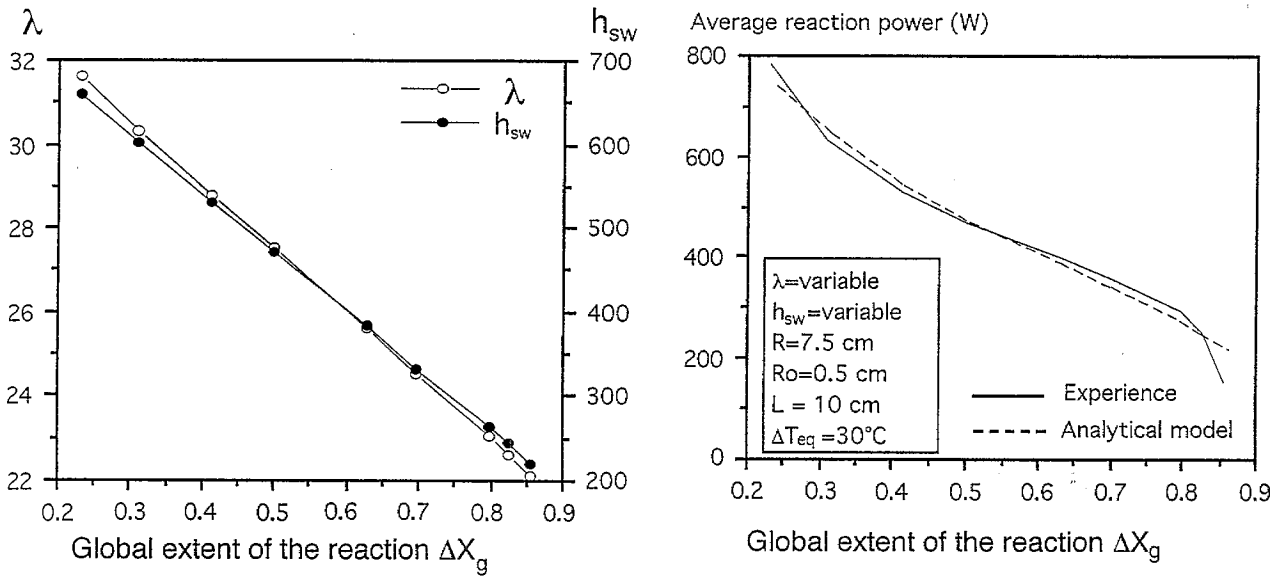


Fig. 13. Comparison between the calculated and experimental values of average decomposition reaction power for various global extents. For the calculations, we have considered a linear variation in the mean values of the thermal characteristics with the global extent.

measured evolution of the global extent (Fig. 12) by the following relation:

$$P_{\text{react}}^{\text{exp}} = 4 n_{\text{salt}} \Delta H_r \frac{\Delta X_g}{t_r} V$$

The deviation seen in Fig. 13, between the simplified model and experiments, remains broadly acceptable for global extents ΔX_g from 0.2 to 0.8.

A second experiment has been carried out on this laboratory device with another reactive consolidated block (57% of salt) and under different operating conditions ($P_c = 2$ bars and $T_c = 145$°C). The global extent of the decomposition reaction is represented in Fig. 14. Thermocouples, implanted in the reactive block at several radial positions, measure the evolution of the local temperature (Fig. 15). From these measures, we have determined the average local temperatures at four radial positions during a reaction time corresponding to a given global extent ($\Delta X_g = 0.8$ and $\Delta X_g = 0.6$). These average local temperatures have been plotted in Fig. 16 with the radial profiles of the average local temperature calculated under the same conditions by the analytical model. The comparison shows a good agreement between the experimental results and the analytical model.

10. Interest of the model and applications

The analytical model, which has been developed in this work, remains of course a simplified one, but allows us to understand the influence of various factors that have an impact on the dimensioning of thermochemical systems. The reliability is identical to that obtained by a dynamic model using numerical calculations.

This analytical model can be used in the formulation of a calculating method for realistic pre-dimensioning of reactors, thus becoming a tool in the decision-making process. The calculating method can elsewhere serve as a basis for the construction of nomograms for pre-dimensioning, thus making the selection process in preliminary plans easier.

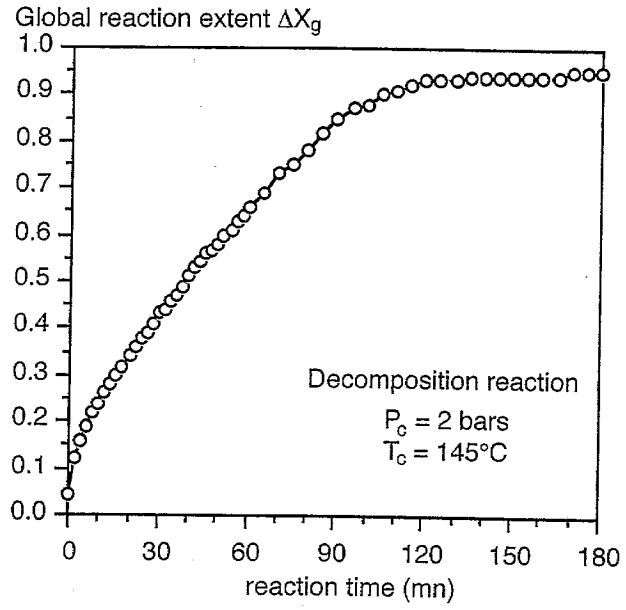


Fig. 14. Experimental evolution of the global extent of a decomposition reaction with other constraint conditions.

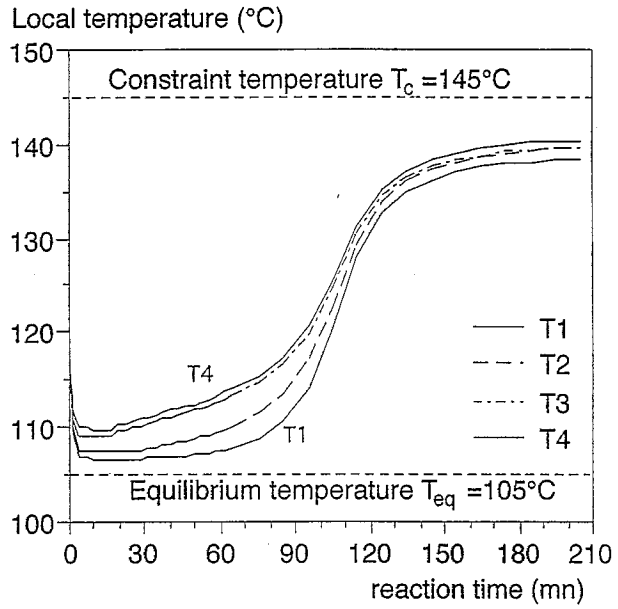


Fig. 15. Evolution of local temperatures measured by thermocouples implanted at four radial positions in the reactive consolidated block ($R_1 = 18$ mm; $R_2 = 38$ mm; $R_3 = 63.5$ mm; and $R_4 = 67$ mm).

However, particular restrictions in the application of the analytical model appear as a result of assumptions made, such as constant pressure and temperature constraints. This excludes cases whereby constraint conditions evolve over time (evolution of the pressure in evaporator/condensor (storage system), or a thermochemical process involving the coupling of two reactors (resorption process) [11,12]).

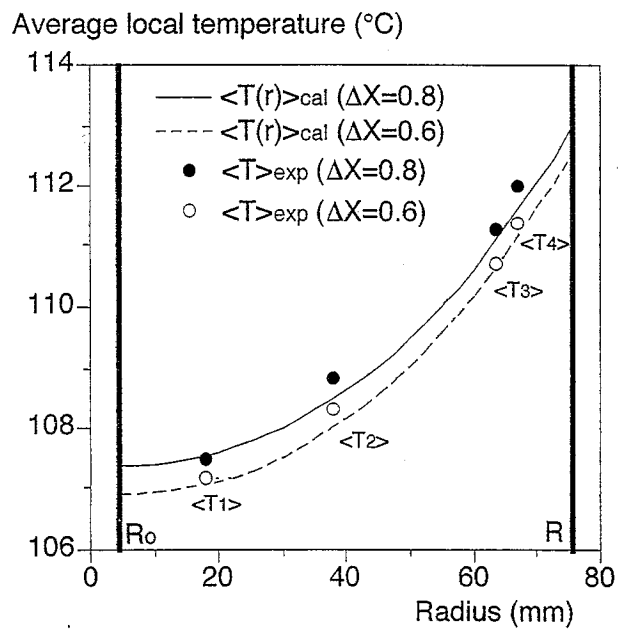


Fig. 16. Comparison between the average experimental local temperatures and calculated profiles of the local temperature for two global extent ($\Delta X_g = 0.8$ and $\Delta X_g = 0.6$).

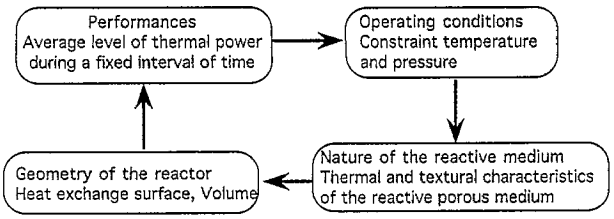


Fig. 17. Field of the application of the analytical model as regards the dimensioning of thermochemical reactors. By choosing three constraints suitable for the type of conception aimed at, it is possible to determine the fourth characteristic of the reactor, which will satisfy the chosen constraints.

The essential importance of the model is to have established an analytical relationship between the various constraints influencing the preliminary design of a thermochemical reactor, and thus justifying certain compromises in the design phase. The dimensioning constraints are elsewhere equal to those of machines of a different kind:

- energy:
  - maximum performances.
  - average thermal power imposed during a period of time.
- economy:
  - geometry of the reactor (steel and reactive salt mass).
  - nature of the reactive medium.
- operating conditions:
  - temperature levels of the external heat source (or heat sink).
  - reaction time or cycle time set by the thermochemical process.

In this study, we have given details for the calculation of the constraint temperature, corresponding to a heat source or a heat sink, which must be applied to a given reactor (geometry (R, R_0) and nature of the reactive medium (λ, h_{sw})) in order to obtain an average thermal power over a certain duration of the reaction.

It is also quite possible, for example, to determine the geometry of a reactor in which the thermal characteristics of the reactive medium are given, and which would provide an average thermal power over a given reaction time and under an imposed constraint temperature (Fig. 17).

In conclusion, the simplified analytical model we have put forward enables very quick roughing out and optimization in the pre-dimensioning of thermochemical machines. The reliability is comparable to that obtained by dynamic models, but without any need for numerical simulations of the system. However, the fine optimization of the definitive design will still require dynamic simulations that take into account the complete cycle of the thermochemical process.

11. Nomenclature

c_p specific heat capacity of the reactive medium (J kg^{-1} K^{-1})
h_{sw} heat transfer coefficient at the exchanger wall (W m^{-2} K^{-1})
ΔH_r enthalpy of the reaction (J mol^{-1})
L length of the reactor (m)
L_f width of the reaction front (m)
n_{salt} number of salt moles per unit of volume (moles m^{-3})
P_c constraint temperature applied to the reactor (Pa)
P_{aver} average thermal power provided to or extracted from the reactor at the level of heat exchange surface during the reaction time (W)
P_{react}, P_{sens} thermal power developed by the reactive medium in reactive and sensible form during a reaction phase (W)
r radius (m)
R, R_0 external and internal radii of the reactor (m)
R_{f1}, R_{f2} radial position of the reaction front corresponding respectively to local extents equal to 0 and 1 (m)
S_{exch} heat exchange surface (m^2)
t time (s)
t_r reaction time corresponding to a given global extent (s)
t_D time corresponding to the breaking off the reaction front from the heat exchanger wall of the reactor (s)
T, T_1, T_2 local temperature, in and outside the reaction zone (K)
T_b, T_m, T_h temperature of the external heat source and heat sink (K)
T_c constraint temperature applied to the reactor (K)
T_{eq} equilibrium temperature of the reaction under the considered constraint pressure (K)
ΔT_{eq} temperature equilibrium drop in relation to the thermodynamic equilibrium of the reaction under a considered pressure (K)
T_{sw} reactive medium temperature near the heat exchanger wall (K)
V volume of the reactive medium (m^3)
X_g, X global and local conversion ratio of the reactive medium
ΔX_g, ΔX global and local extent of the reaction
ΔX_d, ΔX_p global extents corresponding to the breaking off from the heat exchange surface and breaking through in R_0 of the reaction front

Greek letters

ν stoichiometric coefficient of the chemical reaction
λ effective thermal conductivity of the fixed-bed reactive medium (W m^{-1} K^{-1})
ρ geometric ratio (R_0/R)
ρ_{mixt} density of the reactive medium (kg m^{-3})
γ form factor characterizing the spread of the reaction zone in the reactor
θ local dimensionless temperature
θ_i local dimensionless temperature for which the reaction is locally finished (local extent equal to the unity)
θ_0 average dimensionless temperature in R_0

References

[1] F. Meunier, Solid sorption: an alternative to CFCs, *J. Heat Recovery Systems and CHP*, *13*(4) (1993) 289–295.
[2] J. Vila, Influence du protocole d'établissement des contraintes thermodynamique sur les performances d'un réacteur solide-gazde pompe à chaleur chimique, *Ph.D. Thesis*, University of Perpignan, France, 1992.
[3] V. Goetz and A. Marty, A model for reversible solid–gas reactions submitted to temperature and pressure constraints, simulation of the rate of reaction in solid–gas reactors used in chemical heat pumps, *Chem. Eng. Sci.*, *47* (1992) 479–498.
[4] N. Mazet, M. Amouroux and B. Spinner, Analysis and experimental study of the transformation of a non isothermal solid–gas reacting medium, *Chem. Eng. Comm.*, *99* (1991) 155–174.
[5] M. Lebrun and B. Spinner, Simulation for the development of solid–gas chemical heat pump pilot plants Part 1: Simulation and dimensioning, *Chem. Eng. Process.*, *28* (1990) 55–66.
[6] P. Neveu and J. Castaing, From materials to process: development of a numerical sizing tool applied to solid–gas thermochemical transformers-part I and II, *J. of Heat Recovery Systems and CHP*, January (1996) submitted.
[7] M. Lebrun and P. Neveu, Conception, simulation, dimensioning and testing of an experimental chemical heat pump, *ASHRAE Trans.*, *98* (1992) 420–429.
[8] N. Mazet and B. Spinner, Analyses des irréversibilités et de la problématique de recherche et développement de transformateurs thermochimiques à réactions solide-gaz, *Rev. Int. Froid.*, *17*(5) (1994) 329–337.
[9] S. Mauran, P. Prades and F. L'Haridon, Heat and mass transfert in consolidated reacting beds for thermochemical systems, *J. Heat Recovery Systems and CHP* , *13*(3) (1993) 315–319.
[10] P. Prades, Transferts thermiques en milieu poreux composite-Caractérisation et developpement de réactifs consolidés pour transformateur thermochimique, *Ph.D. Thesis*, University of Perpignan, France, 1992.
[11] E. Lepinasse and B. Spinner, Production de froid par couplage de réacteurs solide-gaz: partie I et II, *Rev. Int. Froid.*, *17*(5) (1994) 309–322.
[12] E. Lepinasse, V. Goetz and G Crozat, Modelling and experimental investigation of a new type of thermochemical transformer based on the coupling of two solid–gas reactions, *Chem. Eng. Process.*, *33* (1994) 125–134.

PERGAMON

Applied Thermal Engineering 20 (2000) 1237–1269

APPLIED THERMAL ENGINEERING

www.elsevier.com/locate/apthermeng

Development and comparison of advanced cascading cycles coupling a solid/gas thermochemical process and a liquid/gas absorption process

D. Stitou[a,*], B. Spinner[a], P. Satzger[b,1], F. Ziegler[b]

[a]*CNRS-IMP (Institut de Science et de Génie des Matériaux et Procedés), Laboratoire Européen Associé SIMAP (Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés), Université 66860, Perpignan, France*

[b]*Bavarian Centre for Applied Energy Research e.V., Walther-Meißner-Str. 6, D-85748 Garching/München, Germany*

Received 18 February 1999; accepted 11 June 1999

Abstract

Currently marketed double-effect absorption machines attain coefficients of performance (COP) of the order of 1.2 and, therefore, do not enable standard vapour compression air-conditioning systems to compete. The improvement of the COP requires increasing the high driving temperature level of the system in order to make possible additional stages and further refrigeration effects. But at high temperatures, working couples currently used in absorption systems (H_2O/LiBr, NH_3/H_2O) pose corrosion problems for exchangers or decomposition of the working fluid. The implementation at these high temperatures of a solid/gas thermochemical reaction system enables bypassing these restrictions. The coupling of a chemical reaction process thermally cascaded with a liquid/gas absorption process enables leading to triple-effect machines, indeed quadruple effect, the COP of which are from 30% to 60% higher than commercialised double-effect absorption chillers. Numerous coupling configurations are presented in this paper. A method of evaluation of the COP of the global machine is also developed. A comparison of these different configurations is carried out through value criteria characterising the quality of the obtained coupling. In this way, a first selection of combinations of interest can be performed. As part of a Franco–German cooperation, a triple-effect machine based on this approach is currently being realised. This new concept of coupling must lead to a new generation of thermal machines which will be capable in the near future of competing with vapor compression machines by the complementary use of the potentialities appropriate to each of the sorption processes. © 2000 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Advanced cascading cycle; Multi-effect cycles; Energetic and exergetic analysis; Solid/gas sorption; Absorption; Refrigeration

* Corresponding author. Tel.: +33-68-55-68-55; fax: +33-68-55-68-69.

[1] Present address: Robert Bosch Gmbh, Abt. FV/FLC, P.O. Box 106050, D-70049 Stuttgart, Germany.

1359-4311/00/$ - see front matter © 2000 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.
PII: S1359-4311(99)00053-8

Nomenclature

C	energy consumption
COP_c	ideal Carnot coefficient of performance
COP	coefficient of performance
Cp	specific heat capacity per mole of fluid (J mol^{-1} K^{-1})
Ex	exergy (J)
K	cost
P	pressure level (Pa)
P	power (W)
Q	quantity of exchanged heat (J)
q	quantity of exchanged heat per mole of fluid (J)
S	heat transfer surface (m^2)
T	temperature level (K)
ΔH	enthalpy (J mol^{-1})
ΔS	entropy created (J K^{-1})
η_{ex}	exergetic efficiency
ξ	coefficient of performance of a basic cycle
α	asymmetric energetic coefficient of the basic cycle
θ	carnot temperature
δ	average transferred heat flux density (W m^{-2})
τ	relative duration of the phases of a solid/gas sorption cycle versus total cycle time

Subscripts

b	low
h	high
f	cold source
o	infinite sink
i	intermediate
r	rich in working fluid
p	poor in working fluid
u	useful
G	gas
L	liquid
E	evaporator
C	condenser
A	absorber
D	desorber
R	resorption
Ex	exergy
Q	heat
sp	specific
Inv	investment
ech	heat exchanger

1. Introduction

The study and development of trithermal machines is in line with the search for new technologies for the production or storage of refrigeration and/or heat, satisfying at the same time the constraints relative to the rational use of energy and the protection of the environment [1]. Sorption systems are currently experiencing a favourable development situation for reasons connected to the use of inert fluids vis a vis ozone [2], to the increasing demand on the part of consumers [3,4] and to the willingness of the industries to promote these new systems [5,6].

These systems are capable of covering a large range of temperature levels and consequently a wide field of application (refrigeration, heating and combined heating/refrigeration). However, strong R&D efforts are still required in order that their coefficient of performance is competitive in comparison with conventional vapour compression systems so as to reduce the consumption of primary energy.

The exergy optimisation of these trithermal cycles shows that in order to obtain high coefficients of performance, it is necessary to raise the high temperature level used by the machine. This observation is essential and it is at the basis of current research carried out on sorption processes. Indeed, let us consider a trithermal machine operating between a refrigerated source at T_f and a heat sink at T_o, and the driving heat source is at temperature T_h. The coefficient of performance of an ideal machine operating in accordance with a Carnot cycle in the refrigeration mode is defined by:

$$\mathrm{COP_c} = \frac{1 - T_o/T_h}{T_o/T_f - 1} \tag{1}$$

For a given exergy efficiency of the process η_{ex}, an increase of the temperature T_h, therefore, leads to an increase of the refrigeration performances of the machine, as the expression shows:

$$\eta_{ex} = \frac{Q_f(T_o/T_f - 1)}{Q_h(1 - T_o/T_h)} = \frac{\mathrm{COP}}{\mathrm{COP_c}} \tag{2}$$

Multi-effect systems fulfil this objective of improving the performances of trithermal machines. Indeed, an increase of the driving temperature used by the process enables a better exploitation of the thermal potential of the heat source. The amount of heat available at the top temperature level can thus be degraded several times before being rejected into the infinite sink, making possible a further cold or heat production at each internal energy recovery in each stage inside the same machine. The temperature difference between the driving heat source and the infinite sink thus defines the number of internal recoveries possible.

Liquid/gas absorption chillers operating according to a double-effect cycle are currently marketed by numerous makers. Coefficients of performance of these chillers are around 1.2. Developments of absorption machines operating according to a multi-effect cycle greater than two effects are at present under consideration. Nevertheless, Alefeld and Ziegler [7,8] note that the relative contribution made by an additional effect on the global coefficient of performance

decreases when the number of effects increases. When using the same principle as in the double-effect cycle several times, the coefficient of performance tends in fact to reach a maximum towards a value of approximately 2.3 (0.7 for a single effect, 1.2 for a double effect, 1.5 for a triple effect, 1.7 for a quadruple effect,...) and the cost of the machine then becomes prohibitive [9]. The primary energy economy realised as a consequence of an improvement of the performances must then be counterbalanced in these cases by the investment cost of using these multi-effect systems. The development of such multi-effect cycles depends, therefore, strongly on economic considerations.

In addition, for fixed temperatures for the cold source and the infinite sink, an increase of the number of effects necessarily results in an increase of the driving heat source temperature. This may then generate for the liquid/gas absorption systems the following problems:

- strong salt concentrations in the saline solutions leading to crystallisation in absorbers at low temperature,
- high pressure and/or temperature levels in the generator of absorption machines which can lead to decomposition phenomena of the working fluid (for the couple NH_3/H_2O), or corrosion problems due to the use of saline solutions (for the couple H_2O/LiBr).

In order to circumvent these restrictions, numerous research studies are currently being carried out on high performance absorption cycles. These studies are focusing on the development of new working fluids or additives to be included into the existing fluids [10], or again on the search of new construction materials for the exchangers [11] and finally on finding more efficient multi-effect cycles than the one discussed above. With regard to solid sorption machines (solid/gas adsorption or solid/gas chemical reaction), research carried out on these multi-effect cycles has only been defined very recently and is developed currently by several teams [12,13]. Neveu et al. [14] have in this way shown the feasibility of such a design by realising a double-effect thermochemical transformer prototype with a cooling capacity of 3–5 kW.

This present research has the same objectives as before. Up to now, the research carried out on the high performance cycles is mainly centred on processes based only on a single sorption phenomena. This research is currently leading to develop for example thermal wave processes [15–17] or again multisalt processes [18,19]. Another promising line of research may consist, therefore, in the coupling of several systems making use of different physico-chemical processes. This will enable fully exploiting the potentialities appropriate to each type of sorption processes. A first investigation on this path has been carried out in 1982 by the Alefeld research team who have shown the feasibility of this concept. This team has developed a laboratory prototype with a cooling power of 7 kW, based on the coupling of a Zeolithe–H_2O adsorption cycle and an absorption cycle using the couple H_2O/LiBr [20]. By extension of this new concept, we are proposing in this present work of studying the various possible configurations of a trithermal machine coupling a liquid/gas absorption process and a reversible chemical reaction process, and this with an objective of air conditioning (cooling production at 5°C).

The currently marketed absorption machines generally use a saline solution of LiBr–H_2O as the working fluid and are very widespread. They have performances greater than those using the couple NH_3/H_2O. They enable a production of cold water and/or low temperature hot

water by using driving heat at a temperature level varying from 80 to 160°C. This maximum temperature of 160°C currently constitutes an upper limit for the high temperature usable by this type of machine in order to avoid the corrosion problems inherent to the use of this saline solution at high temperature.

Solid/gas chemical reaction machines enable this limit to be exceeded. For example, for ammoniates, the maximum admissible temperature is in the order of 300 to 350°C [21]. The process has moreover been tested up to a high temperature of 300°C [22]. However, other solid/gas couples, particularly metallic hydrides (with H_2) or hydrates (with H_2O), enable operating at a much higher temperature level (of the order of 400 to 600°C) [23].

However, the upper useable driving temperature limits for these two types of process do not currently enable making use of more than one internal recovery and lead, therefore, at the best to double-effect systems. On the other hand, the coupling of an absorption machine and a solid/gas thermochemical transformer will enable increasing this number of internal recoveries thus leading to the definition of new trithermal machines operating according to a triple-effect cascade cycle, or indeed a quadruple-effect.

The two machines which we, therefore, propose to couple are distinguished by different temporal operating structures. The absorption machines operate in a continuous regime with a constant input of driving heat whereas the chemical reaction machines have an unsteady and discontinuous structure. In order to retain the continuous character of the absorption system, the coupling can be realised by means of heat storage at each internal recovery temperature level. The thermochemical transformer has then to ensure a sufficient heat production at these levels in order to maintain the steady state character of the absorption machine (Fig. 1). In the remainder of this paper, it is proposed then to examine all the possible configurations of this coupling with at the most two intermediate temperature levels. Furthermore, the field of the study being connected to an air conditioning objective, we will not deal with configurations occurring in thermo-transformation cycles whose relevance is to increase the thermal potential of a low temperature level heat source.

The performance of the overall process, resulting from the coupling of these two sub systems, can of course be evaluated by using numerical programmes designed in modular form. This would enable modelling the various possible coupling configurations [24]. This methodology would give correct results but its implementation would be tedious taking account of the great number of possible combinations. Consequently estimation methods have been developed by several authors [8,25] with the aim of quickly evaluating the performance of advanced multi-effect liquid/gas absorption cycles. These methods simply rely on a thermodynamic analysis of the irreversibilities induced in complex cycles. The principle of these methods consists in breaking down the multi-effect cycles into basic cycles, the unit performances of which are a priori known. The superposition of these basic cycles then enables evaluation of the performance of the overall cycle. This simplified approach admittedly gives approximate results, but it enables qualitative appreciation and comparison of the performance of these multi-effect cycles. By this method of superposition of basic cycles [8,28], the performance appropriate to each of the envisaged sub-systems (absorption and chemical reaction) will be evaluated similarly, in order to predict approximately the coefficient of performance of the multi stage process, and thereby achieving an advanced cascading hybrid cycle.

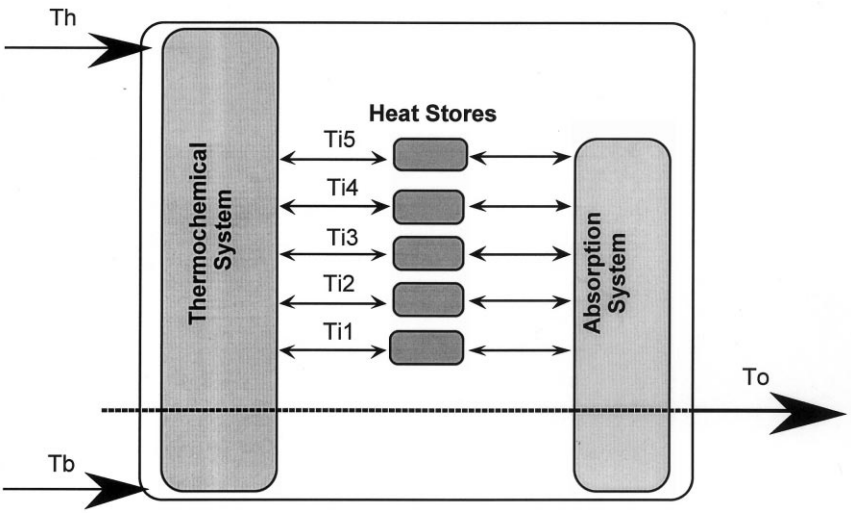


Fig. 1. Principle diagram of the coupling between a thermochemical system and an absorption system. The different temporal operating mode of these two systems impose the use of heat storages at the different temperature levels of internal recoveries.

The first objective of this paper is to determine all the absorption process cycles satisfying the imposed operating constraints (acceptable temperature and pressure levels). The same will be done for the thermochemical process cycles resulting in a heat production at the various intermediate levels and enabling thus achieving a coupling with the absorption process. Secondly, a comparison of the different configurations of this coupling will be carried out through value criteria describing each configuration (coefficient of performance, exergy efficiency, etc). In addition, based upon an estimation of the cost of the total surface area of the exchangers used for each combination and of a primary energy running cost, an evaluation of the overall cost of each system will be carried out in order to characterise the most significant configurations from the technico-economic and energy point of view.

2. Basic cycle of a sorption machine

2.1. Basic principles

In a classical vapor compression heat pump, the thermodynamic cycle undergone by the working fluid (marked G) is a bithermal cycle consisting of four phases (Fig. 2):

- Evaporation at temperature T_E at a pressure P_b
- Mechanical compression of the vapour from P_b to P_h
- Desuperheating and condensation of the vapour at the pressure P_h
- Isenthalpic expansion of the liquid from P_h to P_b

In sorption heat pumps, the mechanical compression of the vapour is replaced by a 'thermal'

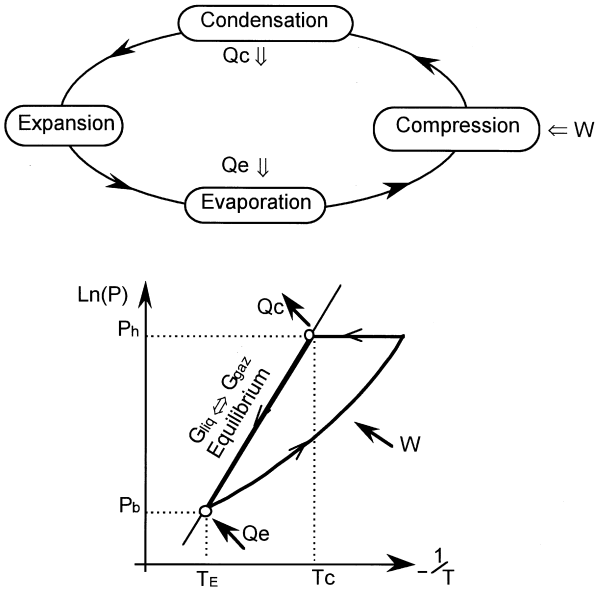


Fig. 2. Thermodynamic cycle undergone by the working fluid in a classical vapour compression heat pump.

compression achieved by making use of reversible physico-chemical processes. The basic cycle of such a machine can be described simply in a Clausius–Clapeyron diagram [Ln(P), $-1/T$] where the thermodynamic cycle undergone by the working fluid is drawn diagrammatically (Fig. 3). The thermal compression is then carried out in four distinct stages:

- The working fluid (G) is absorbed at the temperature T_A and at the pressure P_b, by a liquid and/or solid absorbent medium (A). This stage is strongly exothermic and releases, in accordance with the physico-chemical process used, the heat of the mixture, or of adsorption or again of chemical reaction.
- The heating in thermodynamic equilibrium conditions from T_A to T_D of this absorbent medium rich in working fluid leads to a pressurisation of the system from P_b to P_h.
- The working fluid (G) is desorbed from the absorbent medium by reversal of the physico-chemical process. This stage is strongly endothermic.
- Cooling from T_D to T_A of this absorbent medium poor in working fluid and in thermodynamic equilibrium conditions, leads to a de-pressurisation of the system from P_h to P_b.

If liquid sorbents are being used, the pressurisation is normally done using a pump and for depressurisation a throttling valve is utilised. The remainder of the process, condensation and evaporation, takes place as in the case of a compression heat pump. According to the nature of the absorbent medium (liquid or solid), these four stages can be simultaneous (case of liquid/gas absorption) or consecutive (case of solid/gas adsorption or reversible chemical reaction sorption systems). This gives a continuous or discontinuous character to the sorption process.

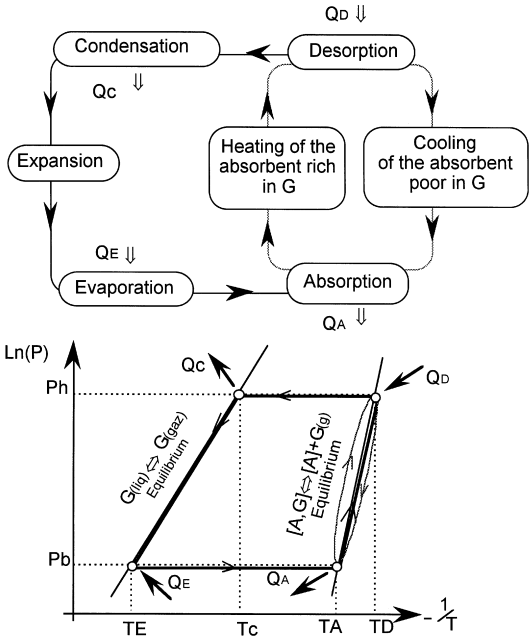


Fig. 3. Basic cycle of a sorption heat pump and thermodynamic cycle of the working fluid.

2.2. Energy analysis of a classical basic sorption cycle

We are now going to determine approximately the quantities of heat transferred in a basic sorption cycle operating in the heat pump mode. These quantities of heat, relative to one mole of working fluid circulating, are expressed at each exchanger by:

$$q_D = \left[\Delta H_D + Cp_r(T_D - T_A)\right]$$

$$q_A = \left[\Delta H_A + Cp_p(T_D - T_A)\right] - Cp_G(T_A - T_E)$$

$$q_C = [\Delta H_C] + Cp_G(T_D - T_C)$$

$$q_E = \left[\Delta H_E - Cp_L(T_C - T_E)\right] \tag{3}$$

The sensible heat terms introduced in the expressions between brackets have been obtained by considering a linear variation of enthalpy (of vaporisation or of sorption) with temperature:

$$\frac{dH}{dT} = Cp \tag{4}$$

From the first law of thermodynamics we have:

$$q_D - q_A = q_C - q_E = (\Delta H_C - \Delta H_E) + Cp_L(T_C - T_E) + Cp_G(T_D - T_C) \tag{5}$$

Now if the latent heat of vaporisation of the working fluid is a linear function of the temperature and the dependency on the pressure can be neglected, it is shown according to Rankine-Dupré that:

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta H_{\mathrm{vap}})}{\mathrm{d}T} = \mathrm{Cp_G} - \mathrm{Cp_L} \tag{6}$$

One obtains then:

$$\Delta H_{\mathrm{C}} - \Delta H_{\mathrm{E}} = (\mathrm{Cp_G} - \mathrm{Cp_L})(T_{\mathrm{C}} - T_{\mathrm{E}}). \tag{7}$$

Expression (5) becomes therefore:

$$q_{\mathrm{D}} - q_{\mathrm{A}} = q_{\mathrm{C}} - q_{\mathrm{E}} = \mathrm{Cp_G}(T_{\mathrm{D}} - T_{\mathrm{E}}) \tag{8}$$

The coefficient of performance ξ of the basic sorption cycle operating as a heat pump is defined by the ratio of the heat input into the evaporator and the driving heat needed for the desorption of one mole of reactive gas during a complete cycle:

$$\xi = \frac{q_{\mathrm{E}}}{q_{\mathrm{D}}} = \frac{\Delta H_{\mathrm{E}} - \mathrm{Cp_L}(T_{\mathrm{C}} - T_{\mathrm{E}})}{\Delta H_{\mathrm{D}} + \mathrm{Cp_r}(T_{\mathrm{D}} - T_{\mathrm{A}})} \tag{9}$$

A second energy ratio can be defined as follows:

$$\frac{q_{\mathrm{C}}}{q_{\mathrm{D}}} = \xi + \alpha$$

Then the third energy ratio results to be:

$$\frac{q_{\mathrm{A}}}{q_{\mathrm{D}}} = 1 - \alpha$$

with

$$\alpha = \frac{q_{\mathrm{C}} - q_{\mathrm{E}}}{q_{\mathrm{D}}} = \frac{\mathrm{Cp_G}(T_{\mathrm{D}} - T_{\mathrm{E}})}{\Delta H_{\mathrm{D}} + \mathrm{Cp_r}(T_{\mathrm{D}} - T_{\mathrm{A}})} \tag{10}$$

The factor α quantifies the energetic asymmetry of the sorption cycle. The factor α depends mainly on the thermal amplitude of the cycle defined as the difference between the highest and the lowest temperature and on the ratio of sensible heat and sorption heat (Fig. 4). Ziegler and Alefeld have expressed another definition of this asymmetric factor [8,40], which describes the energy difference between the condenser and the evaporator but in relation to the quantity of heat introduced in the evaporator. In contrast with this definition, we have proposed to quantify this energy difference relative to the quantity of heat introduced into the desorber at T_{D}. This new definition seems more homogeneous to that expressed for the coefficient of performance ξ. Therefore, when one unit of heat is supplied to the desorber at the high temperature of the cycle, ξ units cooling capacity are gained at the evaporator. The total released heat $(1 + \xi)$ is distributed between the absorber and the condenser, respectively as $(1 - \alpha)$ and $(\xi + \alpha)$.

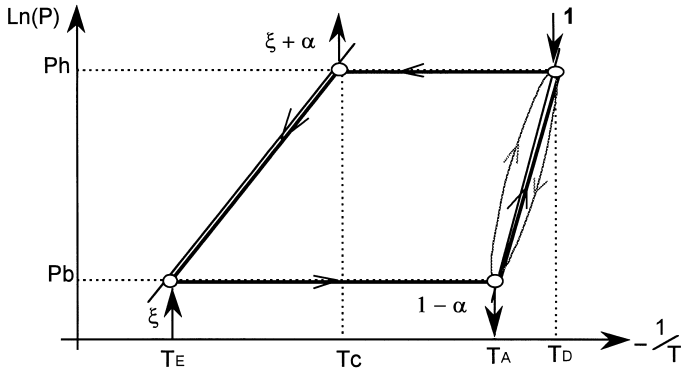


Fig. 4. Energetic asymmetry of a basic sorption cycle.

2.3. The case of basic resorption cycles

The basic sorption cycles previously described make use of two physico-chemical phenomena of different natures. One is a physical process based on the phase change of a working fluid and, therefore, involves only the latent heat of vaporisation. The second is a physico-chemical sorption process involving heat of sorption (for example heat of mixing, crystallisation, adsorption or again chemical reaction). It is then possible to envisage a variant of this cycle by substituting the liquid/gas equilibrium relative to the working fluid (situated on the left of the cycle) by another equilibrium making use of a physico-chemical sorption process, which can moreover be identical or different to that placed on the right of the cycle (Fig. 5). This substitution leads then to the definition of new advanced cycles, called resorption cycles. These resorption cycles are significant from an energetic point of view when the heat of vaporisation of the working fluid is much less than the heat used in the physico-chemical sorption process. Then according to Eq. (9), the coefficient of performance of the simple sorption cycle would be low.

The quantities of heat supplied or rejected from the resorption cycle can be expressed as previously by:

$$q_{D2} = \left[\Delta H_{D2} + Cp_{r2}(T_{D2} - T_{A2})\right]$$

$$q_{A2} = \left[\Delta H_{A2} + Cp_{p2}(T_{D2} - T_{A2})\right] - Cp_G(T_{A2} - T_{D1})$$

$$q_{A1} = \left[\Delta H_{A1} - Cp_{p1}(T_{A1} - T_{D1})\right] + Cp_G(T_{D2} - T_{A1})$$

$$q_{D1} = \left[\Delta H_{D1} - Cp_{r1}(T_{A1} - T_{D1})\right] \tag{11}$$

From the first law of thermodynamics we have the relationship:

$$q_{D2} - q_{A2} = q_{A1} - q_{D1} \tag{12}$$

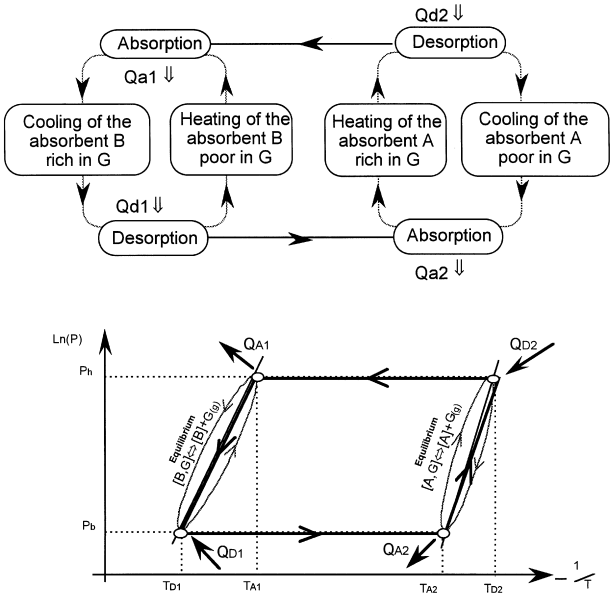


Fig. 5. Basic principle of a resorption cycle in heat pump mode showing the thermodynamic cycle of the working fluid G.

$$q_{A1} - q_{D1} = (\Delta H_{A1} - \Delta H_{D1}) + \left(Cp_{r1} - Cp_{p1}\right)(T_{A1} - T_{D1}) + Cp_G(T_{D2} - T_{A1})$$

However, if it is considered as previously, that the heat used during the sorption phenomena varies linearly with the temperature, it is then shown by analogy with (6) that:

$$\frac{d\left(\Delta H_{sorpt}\right)}{dT} = Cp_G - \overline{\overline{Cp}} \tag{13}$$

$\overline{\overline{Cp}}$ is the specific molar heat of the working fluid sorbed in the absorbent. It is usually acknowledged for the absorption and adsorption systems that this sorbed phase performs as a liquid phase in the absorbent. Put forward by Polanyi [27] in his potential adsorption theory and repeated subsequently by Dubinin and Radushkevich [28], this hypothesis is the basis of the theories developed on adsorption. On the other hand for the chemical reaction systems, measurements by micro-calorimetry have shown that this sorbed phase behaves as a gaseous phase [29]. We obtain consequently the expression:

$$\Delta H_{A1} - \Delta H_{D1} = \left(Cp_G - \overline{\overline{Cp}}\right)(T_{A1} - T_{D1}) \tag{14}$$

If one assumes furthermore that the specific molar heat of the absorbent rich in working fluid can be approximated by the sum of the specific molar heats relating to the absorbent poor in working fluid and to the sorbed phase:

$$Cp_r = Cp_p + \overline{\overline{Cp}} \tag{15}$$

Finally, expression (12) becomes:

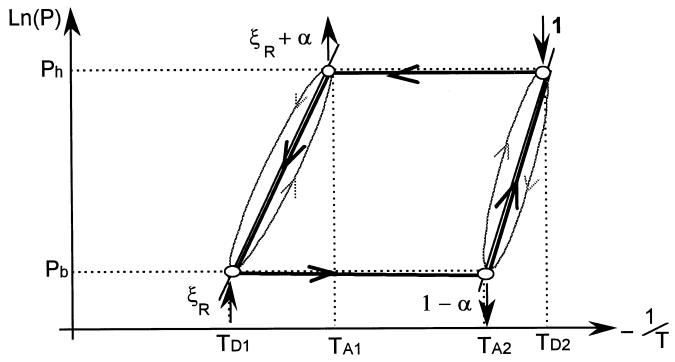


Fig. 6. Energetic asymmetry of a resorption cycle.

$$q_{D2} - q_{A2} = q_{A1} - q_{D1} = Cp_G(T_{D2} - T_{D1}) \tag{16}$$

Now the coefficient of performance relative to the basic resorption cycle operating as a refrigerator is defined:

$$\xi_R = \frac{q_{D1}}{q_{D2}} = \frac{\Delta H_{D1} - Cp_{r1}(T_{A1} - T_{D1})}{\Delta H_{D2} + Cp_{r2}(T_{D2} - T_{A2})} \tag{17}$$

And consequently, the energy ratios occurring in the cycle are given by:

$$\frac{q_{A1}}{q_{D2}} = \xi_R + \alpha \text{ and } \frac{q_{A2}}{q_{D2}} = 1 - \alpha$$

with

$$\alpha = \frac{Cp_G(T_{D2} - T_{D1})}{\Delta H_{D2} + Cp_{r2}(T_{D2} - T_{A2})} \tag{18}$$

These expressions are similar to those determined for the basic classical cycle. Here again, the factor α characterises the energetic asymmetry of the cycle and is strongly influenced by the total thermal amplitude of the cycle (Fig. 6).

2.4. Estimation of the refrigeration coefficient of performance and of the energy asymmetric factor of the basic sorption cycles

In Table 1, some typical values of these energetic factors are given. They have been obtained for various types of sorption cycles making use of different physico-chemical processes. These values are given as an indication as they are strongly subject to the operating temperature levels, to the characteristics of the absorbent medium and to the nature of the working fluid. Especially in NH_3/H_2O systems, the ratio α is influenced to a large extent by the need for rectification. This feature is not contained in the above equation (see [41]). However, the approximative values give a first idea on the importance of the asymmetry.

The divariance of absorption systems does not enable obtaining resorption cycles whose

Table 1
Typical values of the coefficients of performance and of energetic asymmetry factor obtained for various basic sorption cycles

Elementary sorption cycle	ξ	α
Liquid/gas absorption cycle		
$H_2O/(LiBr–H_2O)$	0.7	0.05
$NH_3/(H_2O–NH_3)$	0.55	0.1
Solid/gas adsorption cycle		
Active carbon/methanol	0.5	0.05
Zeolite/water	0.6	0.1
Solid/gas thermochemical cycle		
Basic cycle	0.2/0.3	0.1
Resorption cycle	0.4/0.5	0.1

energy performances would be more significant than the classical basic cycles. Actually, the latent heats of vaporisation of the working fluid are very close to the mixing heats. The ratio of these enthalpies vary close to unity:

$$\frac{\Delta H_{\text{absorption}}}{\Delta H_{\text{vap}}} = 1.1 \text{ to } 1.2$$

Consequently the resorption cycles of absorption systems on the contrary find their performances penalised by the sensible heats brought about by the circulation of the solutions. Their COP values are of the order of 0.4. For solid/gas adsorption systems, the difficulty of finding an adequate couple of efficient materials capable of adsorbing the same working fluid still does not yet enable achieving such resorption cycles. On the other hand for thermochemical systems, the resorption cycles making use of two chemical reaction equilibria are more efficient than the classical basic cycle involving a liquid/gas phase change equilibrium. Indeed, the performances of the basic cycle are penalised by the low latent heat of vaporisation of the working fluid in comparison with the heat of reaction. According to the reactant couples used, the ratio of these heats, defined as previously, varies from 1.5 to 4 for the ammoniates. The substitution of the liquid/gas equilibrium by another chemical reaction equilibrium enables, therefore, of fairly well doubling the performance of these thermochemical systems [30].

3. Coupling of two basic sorption cycles

3.1. Principle of superposition

With the aim of showing the method of evaluation of the performances of more complex sorption cycles, we shall consider a trithermal double-effect machine resulting from the combination of two basic single-effect sub-systems (Fig. 7). By *n*-effects is understood the number of heat quantities taken from the cold source as a result of the introduction of a single

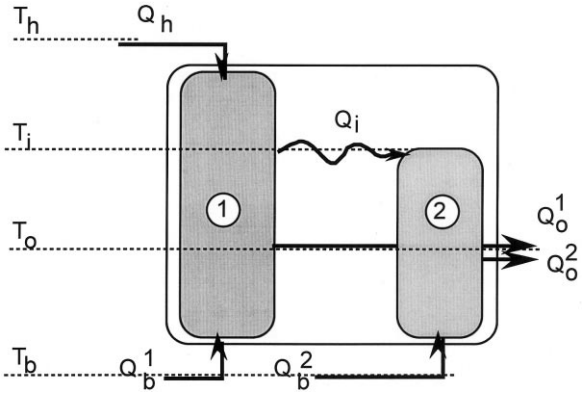


Fig. 7. Coupling configuration of basic sorption cycles.

quantity of driving heat at the highest temperature level of the machine when all condensation or evaporation, absorption or desorption, synthesis or decomposition steps are considered to take place with the same amount of latent heat exchanged.

The elementary sub-systems can moreover be thermally interconnected, for example by means of heat transfer fluids and/or exchange of mass flows if the sub-systems use the same working fluid. The elementary sub-systems can moreover implement identical or different physico-chemical processes, thus enabling to exploit fully the potentialities appropriate to sorption systems [8,25,40].

In the coupling configuration described in Fig. 7, the sub-system 1 receives the driving heat Q_h from the heat source at T_h and produces a refrigeration effect Q_b^1 and release heat at an intermediate temperature level T_1 between T_o and T_h. This rejected heat is sufficient to drive the sub-system 2 which produces then in its turn an additional refrigeration effect Q_b^2 by using, therefore, only the heat rejected from sub-system 1.

From the first and second laws of thermodynamics, the energy and entropy analysis lead to the following balances relative to each basic sub-system:

for the basic sub-system 1:

$$Q_h + Q_b^1 - Q_i - Q_o^1 = 0 \tag{19}$$

$$\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_b^1}{T_b} - \frac{Q_i}{T_i} - \frac{Q_o^1}{T_o} - \Delta S_1 = 0 \tag{20}$$

for the basic sub-system 2

$$Q_i + Q_b^2 - Q_o^2 = 0 \tag{21}$$

$$\frac{Q_i}{T_i} + \frac{Q_b^2}{T_b} - \frac{Q_o^2}{T_o} - \Delta S_2 = 0 \tag{22}$$

for the overall system:

$$Q_h + Q_b - Q_o = 0 \tag{23}$$

$$\frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_b}{T_b} - \frac{Q_o}{T_o} - \Delta S = 0 \tag{24}$$

In these balances, the internal irreversibilities brought about in each sub-system are written as ΔS_1 and ΔS_2, whilst those of the overall system are written as ΔS. The superposition of basic sub-systems leads, by addition of the energy (Eqs. (19) and (21)) and entropy (Eqs. (20) and (22)) balances relative to each sub-system, to the following balance expressions:

$$Q_h + \left(Q_b^1 + Q_b^2\right) - \left(Q_o^1 + Q_o^2\right) = 0 \tag{25}$$

$$\frac{Q_h}{T_h} + \frac{\left(Q_b^1 + Q_b^2\right)}{T_b} - \frac{\left(Q_o^1 + Q_o^2\right)}{T_o} - (\Delta S_1 + \Delta S_2) = 0 \tag{26}$$

Furthermore, the energy balances at the level of the cold source and of the infinite sink are expressed by:

$$Q_b = Q_b^1 + Q_b^2 \text{ and } Q_o = Q_o^1 + Q_o^2 \tag{27}$$

By comparing the expressions (24) and (26) one obtains from (27):

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \tag{28}$$

Consequently, the superposition of basic sub-systems enables characterising the irreversibilities created in the overall system. This of course, is only true if it is supposed that the coupling of the two sub-systems does not cause any additional irreversibilities linked to the heat transfers from one system to the other. Consequently, in order to be precise, the external irreversibilities of heat transfer have to be taken into account [25,40]. On the other hand, in the case where the coupling makes use of mass transfers, the overall irreversibilities determined by this method of superposition are instead over estimated [26]. In fact this method of evaluation tends, therefore, to underestimate the overall performances of the system, which can then be determined as a function of the unit performances relative to each basic sub-system. In the case of two basic sub-systems, the overall coefficient of performance is of the form:

$$\xi_g = \frac{Q_b}{Q_h} = \xi_1 + \left(\frac{Q_i}{Q_h}\right)\xi_2 \tag{29}$$

with

$$\xi_1 = \frac{Q_b^1}{Q_h}\text{: coefficient of performance of sub-system 1}$$

and

$$\xi_2 = \frac{Q_b^2}{Q_i}\text{: coefficient of performance of sub-system 2}$$

The interconnection of single-effect elementary sub-systems enables the design of more elaborate multi-effect systems and obtaining consequently higher COP as a result of an increase in the possibilities of internal energy recovery. The performed thermodynamic analysis can easily be generalised to more advanced systems combining a large number of elementary sub-systems.

3.2. Coupling characterisation and value criteria

However, just as we will note later, an increasing complexity in the coupling configuration inevitably causes inconveniences which need to be counterbalanced by an improvement of the energy performance realised by this coupling. The characterisation of the overall system must, therefore, be carried out through criteria that qualify the value of the coupling obtained.

3.2.1. Energetic criterion

The coefficient of performance (COP) is a good measure of the capacity of a system to produce useful energy (refrigeration or heat) from a costly energy. The COP is defined as the ratio of the useful energy produced and the costly energy which has to be supplied to the system. It enables characterising the specific expensive energy consumption C_{sp}.

$$C_{sp} = \frac{1}{\mathrm{COP}} \text{ with } \mathrm{COP} = \frac{\text{Useful energy produced}}{\text{Costly energy supplied}} \tag{30}$$

Consequently, obtaining a high coefficient of performance necessarily leads to a reduction of the expensive energy consumption which then results in an energy economy for the user. In this way, for a given type of this expensive energy (electrical, mechanical or thermal energy), the user will make his choice first and foremost toward the system offering the best performances or will then look at maximising the performances.

But this energy criterion, based only on considerations resulting from the first law of thermodynamics, is not sufficient alone for fully characterising the thermodynamic quality of a system. Indeed, the expensive energy introduced into the system can appear according to the case under different forms (electrical or thermal) and has not, therefore, the same value. In the case of sorption systems which mainly use thermal energy, this expensive energy can then still be introduced into the system at various temperature levels, thus giving this energy a different value. The value of the energy, as is well-known, is given by the entropy analysis and sometimes is coined in terms of exergy [42,43].

3.2.2. Thermo-economic criterion

The idea of exergy has been around for a long time but still is not used very often for other than academic investigations. The reason is that is that there is no connection between economy and exergy which cannot be established using energy instead more easily. We will use the exergy concept here because we want make thermodynamic comparisons and for that purpose it enables expressing in a more adequate manner the heat quality as a function of its supply temperature. Exergy of heat is in this way defined as the product of the thermal energy Q and the Carnot temperature θ at which it is exchanged:

$$\mathrm{Ex} = Q \cdot \theta \text{ with } \theta = \left|1 - \frac{T_o}{T}\right| \tag{31}$$

This relation reveals the fact that the energy quality of heat depends basically on the temperature level at which it is supplied and this by comparison with the temperature of a particular environment for which the thermal energy has no relevance. This environment has to be defined according to the respective application. This expresses well the fact that 'the usability' of this heat quantity, that is to say its potential to be degraded several times in thermal machines before being rejected to the environment, increases with its supply temperature level. In a general way, the use of higher quality heat may result in a higher cost. Still, we want to remind that the cost of energy is never really proportional to its exergy content. A very simple example is the comparison between fuel, which is nearly 100% exergy, and electricity, which is really 100% exergy. However, the cost of fuel and electricity differs over a wide range. The monetary value is much more complex than the exergy content. Still, some thermodynamic insight might be gained by comparing exergy cost and exergy losses.

As a first approximation, if the above mentioned restrictions are kept in mind, an estimation of the cost of heat can be carried out through a cost of the exergy. Indeed, by associating with an exergy quantity a monetary value K_{Ex}, it is then possible to qualitatively characterise by a monetary value K_Q a heat quantity available at a temperature level T [31]. We will obtain then a relation between the exergy cost and that of the heat, expressed by:

$$K_Q \cdot Q = K_{Ex} \cdot \mathrm{Ex} \text{ that is } K_Q = \theta \cdot K_{Ex} \tag{32}$$

The choice of the monetary value K_{Ex} associated with the exergy can be based for example on the determination of a mean annual cost price defined by the relation:

$$K_{Ex} = \frac{\text{Total expenditures}}{\text{Total exergy produced}}$$

The total expenditures include fixed charges (equipment, maintenance, personnel, amortisation etc), the variable charges (fuel etc.) as well as all the costs expressing the exhaustion of the natural resources, the protection measures against environmental pollution, etc. The evaluation of this cost price of the exergy is not the objective of this present paper.

Thus, by extension of the previous energy criterion, it is possible to define a specific cost of useful energy production for the system K_{sp}. This new thermo-economic criterion enables better characterisation of the system quality:

$$K_{sp} = \frac{K_Q \cdot Q_h}{Q_b} = K_Q \frac{1}{\mathrm{COP}} \text{ that is } K_{sp} = K_{Ex} \frac{\theta_h}{\mathrm{COP}} \tag{33}$$

In order to understand the significance of this new criterion, let us consider for example a trithermal machine having the environment as the heat sink (in refrigeration mode) or as one of the heat sources (in heating mode). This trithermal machine supplies an energy performance at a useful temperature T_u while consuming expensive heat at T_h. The coefficient of performance of this trithermal machine can then be characterised through its exergy efficiency η_{ex} and its ideal coefficient of performance (Carnot COP_c):

$$\mathrm{COP} = \eta_{ex} \cdot \mathrm{COP}_c = \eta_{ex} \frac{\theta_h}{\theta_u} \tag{34}$$

And by substituting (34) in the expression for specific cost K_{sp} for the production of useful energy (33), it becomes:

$$K_{sp} = K_{Ex} \frac{\theta_u}{\eta_{ex}} \tag{35}$$

As can be observed, for a refrigeration application, a heat quantity taken from a cold source by a thermal machine will have an energy operating cost all the greater since the extraction temperature will be low, even if this machine operates according to an ideal Carnot cycle ($\eta_{ex} = 1$). This corresponds well with the fact that it is economically very expensive to approach absolute zero and impossible to reach this temperature level as the third law of thermodynamics shows.

In fact, this thermo-economic criterion enables characterising the thermodynamic quality of a system through the specific cost of expensive energy conversion supplied to the system at a temperature T_h. Thus, for a given application (useful heat production at T_u) the user of a thermal system will direct his choice, in order to reduce his energy bill, towards the trithermal machine possessing the better exergy efficiency or then will seek to reduce the internal irreversibilities.

3.2.3. Technical-economic criterion

By going further on this previous path, the user who seeks to reduce the operating cost of a system, has necessarily to improve the internal structure of this system:

- by implementing several coupled cycles,
- by implementing internal energy recoveries enabling the increase of the number of useful effects,
- or to reduce the internal irreversibilities by increasing the heat exchanger areas.

In the current state of technologies used for the sorption systems, these improvements brought to the internal structure of these machines result in high costs. The investment cost varies, therefore, inversely to the system operating cost. Consequently, the choice of the better thermal system will then be obtained by counterbalancing the investment cost in relation to the machine operating cost. In general, this choice is made by using the notion of time of capital return and requires then the knowledge of numerous economic data (useful energy sale price, purchase price of the expensive energy and amortisation of the equipment, etc).

The investment cost of these thermal machines can be evaluated in a first order approximation through the cost of the total heat exchanger surface needed to realise the energy conversion. Thus the investment cost will be directly proportional to the total surface of the exchangers [41,43]:

$$K_{Inv} \cong K_{ech} \cdot \sum S_{ech} \tag{36}$$

The price per square metre of heat exchanger K_{ech} can in addition be reasonably estimated by

taking account of the additional costs associated with each exchanger (thermal fluids, pumps, reactants, solution, valves, etc.).

For each component of the machine, the exchange surface is evaluated from the power developed by this exchanger and from an average heat flux density δ estimated at 5 kW/m^2. This value is currently obtained by classical heat exchangers. The energetic analysis, previously carried out in Section 2.2, enables the determination of the average powers developed by each exchanger during a cycle. More complex thermal machines can couple several elementary subsystems including different temporal structures (for example a liquid/gas system with a solid/gas system). It is, therefore, necessary to consider the fraction of time δ of the cycle during which each exchanger transfers its thermal power. Thus, the exchange surface associated with the thermal exchanger considered will be determined by the expression:

$$S_{\text{ech}} = \frac{P_{\text{mean}}}{\delta \cdot \tau} \tag{37}$$

For the systems operating in a continuous and stationary mode (the case of absorption systems), the factor τ is equal to unity whatever the exchanger. For solid/gas sorption systems, which operate according to discontinuous and unstationary mode, the factor τ is chosen equal to 0.5 for solid/gas reactors and 0.35 for condensers/evaporators. The difference between these two latter values is explained by the presence of two intermediate conditioning phases which enable the pressurisation or depressurisation of the reactors (Fig. 8). The duration of these transitory phases is usually of the order of 15% of the total duration of the cycle.

The determination of the total exchanger surface enables then defining a technico-economic criterion: the specific power P_{sp} is defined as the ratio of the average useful power produced by

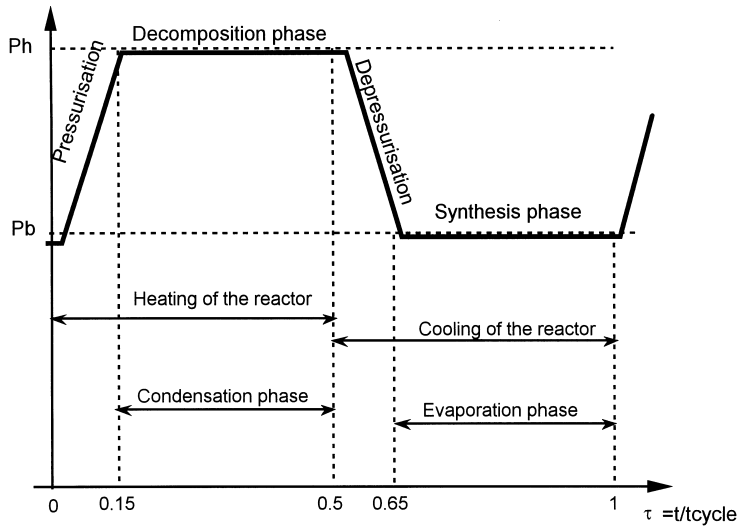


Fig. 8. Solid/gas sorption system: temporal development of the different phases undergone by a solid/gas reactor. Characteristic periods of supply and extraction phases of the heat associated with the reactor and with the evaporator/condenser.

the machine and this total exchanger surface:

$$P_{sp} = \frac{P_u}{\sum S_{ech}} \tag{38}$$

This latter technico-economic criterion enables, therefore, characterising the technological effectiveness and the compactness of the machine. The technical decision-maker will have every interest in directing his choice toward the thermal system which offers the best performances with a minimum of investment.

4. Applications

The objective of this paper, as previously defined, is to determine and characterise the coupling configurations between a thermochemical solid/gas reaction system and a liquid/gas absorption system. It is, therefore, first necessary to investigate the possible combinations between the basic absorption and/or chemical reaction cycles satisfying firstly the operating constraints imposed by each of the systems, and secondly resulting in a heat production at internal temperature levels which enables achieving a coupling between these basic cycles.

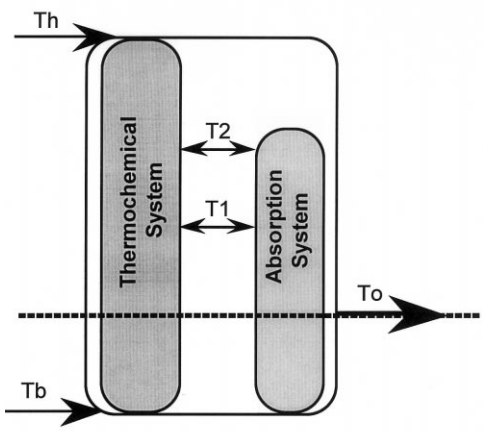
Subsequently, a comparison of these different configurations of this coupling will be carried out through value criteria defined previously and enabling a characterisation of each combination.

4.1. Operating constraints imposed on the sub-systems

In the envisaged air-conditioning application, we have imposed at the most five temperature levels (Fig. 9), two of which levels (T_1 and T_2) correspond to possible internal energy recoveries in the machine and three levels being then relative to two external sources (at T_b and at T_h) and to the infinite sink (T_o).

The absorption system, taking account of the previous comments (corrosivity of the solution or decomposition of the working fluid at high temperature, crystallisation at low temperature, etc.), imposes on itself to operate with at the most four temperature levels and three pressure levels (for the couple H_2O/LiBr) or two pressure levels (for the couple NH_3/H_2O). For H_2O/LiBr systems, today the highest driving temperature used by this type of process is fixed at a value of 160°C, corresponding then to an internal temperature in the generator of the order of 150°C.

For the chemical reaction system, the use of ammoniates as reactants imposes to operate at two pressure levels between a maximum pressure of 35 bar and a minimum pressure of 0.3 bar. In the current state of the development of the solid reactant media, this latter minimum value corresponds in fact to an operating pressure limit below which significant limitations by mass transfer within the fixed-bed reactive medium appear. In addition, in order to avoid decomposition phenomena of the working fluid (NH_3) and mechanical behaviour of the reactants and the reactors, the highest driving temperature T_h is limited to 350°C. Moreover, the practical conditions of reaction impose temperature differences relative to the



Driving temperature T_h	< 350°C
Intermediate temperature T_2	160°C
Intermediate temperature T_1	90°C
Heat sink temperature To	35°C
Cold source temperature T_b	5°C

Fig. 9. Diagram of the principle coupling envisaged between the solid/gas thermochemical system and the liquid/gas absorption system. Characteristics of the external or internal temperature levels envisaged for the air-conditioning objective.

thermodynamic equilibrium of the reaction at a considered pressure [32]. This difference in the equilibrium, defined by the difference between the external temperature (that of the thermal fluid) and the reaction equilibrium temperature at a fixed pressure, are necessary in order to overcome the various resistances to heat and mass transfer in the reactors (contact coefficient between the reactive medium and the heat exchanger wall, conduction in the reactive medium, diffusivity of the reactant gas, etc.) [33]. The choice of reactant couples is then carried out in such a way that at the fixed pressure levels, the differences in the equilibrium ΔT_{eq} imposed by the reactors are of the order of 20°C.

4.2. Possible combinations

With the constraints imposed on the basic sub-systems as previously defined, it is then possible to built, with at the most four basic cycles, more or less complex multi-effect thermal machines. Figs. 10–13 show the different combinations obtained in increasing order of the number of refrigeration effects produced (double-effect, triple-effect and quadruple-effect systems).

Each system is represented in a Clapeyron diagram. The basic cycles composing the system are symbolised by parallelograms representing the thermodynamic cycle undergone by the working fluid. The corners of these parallelograms indicate the principal exchangers of the basic cycle considered (generator, absorber, condenser, evaporator or reactor). The heat

exchanges associated with these components are represented by arrows annotated with exchanged heat amount (that is to say the average powers exchanged during one cycle). The straight arrows indicate heat transfers with the external environment and the sinuous arrows indicate heat transfers which are internal in the machine. The heat quantities are determined

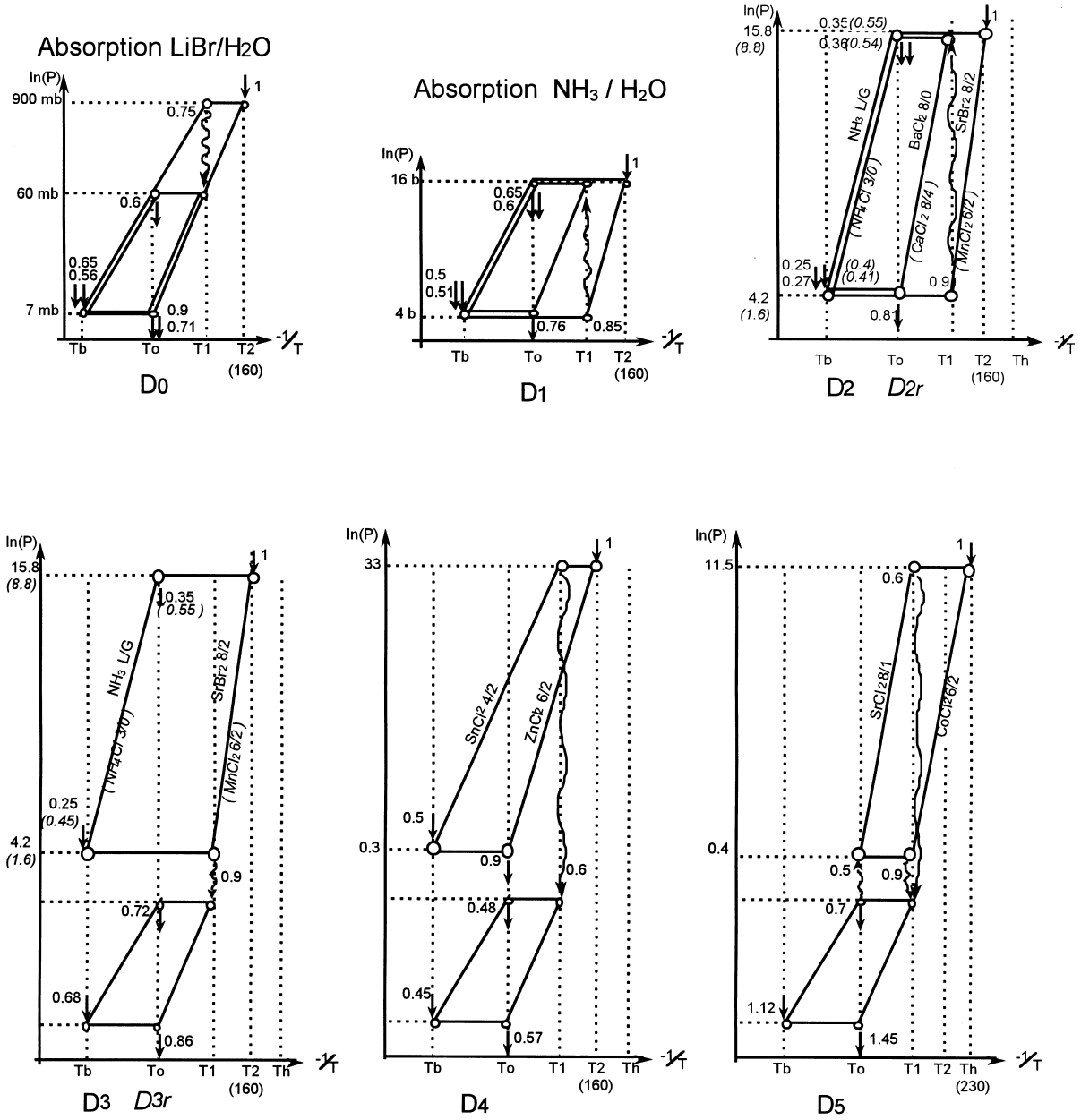


Fig. 10. (a–b): Coupling configuration of two or three elementary cycles leading to double-effect systems.

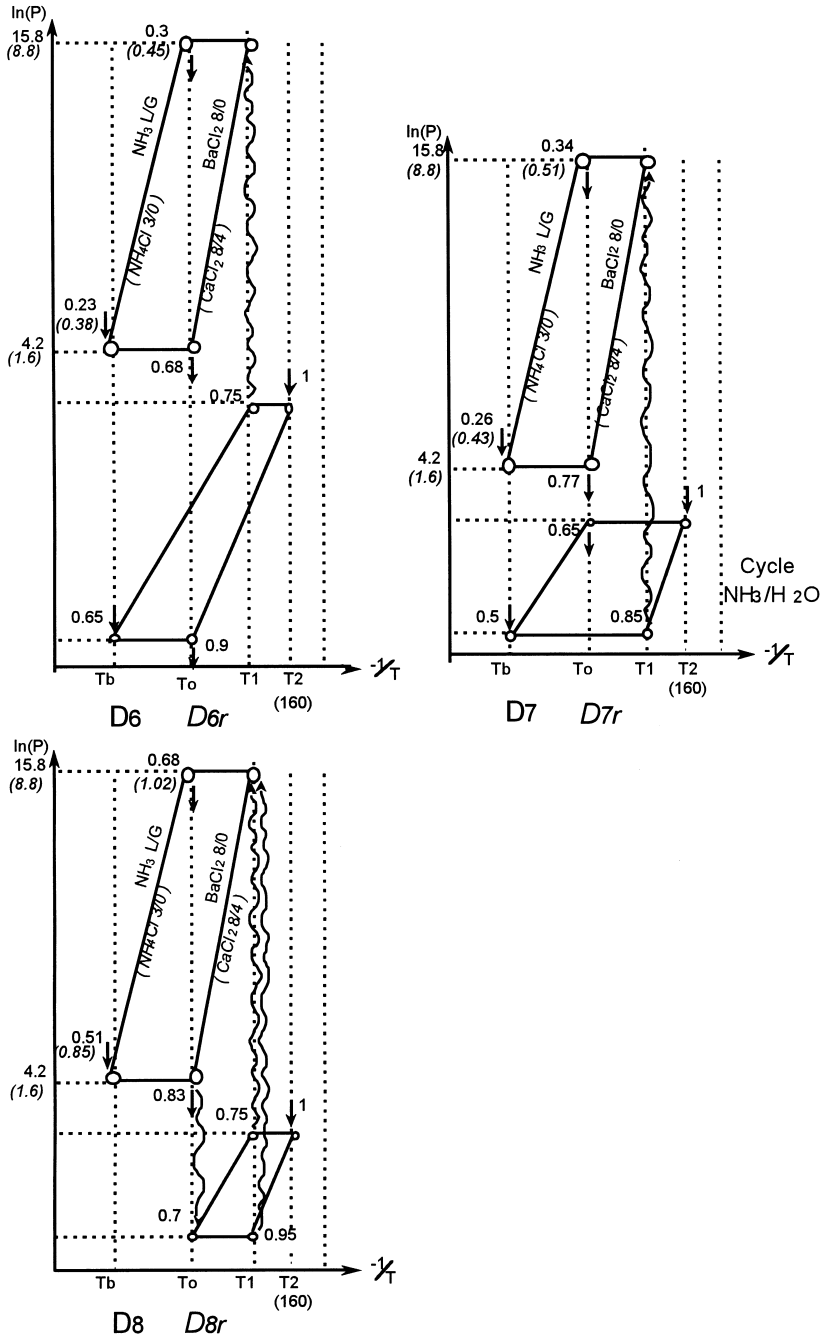


Fig. 10 (*continued*).

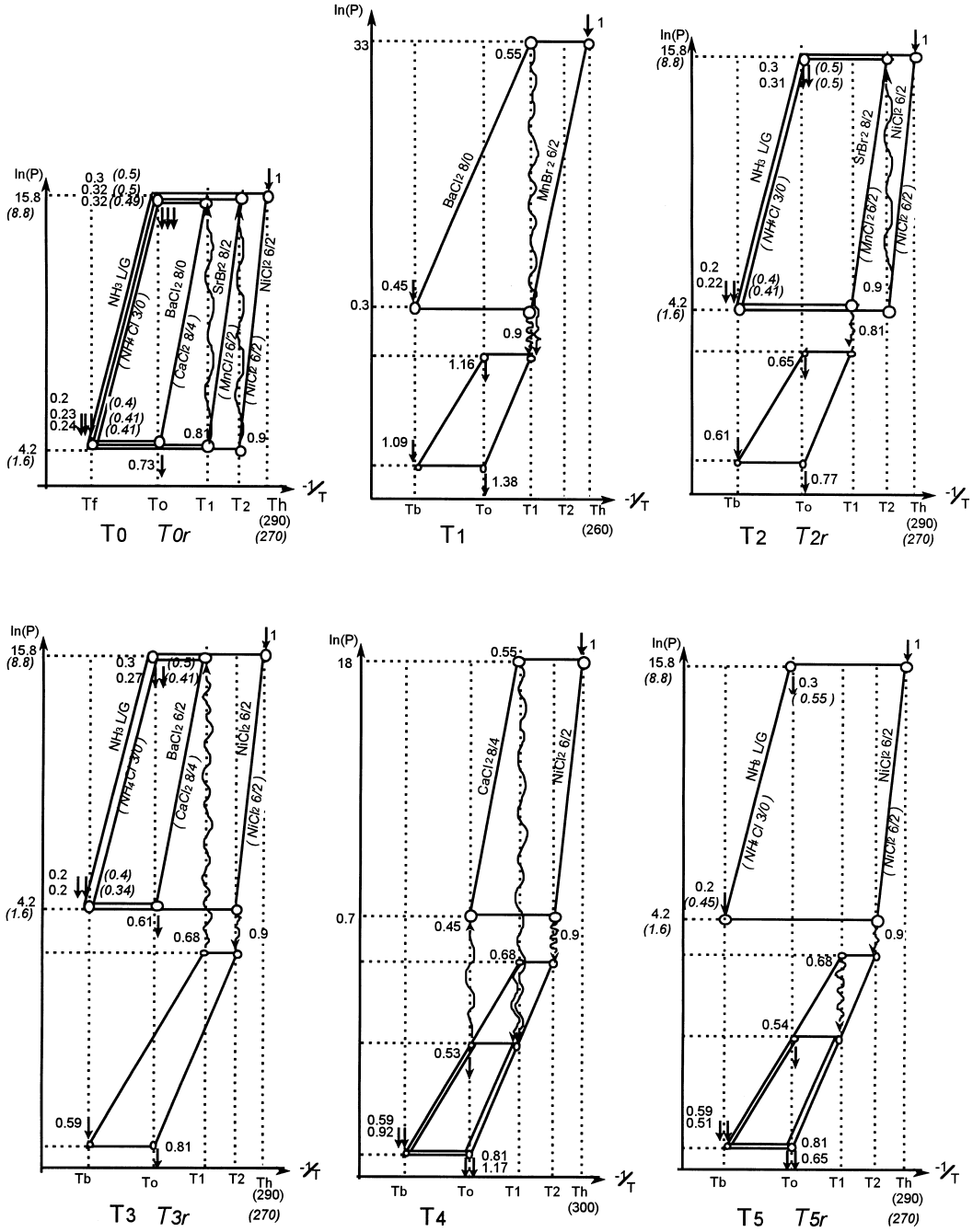


Fig. 11. Coupling configuration of two or three elementary cycles leading to triple-effect systems.

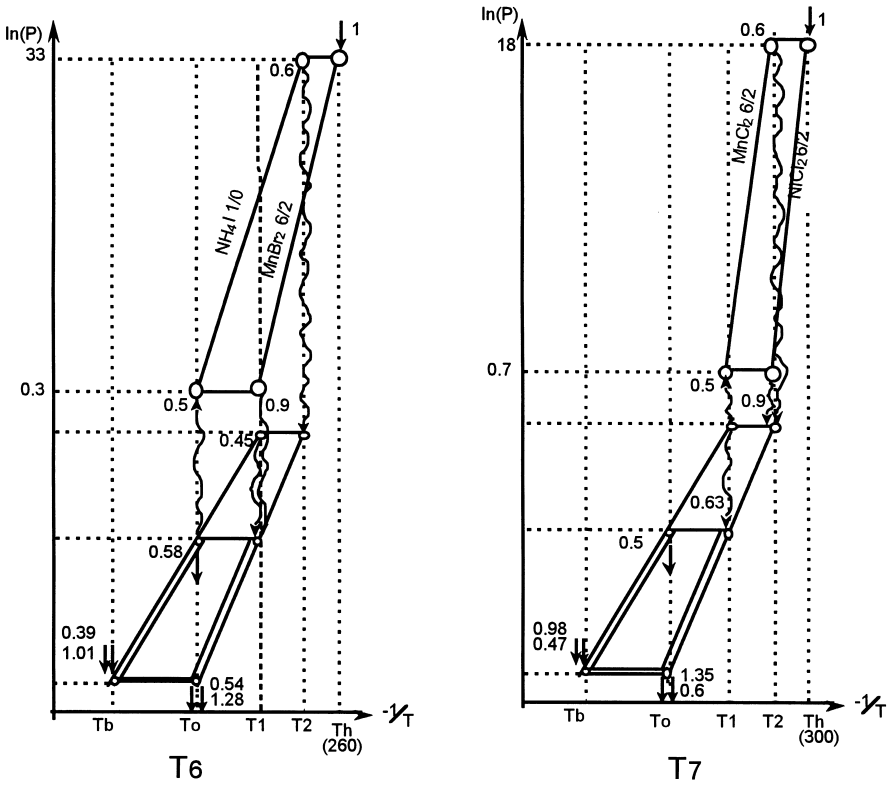


Fig. 12. Coupling configuration of more than three elementary cycles leading to triple-effect systems.

Table 2
Coefficients of performance, exergetic efficiencies and specific power of double-effect systems

System	COP	η_{ex}	P_{sp} (kW/m^2)
D0	1.21	0.452	1.025
D1	1.01	0.378	0.883
D2	0.52	0.194	0.242
D2r	0.81	0.303	0.368
D3	0.93	0.348	0.536
D3r	1.13	0.422	0.631
D4	0.95	0.355	0.586
D5	1.12	0.312	0.497
D6	0.88	0.329	0.573
D6r	1.03	0.385	0.659
D7	0.76	0.284	0.478
D7r	0.93	0.348	0.573
D8	0.51	0.191	0.192
D8r	0.85	0.318	0.313

from the energy analysis carried out previously on each basic cycle (basic coefficient of performance and asymmetric factor indicated in Table 1). In each coupling configuration, the driving temperature required by the system, as well as the operating pressure levels of each sub-system are indicated. For greater clarity and in order to avoid the overlapping of the cycles due to the pressure levels, it has seemed preferable to separate the solid/gas sorption cycles (upper level) from those with liquid/gas absorption (lower level).

For the solid/gas sorption sub-system, the best suitable reactant couples (temperature differences in the equilibrium of the order of 20°C) are indicated on the equilibrium straight lines concerned. In addition for a same coupling configuration, several basic cycles can be possible for the solid/gas sorption sub-system (either a basic system or a resorption system). In this case, the reactants implemented in the resorption cycles as well as the heat quantities are indicated in italics and between parenthesis.

For all the lower liquid absorption cycles the working couple is $LiBr/H_2O$ unless it is marked by an other working couple (NH_3/H_2O).

4.3. Results and comparison of the coupling configurations

The comparison of the different configurations, depicted in Figs. 10–13, is carried out through coefficients of performance (COP), exergy efficiencies (η_{ex}) and specific powers (P_{sp})

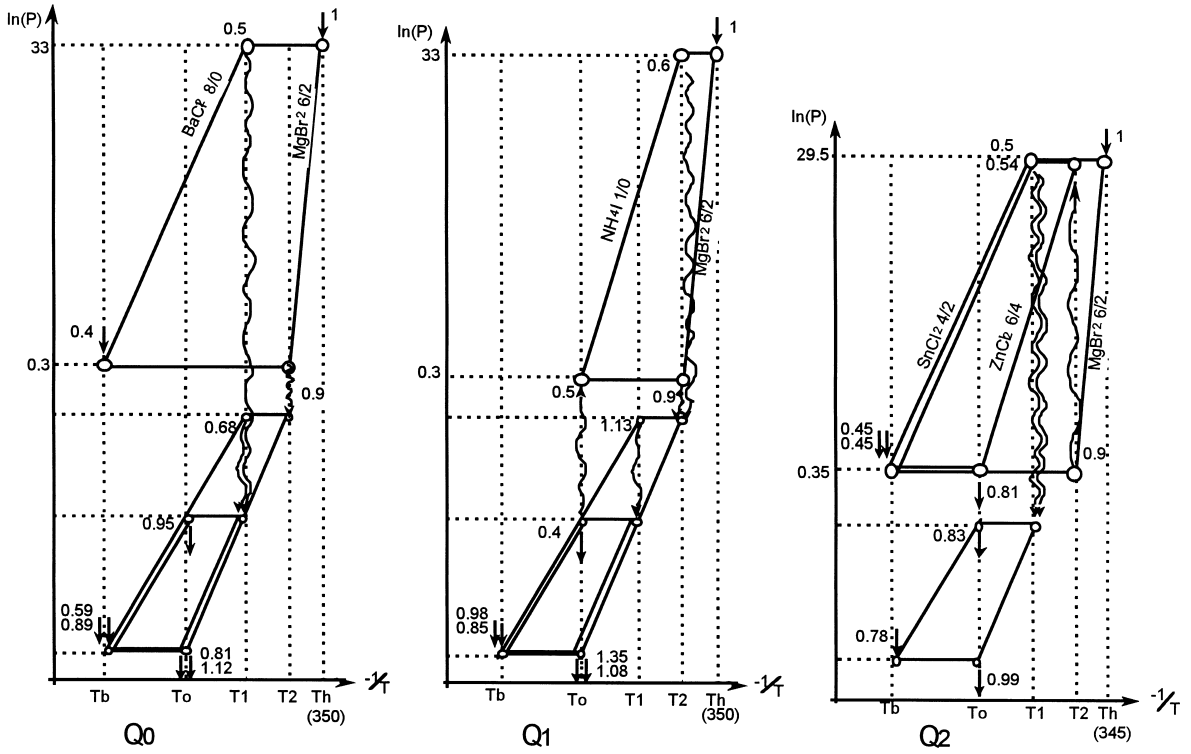


Fig. 13. Coupling configuration of three or four elementary cycles leading to quadruple-effect systems.

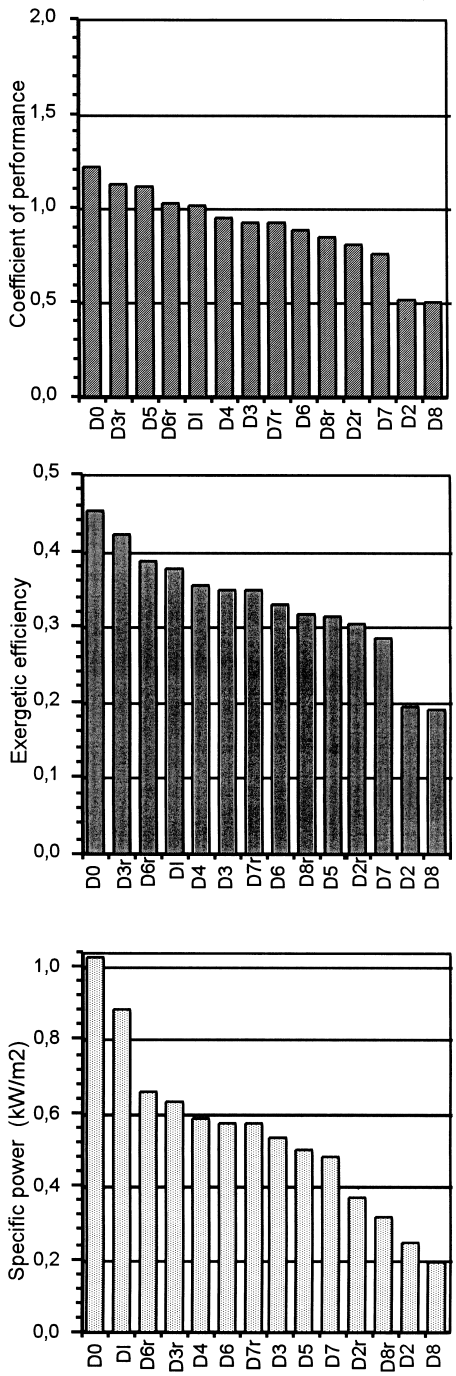


Fig. 14. Comparison of the different combinations leading to the double-effect systems.

Table 3
Coefficients of performance, exergetic efficiencies and specific power of triple-effect systems

Systems	COP	η_{ex}	P_{sp} (kW/m^2)
T0	0.67	0.160	0.225
T0r	1.22	0.304	0.388
T1	1.54	0.394	0.708
T2	1.03	0.245	0.396
T2r	1.42	0.354	0.519
T3	0.99	0.236	0.408
T3r	1.33	0.332	0.525
T4	1.51	0.352	0.577
T5	1.30	0.310	0.614
T5r	1.55	0.386	0.694
T6	1.40	0.358	0.538
T7	1.55	0.362	0.589

obtained for each of the possible coupling configurations. As has been explained previously, the maximising of the COP causes a minimising of the specific expensive energy consumption (C_{sp}), the maximising of the exergy efficiency results in a reduction of the operating cost (K_{sp}) of the system and the obtaining of high specific powers leads to low investment costs.

The objective of this present part is to discuss, through these thermo and technico-economic criteria, the value given to the different systems.

4.3.1. Double-effect systems

Table 2 shows characteristic values (COP, η_{ex} and P_{sp}) associated with the double-effect systems shown in Fig. 10(a–b). The four first systems correspond to the classical double-effect cycles obtained for the liquid/gas sorption and solid/gas sorption processes. The following systems combine the cycles together using different sorption processes and are, therefore, typically cascading cycles.

A classification of these systems is carried out by decreasing value order (Fig. 14). This shows well the excellent quality of absorption cycles with H_2O/LiBr and NH_3/H_2O (systems D0, D1). However, although they show investment costs relatively more significant (smaller specific power of the order of 0.65 kW/m^2 of heat exchanger), the coupling configurations of types D3r and D6r are quite competitive in terms of operating cost (COP and η_{ex}).

Table 4
Coefficients of performance, exergetic efficiencies and specific power of quadruple-effect systems

Systems	COP	η_{ex}	P_{sp} (kW/m^2)
Q0	1.88	0.401	0.739
Q1	1.83	0.391	0.613
Q2	1.68	0.361	0.570

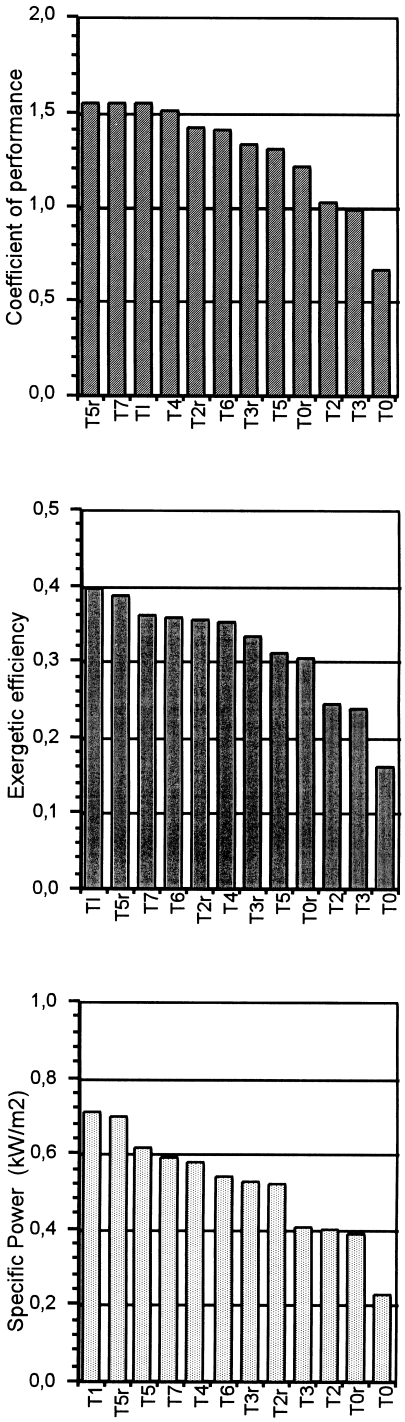


Fig. 15. Comparison of the different combinations leading to the triple-effect systems.

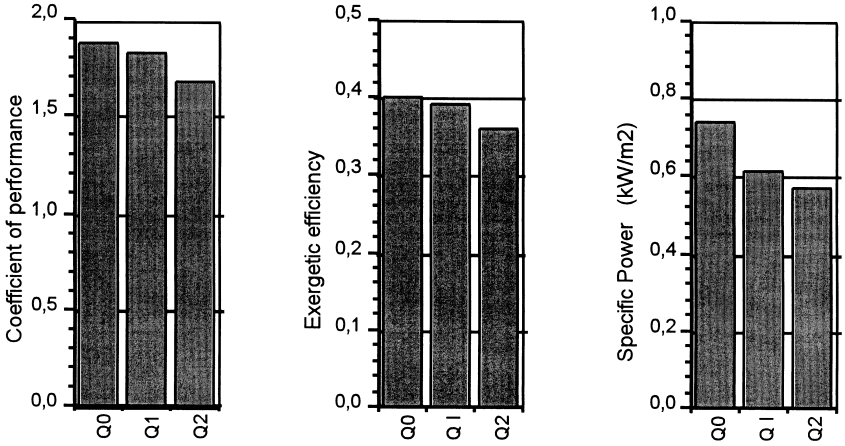


Fig. 16. Comparison of the different combinations leading to the quadruple-effect systems.

4.3.2. Triple-effect systems

Table 3 summarises the characteristic magnitudes of the triple-effect systems symbolised in Fig. 11(a–b). Apart from the systems T0, T2 and T3, these coupling configurations enable attaining higher coefficients than the double-effect absorption H_2O/LiBr system Do (COP > 1.2). Their exergy efficiency is on the other hand smaller due to the fact of raising the high temperature level in order to create an additional refrigeration effect.

The comparison of these triple-effect systems, Fig. 15, shows that the most promising systems are the configurations of type T1 and T5r. They enable reaching coefficients of performance of the order of 1.55, exergy efficiencies of the order of 0.39 and above all very significant specific powers (about 0.7 kW/m^2 of heat exchanger).

It is necessary in addition to observe that the coupling configuration of the T1 system has been tested experimentally in 1982 with success [20]. The major difference with system studied here, resides in the use of a Zeolithe–H_2O adsorption cycle as the upper stage. Other similar systems have recently been described by various authors [34–37] and combine liquid/gas absorption cycles which use different working fluids such as for example (NH_3/H_2 + H_2O/LiBr). On the other hand this coupling configuration has such a significance that it has been patented [38].

4.3.3. Quadruple-effect systems

Fig. 12 describes the quadruple-effect systems which it is possible to obtain by the combination of three basic cycles (systems Q0, Q1, Q2) or of four basic cycles (system Q3). This latter configuration can in addition itself be considered as a superposition of systems Q0 and Q1.

The results concerning these different configurations are listed in Table 4. The performances attained by these systems are greater than triple-effect systems and are extremely attractive (COP from 1.7 to 1.9). The comparison of these quadruple-effect systems (Fig. 16) leads to

bringing particular attention to the combination Q0 which enables attaining a coupling quality as much as in terms of performance (COP of the order of 1.9) as in terms of thermodynamic quality (η_{ex} of 0.4) and of technological efficiency of the system (specific cooling power of 0.74 kW/m^2 of exchangers).

5. Conclusions

In the current context of development of high performance thermal machines intended for air-conditioning, new multi-effect systems have been defined and discussed in this paper. An investigation of numerous coupling possibilities between a solid/gas chemical reaction process and a liquid/gas absorption process has been carried out. This enables enlarging the field of application of sorption processes as a result of the interconnection and by exploiting the specific potentials appropriate to each of these processes.

An estimation method, relying on an analysis drawn from the first and second laws of thermodynamics, has enabled determining with a good reliability energy performances of more or less complex multi-effect thermal systems itemised in this paper. This method of evaluation, which tends in addition to under estimate the performances connected to the overall system, consists of energy superposition of basic cycles thermally cascaded. It requires consequently the knowledge of heat quantities used in each basic cycle. We have shown that these heat amount can be simply expressed as a function of the elementary coefficient of performance of the basic cycle and its asymmetry energetic factor. The precision of this method of estimation remains sufficient to evaluate and compare the numerous coupling configurations obtained. The comparison of these various configurations has been carried out through value criteria characterising the coupling quality: the specific consumption of expensive energy (connected to the coefficient of performance), the operating cost (connected to the exergy efficiency) and the investment cost (connected to the specific power). This comparison has enabled to highlight the most interesting systems. Certain coupling configurations (T1, T5r, Q0) enable attaining coefficients of performance from 30% to 60% greater than current marketed double-effect absorption machines for increased investment costs of 35–45%.

The development of very high performance triple-effect, indeed quadruple-effect sorption machines can at present be conceivable and must lead in the near future to machines the investment cost of which will be relatively competitive. In order to demonstrate this new concept, a triple-effect system based on the type T5 coupling configuration is currently being built as part of a Franch–German scientific cooperation [39]. This prototype must enable a better comprehension of the interactions existing between the solid/gas chemical reaction process and the liquid/gas absorption process. These two systems having different temporal operating structures, the objective of this research project will be particularly directed towards the temporal management of the energy connected to this particular type of coupling: the thermo-chemical system operating according to a discontinuous and unsteady mode whereas the operating mode of the absorption system is continuous.

References

[1] E. Merlin, Environmental protection: new challenge for technical competition and innovation, in: Proc. Symp. on Solid Sorption Refrigeration, Paris, 18–20 Nov, 1992, pp. 21–23.
[2] F. Meunier, Solid sorption: an alternative to CFCs, Heat Recovery Systems and CHP 13 (4) (1993) 289–295.
[3] S.V. Shelton, Residential space conditioning whit solid sorption technology, Heat Recovery Systems and CHP 13 (4) (1993) 353–361.
[4] B. Spinner, Ammonia-based thermochemical transformers, Heat Recovery Systems and CHP 13 (4) (1993) 301–307.
[5] P. Picard, Sorption systems: the point of view of a gas utility, Heat Recovery Systems and CHP 13 (4) (1993) 329–334.
[6] M. Suzuki, Application of adsorption cooling systems to automobiles, Heat Recovery Systems and CHP 13 (4) (1993) 335–340.
[7] G. Alefeld, Double-effect, tripple-effect, and quadruple-effect absorption machines, in: Proc. of the 16th Int. Congress of Refrigeration, Paris, vol. 2, 1983, pp. 951–956.
[8] F. Ziegler, G. Alefeld, Coefficient of performance of multistage absorption cycles, Int. J. Refrigeration 10 (1987) 285–296.
[9] F. Ziegler, R. Kahn, F. Summerer, G. Alefeld, Multi-effect absorption chillers, Int. J. Refrigeration 16 (5) (1993) 301–311.
[10] N. Sawada, T. Tanaka, K. Mashimo, Development of organic working fluids and application to absorption systems, in: Proc. of Int. Absorption Heat Pump Conference, ASME, Jan. 19–21, New Orleans, USA, vol. 31, 1994, pp. 315–320.
[11] P. Le Goff, Heat recovery techniques, in: Proc. of the 4th World Congress of Chemical Engineering, Karlsruhe, Germany, June 16–21, 1991, pp. 529–536.
[12] N. Douss, F. Meunier, Experimental study of cascading adsorption cycles, Chem. Eng. Science 44 (2) (1989) 225–235.
[13] P. Neveu, J. Castaing, Solid-gaz chemical heat pump: field of application and performance of the internal heat of reaction recovery process, Heat Recovery Systems and CHP 13 (3) (1993) 233–251.
[14] P. Neveu, J. Castaing, N. Mazet, P. Meyer, Experiments on a 10 kW pilot: heat transformation and cooling, in: Proc. of Symposium on Solid Sorption Refrigeration, Paris, Nov. 18–20, 1992, pp. 173–178.
[15] S.V. Shelton, Dual bed heat pump, US patent 4,694,659, Sept. 22, 1987.
[16] S.V. Shelton, W.J. Wepfer, D.J. Miles, Square wave analysis of the solid–vapor adsorption heat pump, Heat Recovery Systems and CHP 9 (3) (1989) 233–247.
[17] L.M. Sun, N. Ben Amar, F. Meunier, Numerical study on coupled heat and mass transfers in a adsorber with external fluid heating, Heat Recovery Systems and CHP 15 (1) (1995) 19–29.
[18] P. Neveu, J. Castaing, Dispositif pour la production de froid et/ou de chaleur par réaction solide/gaz, FR patent 9,201,680, Feb. 14, 1992.
[19] S. Istria, J. Castaing, P. Neveu, Nouveau procédé de transformateur thermochimique incluant la mise en oeuvre de réacteurs multisels, to be presented at the 5è Congrès français de Génie des Procédés, 19–21 Sept., Lyon, France, 1995.
[20] F. Ziegler, F. Brandl, J. Völkl, G. Alefeld, A cascading two-stage sorption chiller system consisting of water–zeolite high temperature stage and a water–LiBr low temperature stage, in: Proc. of Absorption Heat Pump Congress, Paris, 20–22 March, EUR 10007 EN, 1985, pp. 231–238.
[21] B. Spinner, Pompes à chaleur basées sur la réaction renversable entre un gaz et un solide ou un liquide ou un solution saturée, Récents Progrès en Génie des Procédés 2 (1988) 222–235.
[22] M. Lebrun, P. Neveu, Conception, simulation, dimensioning and testing of an experimental chemical heat pump, ASHRAE Trans 98 (1) (1992) 3483–3495.
[23] S. Hosatte-Ducassy, L. Salusky, J.O. Strom-Olsen, New developments in hydrides for chemical heat-pumps applications, in: Proc. of Symposium on Solid Sorption Refrigeration, Paris, 18–20 Nov, 1992, pp. 188–192.
[24] S. Arh, B. Gaspersic, Development and comparison of different advanced cycles, Int. J. Refrigeration 13 (1) (1990) 41–50.
[25] G. Alefeld, R. Radermacher, Heat Conversion Systems, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1994.

[26] F. Ziegler, G. Feuerecker, G. Alefeld, Evaluation of complex energy saving systems by advanced thermodynamic analysis, in: Proc. of Int. Conf. Energy Systems and Ecology, Cracow, Polland, July 5–9, vol. 1, 1993, pp. 449–456.
[27] M. Polanyi, Verb. Deutsch. Physik. Ges 16 (1914) 1012.
[28] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, Proc. Acad. Sci. USSR 55 (1947) 331.
[29] A. Marty, Etude par microcalorimétrie de la réactivité de deux ammoniacates de chlorure de manganèse, J. Thermal Anal 37 (1991) 479–498.
[30] V. Goetz, F. Elie, B. Spinner, The structure and performance of single-effect solid-gaz chemical heat pumps, Heat Recovery Systems and CHP 13 (1) (1993) 79–96.
[31] L. Borel, Thermodynamic et énergetique, Vol. 1. Presses Polytechniques Romandes, 1984.
[32] N. Mazet, B. Spinner, Analyse système des machines à froid à sorption chimique solide-gaz, Rev. Gén. Froid 3 (1993) 39–45.
[33] N. Mazet, B. Spinner, Analyse des irréversibilités et de la problématique de recherche et développement des transformateurs thermochimiques à réaction solide/gaz, Int. J. Refrigeration 17 (5) (1994) 329–337.
[34] D.A. Kouromenos, K.A. Antonopoulos, E. Rogdakis, A high efficiency compound NH_3/H_2O–H_2O/LiBr absorption refrigeration system, Energy 14 (2) (1989) 893–905.
[35] E. Rogdakis, K.A. Antonopoulos, Effect of the interface heat exchanger in composite NH_3/H_2O–H_2O/LiBr absorption refrigeration systems, Heat Recovery Systems and CHP 11 (6) (1991) 495–504.
[36] N. Inoue, T. Mochizuki, T. Matubara, High efficient absorption machine having a triple-effect cycle, in: Proc. of the Gen. Symp. for Environmental Technology, JSME, Kawasaki, Japan, July 11–13, no. 910–941, 1991, p. 3.
[37] N. Inoue, H. Lizuka, Y. Ninomiya, K.I. Watanabe, T. Aoki, COP evaluation for advanced ammonia based absorption cycles, in: Proc. of Int. Absorption Heat Pump Conference, ASME, Jan. 19–21, New Orleans, USA, vol. 31, 1994, pp. 1–6.
[38] R.C. De Vault, Triple-effect absorption chiller utilizing two refrigeration circuits, US patent 4,732,008, March 22, 1988.
[39] P. Satzger, F. Ziegler, D. Stitou, B. Spinner, G. Alefeld, Advanced sorption chillers for gas cooling, to be presented at ASHRAE meeting on Absorption/Sorption Heat Pump and Refrigeration Systems, Atlanta, USA, Feb. 17–21, 1996.
[40] G. Alefeld, P. Satzger, B. Spinner, D. Stitou, F. Ziegler, Advanced sorption chillers for gas cooling, ASHRAE Transactions 102(1) and ASHRAE Technical Bulletin 12(1), Absorption/Sorption Heat Pump and Refrigeration Systems, 1996, pp 58–63.
[41] F. Ziegler, Sorptionwärepumpen, Forschungsberichte des DKV, no. 57, Stuttgart, 1997.
[42] G. Alefeld, What needs to be known about fluid pairs to determine heat ratios of absorber heat pump and heat transformers, in: Proc. of the 1987 IEA Heat Pump Conf., Orlando, Florida, April 28–30, 1987, pp. 375–387 (Chapter 26).
[43] G. Alefeld, Probleme mit der Exergie, Brennstoff Wärme Kraft, Bb. 40, S, 1988, pp. 72–80.

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
Energy 29 (2004) 267–285
ENERGY
www.elsevier.com/locate/energy

Performance of a high temperature hydrate solid/gas sorption heat pump used as topping cycle for cascaded sorption chillers

Driss Stitou, Nathalie Mazet *, Marc Bonnissel

Rambla de la Thermodynamique, Tecnosud, IMP-CNRS Institut de Science et de Génie des Matériaux et Procédés, F-66100 Perpignan cedex, France

Received 4 April 2002

Abstract

The purpose of this paper is to study and analyse the experimental performances of a solid/gas sorption heat pump using a new working pair such as $MnCl_2$ hydrate reacting reversibly with water. The aim of this heat pump device is to produce heat at a temperature level suitable for industrial purposes (typically 160 °C), from waste heat at 90 °C or from environment at 35 °C. Moreover, this kind of process can be efficiently used as a high-temperature topping cycle to drive by means of efficient heat pipes a lower temperature double effect absorption cycle in order to increase the cooling performances by achieving a quadri-effect cascaded chiller. This paper presents the experimental results of the water/hydrate reaction topping cycle and demonstrates the feasibility of a cascading cooling device with high cooling performance: a COP of 1.35 should effectively be attainable.
© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Sorption systems based on solid–gas reactions have been investigated for the past 20 years approximately and presented at several conferences [1–4], and specifically studied in our laboratory [5–8]. For such tri- or quadri-thermal processes, the useful effect can either be the cold production (at a positive or negative temperature), or the heat production when the system is working in heat pump mode.

* Corresponding author. Tel.: +33-4-68-66-21-10; fax: +33-4-68-68-22-13.
E-mail address: mazet@univ-perp.fr (N. Mazet).

0360-5442/$ - see front matter © 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.energy.2003.08.011

The purpose of the present work is the study and analysis of high-temperature sorption cycles producing heat at an useful temperature for industrial purposes (i.e. 140–160 °C), and using ambient or waste heat as a part of its input energy (pumping effect).

These cycles can be applied to a wide range of applications, such as the production of vapour at 160 °C from waste heat or from waste vapour, the recovery and temperature lift of waste heat in cogeneration system, the temperature lift of solar energy, the thermal storage, etc.

Moreover, in the framework of a recent European project [9], high-temperature sorption cycles have been deeply investigated for cascaded chillers. They can be used as topping cycle to fire an absorption cycle working in a lower temperature range (for example a double-effect LiBr cycle) in order to improve its cooling performance. These cascaded chillers are discussed in Section 5.

2. Process definition

A sorption machine based on chemical reaction consists of a solid/gas reactor coupled with an evaporator/condenser. It typically concerns the following reversible reaction:

$$S1 + G \rightleftarrows S2 + \Delta H$$

The cyclic working is based on two active phases (see Fig. 1): first, the exothermal synthesis of the solid S2-coupled with the evaporation of the reactive gas G at low pressure, and second, the endothermal decomposition of S2 to obtain the solid S1 (coupled with the condensation of the gas G at high pressure). Each reaction requires specific thermodynamic conditions (P, T) located on each side of the equilibrium line of the reaction in the classical Clausius–Clapeyron diagram. Therefore, two intermediate phases (i.e. heating and cooling phases) are necessary to perform the change in working conditions between the two main phases of the cycle (i.e. synthesis and decomposition) [10].

The aim of the present work is to achieve a high-temperature heat production at the reactor in the synthesis phase, and at the condenser in the decomposition phase, using waste heat for the evaporation of the reactive gas G. The temperature levels of these thermal effects must suit the industrial needs and availabilities. Therefore, the typical working conditions are:

- heat production at about 150 °C at the reactor and the condenser,
- heat pumping at 40 (from ambient) or 100 °C (from the low-pressure vapour network used as waste heat source).

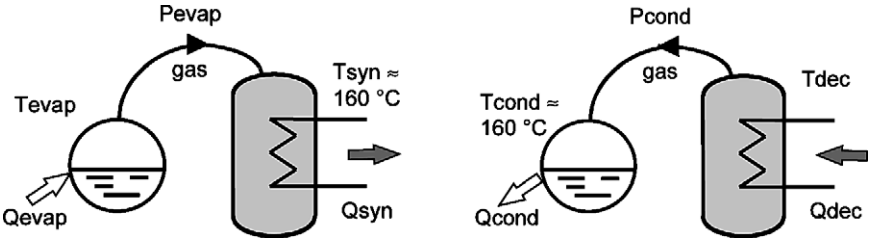


Fig. 1. Schematic working of a solid–gas sorption system.

Obviously, the heat production at the condenser is lower than that at the reactor in the synthesis phase. Therefore, a simple way to achieve a quasi-constant heat production is to associate two reactors out of phase. Each of them is alternatively coupled with the evaporator and the condenser [10].

The selection of the system is based on expected performances that are mainly expressed as the coefficient of amplification (COA). The COA is the ratio of the useful heat (provided by the reactor cooling and the condensation) to the costly heat supplied to the reactor. The environmental impact of these systems is not only strongly related to the COA, but also to the selected working pair, as detailed in Section 2.1.

Moreover, in order to reduce the complexity of the problem, we did not consider any heat or mass recovery between the different elements of the system. On the other hand, high temperatures and pressures must be avoided in order to reduce the costs of the reactor and equipments.

Based on this set of considerations, the reactive pair, reactor configuration and working conditions have been defined in order to achieve an attractive high-temperature cycle, working in heat pump mode to produce heat at about 150 °C or higher.

2.1. Selection of working pairs

This work deals with reactive pairs suitable for high-temperature solid-sorption cycles as defined previously. Numerous pairs were examined [11]. Pairs working with NH_3 as reactive gas were excluded for cost and safety reasons at high temperature. We focussed on several environment friendly reactive pairs, based on two reactive gases: CO_2 (carbonates) and H_2O (hydrate and hydroxide pairs). The hydroxide pairs are very attractive because they allow a high-temperature heat production, at rather low pressure (for example, 200 °C at 1 bar). This study emphasises similar conclusions for carbonates and hydroxides: they present remarkable thermodynamic characteristics, very high enthalpies of reaction, but a poor reaction reversibility (low kinetic) that strongly reduces the performances of such sorption machines [11]. Some authors [12,13] defined a very specific elaboration process for these reactants, in order to prevent such drawbacks. Nevertheless, according to our current knowledge, we decided to reject these pairs and to investigate water/hydrate solid-sorption pairs. They prevent high-pressure problems, and the use of water leads to easier handling and a cheaper machine.

Hydrates at operating conditions higher than 100 °C/1 bar are rarely reported in the literature. Therefore, several pairs that could suit the requirements listed in the process definition (Section 2) have been experimentally characterised. For most of them, the change from the solid phase to the saturated solution occurs at thermodynamic conditions within the working range of the process. $MnCl_2/MnCl_2H_2O$ is one of the salts allowing a rather secure working of the solid/gas reactor: the difference between the thermodynamic equilibrium of this pair and the limit of the solution formation (both displayed in Fig. 2) is about 80 °C at 1 bar.

Therefore, $MnCl_2/MnCl_2H_2O$ was definitively selected for the prototype. Due to the high enthalpy of H_2O phase change, this pair should lead to promising performances when compared to ammonia pairs. However, the occurrence of the solution phase still has to be carefully checked in the management of such sorption cycles.

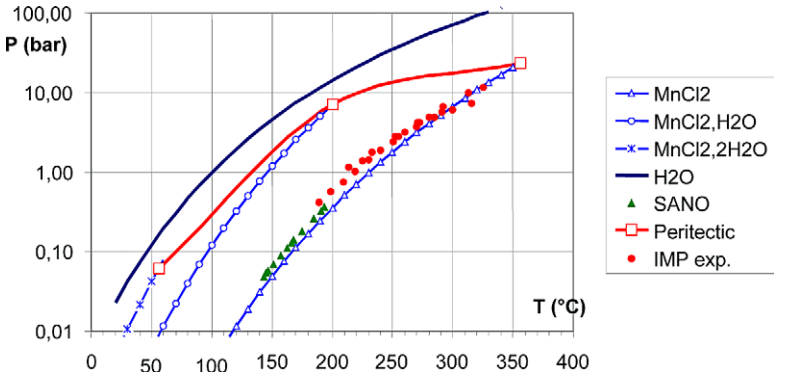


Fig. 2. $MnCl_2/H_2O$ characteristics in a Clausius–Clapeyron diagram: calculated equilibrium lines (dots + lines); experimental characterisations, from SANO and our measurements (dots); limit between the solid phase and the change in salt solution (red line). (For interpretation of the reference to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

2.2. *Working conditions of the solid-sorption cycle*

Combining the previous statements and results, Fig. 3 displays the working conditions of two solid-sorption cycles, based on a water–hydrate pair ($MnCl_2$, 0/1 H_2O), and working in heat pump mode to provide heat at 150 °C.

$$MnCl_2,\ H_2O \rightleftarrows MnCl_2 + H_2O$$

The low P mode is the most interesting one, based on the COA criteria. It performs a large temperature lift between the heat pumping (at ambient T) and the heat output (condensation and synthesis) at about 150 °C. However, the low pressure in the reactor during the synthesis phase could lead to mass transfer limitations that reduce the thermal power of the system.

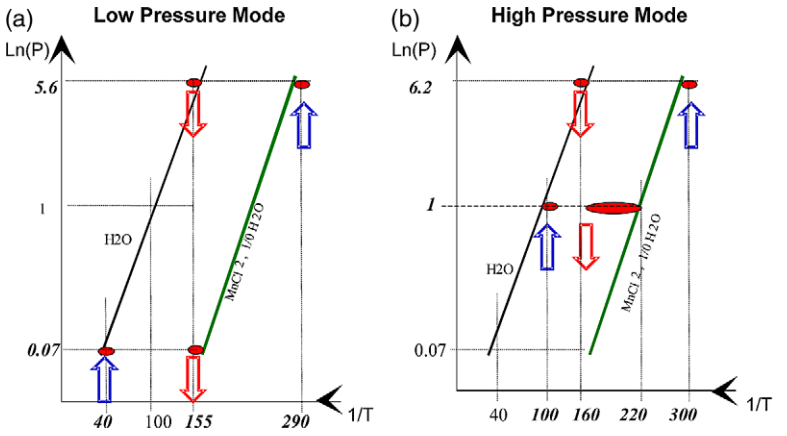


Fig. 3. Water/hydrate cycles. Heat production at $T = 150$ °C. (a) Low-pressure mode, (b) high-pressure mode.

The high-pressure mode can solve this problem by working at about 1 bar in the synthesis mode, but it requires a heat source at 90 °C at the evaporator. Nevertheless, such waste heat is available by the means of the low-pressure network in most of the industrial sites. This system leads to an attractive temperature lift between the vapour networks at low and high pressure.

3. Design of the prototype

Special attention was paid to the thermodynamic performances of the prototype: reduction of thermal masses and thermal losses, optimisation of working conditions, reduction of the complexity of the system and its management.

3.1. Conception of the prototype

The S/G system has been designed in order to enable a quasi-continuous heat production of 1000 (at the reactor) and 500 W (at the condenser), both at 160 °C. The evaporator of the reaction cycle is designed for a cooling capacity of 500 W at 90 °C.

By a set of two electro-pneumatic valves (VS and VD, see Fig. 4) on the reactive gas line, the reactor is either connected to the evaporator during the synthesis phase (VS open), or to the condenser during the decomposition (VD open), or isolated during the short transient phases of pressurisation and depressurisation of the reactor.

The gravitational heat pipe (HP) (described in Section 3.3) connected with the external wall of the reactor, performs the cooling and enables the progress of the synthesis reaction. On the other hand, electrical resistors located inside the reactive block, heat the reactor during the decomposition phase. As soon as the reactor is heated up, its two heat pipe valves (VHPi) are closed. Then, the HP working fluid flows out of the HP evaporator (HPEi), and is stored in the HP receiver (HPR). Thus, the heat pipe is blocked.

During the decomposition phase, occurring at high pressure, the reactor is connected to the condenser and electrically heated (Fig. 4). The water vapour desorbed from the hydrate salt is condensed and collected in a receiver below the condenser. The condenser is cooled by a thermal loop, regulated at 160 °C. During the synthesis phase, the reactor, which is cooled by the HP, is connected to the water evaporator. The condensed water flows from the condenser receiver to the evaporator through a thermostatic expansion valve (VEX), specially designed to control the level of liquid water in the evaporator. The evaporator is heated by a hot water loop. The HP condenser (HPC), located above the reactor, is cooled by another thermal fluid loop, at 160 °C. The decomposition phase starts when the heated reactor reaches the condensation pressure corresponding to 160 °C. Similarly, the synthesis phase begins when the cooled reactor reaches the evaporation pressure corresponding to 90 °C.

The measurements include the reaction advancement (by a level gauge in the condensed water tank), the temperatures of the reactive mixture, the reactor wall, and the thermal loops.

The change in the reaction direction is controlled by the amount of condensed reactive gas measured by the level gauge in the condensed water receiver. When the level reaches a predefined high value, the reactor heater is stopped. Then, the HP valve of this reactor is opened to

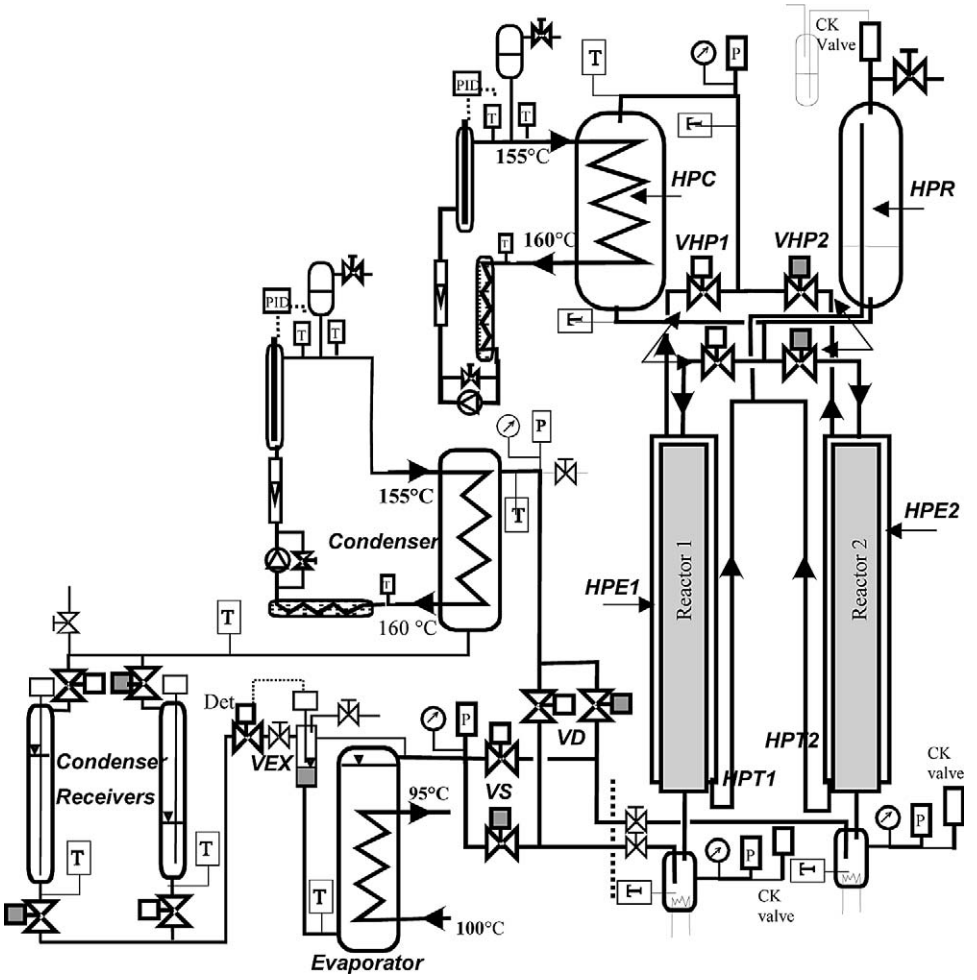


Fig. 4. Flow sheet of the hydrate/water sorption prototype (HPEi, HPTi: heat pipe evaporator, drainpipe for each reactor i; HPC, HPR: heat pipe condenser, receiver; VS, VD: valve open for synthesis and decomposition phases, respectively; VEX: expansion valve; VHP: valve for heat pipe blockage).

allow the cooling of reactor and the synthesis reaction. Therefore, the level of liquid in the receiver decreases towards its minimal value.

3.2. Reactor dimensioning

The reactive bed is a solid porous composite in accordance with the IMP know-how [14–16]. A mixture of the anhydrous reactive salt ($MnCl_2$) and ENG (expanded natural graphite) is implemented in the reactor (volume = 11.4 l), and compacted. This implementation greatly increases the heat transfer in the porous reactive bed, but it could lead to mass transfer limitations. This has to be carefully taken into account in the reactor design and dimensioning [17–20]. The ENG mass ratio is 0.2 (corresponding to 1.14 kg) and the apparent mass density of the

mixture is 500 kg/m^3 (the total mass is 5.7 kg). This implementation leads to a conductivity of the porous bed of about 12 W/m K, and the mass ratio leads to an acceptable porosity (about 80%) for mass transfer.

The reactor is externally cooled by the peripheral annular heat pipe evaporator (2.41 l), and heated by three inner electrical heaters (each of 1 kW), inserted in the reactive medium. The reactor has been designed through dynamic simulation. It is 0.7 m long and has 115 mm inner diameter. Four axial diffusers improve the gas diffusion along the fixed-bed reactor. This reactor configuration enables the best use of the reacting bed surface by the external heat exchanger, and lowers the inert thermal masses. This design leads to a mass ratio of 4 between inert mass (ENG + stainless steel) and active salt, which is very favourable.

Therefore, the design of the reactor (Fig. 5) based on this hydrate enables its working in various configurations, as defined in Section 2.2.

3.3. Heat pipe

Heat pipe exchangers are very flexible systems and can easily be implemented in solid/gas reactors. They enable high heat transfer coefficients and therefore lead to smaller heat exchanger areas.

A gravitational HP has been used for the heat recovery during the synthesis phase (i.e. for the reactor cooling), in order to increase the efficiency of this recovery, and to reduce the non-productive stages.

The HP configuration designed for the experimental set-up is composed of one condenser (HPC), and one evaporator surrounding the reactor (HPEi). The working fluid is water.

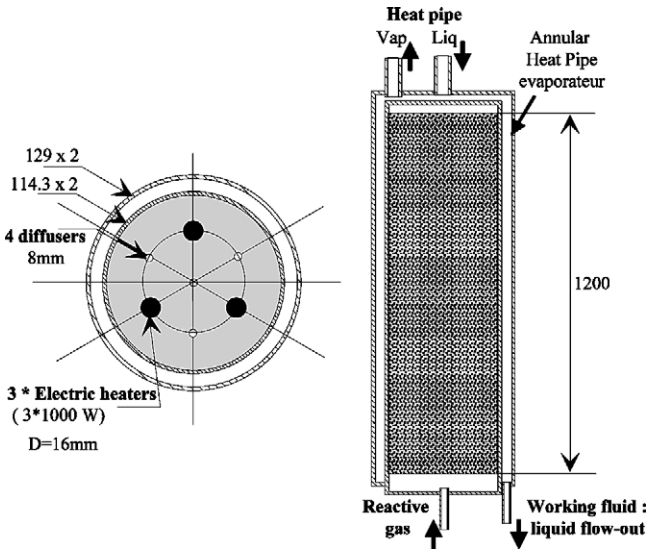


Fig. 5. Design of the reactor of the hydrate/water sorption prototype.

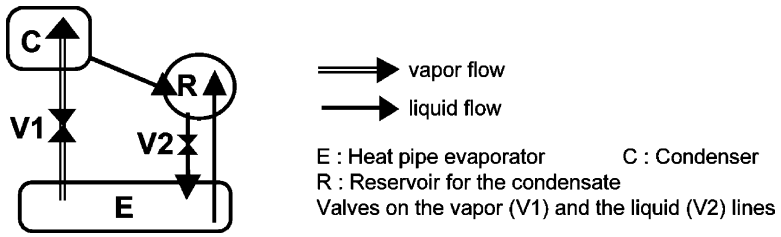


Fig. 6. Schematic configuration of a blockable gravitational heat pipe.

This HP includes a blocking device, based on the know-how of our team [21]: by a set of two pneumatic valves (VHPi) on the input and output lines of the heat pipe evaporator, the HP can be switched on and off. Its schematic working is displayed in Fig. 6.

At the end of the synthesis phase (reactor cooling phase), the evaporator is blocked by closing the valves in the vapour and liquid pipes. As the pressure increases in the evaporator, the liquid contained in the evaporator flows out towards the receiver (HPR) thanks to a drainpipe (HPT) located at the bottom of the evaporator.

Therefore, as soon as the reactor is heated up, the HP valves are closed and the HP is quickly blocked in order to avoid thermal losses through it.

The condensation temperature of the heat pipe is controlled by the inlet temperature of the regulated cooling loop. Therefore, the coupling of a continuous process with a discontinuous process (such as solid sorption one) can be easily managed by means of this kind of HP, even in the case of direct coupling.

3.4. Expected performances

The effectiveness of such cycles is defined by the COA, that compares the amount of energy recovered at the condenser and at the reactor during the cooling and synthesis phases, and the costly energy supplied at high temperature (for heating and decomposition phases). The COA can be estimated in a static way, based on the energies involved in each phases of a cycle: enthalpies of reaction, latent heat, sensible heat of reactor and reactants.

The static COA of the cycles described in Section 2.2 is seen in Fig. 7, taking into account the real characteristics of the prototype (masses, working conditions, reactant and graphite quantities, etc.) which are reported in Sections 3.1 and 3.2, and Fig. 5.

The constraint temperature in the synthesis phase is 150 °C for the low-pressure mode and 160 °C for the high-pressure mode. In the decomposition phase, the constraint temperature is determined in order to lead to an equilibrium drop twice larger for the synthesis than for the decomposition reaction. That should compensate the low kinetic parameters of the synthesis reaction (due to the low working pressure), and lead to about the same reaction duration for the two main parts of the cycle. Therefore, the management of the cycle is simpler and more effective, especially when the two reactors are coupled out of phase to achieve a quasi-constant heat production. These constraint temperatures are used to calculate the sensible heats involved in the cyclic process, by assuming the same temperature for the reactant, reactor wall and heat exchanger area. The reaction heat and latent heat depend on the reaction advancement DX

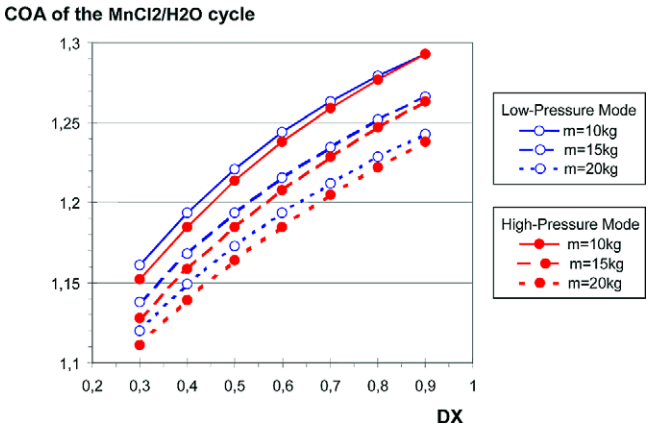


Fig. 7. Expected coefficient of amplification (COA) of the hydrate/water sorption prototype, in low- and high-pressure working mode (m is the inert mass of the reactor).

reported in x-axis of Fig. 7. DX is the advancement of the reaction (mentioned in Section 2.2) performed in the reactor: $DX = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}$.

Therefore, the calculated COA is higher than 1.25 in both modes if the reaction advancement reaches 80%. It can be improved up to 1.3 by a reactor design reducing the inert mass from 15 to 10 kg.

4. Experimentations

This prototype, based on hydrate/water as a reactive pair, has been experimented in the working conditions of the high-pressure mode, and simulated in low-pressure mode. A typical cyclic operation carried out at high pressure is described in this section. The behaviour of the prototype during the process is presented first. Then, the performances of this system are discussed.

4.1. High-pressure mode

4.1.1. Experimental working

Five successive typical cycles, for a single reactor, are presented in Fig. 8. Each cycle is composed of two main reaction phases (decomposition at high temperature and synthesis at lower temperature), separated by two intermediate conditioning steps (heating/pressurisation and cooling/depressurisation) which allow the reactor to reach the reaction working conditions, without any change in the reaction advancement X.

The change in the reaction direction is controlled by the reaction advancement X which is plotted in Fig. 8a, from 0% to 80% (increasing values in decomposition phase). The reactant temperature (not presented in the figure) changes in the range from 150 to 320 °C during the whole cycle. The rapid change in the reaction direction is demonstrated in Fig. 8b: the pressure in the

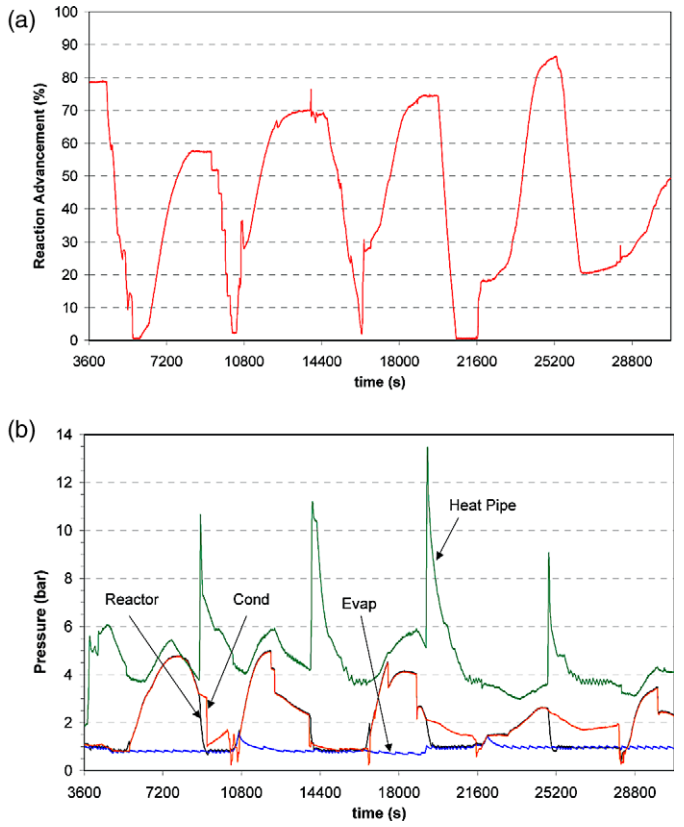


Fig. 8. Experimentation of a single reactor of the $MnCl_2/H_2O$ prototype in high-pressure mode (five successive typical cycles). (a) Reaction advancement X (from 0% to 100%, increasing during the decomposition reaction). (b) Pressure evolution of the main elements: heat pipe loop, reactive gas condenser and evaporator, and reactor.

reactor quickly changes from the condenser pressure (about 4 bars) to the evaporator one (about 1 bar).

It can be noted that the cooling of the reactor is more efficient than its heating: the slope of the advancement plot (Fig. 8a) is greater in synthesis than in decomposition phase. The main reason is the efficiency of the heat pipe cooling, despite the unusual configuration and the cyclic behaviour of the reactor presented in Fig. 8b. Some pressure peaks inside the HP can occur at the beginning of the cooling phase (see Fig. 8b), due to the large temperature difference between the reactor wall and the working fluid flowing from the HP receiver. But, after a while, the pressure stabilises between 4 and 6 bars. On the other hand, despite the effectiveness of the blocking device, a significant conductive heat transfer through the HP wall is observed during the heating phase. It could be reduced by inserting an isolating section before the heat pipe valve (VHPi), but such thermal losses through the blocked heat pipe penalise the heating phase. Nevertheless, this heat pipe provides heat at a temperature range of 140–180 °C during the synthesis phase. During the decomposition phase, the useful heat production occurs at the condenser, at a mean temperature about 130 °C.

The mean value of the cycle time of this high-pressure mode is 87 min. It is divided into: 8 min of heating (pressurisation of the reactor), 44 min of decomposition reaction (and condensation of the reactive gas), 4 min of cooling (depressurisation of the reactor) and 31 min of synthesis reaction (and evaporation of reactive liquid).

Fig. 9 shows the corresponding power evolutions reached by the pilot plant in high-pressure working mode. The average values are in agreement with the designed powers: 1290 W for the high-temperature heat input (heating and decomposition), 1790 W at HP condenser (cooling and synthesis phases), 530 W for the reactive gas condenser and 560 W for the evaporator.

4.1.2. Performances

From these experimental results, the performances of the hydrate cycles in high-pressure mode have been calculated for several experimental cycles. Table 1 summarises these results. The thermal energies Q_{out} (reactor cooling and synthesis), Q_{cond}, and Q_{evap} are measured at the corresponding coolant loops (see Fig. 4). Q_{input} is the measured electrical energy provided to the reactor for heating and decomposition phases.

These performances are mean values calculated over several pairs of heating/cooling phases in order to minimise the error due to the unavoidable differences in the advancement and temperatures at the boundaries of a cycle. Moreover, the unused heat flux flowing through the blocked HP during heating phases has been deducted of the electrical heat input. This heat flow can be easily measured at the cooling loop of the HP condenser when the prototype operates with a single reactor. Heat losses of the reactor are rather low (less than 6% of the electrical in put) because it is surrounded by the evaporator part of the HP which acts as an isolating space when the HP is blocked.

The mean value of the COA is 1.25. The measured values are in the range 1.1–1.41.

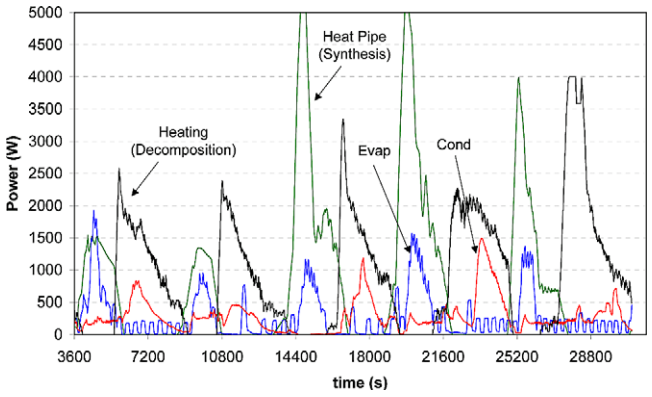


Fig. 9. Evolutions of the powers during a typical experiment of the hydrate prototype in high-pressure mode. Powers involved at the electrical heating of the reactor (black), heat pipe (green), condenser (blue) and evaporator (red) of the reactive gas. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 1
Temperature conditions (°C) and performances of the hydrate prototype operating in high-pressure mode

High-pressure mode									
T_{evap}	95				95			95	
T_{cond}	140				125			120	
T_{synt}	160				145			150	
T_{dec}	320				330			320	
Cycle number	1	2	3	4	1	2	3	1	2
Q_{input}	3554	3480	3480	3832	3605	3517	3380	6610	5319
Q_{out}	3376	3426	3456	4015	3143	2838	3032	5285	4331
Q_{cond}	1123	896	896	822	1587	1813	1748	1837	1565
Q_{evap}	1120	1025	1045	1197	1233	1274	1535	843	850
COA	1.266	1.245	1.251	1.262	1.312	1.323	1.414	1.078	1.108

4.2. Low-pressure mode

4.2.1. Experimentation at low pressure

This working mode requires a low evaporation temperature, about 20–40 °C (from ambient or waste heat source), corresponding to a vapour pressure lower than 70 mbar.

Such a low pressure could lead to mass transfer limitations, in the porous reactive block or within the reactive grain of salt, during synthesis phase while the reactor is connected with the evaporator.

Therefore, the feasibility and the kinetics of this water/hydrate reaction have to be studied in such conditions. A small experimental apparatus was built for this purpose. It couples a solid–gas reactor, sized for about 1 mol of reactive salt, and an evaporator/condenser. This apparatus allows the measurement of the kinetics at controlled pressure and temperature. The experimentations proved an effective kinetics when evaporation pressure is in the range from 0.1 to 5 bar, even for rather low equilibrium drops (smaller than 20 °C). They also present a significant but foreseen decrease of the kinetics at low pressure: the synthesis duration is about four times longer when the evaporation temperature decreases from 140 to 40 °C.

The behaviour of the prototype was also checked at low pressure, i.e. for evaporation at 50 °C (0.1 bar). This experimentation led to a heat production at 100 °C from the condenser and at 125 °C from the heat pipe, which is the minimal driving temperature for the double effect $LiBr/H_2O$ absorption machine. Fig. 10 describes the powers reached in this low-pressure mode. They are lower than those obtained in high-pressure mode, and the synthesis reaction is rather long (105 min), probably because of mass transfer limitations inside the porous reactive medium. The decomposition, occurring at 1 bar (corresponding to a condensation temperature of 100 °C), lasted about 73 min. The mean powers are 1530 W for the high-temperature heat input, 410 W at the condenser, 820 W from the heat pipe transferring the synthesis power, and 240 W for the evaporator.

4.2.2. Simulation tool

Because of parasitic condensation and limit of accuracy, only few low-pressure experimentations of the prototype are reliable. Therefore, we decided to adapt and use a simulation

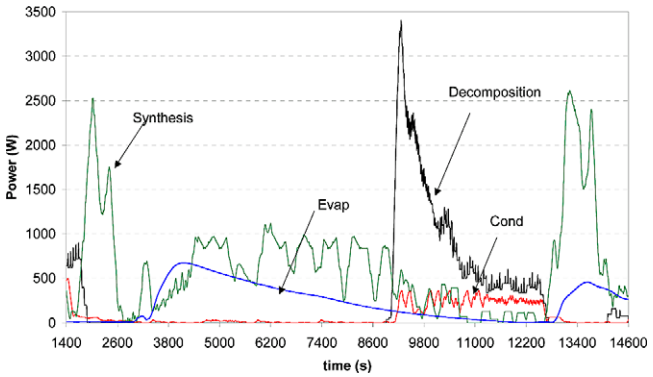


Fig. 10. Evolutions of the powers during a typical experiment in low-pressure mode. Powers involved at the electrical heating of the reactor (black), heat pipe (green), condenser (blue) and evaporator (red) of the reactive gas. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

code, developed previously, to overcome the problem of incomplete experimental results. It takes into account the reactor and reactive block and the various parts of the heat pipe as shown in Fig. 11. Each element of this diagram is represented by a single temperature, and the model is composed of the whole set of energy balances of these elements.

Before simulating and analysing the prototype behaviour, preliminary steps have been fulfilled:

– Identification of heat transfer characteristics of the prototype based on available experimentations. Table 2 summarises the resulting values. The exchanges with external coolants are in the classical range. The area of the HP evaporator wall has been oversized in order to

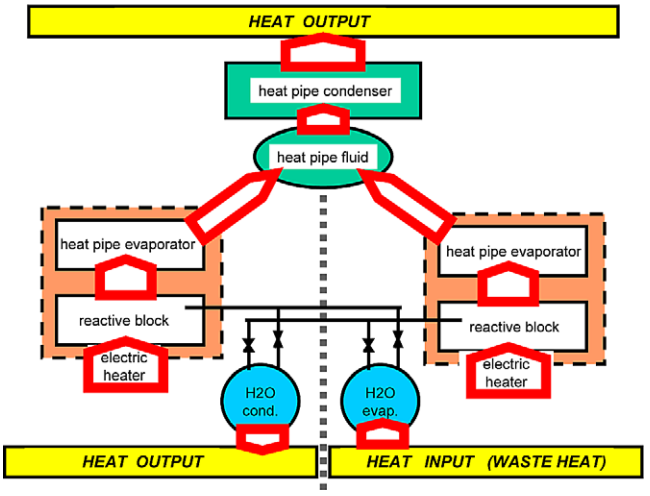


Fig. 11. Block diagram of the simulation tool of a pseudo-continuous solid–gas system, cooled by a gravitational heat pipe.

Table 2
Identification of the heat transfer characteristics of the prototype

Heat transfer coefficient between each element and its cooling loop (W/K)		Heat transfer coefficient × exchange area within the elements $W/(m^2\ K) \times m^2$		
H_2O condenser/cooling loop	100	Heat pipe	Evaporator wall/fluid	600×0.42
H_2O evaporator/cooling loop	200		Fluid/condenser wall	500
Heat pipe condenser/cooling loop	600	Reactive block	Fluid/electrical heater	1100×0.02
			Fluid/heat pipe evaporator wall	180×0.39

favour the heat transfer with the reactive block, which is the most limiting transfer ($H_{sw} = 180\ W/m^2\ K$). As a result, the heat flow density is rather low and leads to a poor heat transfer coefficient at the boiling side.

– Identification of kinetic parameters of the prototype and their evolution with working conditions. These parameters have been first identified using the small reactor results, then checked on available prototype results. Thus, the strong decrease of the kinetic parameter with the pressure (typically about one order of magnitude between 4 and 0.1 bar) is taken into account in the simulations [11].
– Comparison of simulations and available experimental results of the prototype in a rather large range of working pressure (0.5–4 bar), that underscores the good agreement: ±6% on the reactive phase durations, and ±9% on the energies involved.

Therefore, we can achieve reliable simulations of the hydrate cycle in low-pressure mode.

4.2.3. Simulation of the prototype working at low-pressure mode

Several simulations have been performed in the range from 120 to 160 °C for synthesis and condensation temperatures. These working conditions allow the coupling with a double-effect $LiBr/H_2O$ absorption chiller that will be discussed in the following section. The evaporation temperature is fixed (35 °C). Therefore, for these simulations, we can only act on the decomposition temperature of the hydrate cycle.

The cycle management of two reactors out of phase in a pseudo-continuous system has been previously studied by our team [10]. We concluded that a symmetrical cyclic working (i.e. involving the same duration of endo- and exothermal phases of the cycle) balances the reaction advancement of the two phases, and enhances the energetic performances (COP and COA) of such systems. Therefore, for each simulation of the hydrate cycle in low-pressure mode, the decomposition temperature has been adjusted to lead to such symmetrical cycle.

The following graphs (Fig. 12) summarise these simulation results. In the graph of Fig. 12a, the reaction advancement range DX is 0.6. The COA of the topping cycle is nearly constant and about 1.2. The left-side axis shows the strong decrease of the mean power provided by the hydrate cycle (condensation and synthesis heat), when the synthesis temperature increases (from 120 to 140 °C). This phenomenon is linked to the reduction of the thermal pinch DT_{eq} between the equilibrium and working conditions of the synthesis phase ($DT_{eq} = 25$–6 °C, respectively).

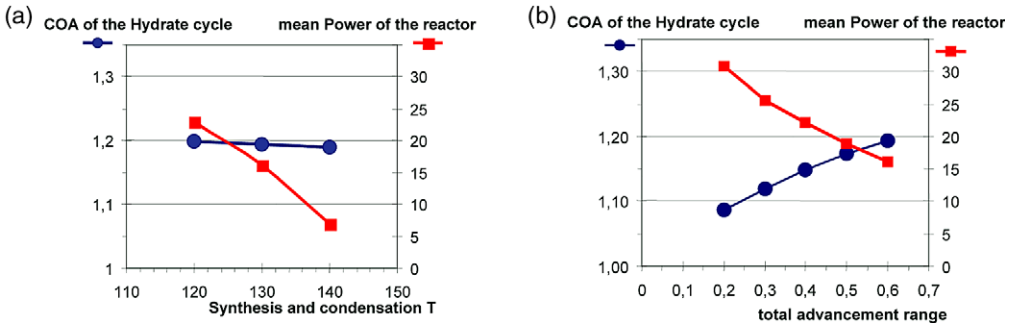


Fig. 12. Simulated performances of hydrate prototype in low-pressure mode (a) for a fixed working range of the reaction advancement ($DX = 0.6$); (b) for $T_{evap} = 130\ ^{\circ}C$.

This low available pinch for the heat recovery from the hydrate reactor is the main difficulty of such process. To overcome this problem and improve the mean power, we can perform reactions with a lower advancement range, but this management leads to a significant reduction of the COA. Fig. 12b presents this behaviour: based on relative values between $DX = 0.6$ and 0.2, the COA decrease is slightly higher than the power increase. Therefore, the lowest reasonable value of DX should be about 0.5, leading to a COA about 1.18.

Nevertheless, the mean power enhancement could also result from a reactor design specifically adapted to the working conditions of low-pressure mode, and hence favouring mass transfer at low pressure, while the actual reactor is based on a compromise between the low- and high-pressure mode requirements.

5. Application: cascaded chillers

Among the various sorption systems, liquid sorption chillers such as $LiBr/H_2O$ systems are the most efficient ones for a positive cold production. They can reach high COP (up to 0.75) when they are implemented as single effect systems [22]. Moreover, cascaded cycles such as double-effect systems can be achieved by coupling two sorption cycles working at different temperature ranges [23–25]: the released heat of the high-temperature cycle (i.e. provided by the absorber and/or the condenser) is recovered to fire the low-temperature cycle. The high-temperature cycle can be a $LiBr/H_2O$ cycle, too: the COP of the cascade can reach 1.25 [26].

Due to heavy corrosion problems, such liquid sorption cycles cannot work at temperature over 145 $^{\circ}C$, and therefore could hardly perform a triple-effect system [27], while solid-sorption cycles do not present such limitation. Thus, the $MnCl_2/H_2O$ system studied in this paper can be used as topping cycle to supply heat to a double-effect $LiBr/H_2O$ chiller and perform either a triple-effect cascade, when the $MnCl_2/H_2O$ system works at high-pressure mode, or a quadruple-effect cascade when it works at low-pressure mode. The typical working conditions are displayed in Fig. 13.

The performances of such cascades are estimated according to the superposition method [24,25]. The double effect $LiBr/H_2O$ absorption cycle is divided into two single stages: a

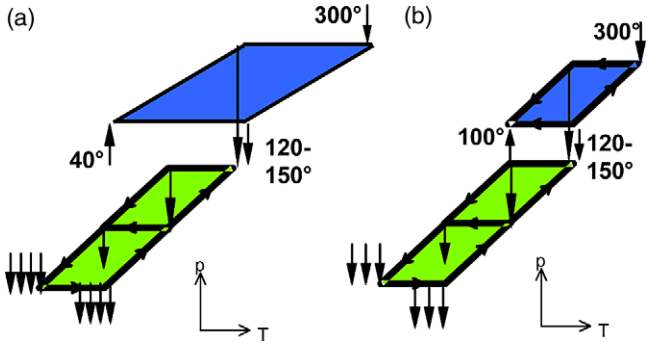


Fig. 13. Cascaded chillers coupling a $LiBr/H_2O$ absorption cycle (bottoming cycle, green), and a $MnCl_2/H_2O$ solid-sorption cycle (topping cycle, blue) working (a) in low-pressure mode, and (b) in high-pressure mode.

low-temperature cycle and a high-temperature cycle. As described in Fig. 14, for each single stage, we quantify the heat amounts involved in each element of the system when a normalised heat input is supplied at the high-temperature element (either generator, or solid–gas reactor in decomposition phase). For absorption cycle, the asymmetry factor A quantifies the difference between the heat input at the generator and heat output at the absorber. For solid-sorption cycles, this factor A is related to the reactor, respectively in decomposition and synthesis phases.

Taking into account the thermal couplings between the cycles, one can express the global COP of the cascade as a function of the performances of the low- and high-temperature absorption cycles (subscripts 1 and 2, respectively) and the hydrate topping cycle (subscript 3):

– when involving a low-pressure topping cycle (Fig. 13a):

$$\mathrm{COP}_{\text{cascade low-pressure mode}} = \mathrm{COP}_2 * [(1 - \mathrm{A}_3) + (\mathrm{COP}_3 + \mathrm{A}_3)] + \mathrm{COP}_1 * (\mathrm{COP}_2 + \mathrm{A}_2) * (1 + \mathrm{COP}_3)$$

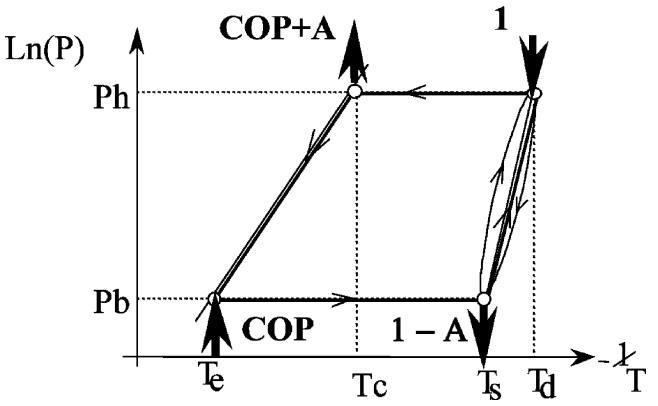


Fig. 14. Definition of the asymmetry factor A and the COP of a sorption cycle.

Table 3
Performances of cascaded system, coupling a double-effect $LiBr/H_2O$ absorption cycle and hydrate topping cycle operating in low-pressure and high-pressure mode (All temperatures are in °C).

T_{evap}	T_{cond}	T_{synt}	T_{dec}	COA*	COP cascade
Cascaded system—hydrate topping cycle in high-pressure mode					
95	140	160	320	1.26	1.30
95	125	145	330	1.35	1.35
95	120	150	320	1.10	1.22
Cascaded system—hydrate topping cycle in low-pressure mode					
40	100	125	310	1,027	1,352

* Mean value from the set of experimental results presented in Table 1, excluding the first cycles.

– when involving a high-pressure topping cycle (Fig. 13 b)

$$\mathrm{COP}_{\text{cascade high-pressure mode}} = \mathrm{COP}_2 * (\mathrm{COP}_3 + 1) + \mathrm{COP}_1 * [(\mathrm{COP}_2 + \mathrm{A}_2) * (1 + \mathrm{COP}_3) - \mathrm{COP}_3]$$

The calculations are based on the experimental and simulated performances of the hydrate topping cycle presented in Section 4, and on the following experimental data for the absorption cycles: $\mathrm{COP}_1 = 0.7$ and $\mathrm{A}_1 = 0.05$ for the lower temperature cycle, and $\mathrm{COP}_2 = 0.63$ and $\mathrm{A}_2 = 0.1$ for the higher temperature cycle [26]. From these values, Table 3 summarises the resulting performances of the whole cascades.

These calculations show that this kind of cascaded chiller can achieve a COP up to 1.35. Cascades involving high- or low-pressure hydrate cycles lead to rather close COP. However, it should be noted that the second type of cascade presents a greater potential of improvement. Moreover, such cascade uses low-temperature waste heat, while the cascade with a hydrate cycle in high-pressure mode requires a heat source at about 100° for its evaporator.

6. Conclusion

The experimentations that have been carried out demonstrate the feasibility of high-temperature hydrate cycles. This kind of cycle is environment friendly (using water as active gas). The reaction kinetics is satisfactory despite some mass transfer limitations at low-pressure, that must be carefully taken into account for further reactor designs. This system can thus lead to powerful machines by implementing several well-designed reactors.

These experimentations raised the problem of corrosion that may occur at low operating pressure while the working conditions (pressure, temperature) are close to the solution limit. Moreover, the formation of a hydrate solution is favoured by parasitic condensation on the reactor wall. Nevertheless, technical solutions can prevent these corrosion problems: adaptation of the reactor design, of the reactive gas inlet, constitutive material of the reactor (improved stainless steel), better insulation, etc. In spite of these elements, water/hydrate topping cycles are challenging but promising systems.

Another innovative point of this research work is the use of a gravitational heat pipe for extracting the synthesis heat from the reactor. These experiments demonstrate their efficiency (small thermal pinch) and their ability to be used in cyclic operating mode. Consequently, gravitational heat pipe technology has been validated and such heat pipe can be efficiently used to design cascaded systems.

The performances expected from a cascade machine, using a high-temperature hydrate cycle as topping cycle to drive a double-effect $LiBr/H_2O$ absorption cycle, are up to 1.35 (based on the performance of 1.15 for the absorption cycle). This is an improvement of about 17%, compared to the most efficient absorption chillers.

Acknowledgements

These researches have been partly performed in the framework of the contract JOE3-CT98–0055: new sorption systems for air-conditioning in buildings, funded by the commission of the European communities (European non-nuclear energy programme) and the CNRS.

References

[1] Institut International Du Froid. Proceedings of the Conference: Solid Sorption Refrigeration/Le Froid à Sorption Solide, Paris, Science et Technique du Froid. 1992.
[2] Proceedings of the International Heat Pump Absorption Conference, New Orleans, USA: American Society of Mechanical Engineers; 1994.
[3] Proceedings of the International Absorption heat pump conference, Montreal, Canada, 1996.
[4] Proceedings of the International Sorption Heat pump Conference ISHPC, Munich, Germany, 1999.
[5] Spinner B. Changes in research and development objectives for closed solid-sorption systems. Keynote paper. Proceedings of the Ab-sorption Heat Pump Conference, Montreal, Canada. 1996.
[6] Spinner B. La climatisation par système thermochimique. Revue générale du froid 1997;11(88).
[7] Stitou D, Mazet N, Spinner B. Experiment on a thermochemical pilot: continuous and simultaneous production of cold and heat at high temperature level. Proceedings of ISHPC, Munich, Germany. 1999.
[8] Spinner B, Goetz V, Mazet N, Mauran S, Stitou D. Performance of chemical heat processes coupled to a solar source. Journal de Physique IV 1999;9(3):355–60.
[9] New sorption systems for air-conditioning in buildings. Contract JOE3–CT98–0055, funded in part by the commission of the European communities, in the framework of the JOULE-III programme (European non-nuclear energy programme), 1998–2001.
[10] Castets K, Mazet N. Analysis and optimization of the cyclic working mode of thermochemical transformers. Applied Thermal Engineering 2000;20:1649–66.
[11] New sorption systems for air-conditioning in buildings. Contract JOE3–CT98–0055, Task D1, Publishable report. The commission of the European communities, 2002.
[12] Kato Y, Yamashita N, Kei Kobayashi, Yoshizawa Y. Kinetic study of the hydration of magnesium oxide for a chemical heat pump. Applied Thermal Engineering 1996;16(11):853–62.
[13] Kato Y, Kobayashi K, Yoshizawa Y. Durability to repetitive reaction of magnesium oxide/water reaction system for a heat pump. Applied Thermal Engineering 1998;18(3–4):85–92.
[14] Coste C, Mauran S, Crozat G. Procédé de mise en oeuvre de réaction gaz–solide. Fr Patent 8309885, June 15, 1983, US Patent 4595774, June 17, 1986.
[15] Bou P, Prades P, Moreau M. Procédés de fabrication de composites actifs à base de graphite expansé. French Patent 95 03979, March 28, 1995.

[16] Mauran S, Lebrun M, Prades P, Moreau M, Spinner B. Procédé de réalisation d'un composite actif. French Patent 90 04660, April 11, 1990, European Patent 0477343, April 1, 1992.
[17] Mauran S, Prades P, I'haridon F. Heat and mass transfer in consolidated reacting beds for thermochemical systems. Heat Recovery Systems and CHP 1993;13(4):315–9.
[18] Lu HB, Mazet N, Spinner B. Modeling of gas–solid reaction-coupling of heat and mass transfer with chemical reaction. Chemical Engineering Science 1996;51(15):3829–45.
[19] Mauran S, Rigaud L, Coudevylle O. Application of the Carman–Kozeny correlation to a high-porosity and anisotropic consolidated medium: the compressed expanded natural graphite. Transport in Porous Media 2001;43:355–76.
[20] Olives R, Mauran S. A highly conductive porous medium for solid-gas reactions: effect of the dispersed phase on the thermal tortuosity. Transport in Porous Media 2001;43:377–94.
[21] Mazet N, Bonnissel M, Wagner A. Gravitational heat pipes for discontinuous applications. Applied Thermal Engineering 2002;22:61–81.
[22] Pons M, Meunier F, Cacciola G, Critoph RE, Groll M, Puigjaner L, et al. Thermodynamic based comparison of sorption systems for cooling and heat pumping. International Journal of Refrigeration 1999;22(1):5–17.
[23] Alefeld G, Radermacher R. Heat conversion systems. London: CRC Press; 1994.
[24] Satzger P, Ziegler F, Stitou D, Spinner B, Alefeld G. Advanced sorption chillers for gas cooling. ASHRAE Symposium on Ab/Sorption Heat Pumps and Refrigeration Systems, Atlanta, USA. 1996.
[25] Stitou D, Spinner B, Satzger P, Ziegler F. Development and comparison of advanced cascading cycles coupling a solid/gas thermochemical process and a liquid/gas absorption process. Applied Thermal Engineering 2000;20:1237–69.
[26] Storkenmaier F. Private communication, ZAE Bayern, September 2001.
[27] Ziegler F. State of the art in sorption heat pumping and cooling technologies. International Journal of Refrigeration 2002;25(4):450–9.

International Journal of Thermodynamics (IJoT)
ISSN 1301-9724 / e-ISSN 2146-1511
www.ijoticat.com

Vol. 15 (No. 3), pp. 177-185, 2012
doi: 10.5541/ijot.352
Published online: Aug. 9, 2012

Comparative Assessment of Processes for the Transportation of Thermal Energy Over Long Distances*

Julien VALLADE[a], Nathalie MAZET[a**], Pierre NEVEU[a,b], Driss STITOU[a]

[a] PROMES-CNRS Laboratory - Rambla de la Thermodynamique, Tecnosud – F-66100 Perpignan
[b] University of Perpignan UPVD 52 avenue Paul Alduy, F-66860 Perpignan

Abstract

This papers deals with the transportation of thermal energy over long distances that could allow the recovery of waste heat from industrial sites. Processes involving thermochemical transformations can be relevant for such purpose as they involve the transportation of a reactive fluid at ambient temperature, and thus allow large distances between source and users. This paper aims to evaluate the performances of a thermochemical system designed for the transportation of thermal energy, and to compare it to classical processes devoted to the same purpose (involving electricity, coolant, slurry). A general method has been developed to assess the performances of all the paths of energy transportation. This paper is focused on the application of this methodology to cold utilities on the user site. The aim is to analyze the relevance of each process on the same basis. The exergy destruction in each part of these systems is analyzed and the exergy efficiencies are compared.

Keywords: *Thermochemical process; heat transportation over long distance; exergy.*

1. Introduction

Industrial waste heat represents a huge amount of thermal energy, which is usually released several tens of kilometers away from potential users. The most obvious application is the recovery of this low temperature waste heat for distant heat and/or cold needs such as district heating, food-processing industry, etc. Therefore, the transportation of heat over long distances (over 10 km) represents a real scientific and technical challenge for a better and sustainable management of the energy resources.

Several research projects are focused on this research area (Kugeler et al., 1975; Hoehlein et al., 1981; Zeng et al., 1992; Bach et al., 1998, Nasako et al., 1998; Hasegawa et al., 1998; Liu et al., 2002; Stitou et al., 2002; Martin et al., 2006; Berthiaud et al., 2006; Le Pierrès et al., 2009; IEA-ECES- annex 18, 2010).

A lot of them propose to implement a thermochemical process between the source and user sites, in order to replace the transportation of thermal energy by the transportation of an active fluid (a reactive gas for example). As the fluid is transported at ambient temperature, the thermal losses are low, and transportation over long distances can be considered.

2. Thermochemical processes for transportation of thermal energy

Processes involving thermochemical transformations can be relevant for heat transportation purposes. The transformations can be an ab- or ad-sorption, a chemical reaction, a phase change, etc.

In their general working, thermochemical processes couple two reversible thermochemical transformations using the same active fluid so they can exchange this fluid (Pons et al., 1999; Le Pierrès et al., 2007; Stitou et al., 2011). The two transformations occur in two distinct vessels. The operating mode of the whole system involves two steps in a cyclic mode: in the first vessel, the first transformation is endothermic and releases the reactive fluid, which is transferred to the other vessel where the fluid is consumed by another transformation, an exothermal one. In the second step, by a proper change of the thermodynamic operating conditions, the transformations are reversed and the fluid flows back to the first reactor. The temperature level of the endothermal and exothermal effects can be adapted to the available source and users by a proper selection of the reactive salt and gas (Neveu et al, 1993).

As described by Figure 1, such system can fulfill the particular purpose of transportation of thermal energy. In that case, the two transformations occur on two remote sites, and they exchange the reactive fluid through a pipe network between the two sites.

In the first step (see Fig.1), the endothermal reaction is carried out on the source site, using the available source heat at T_S. Then, on the user site, the fluid is involved in an exothermal reaction and consequently releases heat to the user.

In the second step, the system must be regenerated i.e. the reverse reactions is carried on and the reactive fluid is sent back to the source site. This second step will occur at a lower temperature: on the user site the endothermal reaction uses free ambient heat, while on the source site, low temperature heat produced by the exothermal reaction is rejected to the environment.

Obviously, the reagents have to be correctly selected and the operating thermodynamic conditions properly fixed to suit to this cyclic working (Mazet et al., 2009).

It is worth noting that one can take advantage of the endothermal process occurring on the user site: this temperature $T_{U,cold}$ can be low enough for a cold application

*This paper is an updated version of a paper published in the ECOS'10 proceedings. It is printed here with permission of the authors and organizers.

** Corresponding Author

on the user site. This application required a reactive pair whose working temperatures are shifted down compared to the previous ones.

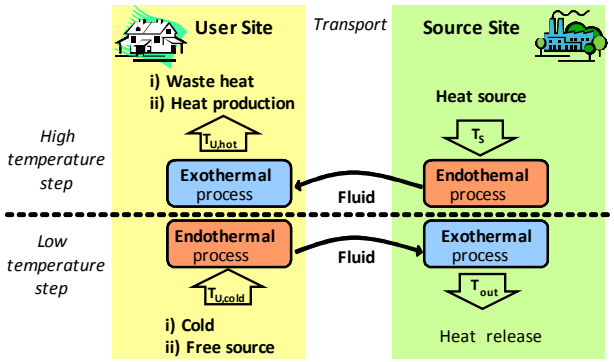


Figure 1. Principle of the thermal energy transportation over long distance by a single-effect thermochemical process, using a remote source at T_S, to provide heat at $T_{U,hot}$ (ii) or cold at $T_{U,cold}$ (i) to the user.

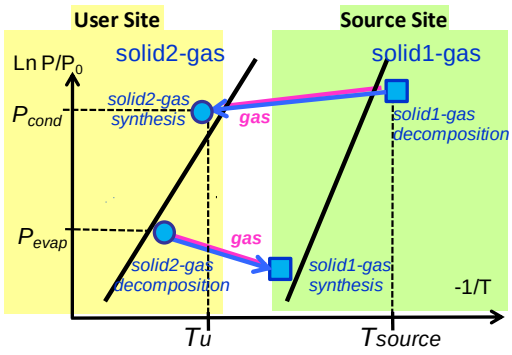
Thus these thermochemical systems allow producing several functionalities on the user site: cold production, heat production or heat upgrading (i.e. $T_{U,hot}>T_S$). This multifunctionality is a really innovative characteristic of this concept.

As the fluid is always transported at ambient temperature, the source-to-user distance less affects the energy transportation efficiency. It is another important advantage of such a process for energy transportation.

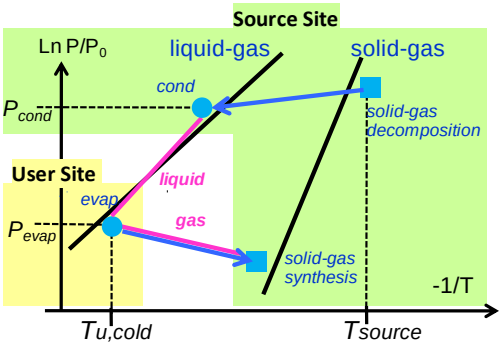
It must be noted that this process does not transport thermal energy, but it transports a fluid that allows a thermal production on each site. Nevertheless, for the sake of simplicity, this system is called a thermal energy transportation system here after.

For a thermal energy transportation system based on solid-gas reactions, the plant should involve two solid gas reactors (using two different reactive pairs), one on the source site and the other on the user site, coupled by the transportation of the reactive gas between them (Spinner et al., 2002; Bach et al., 1998; Kato, 2006; Mazet et al., 2009). For such transformation, the operating conditions are usually plotted on a Clapeyron diagram ($Ln(P/P_0)$ vs 1/T, Figure 2a). In such a diagram, solid/gas equilibrium conditions (p, T) are approximately displayed by a straight line. For the first step, the endothermal decomposition of pair 1 occurs on the source site using the high temperature source, while the exothermal synthesis reaction of pair 2 takes place and provides heat to the remote user. For the second step, these solid-gas reactions are reversed: using a free low temperature source on the user site, the decomposition of pair 2 is carried out, allowing the gas to flow back to the source site, and the synthesis of pair 2 on source site.

For such solid-gas sorption system, the two steps correspond to high and low values of both operating temperature and pressure. Recall that to change from the low to high pressure step, the reactor is disconnected from the low pressure pipe and heated. Therefore, the reactor pressure increases according to the Clapeyron relation represented by the equilibrium line on Figure 2. Thus, this pressurization does not require any additional mechanical work. Once the high pressure is reached, the reactor is connected to the high pressure pipe.



(2a)



(2b)

Figure 2a and 2b: Operating conditions of a thermal energy transportation by a solid-gas sorption process, using a remote source at T_{Source} to provide: a) heat at T_U; b) cold at $T_{u,cold}$. The black lines are the equilibrium conditions of the solid-gas reaction. The pink lines refer to the transported fluid and the pressure at both ends of the pipes. (Figure is in color in the on-line version of the paper).

For the peculiar purpose of cold production, it is well known that the evaporation of a fluid is the most relevant transformation. Thus the process can couple the phase change of a fluid on the user site and a solid/gas reaction involving the same gas on the source site. As the evaporator is the single component that must be on the user site, the system described in Figures 1 and 2a can be slightly simplified and improved: the evaporator is the single component located on the user site while the condenser is located on the source site. The solid-gas reactor remains on the source site (Figure 2b). As a result, during one step (the cold production step) the reactive gas is produced at the evaporator and then flows to the reactor on the source site while during the other step the gas produced by the reaction is condensed on source site and then it flows as a liquid to the user site.

A thermal energy transportation system can also be based on liquid-gas sorption (ab-sorption). Such a system works in a similar way as solid/gas systems, and it could be used for the same purpose of transportation of thermal energy for cold production (Kang et al., 2000; Liu et al., 2002; Akisawa et al., 2005; Ma et al., 2010). The generator and condenser should be on the source site, the absorber and evaporator on the user site (Figure 3). But, liquid/gas systems have several drawbacks compared to solid/gas thermochemical systems. First they require the transportation of 3 fluids: the rich solution, the poor one, and the condensate. Second, they need mechanical energy to drive these fluids: it is mandatory for the poor solution,

and the difference between the high and the low pressures is much lower than for solid gas systems and it could be too low for the fluid transportation.

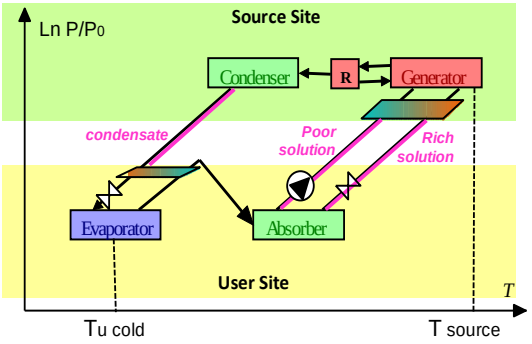


Figure 3. Operating conditions of a thermal energy transportation based on a liquid-gas absorption, using a remote source at T_{Source}, to provide cold at $T_{U\ cold}$. The pink lines refer to the 3 transported fluids and their pressures. (Figure is in color in the on-line version of the paper).

Accordingly, absorption systems are not considered in this paper, which is focused on the most promising thermochemical systems for transportation of thermal energy, and its comparison with classical ways of energy transportation.

Thermal energy transportation systems based on solid-gas thermochemical processes are investigated at CNRS-PROMES for several years (Spinner et al., 2002; Spinner et al., 2005; Mazet et al., 2009; Le Pierrès et al., 2009). We have thoroughly studied several concepts of cycles (single effect or cascade) fulfilling the requirements of the transport of thermal energy, and analyzed the potentialities of these concepts according to the reactive pairs.

Now, the performances of these systems have to be evaluated, according to operating temperatures, power, source-to-user distances, etc. In order to strengthen this analysis, classical processes of energy transportation (i.e. electricity network coupled with a heat pump, transport by coolant (sensible heat) or slurries (latent heat)) are included in this evaluation. The final objective of this work is to rank these various systems and to define the scope of relevance of each process according to the temperatures of the source and the users, and the distance for transportation.

3. Comparative assessment

This assessment will compare the innovative thermochemical processes and the classical systems. All of them operate through one of four means:

1. An electrical network : the most classical exergy system transportation (i.e. electricity coupled with a mechanical heat pump on user site) involves a conversion step from waste heat to electricity. The low temperature of the waste heat used as heat source can disadvantage the energy efficiency of this system.
2. A coolant network that widely exists as district heating or cooling system, but the length of the network is usually limited beyond 10 km. It is based on the sensible heat of the transported liquid.
3. A slurry network (ice slurry), that also exists as cooling systems. It involves the phase change of the transported fluid.
4. Reactive fluid network (gas or liquid) coupled with solid/gas thermochemical converters on the user and source sites, as described in Section 2.

This last means takes advantage of a fundamental difference from the other systems: when transporting chemical reagents, the pressure drop has usually a weak effect on the chemical potential, so that the exergy output on the user site has nearly the same value as the exergy input at the source site, whatever the distance is.

For this assessment, all of the systems are driven by the same heat source available on the source site at a given temperature, and all of them produce the same utility on the user site. In this paper, we focus on the recovery of industrial waste heat as heat source, and on cold production for air conditioning applications on the user side.

3.1. Principle

A general method has to be developed to assess the performances of all these paths of energy transportation on the same basis, whatever the form of the transported energy is (chemical, mechanical, etc.). Thermodynamics offers such a tool, namely exergy analysis (Prigogine, 1968).

All these processes can be divided in three sub-systems (Figure 4): two 'exergy converters', coupled to the exergy transportation network.

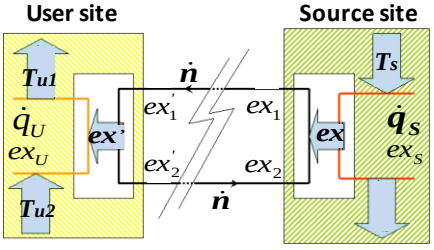


Figure 4. Generic scheme for thermodynamics analysis of energy transportation.

Each sub system is characterized by its exergy efficiency or exergy destruction:

▪ The converter on the source site converts the waste heat in a flow *n* of an extensity (electrons, gas, liquid, solid), characterized by a specific exergy ex. The exergy efficiency of this conversion process is defined as:

$$\eta_S = n \cdot \left(ex_1 - ex_2\right) \Big/ q_S \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_S}\right) \quad (1)$$

▪ The transportation network, which transports this extensity through one or several pipes to and from the user site. It involves exergy losses, characterized by an exergy destruction:

$$ex_D = n \cdot \left[\left(ex_1 - ex_1'\right) + \left(ex_2' - ex_2\right)\right] \quad (2)$$

▪ The converter on the user site which produces the useful heat or cold. Its exergy efficiency is:

$$\eta_U = q_U \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_U}\right) \Big/ n \cdot \left(ex_1' - ex_2'\right) \quad (3)$$

Then, the overall exergy efficiency η and the overall energy efficiency ε can be easily deduced:

$$\eta = |ex_U| / ex_S \qquad (4a)$$

$$\varepsilon = q_U / q_S = \eta . \left(1 - \frac{T_0}{T_S}\right) \Big/ \left(1 - \frac{T_0}{T_U}\right) \qquad (4b)$$

Eqs 1 to 4 clearly demonstrate the strength of exergy analysis, permitting to compare different types of processes with a unique generic formulation. Another advantage of using exergy efficiencies rather than energy efficiencies to describe the converters is that the former always lies between 0.3 and 0.5, depending on the complexity and the development of a technology, while the latter depends on both technologies and operating temperatures.

3.2. Assumptions for systems under study

The systems under study are described in Figure 5. All these systems are only fired by a heat source at T_S (waste industrial heat for example): we fixed T_S=100°C. When mechanical energy is required (for pumps or electricity transport), it is produced by a converter using the same input thermal source at T_S. All these systems provide the same cold utility on the user site. Thus, the user site operating conditions are fixed as: T_{U1}=8°C, T_{U2}=13°C. Moreover, we fixed a typical value for cold power: q_U=20 MW.

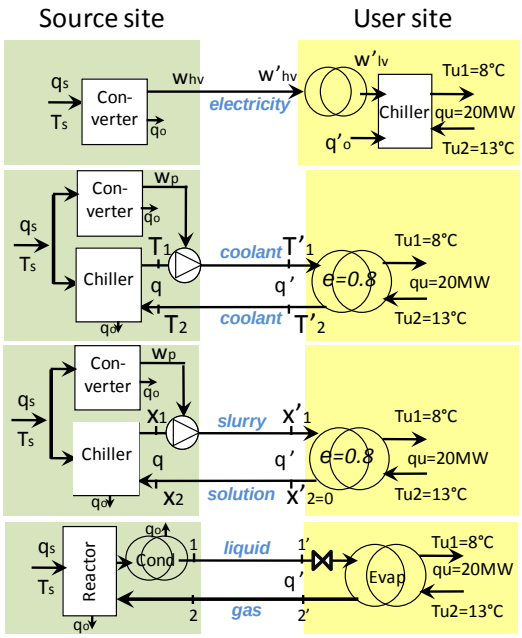


Figure 5: Energy transportation systems under study. Transport of: a) electricity, b) coolant, c) slurry, d) reactive fluid.

The following assumptions are required depending on the process:

- According to industrial standards (Favrat, 2008) we assume that all the thermodynamic converters (motor, converting heat to electricity, chiller converting heat to cold) have the same exergy efficiency: $\eta_C = \eta_{el} = \eta_{ch} = 0.4$. Due to the lack of industrial standards, the exergy efficiency of the thermochemical reactor is calculated.
- Heat exchanger effectiveness is e=0.8 (Incropera, 2007) and the energy efficiency is ε=1 (no thermal losses);
- The reference temperature for the exergy analysis is $T_0 = T_{air}$= 35°C in summer.
- The temperature of the soil surrounding the pipes is T_{soil}=20°C.
- The energy efficiency for the transport of electricity by extra-high voltage transmission lines is η_{hv}=0.97 and the efficiency of the conversion from extra-high to low voltage is $\eta_{hv/lv}$=0.9 (ERDF, 2010). In this case, the energy and exergy efficiencies are equal.

3.3. Methodology

The methodology consists of evaluating the system, starting from the user site and going towards the source site.

On the user site, the cold power and the operating temperatures are known, thus the output exergy is:

$$ex_U = q_U . \left(1 - \frac{T_0}{\tilde{T}_U}\right) = q_U . \left|\tilde{\theta}_U\right|$$

$$\tilde{T}_U = \frac{T_{U1} - T_{U2}}{Ln(T_{U1}/T_{U2})} \qquad (5)$$

Additional classical assumptions (heat exchange and pressure losses parameters, fluid velocities, etc.) are necessary to calculate step by step the state variables T, P (and x for two-phase flows) at each key point of the system (noted in Figure 5), and then to deduce the global exergy performance of the whole system.

According to the process, the exergy destruction due to the transport and the exergy efficiency on the source site are evaluated as follows.

▪ **Electricity network :**

The electric power required at the source site outlet is:

$$w_{hv} = ex_U / (\eta_{hv} . \eta_{hv/lv} . \eta_{ch}) = ex_S . \eta_{el} \qquad (6)$$

thus the inlet thermal power is:

$$q_S = q_U . \left(\left|\tilde{\theta}_U\right| / \theta_S\right) / (\eta_{el} . \eta_{hv} . \eta_{hv/lv} . \eta_{ch}). \qquad (7)$$

and the overall exergy and energy efficiencies are:

$$\eta = \eta_{el} . \eta_{hv} . \eta_{hv/lv} . \eta_{ch} \qquad (8a)$$

$$\varepsilon = \eta . \left(\theta_S / \left|\tilde{\theta}_U\right|\right) \qquad (8b)$$

▪ **Coolant network** :

The temperatures of the coolant at the ends of the transport lines are calculated thanks to the expressions of:

- the effectiveness of the user heat exchanger e = (T_{U2}-T_{U1})/(T_{U2}-T'$_1$) = 0.8,
- the thermal power supplied to the user q_u,
- the steady state heat balance of each line:

$$0 = q_i + m . (h_i - h_i') \qquad (9)$$

where the heat losses q_i on each line are:

$$q_i = hS_i.(T_i - T_i^{'}) / Ln((T_i - T_0) / (T_i^{'} - T_0)) \quad (10)$$

and the enthalpy variations (assuming an incompressible liquid are:

$$h_i - h_i^{'} = c(T_i - T_i^{'}) + v(p_i - p_i^{'}) \quad (11)$$

For the transport pipes, typical values of roughness (r = 0.1 mm) and liquid velocity (u = 3 m/s) are used to estimate the pressure drop (using Colebrook correlation, see Incropera, 2007, Chapter 8). The pipe diameter is deduced from u and q_U, which gives the coolant flowrate. The heat exchange h is fixed (h = 5 $Wm^{-2} K^{-1}$).

Thus, one can calculate the cold and mechanical powers supplied by the source site to the pipe network:

$$q = m.c.(T_1 - T_2)$$

$$w = m.v.\left[\left(p_1 - p_1^{'}\right) + \left(p_2^{'} - p_2\right)\right] \quad (12)$$

Two conversions are required on the source site: a heat-to-cold conversion by means of a sorption chiller (to cool the coolant) and a heat-to-electricity conversion (to produce the power for the pumps). Both are assumed to have the same exergy efficiency: $\eta_{ch} = \eta_{el} = 0.4$.

Thus, the input exergy is:

$$ex_S = \left|q.\left(1 - \frac{T_0}{\tilde{T}}\right) + w\right| \Big/ \eta \qquad \tilde{T} = \frac{T_1 - T_2}{Ln(T_1/T_2)} \quad (13)$$

and the overall exergy and energy efficiencies are:

$$\eta = q_U.\left|\tilde{\theta}_U\right| \Big/ ex_S \quad (14a)$$

$$\varepsilon = \eta.\left(\theta_S \Big/ \left|\tilde{\theta}_U\right|\right) \quad (14b)$$

- **Slurry network :**

This system is similar to the previous one on the source and user sites. It only differs in the thermodynamic data of the transport fluid (a slurry).

Among the very few slurries described in the literature, we have selected two of them:

- An ice/ethanol slurry which has been studied for cold production applications by several authors (Bel, 1999; Ionescu, 2007; Kousksou, 2007; Marvillet, 2003). The alcohol mass ratio w_a=10% leads to a freezing temperature at -4°C. Due to technical limits with pumps and valves, the ice mass ratio must be lower than w_i=40% (Marvillet, 2003). Thus, for w_a=10% and w_i=0 to 40%, the temperature of the water-ice-ethanol slurry varies from -4 to -8°C (Kousksou, 2007). The variations of the density, viscosity and enthalpy of the two-phase solution according to the ice mass ratio and temperature are calculated thanks to published data (Bel, 1999; Kousksou, 2007). Then, an equivalent specific heat of the slurry is deduced from a linear regression of the enthalpy variation vs. T. Moreover, we assume that the slurry is fully melted at the outlet of the user site i.e. $x_2^{'} = 0$. Thus, the fluid that flows back to the source is a one-phase water/ethanol solution. For sake of simplicity, we also fixed the ice ratio at the inlet of the user site : $x_2^{'} = 0.2$.

- A TBAB hydrate slurry : this fluid is a mixture of TBAB (tetra-n-butylammonium bromide) and water. It is interesting because its phase change temperature is close to the temperature required for air conditioning: at an initial mass concentration of TBAB at 15%, the melting temperature is 8.9°C. Thus, the destruction of exergy on the site user should be weaker.

The calculation methodology is similar to the ice slurry one, although very few physical and thermodynamic data are available for this innovative slurry (Darbouret, 2005).

Finally, with this set of data, we are able to calculate the thermal energy provided by the source and the mechanical power required for the transportation for both the solution and slurry:

$$q = m.\left[c_{solution}.(T_2 - T_{freezing}) + \tilde{c}_{slurry}.(T_{freezing} - T_1)\right]$$

$$w = m.\left[\frac{1}{\rho_{slurry}}\left(p_1 - p_1^{'}\right) + \frac{1}{\rho_{solution}}\left(p_2^{'} - p_2\right)\right] \quad (15)$$

The exergy and energy efficiencies are defined as before (Eq. 14).

- **Thermochemical process :**

For cold production applications, the solid/gas system described in Figure 1 can be designed in the simpler way described Section 2 and Figure 2b. The evaporator is located on the user site, while the solid/gas reactor and condenser are on the source site. Thus, the reactive fluid flows in liquid phase from the condenser on the source site, to the evaporator on the user site. Then, it flows back in gas phase from the evaporator to the solid-gas reactor, where the synthesis reaction occurs.

Thermochemical processes present an intrinsic pressure difference between the condenser and evaporator. In a classical working, this pressure drop is released in a throttling valve and the corresponding exergy is lost. In this long distance transportation process, one can take advantage of that interesting peculiarity: this pressure difference can be used to drive the liquid flow from the source to the user site (Mazet, 2009) as described in Figure 6.

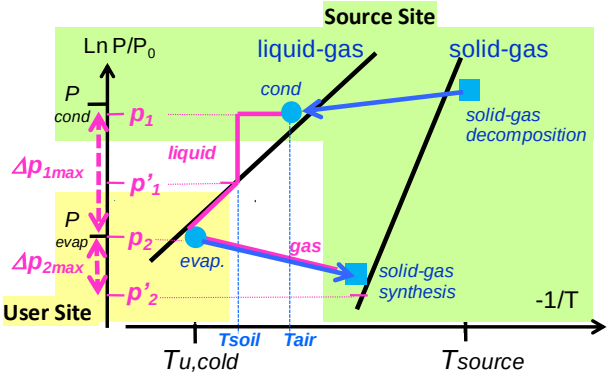


Figure 6. Operating pressures for the transportation of fluids in a thermochemical process.

Once condensed at T_{air}, the liquid is first subcooled at T_{soil} and then flows from the source site to the user site driven by the available pressure difference: $\Delta p_{max}=p_{cond}-p_{evap}$ where p_{cond} and p_{evap} are the saturated pressures at respectively T_{air}=35°C (summer ambient air, used as heat sink for the condenser) and T_{evap}=6.8°C (the required evaporator temperature, assuming the effectiveness of the evaporator $e=(T_{U2}-T_{U1})/(T_{U2}-T_{evap})=0.8$ as in the previous section).

Nevertheless, in order to be sure to transport a single-phase phase fluid and to avoid any bubbles in the line, the pressure at the end of the line must be higher than $p_{sat}(T_{soil})$, so the pressure drop which is available for the transport is $\Delta p_1 = (p_1-p_1') = (p_{cond}-p_{sat}\ (T_{soil}))$ (see Figure 6). The residual pressure drop $\Delta p'_1=(p_1'-p_1'')=(p_{sat}(T_{sol})-p_{evap})$ requires to feed the evaporator with a throttling valve.

For the back flow line, the gas pressure is bounded by $p_{sat}(T_{evap})$ on the user site, and by the operating pressure of the synthesis reaction that occurs in the reactor on the source site (Figure 6) $p_{syn}= p_{eq}(T_{air})+ \Delta p_{eq}$ where Δp_{eq} is the deviation from the equilibrium required for the reaction (corresponding to the usual temperature drop $\Delta T_{eq}=10$ °C). For this line: $\Delta p_2=(p_2'-p_2)= (p_{evap}-p_{syn})$.

Thus, unlike the previous cases, the pressure drop between user and source sites is fixed in both pipes. Thus, the fluid velocities and pipe diameters are then deduced from the known Δp and mass flowrates. Moreover, heat losses are neglected as the fluid is assumed at the soil constant temperature (20°C) all along both pipes. Last, for this innovative process, the exergy efficiency is not given but it is calculated (from enthalpies, temperatures and pressure of the inlet and outlet fluids of all the components on the source site). For sake of simplicity in this assessment, we consider the reactive pair $CaCl_2/NH_3$, whose thermodynamic data are well known (Fenghor, 1995; Touzain, 1999).

4. Results

4.1. Exergy analysis

Figure 7 compares the exergy efficiencies vs. the transportation distance for these four energy transportation processes. The energy efficiencies or COP are not presented: they are directly deduced from the exergy efficiencies as the temperatures T_S, T_U are fixed (see Eqn 4). Thus:

$$\varepsilon = \eta.\left(\theta_S \Big/ \left|\tilde{\theta}_U\right|\right) \quad where \qquad \theta_S \Big/ \left|\tilde{\theta}_U\right| = 1.9$$

First, Figure 5 demonstrates that a thermochemical process transporting reactive fluids at ambient temperature is relevant for a wider range of distances. As the transportation of the reactive fluid is driven by the existing pressure difference between the condenser and the evaporator, this system can work without any additional pumping expenditure. Similarly, the flow back to the source site is driven by the existing pressure difference between the evaporator and solid-gas reactor. Thus, the exergy destruction due to the transport and the exergy efficiency does not depend on the distance.

For the recovery of such waste heat, the thermochemical system is more efficient than electricity transportation driven by the same source, and coupled with a heat pump.

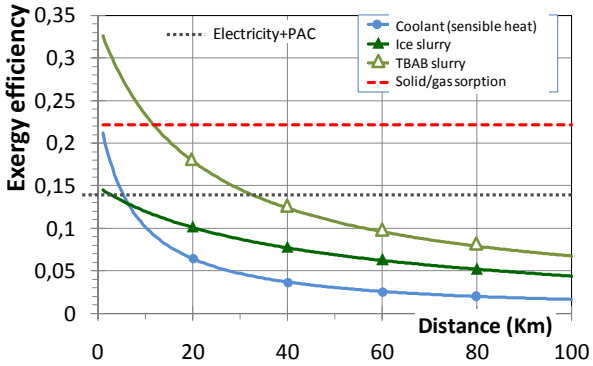


Figure 7: Exergy efficiencies of the 4 systems transporting thermal energy from a source at T_S=100°C, and producing cold (T_U=8/13°C) on the user site.

Complementary information is given by the analysis of the exergy destructions in each part of the energy transportation system. They are defined as follows:

- source site : $ex_S^D = q_S.\theta_S - ex$ (16)
- transportation: $ex_{TR}^D = ex - ex'$ (17)
- user site : $ex_U^D = ex' - ex_U$ (18)

An example of these exergy destructions is plotted in Figure 8, for L=50km. Figure 9 presents the numbers of exergy destruction $N_k = ex_k^D / ex_S$ (i.e. the ratio of the destruction of exergy to the inlet exergy ex_S) according to the process and the distance between source and user sites. Notice that we have:

$$\eta = |ex_U| / ex_S = 1 - \sum_k \frac{ex_k^D}{ex_S} \qquad (19)$$

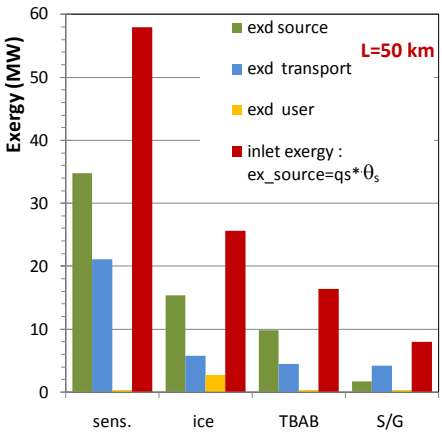


Figure 8 : Exergy inlet on the source site, and exergy destruction for the different components of the systems. Distance source to user sites is 50 km. (Figure is in color in the on-line version of the *paper).*

The low performances of the ice slurry can be explained by the temperature of the coolant which is significantly lower that the demand (T_U). Figures 8 and 9 clearly show this fact: the user site exergy destruction is much higher for the ice slurry than for the other processes, due to the mismatch between slurry freezing temperature and chilled water temperature. The TBAB slurry overcomes this problem and is considerably more interesting. It can be

more efficient than a thermochemical system for distances lower than about 10 km.

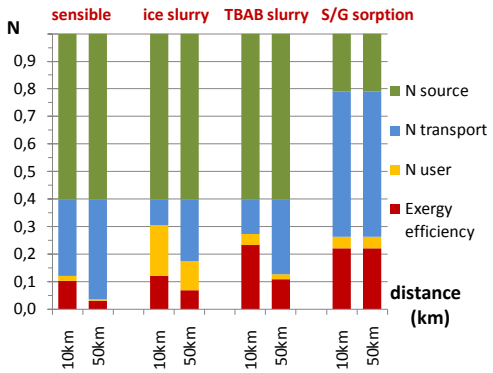


Figure 9 : Number of exergy destruction (ratio of the exergy destruction to the inlet exergy ex_S) due to the conversion on the source site, transport and conversion on the user site, for the 4 systems investigated. Distance source to user sites: 10 and 50 km. (Figure is in color in the on-line version of the *paper).*

As the exergy efficiency of the converters on the source site is fixed for all the classical systems (η_C=0.4, see Figure 5a,b,c), this part of the exergy destruction is the same for these three systems: N_S = 0.6. For sorption systems, this exergy efficiency and Ns are calculated ($\eta_{S\ CaCl2/NH3}$ = 0.79).

These figures show that the user site (involving only evaporators and exchangers) has a weak effect, as it leads to less than 10% of the exergy destruction for all the systems.

The source and the transportation have a more important effect, and these figures exhibit a significant difference between systems based on a coolant or slurry and a reactive fluid. The sorption process presents a higher efficiency thanks to the weak exergy destruction on the source site. Notice that this value mainly depends on the reactive pair and on the corresponding operating conditions.

To conclude, the exergy destruction are much lower for transportation systems based on sorption than others systems. As the output exergy is constant for all the processes, the required exergy input is also lower:

$$ex_S = |ex_U| - \sum_k ex_k^D \qquad (20)$$

4.2. Flowing conditions

The last comparison deals with the flowing conditions for the transportation of fluids between source and user sites.

They are summarized as follows (for q_U = 20 MW on the user site):

- For the coolant and slurries: the velocity is fixed and the pipes diameter is deduced from q_U. The pressure drop $\Delta p/L$ is calculated from a well-known correlation. The results are: d=0.6 m, u=3 m/s, $\Delta p/L$=2.8 bar/km for the coolant, 0.56 bar/km for ice slurry and 0.45 bar/km for TBAB slurry.

- For the reactive fluid : the total pressure drop is fixed, and the velocities and diameters depend on the distance of transport (Table 1). The gas velocities are rather high but these flows are driven by the pressure differences between the components of the process and not by a pump.

Table 1 : Flowing conditions of the reactive fluids coupled with a solid./gas sorption process.

	Source->user (liquid)		*User->source (gas)*		Q_u MW/m²
	d	**u**	**d**	**u**	
10 km	0.19	1	0.54	23.6	86.8
20 km	0.22	0.76	0.62	17.9	65.7
50 km	0.26	0.52	0.75	12.4	45.4
Δp (bar)	4.9		2.5		

The smaller pipe diameters are obviously for the sorption process. Therefore, the thermochemical process presents a significant advantage regarding the civil engineering required for the network and the related investment costs. This benefit can be highlighted by the density of transported energy Q_U, i.e. the energy provided to the user divided by the sum of the cross sections of the two pipes in each system. For the coolant and slurries, Q_U=36.6 MW/m², while Q_U ranges from 87 to 45 MW/m² for the sorption process (see table1, last column).

4.3. Energy analysis

The energies q_s that fire the systems on the source site are deduced from the exergy efficiencies ε (Eqns. 4 & 14). On the other hand, the flowing conditions allow calculating the energy required to transport the fluids through the two pipes. All these energies are plotted in Figures 10a and 10b. They have to be compared to the useful heat power q_U=20 MW.

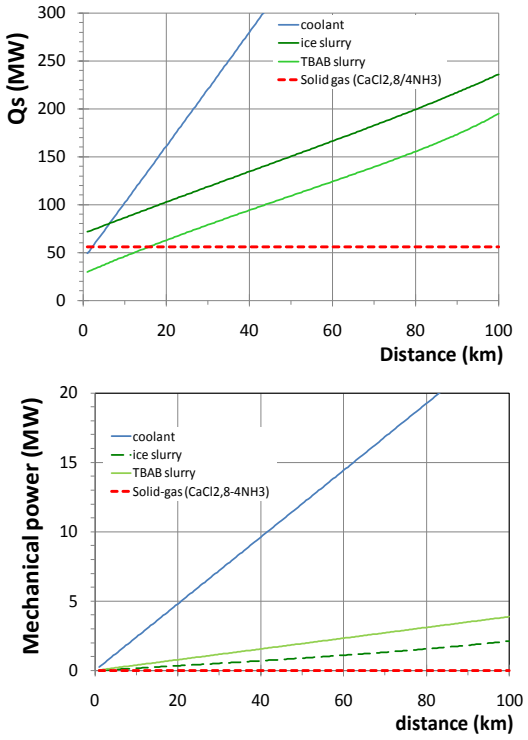


Figure 10 : Energies used by the four systems to produce 20 MW on the user site: a) thermal energy input; b) energy used to transport the fluid .

Figure 10 highlights the limits of coolant and slurry systems and the advantages of sorption systems for heat transportation at distances over about 10 km.

5. Conclusion

A methodology has been developed to assess the various systems fulfilling the requirements of the transportation of heat over long distances. It is based on an exergy analysis of the three parts of such system: the source and user sites, and the lines transporting the fluids. Classical and an innovative system involving a solid/gas sorption are investigated. The general methodology is explained. Then it is applied to the particular example of the recovery industrial waste heat at low temperature on the source site, and to the cold production for air conditioning applications on the user site. Thus, all the systems under study are fired by the same low temperature heat source (at 100°C), and provide the same cold utility to the user.

Several criteria are analyzed: the exergy efficiency of the whole system, the destruction of exergy in each part of these systems, the energy input and the flowing conditions of the fluids.

As expected, the coolant system is less efficient than the other ones for all the above criteria for distances over 5 km. The low performances of the ice slurry can be explained by the temperature of the slurry which is significantly lower that the demand (T_U). The TBAB slurry overcomes this problem and is more interesting. It can be more efficient than a thermochemical system for distances lower than about 10 km. The system based on the transport of electricity coupled with a heat pump is less efficient than a sorption system, mainly due to the low energy efficiency of the conversion of low temperature heat to electricity on the source site.

For distances over 10 km, all the above mentioned criteria are consistent to demonstrate the relevance of thermochemical sorption systems for the recovery of low temperature heat to produce cold for remote users.

Acknowledgements:

This work is supported by the PIE-CNRS (Interdisciplinary energy program) funded by the CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) in the framework of the project 'VALOTHERM'.

Nomenclature

c	specific heat, J/(kg K)
$\tilde{c}$	equivalent specific heat of the slurry, J/(kg K)
d	pipe diameter, m
e	heat exchangers effectiveness
ex	exergy, W
h	heat transfer coefficient, W/(m^2.K)
h_i	specific enthalpy, J/kg
m	mass flow rate, kg/s
n	flow of an extensity (electrons, gas, liquid, solid),
$N=ex_D/ex_S$	number of destruction of exergy
p	pressure, Pa
q	thermal power, W
	Q_U density of energy transported (refered to the total cross section of the pipes), MW/m^2
S	pipe external surface, m^2
T	temperature, °C
$\tilde{T}$	equivalent temperature $\tilde{T} = \frac{T_1 - T_2}{Ln(T_1/T_2)}$
u	fluid velocity, m/s
w	mechanical power, W
w_a, w_i	alcohol, ice mass ratio in the slurry
w	mechanical
x	ice mass ratio in the slurry

Greek symbols

ε	energy efficiency
η	exergy efficiency (without subcript: overall value)
v	specific volume, m^3/kg
ρ	density, kg/m^3
$\tilde{\theta}, \tilde{\theta}_u$	Carnot factor

Subscripts and superscripts

1	source to user pipe
2	user to source pipe
0	refer to environment
C	converter
ch	chiller
cond	condenseur
D	destruction
air	ambient air
evap	evaporator
el	electrical
eq	equilibrium
hv, lv	extra-high voltage, low voltage lines
hv/lv	from extra-high to low voltage
i,s	source site
L	source to user distance
soil	soil
syn	synthesis reaction
TR	transport
' ,U	user site
S	source site

References:

Akisawa A, et al., 2005. Performance of thermal energy transportation based on absorption system–Solution Transportation Absorption chiller. *International Sorption Heat Pump Conference*, June 22–24, Denver,

Bach, P., Haije, W., 1998. Transformation and Transport of Heat Along the Thermochemical Route. *1st Workshop IEA Annex 10, Adana, Turkey*.

Bel, O., Lallemand, A., 1999. Etude d'un fluide frigoporteur diphasique, 1 : Caractéristiques thermophysiques intrinsèques d'un coulis de glace. *Int. Journal of Refrigeration* , 22, 164-174.

Berthiaud, J., Mazet, N., 2006. Long-distance transport of thermal energy using sorption cycles. In: *Proceedings of the ATI Conference,Milano, Italy,14–17 May; 2006.*

Darbouret, M., Cournil, M., Herri, J.-M., 2005. Rheological study of TBAB hydrate slurries as secondary two-phase refrigerants. *Int. J. of Refrigeration*, 28(5), 663-671.

ERDF, 2010. *www.erdfdistribution.fr*

Favrat, D., 2008. The challenge of introducing an exergy indicator in a local law on energy. *Energy,33*, 130–136.

Fenghor, A., et al., 1995. The viscosity of Ammonia, *J. of Physical and Chemical Reference Data, 24*, 1650-1667.

Hasegawa, H., et al., 1998. Analysis on waste-heat transportation systems with different heat-energy carriers. *Applied Energy*, 61,1-12.

Hoehlein, B., et al., 1981. J. High temperature methanation in the long-distance nuclear energy transport system. *App. Catal*.1(3-4),125-139.

IEA-ECES, Annex 18, 2010. Transportation of energy by utilization of Thermal Energy Storage Technology. *www.iea- eces.org*.

Incropera, F.P., et al., 2007. *Fundamentals of heat and mass transfer. 6th ed.*,Wiley, Chap.11.

Ionescu, C., Lallemand, A., 2007. Local and global heat transfer coefficients of a stabilised ice slurry in laminar and transitional flows. *Int. J. of Refrigeration, 30* (6), 970-977.

Kugeler, K., et al., 1975. Transport of nuclear heat by means of chemical energy (nuclear long-distance energy). *Nuclear Engineering and Design*, 34,65-72.

Kang, YT., et al., 2000. Absorption heat pump systems for solution transportation at ambient temperature – STA cycle. *Energy*, (25),355-370.

Kato, Y., 2006. Possibility of chemical heat storage in thermal energy transportation market. *IEA, ECES IA Annex 18*. 1st Workshop, Tokyo, Japan.

Kousksou, T., et al., 2007. Equilibrium liquidus temperatures of binary mixtures from differential scanning calorimetry. *Chemical Engineering Science, 62*, 6516-6523.

Le Pierrès, N., et al., 2007. Experimental results of a solar powered cooling system at low temperature. *International Journal of Refrigeration*, *30*(6), 1050-1058.

Le Pierrès, N., Luo L., Berthiaud J., Mazet, N., 2009. Heat transportation from the Bugey power plant. *Int. Journal of Energy Research*, (33)2,135-143.

Liu, Q., et al., 2002. A review of study on thermal energy transport system. *JSME Int.J, B, 45*(3), 473-480.

Ma, Q., , Luo, L., et al., 2010. Performance analysis and validation on transportation of heat energy over long distance by ammonia-water absorption cycle, *Int. Journal of Energy Research*, 34(10), 839–847.

Marvillet C., 2003. Fluides frigoporteurs : Propriétés, *Techniques de l'Ingénieur – BE Génie énergétique*, BE 9 572, 1-14.

Martin, V., et al., 2006. System design for efficient transportation of industrial waste heat . *IEA-ECES Annex 18, 1st Workshop Tokyo, Japan*

Mazet, N., et al., 2009. Feasibility of long-distance transport of thermal energy using solid sorption processes. *International Journal of Energy Research*, (*34)*8,673-687.

Mazet, N., et al., 2010. Comparative thermodynamic assessment of processes for the transportation of thermal energy over long distances. *ECOS 2010, Lausanne.*

Nasako, K., et al., 1998. Intermittent heat transport using hydrogen absorbing alloys. *Int. J. Hydrogen Energy*, 23(9),815-824.

Neveu, P., Castaing-Lasvignottes, J., 1993. Solid-gas chemical heat pumps: Field of application and performance of the internal heat of reaction recovery process. *Heat Recovery Systems and CHP*, *13*(3), 233-251.

New Sunshine Program: sub-topic: Eco-Energy City- Broad Area Energy Utilization Network System Technology,www.nedo.go.jp/itd/fellow/english/project-e/5e.html

Pons, M., et al., 1999. Thermodynamic based comparison of sorption systems for cooling and heat pumping. *International Journal of Refrigeration*, *22*(1), 5-17.

Prigogine, I., 1968. Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles. *Dunod.* ISBN 2-87647-169-8

Spinner, B., et al., 2002. New sorption cycles for heat and/or cold production adapted for long distance heat transmission. *American Society of Mechanical Engineers, Advanced Energy Systems Division, AES 42*, 441-446.

Spinner, B., et al., 2005, New cascades for thermo-chemical refrigeration, *Int. journal of thermal sciences, 44*(12), 1110-1114.

Stitou, D., et al., 2002. New sorption cycles for heat and/or cold production adapted for long distance heat transmission. *ASME Adv Energy Syst Division AES, 42*,441–6.

Stitou, D., et al., 2011. Experimental investigation of a solid/gas thermochemical storage process for solar air-conditioning. *Energy*, Online 3 September 2011

Touzain, P., 1999, Thermodynamic values of ammonia salts reactions for chemical sorption heat pumps. *International Sorption Heat Pump Conference, Munich, Germany.*

Zeng, W., et al.,1992. Application of chemical heat pipe using SO2/SO3 reversible thermochemical reaction to the transportation of high temperature thermal energy. *IAEA-TECDOC-761*.

Energy 41 (2012) 104–112

Contents lists available at ScienceDirect

Energy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/energy

A new thermal–hydraulic process for solar cooling

Matthieu Martins [a,b], Sylvain Mauran [a,b], Driss Stitou [a,*], Pierre Neveu [a,b]

[a] PROMES Laboratory, UPR CNRS 8521, Rambla de la Thermodynamique, Tecnosud, 66100 Perpignan Cedex, France
[b] University of Perpignan UPVD, 52 Avenue Paul Alduy, 66860 Perpignan Cedex 9, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 29 September 2010
Received in revised form
17 May 2011
Accepted 18 May 2011
Available online 21 June 2011

Keywords:
Solar cooling
Rankine cycle
Thermo-hydraulic process
Equivalent Gibbs systems

ABSTRACT

This paper presents a novel and innovative solar cooling, air-conditioning process for individual buildings, which uses common flat plate collectors. The principle of the process is based on an original coupling between an engine cycle and a reverse cycle, which are respectively a Rankine-like cycle and a reverse Rankine cycle. The coupling of these dithermal cycles produces a global tri-thermal system with an internal work transfer realised by an inert liquid LT which plays the role of a liquid piston. These cycles use their own working fluid (hydro-fluorocarbons (HFCs)) and their performances are close to corresponding Carnot cycles. This new system appears as an attractive alternative for solar cooling technologies due to its ability to use low temperature driving heat source. Several versions of the thermo-hydraulic system have been investigated in order to obtain the best cost-effective compromise for an individual building application. A modelling of the process coupled to 20 m^2 of flat plate solar collectors and providing 5 kW cooling capacity has been developed by using the concept of equivalent Gibbs systems. This model determines the performances of the machine operating in unsteady-state mode. It seems that the performances are very competitive with existing solar cooling systems.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Recently, efforts have been made to develop environmentally friendly technologies. Indeed, in Europe, building services represent 40% of primary energy consumption [1]. In recent years the energy consumption used for air-conditioning has increased drastically in industrialised countries. Solar cooling systems are one of the most obvious applications of renewable energy which reduce this increasing energy demand and moreover reduce the peak loads for electricity utilities [2]. Furthermore the use of solar thermal energy for cooling allows synchronisation between cooling needs and solar energy availability.

There are many different ways to convert solar energy into cooling processes. The principal type of thermally driven cooling technology is sorption-type processes [3,4]. However, this technology is cost-effective mainly for high cooling capacity. There are very few available systems with low cooling capacities, i.e. below 10 kW.

This paper presents a novel solar cooling process, the so-called CHV3T, which can use standard flat plate collectors. Flat plate collectors are the most common solar collector type as they dominate the market. The most popular application is for domestic hot water production. A 5 kW cooling capacity process coupled to 20 m^2 of flat plate solar collectors is studied here. This new equipment in this power range will open up a new market opportunity for solar cooling technology in the domestic field.

The study describes first the principle of this thermal–hydraulic process and then different variants in order to optimise the process performances.

A static design point is defined for a domestic building application. A screening of working fluids has been carried out in order to choose the most suitable for the engine and reverse cycles. The performances of the different versions of the CHV3T process are evaluated by an energy balance in steady state.

A dynamic modelling is developed further in order to demonstrate the feasibility of such an innovative cooling process. This dynamic modelling uses the concept of equivalent Gibbs systems which has been developed recently [5] for the simulation of highly non-stationary processes.

2. Thermo-hydraulic process

2.1. Principle

The principle of the process is based on an original coupling between two thermodynamic cycles: an engine cycle M that produces the work W from the heat supplied by flat plate collectors at high temperature and a reverse cycle R that

* Corresponding author. Tel.: +33 468682233; fax: +33 468682213.
E-mail address: stitou@univ-perp.fr (D. Stitou).

0360-5442/$ – see front matter © 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.energy.2011.05.030

Nomenclature

$\dot{m}_x$	vapourisation (+) or condensation (−) rate, kg/s
$\dot{m}$	mass flow, kg/s
$\dot{n}$	mole flow, mol/s
$\dot{q}$	heat flow, W
$\dot{w}$	work rate, W
$\tilde{T}$	mean entropic temperature, K
A	chemical affinity
a_1	linear thermal loss coefficient, $W\,m^{-2}\,K^{-1}$
a_2	quadratic thermal loss coefficient, $W\,m^{-2}\,K^{-2}$
BS	separating bottle
C	condenser
COP	coefficient of performance
CT	transfer cylinder
E	evaporator
EV	solenoid valve
G	working fluid
h	specific enthalpy, $J\,kg^{-1}$
HFC	hydro-fluorocarbons
I	solar irradiation, $W\,m^{-2}$
L_e	phenomenological coefficient of the heat loss, K W
L_{HTF}	phenomenological coefficient of the heat transfer fluid, K W
LT	liquid of transfer
L_w	phenomenological coefficient of the work transfer, $W\,K\,Pa^{-2}$
L_x	phenomenological coefficient of the chemical reaction, $kg\,K\,s^{-1}\,J^{-1}$
M	engine cycle
m	mass, kg
p	pressure, Pa
p_0	reference pressure, Pa
Q	heat, J
R	reverse cycle
S	entropy, $J\,K^{-1}$
s	specific entropy, $J\,kg^{-1}\,K^{-1}$
S_{coll}	area of solar collector, m^2
S_e	exchange area, m^2
T	temperature, K
U	internal energy, J
U_e	heat transfer coefficient, $W\,m^{-2}\,K^{-1}$
V	volume, m^3
W	work, J
x	vapour quality

Greek letter

μ	chemical potential, $J\,kg^{-1}$
ν	molar volume at T and P, $m^3\,mol^{-1}$
$\dot{\sigma}_{irr}$	entropy production rate, $W\,K^{-1}$
Δj	entropy production of mixing matter, $J\,kg^{-1}\,K^{-1}$
η	efficiency

Subscripts and superscripts

1	heat transfer fluid inlet
2	heat transfer fluid outlet
Carnot	Carnot
C_M	engine cycle condenser
coll	solar collector
C_R	reverse cycle condenser
e	environment
E_M	engine cycle evaporator
E_R	reverse cycle evaporator
ex	exergetic
h	high
HTF	heat transfer fluid
i	refrigerant inlet
l	low
liq	liquid
m	mean
o	refrigerant outlet
opt	optical
syst	system
th	thermal
v	vapour
w	wall
W_0	cycle CHV3T-W_0
W_L	cycle CHV3T-W_L

consumes this work enabling thus a cooling production at the lowest temperature. The work transfer is originally realised by an inert liquid LT which plays the role of a liquid piston. So, the two cycles are associated by a hydraulic coupling. This coupling produces a global tri-thermal system with an internal work transfer. The system exchanges heat with the environment at three temperature levels: a high temperature ($T_h \approx 70\,°C$) delivered by solar collectors, an intermediate temperature ($T_m \approx 30\,°C$) that corresponds to the outdoor temperature and a low temperature ($T_l \approx 12\,°C$) at which the cooling effect is produced, compatible with the use of a refreshing floor. A schematic diagram in Fig. 1 represents this original coupling between the two dithermal machines.

Each machine (engine cycle M or reverse cycle R) is composed of classical components of thermodynamic cycles: a condenser C, an evaporator E, a separating receiver BS, some valves EV and moreover a "transfer cylinder" CT. Fig. 2 shows the schematic diagram of the coupled system. The inert liquid also called "liquid of transfer", LT, contained in the two transfer cylinders, flows alternatively from one cylinder to the other. It acts like a liquid piston and allows the work transfer.

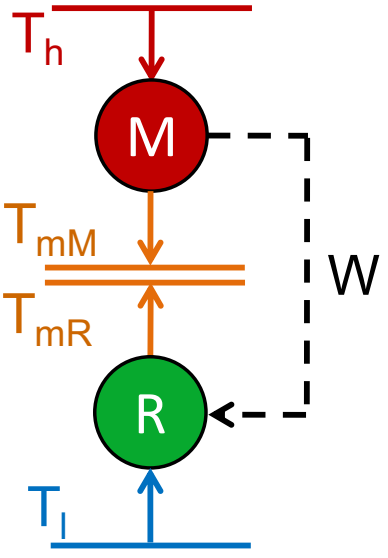


Fig. 1. Schematic diagram of the coupling between two dithermal machines.

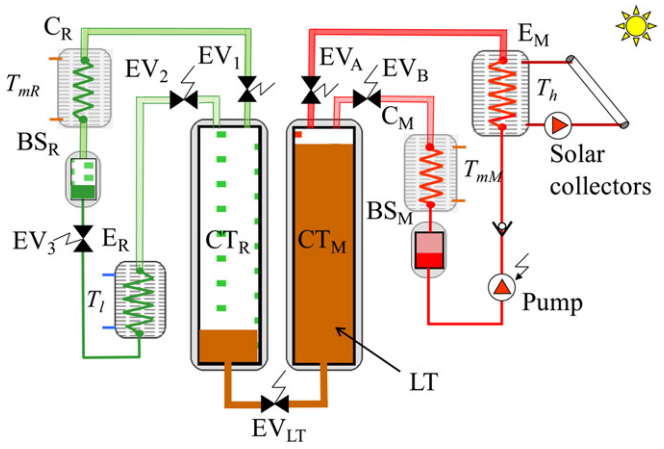


Fig. 2. Schematic diagram of the system CHV3T.

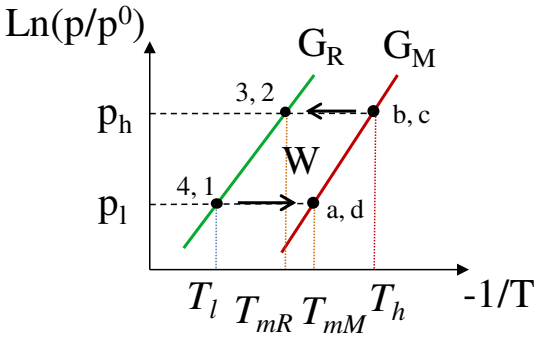


Fig. 4. Schematic representation of liquid/vapour equilibria of the working fluids in the Clausius–Clapeyron diagram.

2.2. The CHV3T-W_0 cycle

The engine cycle and the reverse cycle, which are respectively a Rankine-like cycle and a reverse Rankine cycle, use their own working fluid (hydro-fluorocarbons (HFCs)), G_M for the engine cycle and G_R for the receiver cycle, and their performances can be close to Carnot cycles. The work transfer occurs at a constant pressure (at p_h or p_l) between the two machines M and R during the isothermal phases of two cycles. A description of these operations is given on a Ln(p)–h diagram in Fig. 3.

The CHV3T-W_0 process is composed of four successive phases that start arbitrarily at the point a for the engine cycle and at the point 1 for the receiver cycle. These points are also represented in the Clausius–Clapeyron diagram in Fig. 4.

- Phase α (path 1 → 2): at the opening of the valve EV_1, there is a communication between the cylinder CT_R, the condenser C_R and the receiver BS_R in which the fluid R is at high pressure p_h. Then, the pressure in the cylinder CT_R is quickly imposed by the liquid–vapour equilibrium of the fluid R in the bottle BS_R. The heat necessary for the evaporation of the fluid in BS_R is supplied at an ambient temperature T_{mR}. During this short phase, the bottle BS_R acts as an evaporator. The fluid G_R contained in the cylinder CT_R follows then the process 1 → 2.
- Phase β (paths 2 → 3 and a → b → c) (Fig. 5a): the fluid G_M contained in the bottle BS_M in its liquid state is drained off and pressurised by a pump, and brought into the evaporator E_M at high pressure p_h. The fluid G_M is heated and evaporates at T_h by the heat Q_h supplied by the solar collectors. As the saturated vapour occupies a larger volume than the liquid state, the liquid LT in the cylinder CT_M is pushed down to the other cylinder CT_R while the valve EV_A is opened. So during this evaporation phase, the work of expansion is transferred to the reverse cycle at a constant pressure p_h. As the liquid LT in the cylinder CT_R is pushed forward, the saturated vapour of the fluid G_R condenses in C_R and the condensate accumulates in the other bottle BS_R. The heat of condensation Q_{mR} of fluid G_R is released at the outdoor temperature T_{mR}.
- Phase γ (path c → d): the valve EV_A is closed and the valve EV_B is opened. The pressure of the working fluid in the cylinder CT_M that was previously equal to p_h decreases rapidly to the value imposed by the liquid–vapour equilibrium in the condenser C_M. The heat of condensation Q_{mM} is evacuated outwards at T_{mM} and the condensate of the fluid G_M accumulates in the bottle BS_M.

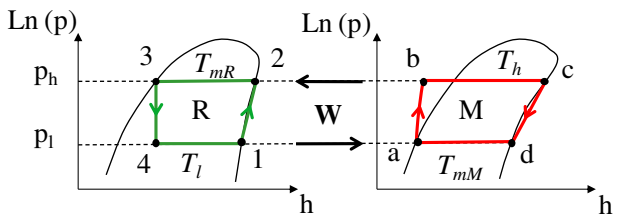


Fig. 3. Drawing of engine cycle (M) and reverse cycle (R) in the (Ln(p)–h) diagram.

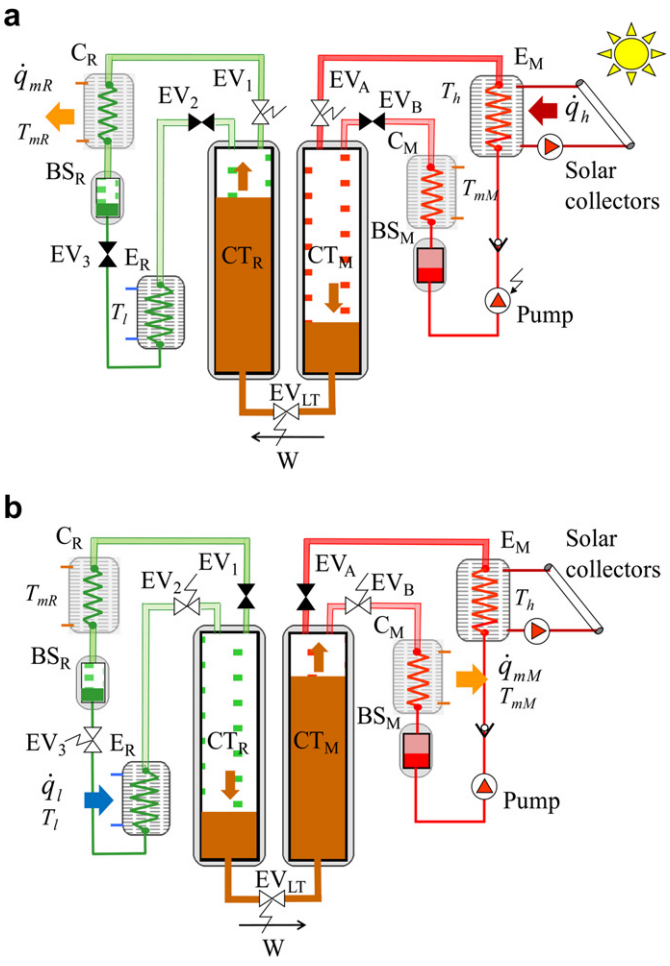


Fig. 5. Representation of the work transfer at a) p_h and b) p_l.

- Phase δ (paths 3 → 4 → 1 and d → a) (Fig. 5b): the working liquid G_R of reverse cycle contained in the bottle BS_R at the high pressure p_h flows from the bottle BS_R to evaporator E_R at low pressure p_l through a throttling valve EV_3. The liquid is then evaporated in E_R and produces the cooling effect Q_l at T_l. The generated saturated vapour of the fluid G_R pushes down the liquid LT in the cylinder CT_R to the cylinder CT_M. The expansion work produced by this evaporation phase is transferred to the engine cycle at constant pressure P_l. As the liquid LT in the cylinder CT_M is pushed forward, saturated vapour of fluid G_M condenses in C_M and the condensate is accumulated in BS_M. The heat of condensation Q_{mM} of fluid G_M is released at the outdoor temperature T_{mM}.

2.3. Implementation of an internal work recovery

A variant of the process CHV3T-W_0, called CHV3T-W_L, is proposed here. In this new configuration, there are two additional cylinders $CT_{M'}$ and $CT_{R'}$, and additional solenoid valves in order to make the machine operate with two cycles in opposition of phase (Fig. 6). When a cycle executes the work transfer from the engine cycle to the reverse cycle at the high pressure p_h, the other cycle in opposition of phase performs during the same time a work transfer at the low pressure p_l from the reverse cycle to the engine cycle. In this way, evaporators and condensers are in continuous operation. The cooling effect is almost produced continuously. Moreover, the CHV3T cycle includes a new phase with an internal work recovery during the pressurization/depressurization steps of cycles. This step occurs just after the work transfer at the high pressure p_h during which the valves $EV_{M'}$, EV_I and EV_R are opened. This connection enables to recover some additional work during the process 1 → 2 in the reverse cycle thanks to an equalisation of the pressure between the cylinder $CT_{M'}$ at the pressure p_h and the cylinder CT_R at the pressure p_l. This CHV3T-W_L configuration is shown in Fig. 6. In this version, the energy that was completely wasted during the process c → d is now partially recovered (c → c_m) by the receiver cycle (1 → 1_m) as shown in Fig. 7.

3. Selection of working fluids

The refrigeration and air-conditioning market was dominated by the use of chlorofluorocarbons (CFC) and hydro chlorofluorocarbons

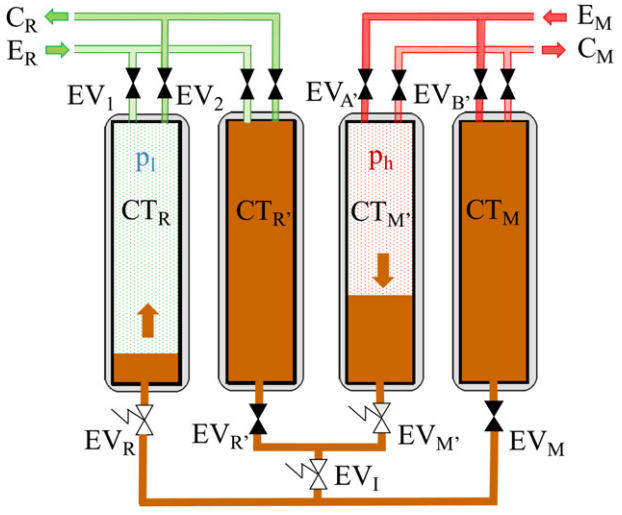


Fig. 6. A part of schematic diagram of the system CHV3T-W_L.

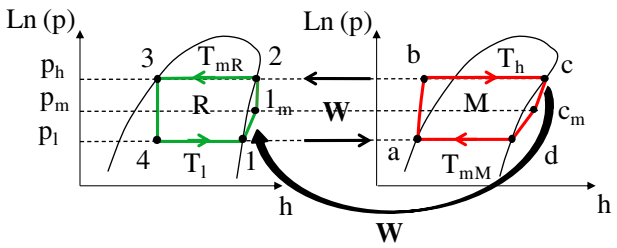


Fig. 7. Schematic internal work recovery between the engine cycle (M) and the reverse cycle (R) in the CHV3T-W_L configuration.

(HCFC) refrigerants characterised by a low toxicity, a non-flammability and good compatibility with most materials. In addition, they have thermodynamic and physical properties that make them ideal for a variety of uses. However these fluids generate a depletion of the ozone layer. Ammonia is toxic and hydrocarbons (HC) are flammable. The favourable properties of zero flammability, low toxicity and good compatibility with almost all component materials displayed by most hydro-fluorocarbons (HFC), make them suitable fluids for this specific application. Furthermore, they have zero ozone depletion potential (ODP). Nevertheless HFCs have relatively high global warming potentials (GWP).

Several working fluids have been investigated. Among several HFC fluids, the pair R134a for the reverse cycle and R236fa for the engine cycle has been selected. The R236fa is a single-component refrigerant. It has been specified as a replacement for R114 (CFC) in centrifugal chillers and is also used as a fire extinguishing agent. The R134a is present in many segments of the refrigeration industry, mostly in automotive air-conditioning and has been specified as a replacement fluid for R12 (CFC).

The working pressures and temperatures are described in Table 1 and the liquid/vapour equilibria [6] for these fluids are represented in Fig. 8.

4. Steady-state study

4.1. Solar collectors

A static design point is defined for a domestic building application. A steady-state operation is defined by:

- a solar irradiation I of 950 W/m^2.
- an environmental temperature T_e of 30 °C.
- an average fluid temperature T_{m_HTF} of collectors at 70 °C.

According to the standard certification of solar collectors EN 12975-2, the efficiency of a solar collector can be written as follows [7]:

$$\eta_{coll} = \eta_{opt} - a_1 \cdot \frac{(T_{m_HTF} - T_e)}{I} - a_2 \cdot \frac{(T_{m_HTF} - T_e)^2}{I} \quad (1)$$

where η_{opt} is the optical efficiency, a_1 the linear thermal loss coefficient, a_2 the quadratic thermal loss coefficient.

Table 1
Operating pressures and temperatures of the working fluids calculated with Refprop [6] (according to Fig. 8).

R134a		R236fa	
p_h	8.87 bar	p_h	8.69 bar
P_l	4.43 bar	P_l	4.43 bar
T_{mR}	35 °C	T_h	65.5 °C
T_l	12 °C	T_{mM}	39 °C

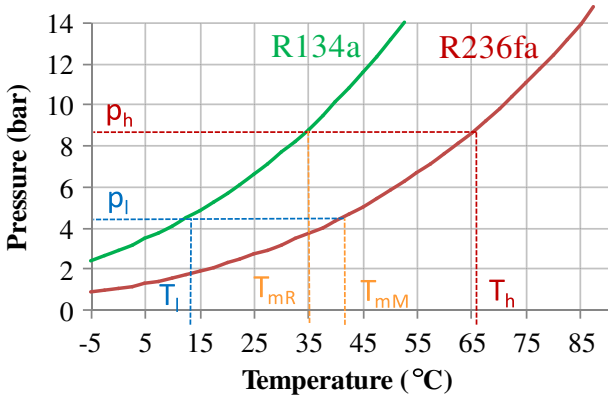


Fig. 8. Liquid/vapor equilibria [6] of the working fluids implemented in the CHV3T cooling process.

The thermal power supplied by the collector during this steady-state operation is defined by:

$$\dot{q}_h = \eta_{coll} \cdot I \cdot S_{coll} \tag{2}$$

where I is the solar irradiation and S_{coll} the area of the solar collectors (20 m^2).

The solar collector is the model VFK 135D that is manufactured by VAILLANT group and characterised by:

$$\eta_{opt} = 0.8,\ a_1 = 3.7\ W\ m^{-2}\ K^{-1} \text{ and}$$
$$a_2 = 0.012\ W\ m^{-2}\ K^{-2}$$

In these conditions, the thermal power provided by the 20 m^2 of collectors is $\dot{q}_h = 11.8$ kW.

4.2. Evaluation of the coefficient of performance

4.2.1. Definition

The refrigeration Coefficient of Performance, COP_{th}, which characterises the energy performance of a refrigeration machine, is defined as the ratio between the cooling power $\dot{q}_l$ provided at low temperature T_l to the driving heat $\dot{q}_h$ supplied at the high temperature level T_h and the mechanical power $\dot{w}$ delivered by the pump:

$$COP_{th} = \frac{\dot{q}_l}{\dot{q}_h + \dot{w}} \tag{3}$$

This COP is compared to the Carnot COP, COP_{Carnot}, which defines the ideal performance of a quadri-thermal machine (Fig. 1).

$$COP_{Carnot} = \frac{T_l(T_h - T_{mM})}{T_h(T_{mR} - T_l)} \tag{4}$$

As shown in equations (3) and (4), the COP_{th} is limited by the temperature of the heat source T_h which depends on the type of solar collectors. Since the solar collector efficiency decreases with increasing collector temperature T_h, there is an optimum operating temperature T_h that maximises the exergy output of the solar collector [8], and thus the overall performance. In the case of common flat plate collectors, the heat has to be optimally supplied at a temperature of about 70–80 °C.

The ratio of COP_{th} to the COP_{Carnot} is the exergetic efficiency η_{ex} of the CHV3T cycle.

$$\eta_{ex} = \frac{COP_{th}}{COP_{Carnot}} \tag{5}$$

The performances of the different versions of the CHV3T process are evaluated by an energy balance in steady state. Some hypotheses have been considered:

- the steady-state operation is established,
- the thermal masses of the different components operating at a constant temperature are not included in the energy balance,
- the variations of potential and kinetic energy have not been taken into account,
- pipes and transfer cylinders are perfectly insulated and the heat transfer between the working fluids and the liquid transfer has been neglected.

4.2.2. CHV3T-W_0

In the engine cycle the heat supplied at the high temperature by the solar collectors is used for the process b → c (Fig. 3). The mechanical power $\dot{w}$ absorbed by the working fluid G_M and delivered by the pump during the process a → b is practically negligible by assuming an isentropic compression of the saturated liquid. On the other hand, it is possible to realise the same process a → b only with heat provided by solar collectors. In this case, the separating bottle BS_M must be, during this process, isolated from the condenser and warmed by the heat transfer fluid of solar collectors.

Finally, whatever the technical solution, the heat flux extracted at low temperature on one hand, and the sum of the heat flux at high temperature and the mechanical power required for the processes a → b → c on the other hand, depend on the specific enthalpies of the working fluids as follows:

$$\dot{q}_l = \dot{n}_{4\to1} \cdot (h_1 - h_4) \tag{6}$$

$$\dot{q}_h + \dot{w} = \dot{n}_{a\to c} \cdot (h_c - h_a) \tag{7}$$

With the equations (3), (6), (7) the COP value is then given by:

$$COP_{th} = \frac{\dot{n}_{4\to1}}{\dot{n}_{a\to c}} \cdot \frac{(h_1 - h_4)}{(h_c - h_a)} \tag{8}$$

The mole amount $n_{a\to c}$ that evaporates during the β phase (es a → c) at T_h and p_h in the evaporator E_M of the engine cycle occupies all the volume V_M available for the gas G_M in the transfer cylinder CT_M. This mole amount can be expressed with the thermodynamic condition of the point c as follows:

$$n_{a\to c} = \frac{V_M}{v_c(T_h, p_h)} \tag{9}$$

With v_c the specific volume of the working fluid G_M at the state c.

Similarly, the mole amount $n_{4\to1}$ that evaporates at T_l and p_l in the evaporator E_R during the process 4 → 1 in the phase δ can be expressed according to the thermodynamic conditions of the point 1, as follows:

$$n_{4\to1} = \frac{V_R}{v_1(T_l, p_l)} \tag{10}$$

With v_1 the specific volume of the working fluid G_R at the state 1.

Moreover, as the liquid of transfer LT swings from a cylinder to the other with a same swept volume, the volumes V_M and V_R are thus identical. Thus, the coefficient of performance COP_{th} can be expressed as a function of the specific volumes and specific enthalpies of the working fluids:

$$COP_{th}^{W_0} = \frac{v_c(T_h, p_h)}{v_1(T_l, p_l)} \cdot \frac{(h_1 - h_4)}{(h_c - h_a)} \tag{11}$$

The COP of the CHV3T-W_0 cycle obtained at the nominal operating point and defined in Table 1 is about 0.36. The other performance criteria are given in Table 2.

In steady-state operation, the CHV3T-W_0 cycle allows the production of a cooling effect of about 4 kW. However, the thermodynamic irreversibilities in the cycle represent 64.1% of the ideal Carnot efficiency. The depressurisation phase (c → d) and pressurisation phase (1 → 2) are responsible for the most part of these irreversibilities.

Moreover the cooling power is produced discontinuously because of the cyclic evaporation at T_h in the evaporator E_M during the work transfer at p_h and similarly in the evaporator E_R at T_l during the work transfer at p_l.

4.2.3. CHV3T-W_L

In this variant version, there is an additional work recovery phase in each cycle schematically represented in Fig. 7. The COP_{th} expression is always defined by the relation (8). The moles of working fluid G_M occupy now a reduced volume $(V_M - \Delta V)$ at the state c. The volume ΔV is the one occupied by the liquid of transfer liquid LT that flows between CT_M and $CT_{R'}$ (or between $CT_{M'}$ and CT_R) during the processes c → c_m and 1 → 1_m (Fig. 9).

At the beginning of this recovery phase, the amount of moles of working fluid that is present in the cylinder CT_M verifies:

$$n_{a\to c} = \frac{V_M - \Delta V}{v_c(T_h, p_h)} \tag{12}$$

As the cylinder CT_M is isolated from the evaporator E_M, the process c → c_m is carried out with the same amount of moles. The total volume V_M occupied by the working fluid is only reached at the end of the work recovery phase c → c_m:

$$n_{a\to c} = \frac{V_M}{v_{cm}(T_m, p_m)} \tag{13}$$

Moreover, the mole amount $n_{4\to 1}$ that evaporates at T_l and p_l in the evaporator E_R during the process 4 → 1 in the phase δ can be expressed as follows:

$$n_{4\to 1} = \frac{V_R}{v_1(T_l, p_l)} \tag{14}$$

As the volumes V_M and V_R are identical, the COP of the CHV3T-W_L is finally expressed as:

$$COP_{th}^{W_L} = \frac{v_{cm}(T_m, p_m)}{v_1(T_l, p_l)} \cdot \frac{(h_1 - h_4)}{(h_c - h_a)} \tag{15}$$

The performances of the CHV3T-W_L cycle obtained at the nominal operating regime are given in Table 3. In this variant, the coefficient of performance is increased up to 0.49.

In steady-state operation the cycle allows to produce a cooling capacity of about 5.8 kW. The irreversibilities in the cycle represent now 51.7% of the ideal Carnot efficiency. The implementation of the internal work recovery enables to reduce by 15.8% these irreversibilities. Moreover, with two cycles operating in opposition of phase, the evaporators and condensers are almost in continuous operation.

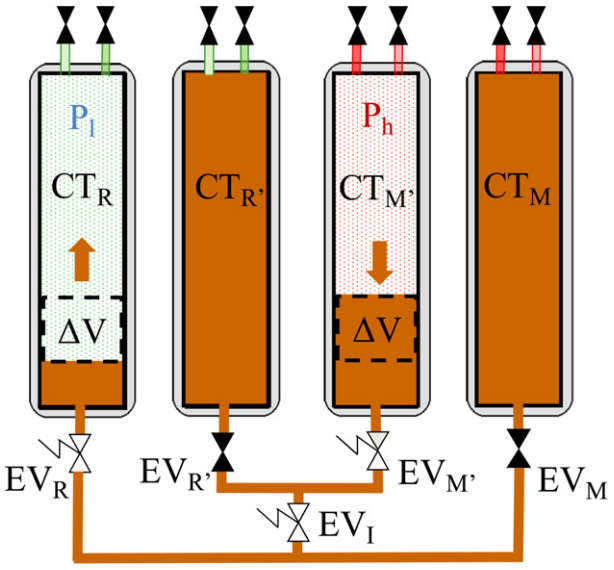


Fig. 9. Volume variation of liquid of transfer LT during the work recovery phase.

5. Dynamic process modelling

5.1. Gibbs systems dynamics

The concept of equivalent Gibbs systems, issued from thermodynamics of irreversible processes is applied here to describe the dynamic behaviour of all the components of the system. The method consists in dividing the whole process in sub-systems; each of them is associated to an equivalent Gibbs system supposed at uniform pressure p and temperature T.

This equivalent Gibbs system is defined by the two following considerations:

- At the thermodynamic equilibrium, the real and the equivalent component have the same extensive values (internal energy U, entropy S and mass m).
- For a given operating condition (usually the design point or the nominal regime), the real and the equivalent Gibbs sub-system leads to the same entropy production.

For example, let us consider an evaporator or a condenser, which is composed of two phases of a pure substance, Fig. 10.

The equivalence conditions are expressed as:

$$\begin{aligned} U^{syst} &= U\left(T, p, m_{liq}, m_v\right) \\ S^{syst} &= S\left(T, p, m_{liq}, m_v\right) \\ \dot{\sigma}_{irr}^{syst} &= \dot{\sigma}_{irr} \end{aligned} \tag{16}$$

The uniform equivalent temperature is defined by the entropic temperature of the system:

$$T = \frac{\partial H}{\partial S} \tag{17}$$

Table 2
Performances of the CHV3T-W_0 process.

COP_{th}	COP_{carnot}	η_{ex}
0.36	1.01	0.36

Table 3
Performances of the CHV3T-W_L process.

COP_{th}	COP_{carnot}	η_{ex}
0.49	1.01	0.48

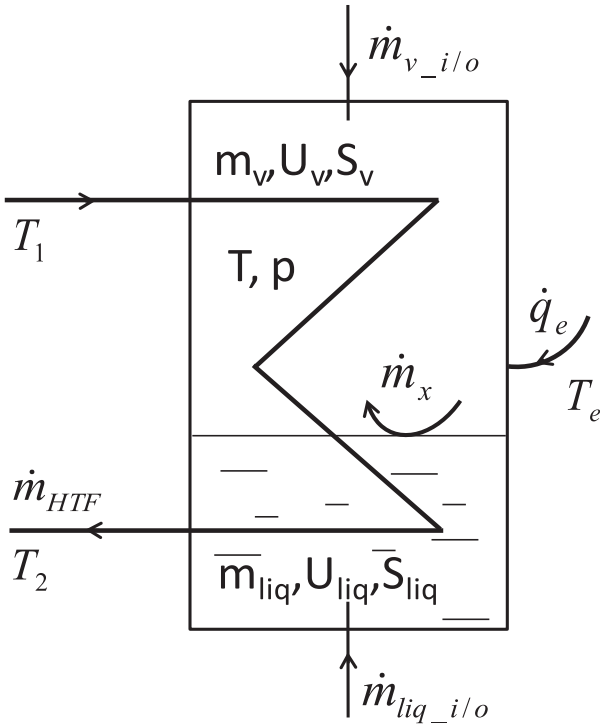


Fig. 10. A schematic equivalent Gibbs system.

As the pressure and temperature are assumed uniform for the equivalent system, Gibbs equation applies:

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \sum_k \mu_k\,\mathrm{d}n_k \tag{18}$$

The mass balance for liquid and vapour phases and the first and second laws are applied in this method. Applied to an evaporator/condenser, it leads to solve the set of equations:

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}m_{\mathrm{liq}}}{\mathrm{d}t} = \dot{m}_{\mathrm{liq_i}} - \dot{m}_{\mathrm{liq_o}} + \dot{m}_x \\ \dfrac{\mathrm{d}m_{\mathrm{v}}}{\mathrm{d}t} = \dot{m}_{\mathrm{v_i}} - \dot{m}_{\mathrm{v_o}} + \dot{m}_x \\ \dfrac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t} = \dot{q}_{\mathrm{e}} + \dot{q}_{\mathrm{HTF}} + \dot{m}_{\mathrm{liq_i}} h_{\mathrm{liq_i}} - \dot{m}_{\mathrm{liq_o}} h_{\mathrm{liq}} + \dot{m}_{\mathrm{v_i}} h_{\mathrm{v_i}} - \dot{m}_{\mathrm{v_o}} h_{\mathrm{v}} - p \cdot \dfrac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} \\ \dfrac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = \dfrac{\dot{q}_{\mathrm{e}}}{T_e} + \dfrac{\dot{q}_{\mathrm{HTF}}}{\tilde{T}_{12}} + \dot{m}_{\mathrm{liq_i}} s_{\mathrm{liq_i}} - \dot{m}_{\mathrm{liq_o}} s_{\mathrm{liq}} + \dot{m}_{\mathrm{v_i}} s_{\mathrm{v_i}} - \dot{m}_{\mathrm{v_o}} s_{\mathrm{v}} + \dot{\sigma}_{\mathrm{irr}} \end{cases} \tag{19}$$

where the entropy production rate is expressed as:

$$\dot{\sigma}_{\mathrm{irr}} = \dot{q}_{\mathrm{e}}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\mathrm{e}}}\right) + \dot{q}_{\mathrm{HTF}}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\tilde{T}_{12}}\right) + \frac{A}{T}\dot{m}_x + \frac{p - p_{\mathrm{o}}}{T}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} + \Delta j \tag{20}$$

With $\tilde{T}_{12}$ the mean entropic temperature of the heat transfer fluid flowing through the component, defined as:

$$\tilde{T}_{12} = \frac{(h_2 - h_1)}{(s_2 - s_1)} \tag{21}$$

And Δj is entropy production due the mixing of matter entering at different thermodynamic conditions (p and T) in the system:

$$\Delta j = \dot{m}_{\mathrm{liq_i}}\left[\frac{h_{\mathrm{liq_i}} - h_{\mathrm{liq}}}{T} - \left(s_{\mathrm{liq_i}} - s_{\mathrm{liq}}\right)\right] + \dot{m}_{\mathrm{v_i}}\left[\frac{h_{\mathrm{v_i}} - h_{\mathrm{v}}}{T} - \left(s_{\mathrm{v_i}} - s_{\mathrm{v}}\right)\right] \tag{22}$$

Following Prigogine [9], one can deduce some linear phenomenological laws from the entropy production rate (20) that has always a positive value:

$$\dot{q}_{\mathrm{e}} = L_{\mathrm{e}} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\mathrm{e}}}\right) \tag{23}$$

$$\dot{q}_{\mathrm{HTF}} = L_{\mathrm{HTF}} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\tilde{T}_{12}}\right) \tag{24}$$

$$\dot{m}_x = L_x \cdot \frac{A}{T} \tag{25}$$

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = L_{\mathrm{w}} \cdot \frac{p - p_{\mathrm{o}}}{T} \tag{26}$$

The mass flow $\dot{m}_x$ due to the physicochemical process is positive during the evaporation since the chemical affinity A has a positive value and is negative during the condensation.

One can notice that only 3 equations of the set (19) (and therefore three extensive variables) should be required to describe each sub-system, for example m_{liq}, m_{v} and U. However, due to the non-linear form of fluid state equations, the fourth entropy relation could be used as supplementary constraint for the intensive state calculation.

The phenomenological coefficients L can be determined from a given operating point of the real component (i.e. the design point) when the equivalent Gibbs system is strictly equivalent of the real system. They could also be calculated from common engineering correlations. For example, the heat losses $\dot{q}_{\mathrm{e}}$ are usually evaluated through heat transfer coefficient U_{e}, exchange area S_{e} and wall temperature T_{w}:

$$\dot{q}_{\mathrm{e}} = U_{\mathrm{e}} \cdot S_{\mathrm{e}} \cdot (T_{\mathrm{e}} - T_{\mathrm{w}}) \tag{27}$$

Comparing equations (23) and (27) yields:

$$L_{\mathrm{e}} = U_{\mathrm{e}} \cdot S_{\mathrm{e}} \cdot T_{\mathrm{e}} \cdot T_{\mathrm{w}} \tag{28}$$

These phenomenological coefficients are strictly valid at the nominal operating point. However, since the real operating conditions of the component are close to the nominal operating conditions for which the component has been sized, the phenomenological coefficients are considered valid.

Moreover these phenomenological laws permit to explain the entropy production in a strictly positive expression, which is consistent with the second principle. Indeed, the entropy production due to heat exchange is always positive and can be written with (23) as:

$$\dot{\sigma}_{\mathrm{irr}} = \dot{q}_{\mathrm{e}} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\mathrm{e}}}\right) = L_{\mathrm{e}} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\mathrm{e}}}\right)^2 \tag{29}$$

This method permits to study or design a lot of process engineering. Moreover a reliable analysis of the second or exergy principle can be realised in order to compare several processes. In addition the main interest of this concept is to limit the computer time with the linearisation around a nominal operating point.

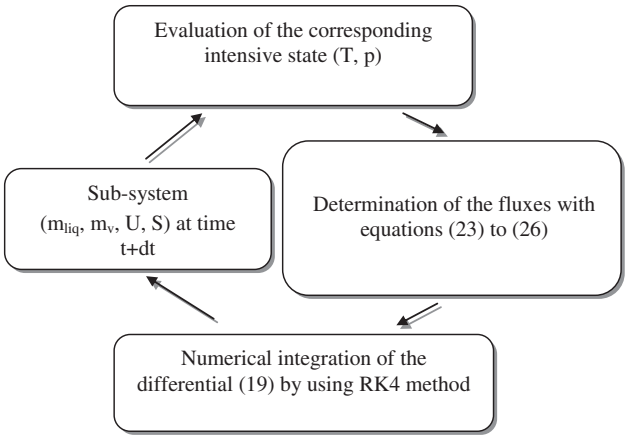


Fig. 11. Dynamic model of the whole process.

5.2. Modelling of the process

This method is applied to all components of the CHV3T process. Dynamic behaviour of the sub-systems is described by the set of equations (19) coupled with the phenomenological laws, equations (23)–(26). The dynamic behaviour of the whole machine is calculated following the steps described in Fig. 11.

Notice that only 3 equations should be required to describe each sub-system, m_{liq}, m_v and U. However, due to the non-linear form of fluid state properties equations, the fourth (entropy S) could be used as supplementary constraint for the intensive state search.

6. Dynamics simulations results

The performances of the different versions of the CHV3T process have been numerically evaluated through out the model. The variant CHV3T-W_L seems to lead to the best cost-effective compromise for a domestic building application. The following results were achieved with simulations using the CHV3T-W_L's cycle.

A series of extensive simulations were used to study and optimise the design of all the system components. This model allows us to determine the performances of the machine operating in steady-state or unsteady-state modes. The pressure and temperature evolutions are observed during the cyclic operating in all the components of the system.

The temperature and pressure evolutions on steady-state operation for the four evaporators and condensers are represented in Fig. 12.

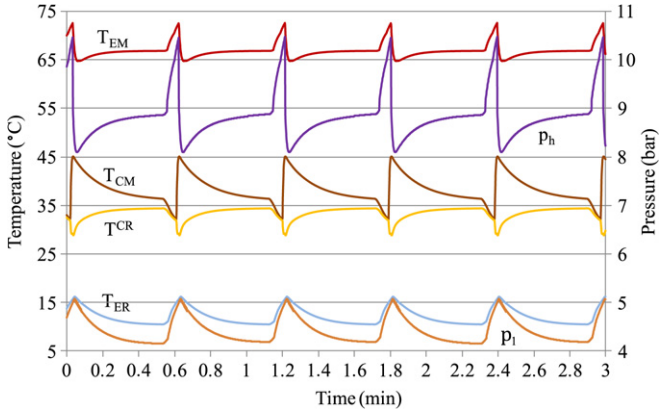


Fig. 12. Temperatures and pressures on the stationary regime.

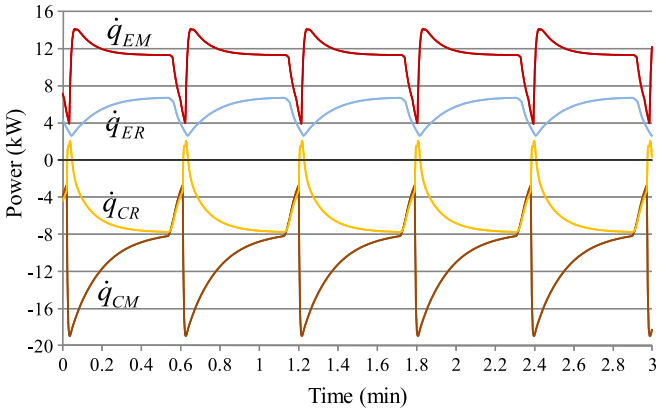


Fig. 13. Power of condensers (C_M, C_R) and evaporators (E_M, E_R) on the stationary regime.

The steady-state operation is defined by:

- The process is coupled to 20 m^2 of flat plate solar collectors. A solar irradiation of 950 W/m^2 is considered.
- The inlet temperatures of the heat transfer fluid in the condensers C_M and C_R are fixed at 30 °C.
- The inlet temperature of the heat transfer fluid in the evaporator E_R is fixed at 20 °C.

Cyclic variations of the temperature and pressure can be noticed in the evaporators and condensers. The evaporator E_M and the condenser C_R are coupled by the transfer cylinders at the high pressure during the work transfer phase. Inversely, the evaporator E_R and the condenser C_M are coupled by the transfer cylinders at low pressure during the other work transfer phase. The average temperatures of the four components correspond practically to the nominal operating regime (i.e. the static design point). Indeed the average temperature of the evaporators E_M and E_R are respectively 66.8 °C and 12 °C, and for the condensers C_M and C_R, 38.4 °C and 33.4 °C. During the internal work recovery step, evaporators and condensers are isolated from the other components of the system and their temperatures reach progressively the inlet temperature of the heat transfer fluid. The solar collector field operates at an average temperature of 76.3 °C.

The evolution of thermal powers of the evaporators and condensers on the steady-state operation is represented in Fig. 13. These heat fluxes fluctuate in the same way as the temperatures and pressures. As a result, the powers are swinging with a cycle duration of about 1 minute. The average cooling power $\dot{q}_{ER}$ provided at 12 °C is approximately of 5.5 kW for an average driving heat power $\dot{q}_{EM}$ of 11.3 kW supplied at the high temperature by the flat plate collectors. The condensation powers are approximately 10.5 kW for the condenser C_M ($\dot{q}_{CM}$) and 6.1 kW for the condenser C_R ($\dot{q}_{CR}$). The heat losses of the machine represent 0.2 kW.

The specific collector area, which defined as the collector area installed per kW of cooling capacity is equal for this process to 3.6 m^2 per kW cooling.

7. Conclusions

An innovative thermo-hydraulic process for solar cooling has been presented in this paper. This hydraulic vapour compression machine is composed of two dithermal machines coupled with a liquid piston. The coupling of these two dithermal cycles by this liquid piston, allows us to obtain a global tri-thermal system with an internal work transfer. Several variants of the thermo-hydraulic

system have been investigated in order to obtain the best cost-effective compromise for an individual building application.

A preliminary study has been realised in order to determine the most suitable working fluids for the engine and reverse cycles adapted to an individual building application. Among several HFC fluids, the working fluid pair R236fa and R134a has been selected for the engine and reverse cycles, respectively.

The performances of the different versions of the CHV3T process have been evaluated by an energy balance in steady state. A static design point is defined for a process coupled to 20 m^2 of flat plate solar collectors. The variant CHV3T-W_0 has little interests due to its relatively low performances: COP of 0.36 and important irreversibilities representing 64.1% of the ideal corresponding Carnot efficiency. Thus, an other variant CHV3T-W_L has been studied in order to reduce these thermodynamic irreversibilities. Indeed this new variant with two cycles operating in opposition of phase and implementing an internal work recovery enables the production of a cooling effect in a continuous way and moreover permits the reduction of internal irreversibilities by 15.8%. The variant CHV3T-W_L of which the COP is about 0.49 seems to be the best cost-effective compromise for an individual building application. Indeed the process allows the production of a cooling power of about 5.5 kW at 12 °C with 20 m^2 of flat plate solar collectors.

A modelling of the whole process is developed by using the concept of equivalent Gibbs systems. A dynamic modelling based on this approach offers several advantages:

- Thermodynamic consistency that is required for a reliable exergy analysis,
- Numerical stability that is required for short computer time and simple algorithm.
- Generalised concept, that allows to simulate a large number of processes on the same thermodynamic bases.

Moreover, this methodology is mainly based on standard engineering knowledge, and this could facilitate its expansion among the engineering community.

The performances obtained for this innovative cooling process seem to be very competitive with existing solar cooling systems [3,4]. Indeed a COP value of 0.49 can be achieved for a cooling production at an average temperature of 12 °C. This new system has a strong potential for significant primary energy savings. Moreover, it appears as an attractive alternative for solar cooling technologies due to its ability to use low temperature driving heat source.

A 5 kW cooling capacity prototype coupled to 20 m^2 of flat plate solar collectors is under construction and will be in operation next summer.

Acknowledgments

The authors wish to acknowledge and Saunier Duval company (Vaillant Group) for its financial support.

References

[1] Commission of European Communities. Towards a European strategy for the security of energy supply. Green Paper, Brussels, Belgium; 2001.
[2] Papadopoulos AM, Oxizidis S, Kyriakis N. Perspectives of solar cooling in view of the developments in the air-conditioning sector. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2003;7:419–38.
[3] Henning HM. Solar assisted air conditioning of buildings – an overview. Applied Thermal Engineering 2007;27:1734–49.
[4] Balaras CA. Solar air conditioning in Europe – an overview. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2007;11:299–314.
[5] Neveu P, Mazet N. Gibbs systems dynamics: a simple but powerful tool for process analysis, design and optimization. In: Proc. IMECE2002, ASME International Mechanical Engineering Congress, New Orleans, Louisiana, November 17–22, 2002. ISBN 0-7918-1693-1. Paper 33355; 2002.
[6] NIST Standard Reference Database 23. RefProp version 6.01. Available from: http://www.nist.gov/srd/, USA.
[7] Standard EN 12975-2. Thermal solar systems and components, solar collectors, Part 2: Test methods; 2006.
[8] Stitou D, Mauran S, Martins M. Optimal temperature of solar collectors at maximal exergy output. In: Favrat D, Marechal F, editors. ECOS 2010, Proceedings of the 23rd int. conf. on efficiency, cost, optimization simulation and environmental impact of energy systems, 2010 June 14–17, Lausanne, Switzerland; 2010. Paper 281, CDROM.
[9] Prigogine I. Introduction to thermodynamics of irreversible processes. New York: John Wiley & Sons; 1961.

Applied Thermal Engineering 37 (2012) 249–257

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Applied Thermal Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apthermeng

A novel process for engines or heat pumps based on thermal-hydraulic conversion

Sylvain Mauran [a,b,*], Matthieu Martins [a,b], Driss Stitou [a], Hamza Semmari [a,b]

[a] CNRS-Promes, Rambla de la thermodynamique, Tecnosud, 66100 Perpignan, France
[b] University of Perpignan Via Domitia, 66100 Perpignan, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 8 June 2011
Accepted 14 November 2011
Available online 22 November 2011

Keywords:
Carnot cycle
Rankine cycle
Liquid piston
Reversible process
CHP
Trigeneration

ABSTRACT

A novel concept for heat engines or heat pumps is presented. The cycle followed by the working fluid is very similar to the Carnot cycle (reverse or engine). However, the isothermal steps of the cycle are achieved by the liquid/vapour phase change of the working fluid, like in the Rankine cycle. The work exchange involved during each step is realised by the alternating movement of an inert liquid, which acts as a liquid piston. This work-transfer liquid flows either through a hydraulic motor (for the engine mode) or through a hydraulic pump (for the heat pump mode). This intermediary hydraulic fluid avoids the main irreversibility inherent to conventional engines or heat pumps. The estimated performances of the engine (efficiency) and heat pump (COP) are very high and close to the corresponding Carnot efficiencies. An example of trigeneration (Combined Cooling, Heating and Power) using thermal solar energy at a low temperature (70 °C) and R-1234yf as a working fluid is given. This scenario requires associations between basic thermal-hydraulic elements (e.g., the engine or heat pump), such as a thermal cascade or mechanical coupling.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In December 2008, the European Union adopted a roadmap to fight against climate change. The objectives for the year 2020 of the "Energy-Climate" package are a 20% reduction in greenhouse gas emissions, a 20% improvement in energy efficiency (in both cases compared with the year 1990) and a 20% share for renewables in the EU energy mix. The residential-tertiary sector is the main consumer of final energy to cover the needs for heating, domestic hot water (DHW), air conditioning and electricity. For example, in France in 2009, this sector represents 44% (156 Mtoe) of the final energy consumption. Of the final energy, 50% is supplied by fossil fuels (oil, gas), 36% is supplied as electricity and 14% is supplied by renewable energy off power (solar thermal, biomass, heat pump) [1]. The combined heat and power (CHP) generation near the location of consumption, particularly in the residential sector (micro-CHP), is relevant compared with that of a centralised system of power production because

- Coproduced resulting heat is recovered.
- Electricity network losses are avoided [2].
- The peak power consumptions, which are particularly disadvantageous and risky for the grid in winter, are attenuated. The effect is positive for CO_2 production, even if the primary energy of the CHP is fossil [3], *a fortiori* the effect is positive with renewable energy [4].

Consequently many studies have focused on micro-CHP systems. In particular, they compare the performances of various engines on the market (based on internal combustion, microturbine, Stirling cycle or fuel cell) [5,6] to assess the impact of thermal storage and a house type (standard or passive) [7], or they study economic viability based on the varying heating and cooling needs depending on the season [8]. The electrical efficiency is the main performance criterion. It varies between 12% and 27% for electric power between 1 and 10 kW [6].

A priori, as the temperature of the hot source increases, the electrical efficiency improves. Moreover, the exergy efficiency depends strongly on the efficiency of heat transfer between the source and heat sink on one side and the working fluid on the other. Thus, the gas cycles (internal combustion, Brayton, Stirling, Ericsson) are favoured on one side because they use heat at high temperature, but they are at a disadvantage on the other side because the heat transfer coefficients with the working fluid are low. Conversely, steam cycles (such Rankine) have excellent heat transfer coefficients (because of the phase change between liquid and vapour) but are limited by the critical temperature of the

* Corresponding author. CNRS-Promes, Rambla de la thermodynamique, Tecnosud, 66100 Perpignan, France.
E-mail address: mauran@univ-perp.fr (S. Mauran).

1359-4311/$ – see front matter © 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.applthermaleng.2011.11.026

working fluid. In the case of a Carnot engine, taking into account the laws of heat transfer and other internal irreversibilities, optimal operational conditions, i.e., that maximise the yield, can be obtained for a given electrical power [9,10].

Numerous studies highlight the merits and disadvantages of the two types of CHP generation (gas or steam engines) [11–20].

Nepveu et al. [11] study the performances of a dish-Stirling (10 kWe); the overall efficiency (electrical power/solar power absorbed) is attractive ($\approx$21%) but ultimately represents only 30% of the endoreversible Carnot cycle. Boucher et al. [12] simulate the dynamic working of a dual free piston Stirling engine; its energy and exergy efficiencies are better (31% and 51%), but the primary energy is supplied by a natural gas burner, which is a CO_2 emitter. For Bonnet et al. [13], the absence of dead volume in the Ericsson engine is a significant advantage compared with the Stirling engine; the mechanical efficiency of a simulated micro-CHP using a gas burner is nevertheless equivalent ($\approx$30%). Kuosa et al. [14] point out the unfavourable effect of heat exchanger fouling (due to the use of biomass fuel) on the performance of the Stirling engine for CHP application. For gas cycles, the major destruction of exergy comes from the poor heat exchange between the heat source (flame or concentrated solar energy) and the working fluid.

Compared with those of the Stirling engine, the internal temperatures in the Rankine engines are closer to those of the heat sources. To maintain a good heat transfer coefficient within the evaporator, the high temperature must remain under the critical temperature of the working fluid. Thus, the energy efficiency is generally lower, but the exergy efficiency is better. In the literature, optimised Rankine engines are used to determine the working fluids and/or the variations around the basic cycle, which are adapted to the application of micro-CHP for given heat source temperatures [15–17]. Preferably, the heat source comes from renewable energies with temperature levels far lower than those required for gas cycles, such as 350–250 °C for waste heats [18], 170–120 °C for a slight solar concentration [19], 160–90 °C for evacuated solar collectors [4,20], or finally 80 °C for a low temperature geothermal source [17]. Steam turbines generally deliver higher electrical power in comparison to needs of a single-family house and are better suited to residential buildings. Electrical power is typically in the range of 0.1–1 MWe [16,18] but experiments at low power production also exist (1.5 kWe [4] or 13 kWe [19]).

Air conditioning is a growing need in the residential sector. Therefore, micro-cogeneration systems tend to evolve towards trigeneration systems (also called Combined Cooling, Heating and Power generation). Basically, a trigeneration system consists of two subsystems: one motor and one receiver (Heat Pump). These two subsystems can be coupled in three ways: heat exchange [21], work exchange [22] or mass exchange [23]:

- Thermal coupling is the most common. Deng et al. [21] review the various processes. In most cases, the subsystem HP is an ad-or absorption chiller [21,24–26]; more rarely, it is an ejector [27].
- An example of mechanical coupling is given by Parise et al. [22], who associate an internal combustion engine (ICE) and a classic heat pump with mechanical vapour compression.
- Wang et al. [23] give an original example of integration of an ejector and a Rankine engine that share the same working fluid.

The primary energy, or the heat input for subsystem engine, can be from renewable sources such as waste heat [18], concentrated solar [23], solid biomass [25], or bio-gas [26], or less favourably, natural gas [8,24,27].

Choosing the working fluid is difficult and has been the subject of many studies. The main selection criteria focus on the thermodynamic, physical, safety or environmental properties:

- The state of the working fluid (i.e., dry or wet) after an isentropic expansion of the saturated vapour, the boiling and critical temperatures.
- The surface tension, saturation densities, and viscosity.
- The toxicity and flammability and the parameters characterising the environmental impact, such as ODP, GWP and the life of the working fluid in the atmosphere.

The most common approach is to first apply the thermodynamic criteria that maximise the effectiveness of the ORC and then select from among the possible fluids those that offer the best security and lowest environmental impact [15–17]. If the primary energy source is solar, at low temperatures the fluid selection is more limited [28]. Other authors start with a fluid with good safety and acceptable environmental impact and adapt the process accordingly. Zhang et al. [20] propose a solar "Rankine" system using CO_2 as the working fluid. The high temperature is approximately 150 °C (obtained with an evacuated solar collector) and the measured electrical efficiency is 9% in this trans-critical cycle. Pridasawas and Lundqvist [29] announce a COP of 0.50 for a solar-driven ejector refrigeration system with iso-butane as a refrigerant and with a generator temperature of 70 °C.

We present a new thermal-hydraulic process that can operate in either engine or heat pump mode [30]. According to the various cycles detailed below, the working fluid follows a cycle (direct or inverse) similar to the Carnot or Rankine cycles. In all cases, the heat exchange with the environment is very effective with a liquid/vapour phase change of the working fluid, which is also true for the ORC. With a sustainable development objective, this new concept is applied to micro-trigeneration, uses low temperature (70–80 °C) solar energy and uses HFO-1234yf as the working fluid. This fluid is presented as a substitute for R-134a but it does not have a high GWP. Its thermodynamic properties are presented by Tanaka and Higashi [31] or are available in the NIST database (Refprop 9.0).

2. Principle of the thermal-hydraulic conversion

The working fluid follows, in the ideal case, the Carnot cycle (engine or reverse). The work is exchanged between the system and the environment through a liquid piston (the *work-transfer liquid LT*). This thermal-hydraulic conversion process is called CAPILI (for CArnot with PIston LIquid). Two main options are possible if one or two isentropic steps of the cycle occur with the liquid/vapour mixtures. The CAPILI (engine or heat pump) is said to of, respectively, the "1st type" or the "2nd type" according to these two options. The 2nd type CAPILI corresponds exactly to the Carnot cycle, while the 1st type CAPILI deviates slightly.

The work-transfer liquid LT must have a very low saturation pressure (oil for example) for the operating temperatures of the process and must be immiscible with the working fluid (R-1234yf) and preferably denser than the working fluid.

2.1. CAPILI engine 2nd type

A schematic diagram of the 2nd type CAPILI engine is shown in Fig. 1. The main components are

- An evaporator (Evap in Fig. 1) connected to the heat source at high temperature T_h.
- A condenser (Cond) connected to the heat sink at low temperature T_l.
- Two insulated work-transfer cylinders (CT, CT*).
- A hydraulic motor (HM).
- An optional alternator (ALT).

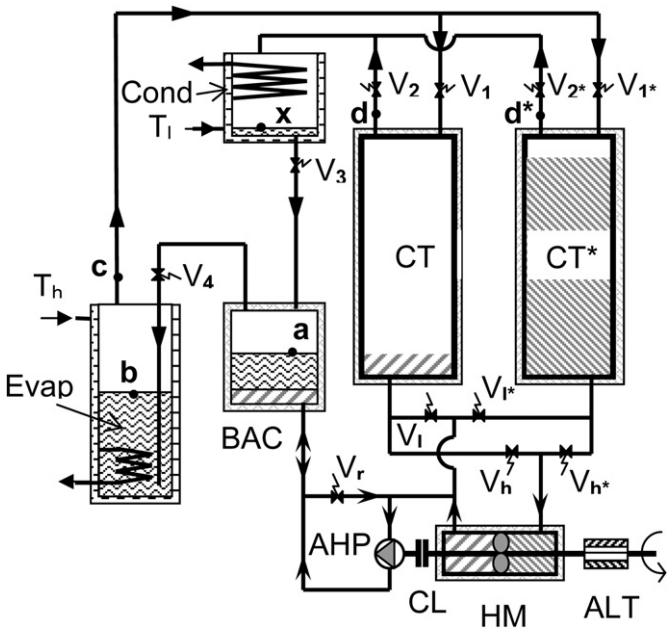


Fig. 1. Diagram of a thermal-hydraulic 2nd type CAPILI engine.

- Some solenoid valves (V_1,V_1*, V_2, V_2*,… V_l, V_l*, V_h, V_h*,…) either on the working fluid pipes or work-transfer liquid pipes.
- An auxiliary hydraulic pump (AHP), possibly driven by HM via a clutch (CL).
- A bottle for the adiabatic compression (BAC) of the liquid/vapour mixture of the working fluid.

2.1.1. Description of the thermodynamic cycle

Some examples of CAPILI engine or heat pump cycles are given in the diagram, which shows pressure *versus* enthalpy (from database Refprop 9.0) with R-1234yf as the working fluid (Fig. 2). The cycle "abcdxa" is an example of the 2nd type CAPILI engine with the characteristic points defined as follows:

- Point "b": saturated liquid at $T_b = T_h = 65$ °C (which implies the saturated pressure $P_h \approx 1835$ kPa).

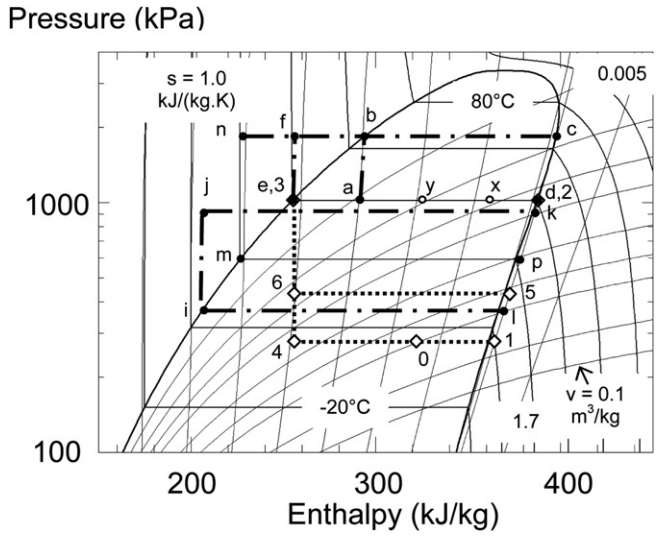


Fig. 2. Examples of CAPILI cycles with R-1234yf as the working fluid. 1st type engine (efcdye, ijkli, mncpm) or 2nd type engine (abcdxa). 1st type heat pump (12341, 52365).

- Point "a": liquid/vapour mixture at $T_a = T_l = 40$ °C (which implies the saturated pressure $P_l \approx 1018$ kPa) and $s_a = s_b$ (s is the specific entropy).
- Points "c" and "d": superheated vapour with $s_c = s_d = 1.61$ kJ · kg^{-1} K^{-1} (according to the reference state of the database Refprop of NIST); $P_c = P_h$ and $P_d = P_l$.
- Point "x": liquid/vapour mixture at $P_x = P_l$; the mass fraction of vapour w_x is defined later.

The cycle "abcdxa" consists of two successive steps (Figs. 1 and 2):

■ Step αβγ

At time t_α, the valves V_1* and V_2 (on Working Fluid WF) and V_h* and V_l (on Liquid for work-Transfer LT) are open, while all the others are normally closed by default. The saturated vapour at high pressure P_h flows between the evaporator and the work-transfer cylinder CT*. The work-transfer liquid LT is pushed down to an intermediate level, flows through the hydraulic motor HM and generates work by expanding to achieve the low pressure P_l. A part of the LT is transferred to the CT, and the other part is transferred to BAC. In CT, LT goes from the low to intermediate level and pushes the vapour of R-1234yf to the condenser, where the vapour condenses and accumulates in the lower part. The other part of LT is pumped by AHP and is pressurised at high pressure P_h within the BAC vessel, which contains a liquid/vapour mixture of R-1234yf. This mixture is isentropically compressed, and when the pressure P_h is reached (at the time t_β), the saturated liquid is introduced in the evaporator by opening valve V_4.

Finally, this step corresponds to the transformation a→b in BAC, transformation b→c in Evap and CT* and transformation d→x in CT and Cond (see the corresponding points a, b, c, d, and *x* in Fig. 2).

■ Step γδ

At time t_γ, the valves V_2 and V_3 (on WF) and V_h*, V_l and V_r (on LT) are open. The vapour contained in CT* follows an isentropic expansion between the pressures P_h and P_l. LT is pushed down to the lowest level in CT*, flows through the hydraulic motor HM and generates work again. The BAC vessel, in communication with the condenser, is now at low pressure, and the LT contained in its lower part flows by gravity to the cylinder CT, which is preferably below the BAC. The two flows of LT (coming from the BAC and CT*) reduce the vapour volume in CT, which induces its condensation in the condenser at P_l. All condensates, those accumulated in the previous phase and those of this phase, are found in the BAC.

Finally, this step corresponds to the transformations c→d in CT* and x→a in CT and Cond.

After these two steps, the working fluid has made a full cycle, but the process has not reached the beginning state; two complementary steps are required in which CT and CT* are switched:

■ **Step δελ** (valves V_1 and V_h are open at t_δ and valve V_4 is open at t_ε): transformations a→b in the BAC, transformation b→c in Evap and **CT** and transformation d→x in **CT*** and Cond.
■ **Step λα** (valves V_{2*}, V_3, V_{l*}, V_h and V_r are open): transformations c→d in **CT** and x→a in **CT*** and Cond.

Note that LT always flows throughout HM in the same direction.

2.1.2. Constraints and efficiency of Capili 2nd type engine

Point "x" of the cycle corresponds to a partial condensation of the working fluid within the CT & Cond set at time t_γ or, respectively, in CT* & Cond at time t_λ. Considering that LT is

incompressible and that the cylinders CT and CT* have the same volume, point "x" satisfies the following equation:

$$v_x - v_a = v_d - v_c \quad (1)$$

where v_i is the specific volume of the working fluid at the point "i".

Points a, c, d are defined; we deduce the specific volume v_x and, therefore, the position of point x. In this case, $v_x = 14.124$ dm^3/kg and the mass ratio of vapour is $w_x \approx 80.5\%$, as shown in Fig. 2.

With the constraint defined by Eq. (1) the 2nd type CAPILI engine cannot work with a large temperature difference $\Delta T = (T_h - T_l)$. By increasing ΔT, point "x" slides to point "d". Thus, the ΔT maximum is reached when the points "x" and "d" overlap, i.e., for v_a equal to v_c. For example, if we maintain the previous value of T_h (= 65 °C), the minimum value of T_l for which v_a and v_c are equal is $T_{lmin} \approx 30$ °C (see isochor curves in Fig. 2.).

The efficiency of the CAPILI engine is defined as

$$\eta = \frac{|\Sigma w|}{q_h} = 1 - \frac{|q_l|}{q_h} \quad (2)$$

where Σw is the net work delivered, i.e., the work done by the hydraulic motor minus that is absorbed by the hydraulic pump, and q_l and q_h are heats exchanged at the temperatures T_l and T_h of, respectively, the condenser and evaporator, which are determined by the variations of the specific enthalpies. For example, with cycle "abcdxa": $|q_l| = (h_d - h_a)$ and $q_h = (h_c - h_b)$.

The cycle "abcdxa" constitutes a nearly perfect Carnot engine cycle. The exergetic efficiency, defined as the ratio η/η_C (with $\eta_C = 1 - T_l/T_h$), is almost 100%! Obviously, some simplifying assumptions are not fully realised. Thus, it is optimistic to assume that

- The compression of the liquid/vapour mixture (a→b) is fully isentropic.
- The expansion of the saturated vapour (c→d) is fully isentropic.
- There are no friction losses (on LT and working fluid) or heat losses (through the work-transfer cylinders CT and CT*).
- The performance of the transformation process of hydraulic work of the liquid LT to mechanical work transmitted to the alternator is supposed to be equal to 100%.

However, even if these simplifying assumptions are not fully met, this concept of a thermal-hydraulic machine can reduce the two main irreversibilities of the Rankine cycle. In a conventional Rankine cycle, compression of the liquid at the condenser outlet leads to a sub-cooled liquid and the following heating before its vaporisation in the generator destroys exergy. With the 2nd type CAPILI cycle, the pressurisation of the biphasic mixture prevents this loss of exergy. Adiabatic expansion of the working fluid (under vapour state) may also be more favourable to the CAPILI process. For the cycle "abcdxa", the benefit is minimal because the isentropic expansion of saturated vapour also leads to a nearly saturated vapour with the selected fluid (R-1234yf). Thus, a steam turbine in this case would have the same conversion efficiency. However, with "wet" working fluids (e.g., H_2O, NH_3, or CH_3OH), the steam generator output must be superheated to avoid the formation of a two-phase mixture inside the turbine, and this process reduces the exergy. With the CAPILI engine, the presence of a biphasic mixture at the end of isentropic expansion is not a problem, and therefore, the steam generator output does not require superheating.

The idaea of using a liquid to function as the piston in a power cycle is not new. Klüppel and Gurgel submitted [32] a hydraulic pump for irrigation using a thermal cycle in 1997. Their working fluid (monatomic gas preferably) is alternately in contact with a hot source and cold sink by moving as an insulating displacer, which is supported by a float on the liquid being pumped. More recently, Van de Ven [33,34] points out the use of a liquid piston in the receiver machine or engine. Because a liquid can conform to an irregular chamber volume, the surface area to volume ratio in the gas chamber can be maximised using a liquid piston. This setup is particularly interesting when the heat exchange between the working fluid and the environment occurs in the chamber where the liquid piston moves. Van de Ven gave the first example of an air compressor [33] that benefited from compression closer to isothermal than that of conventional mechanical piston compression. In a second example of a Stirling engine [34], the liquid piston reduces the dead space in the expansion and compression chambers. As for the CAPILI engine, Van de Ven considers the recovery work on the transfer liquid through a hydraulic motor.

Even if the 2nd type CAPILI engine is the most effective, management of the sequence of steps (by opening/closing the valves) is complicated by the constraints of the compression of the two-phase mixture (a→b) in the BAC tank. The process 1st type CAPILI provides simplicity, even if it means a little loss in exergy efficiency.

2.2. CAPILI engine 1st type

The schematic diagram of a 1st type CAPILI engine is shown in Fig. 3. Unlike in the 2nd type CAPILI engine, the BAC tank is removed, and the auxiliary hydraulic pump AHP pressurises the upstream working fluid in a saturated liquid state. The cycles "efcdye", "ijkli" and "mncpm" described in Fig. 2 are three examples 1st type CAPILI engines.

The half-cycle of the 1st type has two steps but is simpler. For example, for the cycle "efcdye":

- **Step αβ** (valves V_1*, V_2, V_h* and V_l open): transformation e→f by AHP, transformation f→c in the (Evap & CT*) set and transformation d→y in the (CT & Cond) set.
- **Step βγ** (V_2, V_h* and V_l open): transformation c→d in CT* and transformation y→e in the (CT & Cond) set.

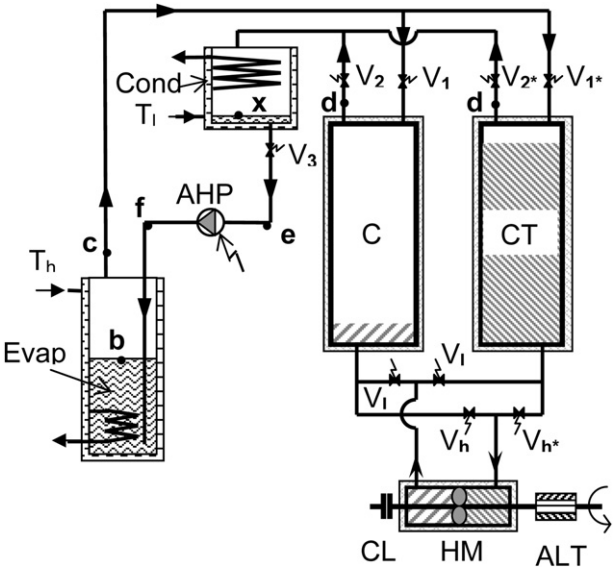


Fig. 3. Diagram of a thermal-hydraulic 1st type CAPILI engine.

As for the 2nd type cycle, there are two symmetrical steps, "γδ" and "δα", where CT and CT* are switched to realise the other half-cycle.

Point "y" of the cycle corresponds to a partial condensation of the working fluid at the end of step αβ. Similar to Equation (1), the specific volumes have the following relationship:

$$v_y - v_e = v_d - v_c \quad (3)$$

Unlike the 2nd type engine, the amplitude in temperature ΔT ($= T_h - T_l$) is not limited in the 1st type CAPILI because the specific volume of the liquid is always significantly lower than those of saturated vapours (far from the critical point). For example, with the cycle "efcdye", $v_e = 0.96732\ 10^{-3}$ m^3/kg << $v_c = 8.7593\ 10^{-3}$ m^3/kg. The mass ratio of vapour reaches $w_{Gy} \approx 52.9\%$, as shown in Fig. 2. Thus, for a fixed temperature T_h (very below the critical temperature) there is no minimum temperature T_{lmin} for the 1st type CAPILI engine. For example, the cycle "mncpm" operates between 65 °C (T_h) and 20 °C (T_l), whereas the minimum temperature T_{lmin} of the 2nd type CAPILI engine utilising the same hot source at T_h is 30 °C.

The efficiency of the 1st type CAPILI engine is defined by equation (1). The heat involved during the cycle is determined by variations in specific enthalpies. For example, for cycle "efcdye", $|q_l| = (h_d - h_e)$ and $q_h = (h_c - h_b)$. The efficiencies of engine cycles "abcda", "efcde", "ijkli" and "mncpm" (Fig. 2) are shown in Table 1 and compared with the Carnot engine efficiency η_C between the same **internal** temperatures T_h and T_l. The decrease in the exergy efficiency between cycles "abcda" and "efcde", i.e., between the 2nd type and 1st type CAPILI processes, is relatively moderate (i.e., 87.7% instead 99.8%) relative to the gain in simplicity. The energy efficiency of the cycle "mncpm" (11.0%) is even higher than the 2nd type CAPILI engine (≈10.3%) that operated with the same high temperature T_h but with a higher low temperature T_{lmin} (30 °C instead of 20 °C).

3. A multipurpose process: engine or heat pump

Like other cycles, the CAPILI process can operate in either engine or heat pump mode. In the engine mode, the heat pump may be a 1st or 2nd type CAPILI [30]. The 2nd type CAPILI heat pump follows a reverse Carnot cycle with a notable isentropic expansion of the saturated liquid after its condensation. However, as in the engine mode, a 1st type CAPILI heat pump is easier to implement with acceptable performance degradation. So isenthalpic expansion is preferred to isentropic expansion like in conventional heat pumps.

Many components of the CAPILI heat pump are identical to those of the CAPILI engine. Thus, it is quite easy to design a multipurpose process that operates in engine mode or heat pump mode according to the needs of the user by pooling these elements. A diagram of this versatile CAPILI (1st type) is shown in Fig. 4.

Two pairs of elements are switched between the engine mode and the heat pump mode:

- In the engine mode, the hydraulic motor HM, optionally driving the alternator ALT, and the auxiliary hydraulic pump AHP.
- In the heat pump mode, the hydraulic pump HP is driven by the electric motor EM or another engine through the clutch CL_2, and on the other hand the throttling valve VD (or a capillary tube).

There are also hydraulic pumps that can operate as hydraulic turbines, in which case, one bypass shown in Fig. 4 becomes unnecessary because the elements HM and HP are a single component.

Two examples of CAPILI heat pump cycles (named "12,341" and "52,365") are given in Fig. 2 with R-1234yf as the working fluid. The characteristic points of these two cycles are defined by:

- Point "3": saturated liquid at $T_3 = T_h = 40$ °C (identical to the previous point "e", i.e., at the pressure $P_h \approx 1018$ kPa).
- Point "4": liquid/vapour mixture at $T_4 = T_{l-c} = -5$ °C (which implies the saturated pressure $P_{l-c} \approx 265.6$ kPa) and $h_4 = h_3$.
- Point "6": liquid/vapour mixture at $T_6 = T_{l-r} = 10$ °C (which implies the saturated pressure $P_{l-r} \approx 437.5$ kPa) and $h_6 = h_3$.
- Points "1", "5" and "2": superheated vapour with $s_1 = s_5 = s_2 = 1.61$ kJ kg^{-1} K^{-1} (according to the reference state from the database Refprop of NIST); $P_1 = P_{l-c}$, $P_5 = P_{l-r}$ and $P_2 = P_h$.

The steps of the heat pump cycle are very similar to those of the engine cycle with a reverse flow of the working fluid. For example, in the cycle "12,341", the half-cycle is composed of two steps:

Table 1
Energetic and exergetic efficiencies of some CAPILI engines and heat pumps with R-1234yf as the working fluid (cycles of Fig. 2).

Engine cycle	CAPILI type	T_h (°C)	T_l (°C)	η (%)	η/η_C (%)
abcda	2nd	65	40	7.39	99.9
efcde	1st	65	40	6.52	88.1
ijkli	1st	35	5	8.70	89.4
mncpm	1st	65	20	11.04	82.9
HP cycle	CAPILI type	T_h (°C)	T_l (°C)	COP_r (−)	$COP_r/COP_{r,C}$ (%)
12,341	1st	40	−5	4.47	75.0
52,365	1st	40	10	7.71	81.7

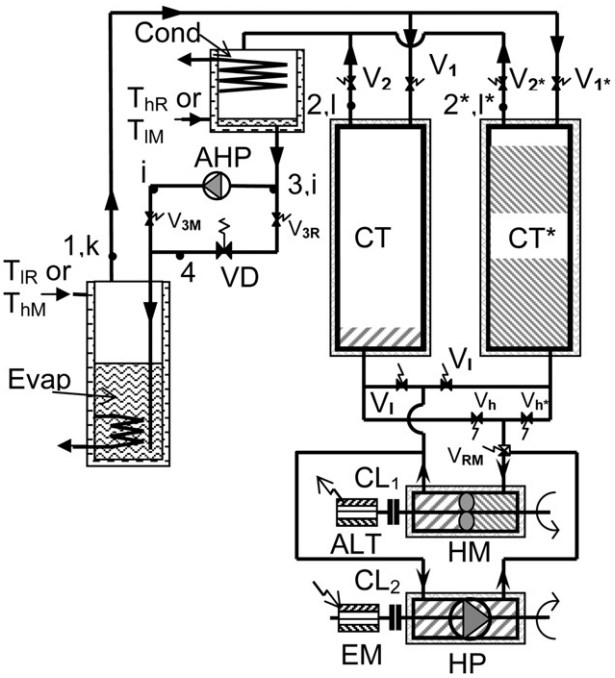


Fig. 4. Diagram of a thermal-hydraulic multipurpose (engine or heat pump) 1st type CAPILI.

■ Step αβ

The valves V_1 and V_{3R} (on Working Fluid WF) and V_l and V_{h^*} (on LT) are open while the others are normally closed by default, and the 3-way valve V_{RM} connects the pipe with the hydraulic pump HP. The vapour, which is slightly superheated at low pressure P_{l-c}, flows between the evaporator and the work-transfer cylinder CT. The work-transfer liquid LT is sucked toward the bottom to an intermediate level by the HP. The liquid LT plays the role of a liquid piston that compresses the working fluid within CT*. In cylinder CT*, the pressure increases until P_h and LT also reach an intermediate level. Moreover, the fluid R-1234yf in a saturated liquid state at the bottom of the condenser expands (isenthalpically) through VD and is introduced at a low pressure and a liquid/vapour mixture state in the evaporator. This step corresponds to the simultaneous transformations 3→4 through the throttle valve VD, 1→2 in CT* and a partial evaporation 4→0 in Evap and CT (the point "0" is an intermediate point between points "4" and "1").

■ **Step βγ** (valves V_1, V_{2^*}, V_3, V_l and V_{h^*} open)

The pressures in the condenser and the cylinder CT* are identical when valve V_{2^*} is open. The evaporation continues, and the liquid transfer gradually reaches a low level in CT and a high level in CT*. The saturated vapours of R-1234yf are condensed in the condenser. This step corresponds to the transformations 0→1 in Evap and CT, and 2→3 in CT* and Cond.

As for the other CAPILI cycles, there are two symmetrical steps "γδ" and "δα" in which CT and CT* are switched to realise the other half-cycle.

As in the engine cycle, the specific volumes of the working fluid at the various states of the cycle "123,401" must meet the following condition:

$$v_0 - v_3 = v_1 - v_2 \tag{4}$$

However, in this case, the temperature drop (T_h–T_l) is basically unlimited. Because the specific volume at point "3" is still the lowest in the cycle (here $v_3 = 0.96732\ \mathrm{dm^3/kg}$), it is always possible, independent of T_h and T_l, to obtain a state "0" between states "4" and "1" (in this case, $v_4 = 25.203\ \mathrm{dm^3/kg} < v_0 = 51.861\ \mathrm{dm^3/kg} < v_1 = 68.299\ \mathrm{dm^3/kg}$). Obviously, the difference (T_h–T_l) is still limited to extreme case in which states "4" and "1" are identical.

According to the target application, i.e., refrigerating or heating, the performance of the process is quantified by the COP_{r-2T} and COP_{h-2T} coefficients (subscript 2T″ indicates that the heat pump operates between the two temperatures T_l and T_h), which are defined as follows:

$$COP_{r-2T} = \frac{q_l}{w_{HP}} = \frac{q_l}{|q_h| - q_l} \tag{5}$$

$$COP_{h-2T} = \frac{|q_h|}{w_{HP}} = \frac{|q_h|}{|q_h| - q_l} = COP_{r-2T} + 1 \tag{6}$$

where w_{HP} is work consumed by HP and q_l and q_h are heats exchanged at temperatures T_l and T_h of the evaporator and condenser, respectively. They are determined by the variations of the specific enthalpies input and output these two components. For example, with cycle "12,341", $q_l = (h_1 - h_4)$ and $|q_h| = (h_2 - h_3)$.

The COP of two CAPILI heat pump cycles "12,341" and "52,365" are shown in Table 1 and compared with the Carnot heat pump $COP_{r-2T,C}$ between the same respective high and low **internal** temperatures, i.e., $COP_{r-2T,C} = T_l/(T_h - T_l)$. As for CAPILI engines, the exergy efficiencies of CAPILI heat pumps are very high ($COP_{r-2T}/COP_{r-2T,C} \geq 74\%$).

4. Trigeneration by associating a CAPILI engine and heat pump

Among the possible applications of this new thermal-hydraulic process, the needs of a single-family house are considered a priority because, as stated in the introduction, they represent a significant share of final energy consumption, particularly in European countries. We consider a house that is equipped with a field of flat plate solar collectors and an auxiliary burner that uses fuel, gas or biomass as the primary energy. The demand for hot domestic water and heating are met throughout the year by the facility with a solar cover depending on the surface of the collector field. Other needs, i.e., electricity and possibly air conditioning in the summer, require alternative means. The CAPILI process in addition to the energy system in place (solar field and boiler) could potentially meet all these needs with good efficiency. However, this combination requires associations between the CAPILI engine and/or heat pump: the thermal cascade (TC, Fig. 5a) and the mechanical coupling (MC, Fig. 5b). The thermal cascade is commonly considered for absorption processes [18,21], but also for ORC with different working fluids to cover a wide temperature range [19]. The transfer of work between an engine and a receiver machine (heat pump) is rarer [22]. In another article [35], we looked at solar cooling by directly coupling the engine and heat pump via the work-transfer liquid without going through the successive of hydro/mechanical/electrical transformations. This process, slightly different from the one described here, provides a COP_{3T} (defined below) of about 0.49 with a heat source at 70 °C, but it does not provide electrical power.

The association of a topping engine (M1 in Fig. 5) and a bottoming engine (M2) or bottoming heat pump (R2) meets the three energy needs (power, heating and cooling). The overall performance (η, COP_h, COP_r) and corresponding exergy efficiency of each combination is calculated from those of single cycles according to the following:

- Power by thermal cascade (Fig. 5a):

The energetic efficiency is

$$\eta_{TC} = \frac{|w_1| + |w_2|}{q_{h1}} = \eta_1 + (1 - \eta_1)\cdot\eta_2 \tag{7}$$

where η_1 and η_2 are the efficiencies of the topping and bottoming cycles, respectively.

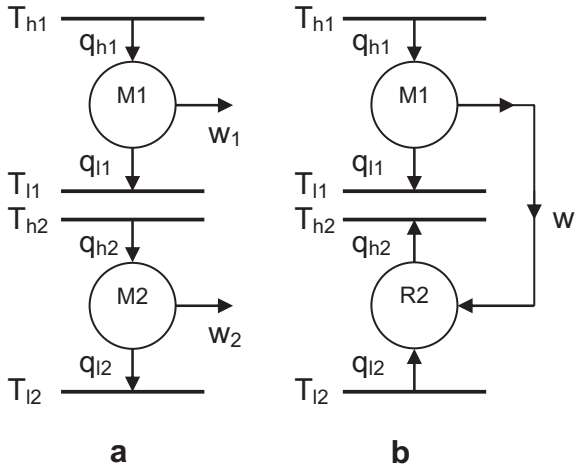


Fig. 5. Associations of CAPILI engines (M) or heat pumps (R): a) thermal cascade, b) mechanical coupling.

The exergetic efficiency is

$$\xi_{TC} = \eta_{TC} \Big/ \left(1 - \frac{T_{l2}}{T_{h1}}\right) \quad (8)$$

It includes the thermal pinches ΔT_e (≥ 5 °C) required for all heat exchanges.

- Heating by mechanical coupling (Fig. 5b):

The COP_h coefficient is:

$$COP_{h-3T} = \frac{|q_{l1}| + |q_{h2}|}{q_{h1}} = (1 - \eta_1) + \eta_1 \cdot COP_{h-2T,2} \quad (9)$$

where η_1 and $COP_{h-2T,2}$ are the efficiency and COP_{h-2T} of the topping and bottoming cycles, respectively. Here, the subscript 3T″ indicates that the heat pump requires three heat sources or sinks at temperatures T_{l2}, $T_{l1} \approx T_{h2}$ and T_{h1}.

The heat may be delivered at two slightly different temperatures, T_{l1} and T_{h2} (Fig. 5b). However, considering that the useful temperature for heating is the lowest T_{h2}, the exergy efficiency refers to the combination engine/heat pump of Carnot operating between the three temperatures T_{h1}, T_{h2} and T_{l2}:

$$\xi_{MC-heating} = COP_{h-3T} \Big/ \left[\left(\frac{T_{h2}}{T_{h1}}\right) \cdot \left(1 + \frac{T_{h1} - T_{h2}}{T_{h2} - T_{l2}}\right)\right] \quad (10)$$

- Cooling by mechanical coupling (Fig. 5b):

The COP coefficient is:

$$COP_{r-3T} = \frac{q_{l2}}{q_{h1}} = \eta_1 \cdot COP_{r-2T,2} \quad (11)$$

In this case, the exergy efficiency also refers to the combination engine/heat pump of Carnot operating between the three temperatures T_{h1}, T_{h2} and T_{l2}:

$$\xi_{MC-cooling} = COP_{r-3T} \Big/ \left[\left(\frac{T_{l2}}{T_{h1}}\right) \cdot \left(\frac{T_{h1} - T_{h2}}{T_{h2} - T_{l2}}\right)\right] \quad (12)$$

4.1. Expected performances with a primary heat source at low temperature (70 °C)

Finally, the combination of a CAPILI engine (M1) and a multi-purpose CAPILI (M2 or R2) meet all the energetic needs of a house throughout the year. The thermal constraints and performances are summarised in Table 2.

The temperature of the heat provided by solar collectors or by the boiler is 70 °C. Three outdoor temperatures, representative of the seasons (0, 15 and 35 °C) were chosen arbitrarily. A temperature of 35 °C is compatible with a heating floor (for inlet water) in winter [36], which is recommended for low energy houses. Two temperatures are considered for cooling: 3 °C, which is compatible with conventional air conditioning or 18 °C, which is more suitable for a refreshing floor. In all cases, a temperature drop ΔT_e of at least 5 °C is provided for each heat exchange. This low value of ΔT_e is possible because the heat exchange coefficients are very high due to the liquid/vapour phase change.

Engine or heat pump cycles that are associated by thermal cascade or mechanical coupling are listed in Table 1 and plotted in Fig. 2 (except the 2nd type engine “abcda”).

Exergy yields shown in Table 2 refer to **external** temperatures of the process, i.e., the temperatures of heat sources and sinks. Despite high heat exchange coefficients, the main cause of destruction of exergy is from the heat exchange between the process and the environment. For example, the exergy efficiency of the engine cycle “mncpm” is 82.5% with internal temperatures of cycle as the reference (Table 1) but falls to 68.5% with external temperatures as the reference (Table 2). This difference is magnified for cooling productions. Exergy yields are low ($\approx$30% in Table 2), but this result is unfortunately common for these applications.

Nevertheless the energy performances are very interesting (Table 2):

- In winter
  - The association in thermal cascading of cycles "efcde" and "ijkli" allows the production of electricity with an efficiency of 14.6% (with the simplifying assumptions given above), which is better than photovoltaic panels that do not produce heat.
  - The association in mechanical coupling of cycles "efcde" and "12,341" allows a house to be heated with a COP_h of 1.29. In these conditions, even in the absence of sun and with a fossil fuel, substantial savings ($\approx$30%) of CO_2 emitted into the atmosphere are achieved compared to those of a single boiler.
  - A micro-CHP can also be envisaged with the cycle "efcde" alone. The electrical efficiency is only 6.49%, but the heat at 35 °C (40 °C internally) is useful for heating.
- In mid-season (spring or autumn)
  - Heating demand decreases. Sometimes the solar field is enough or even exceeds the need. The excess solar heat at 70 °C can then be used for power generation with the cycle "mncpm", even if the yield is lower (11.0%) due to a higher external temperature.
  - The same micro-CHP can also be envisaged with the cycle "efcde" alone.

Table 2
Energetic efficiency and exergetic efficiency (external temperatures) of some associations of CAPILI engines or heat pumps for trigeneration in a family house using thermal solar energy with flat solar collectors.

Application	Power	Power	Power	Heating	Cooling	Refreshing
Season	Winter	Mid-season	Summer	Winter	Summer	Summer
T_{ext} (°C)	0	15	35	0	35	35
T_{h1} (°C)	70	70	70	70	70	70
T_{use} (°C)	–	–	–	35	3	18
Cycles association	TC	–	–	MC	MC	MC
Topping cycle (M1)	efcde	mncpm	efcde	efcde	efcde	efcde
Bottoming cycle (M2 or R2)	ijkli	–	–	12,341	12,341	52,365
Energetic efficiency (%) COP_{h-3T} or COP_{r-3T} (–)	14.6	11.0	6.49	1.29	0.288	0.498
Exergetic efficiency (%) η/η_C ξ_{MC}	71.6	68.5	63.6	71.7	32.7	28.5

- In summer
  - The solar resource is abundant. The primary need is air conditioning or, in better way, refreshing the house (i.e., with an acceptable temperature difference between outside and inside). However, when the cooling need is met, the cycle "efcde" can produce electricity.
  - The association between mechanical coupling of cycles "efcde" and "12,341" allows air conditioning with a COP_r of only 0.288.
  - The association in mechanical coupling of cycles "efcde" and "52,365" allows a house to be refreshed with a COP_r of 0.498. That is acceptable because a field of 20 m^2 of flat solar collectors may produce about 5 kW of cooling at 18 °C (10 °C internal).

5. Conclusion

A new thermal-hydraulic process has been presented with engines or heat pumps with high exergy efficiencies in most applications. Some simplifying assumptions are still too optimistic; in particular, the efficiency is assumed to be equal to the unity of the processing chain hydraulic–mechanical–electrical. However the robust technology of hydraulic–mechanical converters, which is well controlled for high pressure drop ΔP ($= P_h - P_l$), provides hope that with further developments, future good performances with lower ΔP, such as those of CAPILI processes.

Two main options (1st and 2nd types) of the process have been detailed. Engines or heat pumps of the 2nd type are more efficient but also more complex (and therefore expensive). Thus, the 1st type seems the best cost-effective compromise.

By integrating some specific elements of the CAPILI engine or heat pump, it is possible to realise a multipurpose process that ensures the application of one or the other functions. The possible associations (thermal cascade or mechanical coupling) between multipurpose and engine CAPILI increase the interest for this new process. An example was given for trigeneration (power/heating/cooling) adapted for a single-family house.

Acknowledgements

This work is included in the research project TrigéBât, which is supported by the French research program 'ENERGIE' funded by C.N.R.S.

References

[1] http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/. Chiffres clés de l'énergie. Edition 2010.
[2] C.S. Psomopoulos, I. Skoula, C. Karras, A. Chatzimpiros, M. Chionidis, Electricity savings and CO_2 emissions reduction in buildings sector: how important the network losses are in the calculation, Energy 35 (1) (January 2010) 485–490.
[3] C. Vuillecard, C.E. Hubert, R. Contreau, A. Mazzenga, P. Stabat, J. Adnot, Small scale impact of gas technologies on electric load management – μCHP & hybrid heat pump, Energy 36 (5) (May 2011) 2912–2923.
[4] W. Yagoub, P. Doherty, S.B. Riffat, Solar energy-gas driven micro-CHP system for an office building, Appl. Therm. Eng. 26 (14–15) (October 2006) 1604–1610.
[5] V. Kuhn, J. Klemeš, I. Bulatov, MicroCHP: overview of selected technologies, products and field test results, Appl. Therm. Eng. 28 (16) (November 2008) 2039–2048.
[6] M. De Paepe, P. D'Herdt, D. Mertens, Micro-CHP systems for residential applications, Energ. Convers. Manage. 47 (18–19) (November 2006) 3435–3446.
[7] K. Alanne, N. Söderholm, K. Sirén, I. Beausoleil-Morrison, Techno-economic assessment and optimization of Stirling engine micro-cogeneration systems in residential buildings, Energ. Convers. Manage. 51 (12) (December 2010) 2635–2646.
[8] J.-J. Wang, C.-F. Zhang, Y.-Y. Jing, Multi-criteria analysis of combined cooling, heating and power systems in different climate zones in China, Appl. Energy 87 (4) (April 2010) 1247–1259.
[9] S. Zhou, L. Chen, F. Sun, C. Wu, Optimal performance of a generalized irreversible Carnot-engine, Appl. Energy 81 (4) (August 2005) 376–387.
[10] M. Feidt, M. Costea, C. Petre, S. Petrescu, Optimization of the direct Carnot cycle, Appl. Therm. Eng. 27 (5–6) (April 2007) 829–839.
[11] F. Nepveu, A. Ferriere, F. Bataille, Thermal model of a dish/Stirling systems, Sol. Energy 83 (1) (January 2009) 81–89.
[12] J. Boucher, F. Lanzetta, P. Nika, Optimization of a dual free piston Stirling engine, Appl. Therm. Eng. 27 (4) (March 2007) 802–811.
[13] S. Bonnet, M. Alaphilippe, P. Stouffs, Energy, exergy and cost analysis of a micro-cogeneration system based on an Ericsson engine, Int. J. Therm. Sci. 44 (12) (December 2005) 1161–1168.
[14] M. Kuosa, J. Kaikko, L. Koskelainen, The impact of heat exchanger fouling on the optimum operation and maintenance of the Stirling engine, Appl. Therm. Eng. 27 (10) (July 2007) 1671–1676.
[15] D. Mikielewicz, J. Mikielewicz, A thermodynamic criterion for selection of working fluid for subcritical and supercritical domestic micro CHP, Appl. Therm. Eng. 30 (16) (November 2010) 2357–2362.
[16] P.J. Mago, L.M. Chamra, K. Srinivasan, C. Somayaji, An examination of regenerative organic rankine cycles using dry fluids, Appl. Therm. Eng. 28 (8–9) (June 2008) 998–1007.
[17] T. Guo, H.X. Wang, S.J. Zhang, Fluids and parameters optimization for a novel cogeneration system driven by low-temperature geothermal sources, Energy 36 (5) (May 2011) 2639–2649.
[18] J. Wang, Y. Dai, L. Gao, Parametric analysis and optimization for a combined power and refrigeration cycle, Appl. Energy 85 (11) (November 2008) 1071–1085.
[19] M. Kane, D. Larrain, D. Favrat, Y. Allani, Small hybrid solar power system, Energy 28 (14) (November 2003) 1427–1443.
[20] X.-R. Zhang, H. Yamaguchi, D. Uneno, Experimental study on the performance of solar Rankine system using supercritical CO_2, Renew. Energy 32 (15) (December 2007) 2617–2628.
[21] J. Deng, R.Z. Wang, G.Y. Han, A review of thermally activated cooling technologies for combined cooling, heating and power systems, Prog. Energy Combust. Sci. 37 (2) (April 2011) 172–203.
[22] J.A.R. Parise, L.C. Castillo Martínez, R. Pitanga Marques, J. Betancourt Mena, J.V.C. Vargas, A study of the thermodynamic performance and CO_2 emissions of a vapour compression bio-trigeneration system, Appl. Therm. Eng. 31 (8–9) (June 2011) 1411–1420.
[23] J. Wang, Y. Dai, L. Gao, S. Ma, A new combined cooling, heating and power system driven by solar energy, Renew. Energy 34 (12) (December 2009) 2780–2788.
[24] M. Badami, A. Portoraro, Performance analysis of an innovative small-scale trigeneration plant with liquid desiccant cooling system, Energy and Build. 41 (11) (November 2009) 1195–1204.
[25] Y. Huang, Y.D. Wang, S. Rezvani, D.R. McIlveen-Wright, M. Anderson, N.J. Hewitt, Biomass fuelled trigeneration system in selected buildings, Energ. Convers. Manage. 52 (6) (June 2011) 2448–2454.
[26] J. Carles Bruno, V. Ortega-López, A. Coronas, Integration of absorption cooling systems into micro gas turbine trigeneration systems using biogas: case study of a sewage treatment plant, Appl. Energy 86 (6) (June 2009) 837–847.
[27] J. Godefroy, R. Boukhanouf, S. Riffat, Design, testing and mathematical modelling of a small-scale CHP and cooling system (small CHP-ejector trigeneration), Appl. Therm. Eng. 27 (1) (January 2007) 68–77.
[28] B.F. Tchanche, G. Papadakis, G. Lambrinos, A. Frangoudakis, Fluid selection for a low-temperature solar organic Rankine cycle, Appl. Therm. Eng. 29 (11–12) (August 2009) 2468–2476.
[29] W. Pridasawas, P. Lundqvist, A year-round dynamic simulation of a solar-driven ejector refrigeration system with iso-butane as a refrigerant, Int. J. Refrig. 30 (5) (August 2007) 840–850.
[30] S. Mauran, N. Mazet, P. Neveu, D. Stitou. Installation pour la production de froid, de chaleur et/ou de travail. N° PCT/FR2009/000365; 30/03/2009.
[31] K. Tanaka, Y. Higashi, Thermodynamic properties of HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropene), Int. J. Refrig. 33 (3) (May 2010) 474–479.
[32] R.P. Klüppel, J.M. Gurgel, Thermodynamic cycle of a liquid piston pump, Renew. Energy 13 (2) (February 1998) 261–268.
[33] J.D. Van de Ven, P.Y. Li, Liquid piston gas compression, Appl. Energy 86 (10) (October 2009) 2183–2191.
[34] J.D. Van de Ven, Mobile hydraulic power supply: liquid piston Stirling engine pump, Renew. Energy 34 (11) (November 2009) 2317–2322.
[35] M. Martins, S. Mauran, D. Stitou. A new thermal-hydraulic process for solar cooling. Energy, in press 18 may 2011, DOI: 10.1016/j.energy.2011.05.030.
[36] J. Ren, L. Zhu, Y. Wang, C. Wang, W. Xiong, Verylow temperature radiant heating/cooling indoor end system for efficient use of renewable energies, Sol. Energy 84 (2010) 1072–1083.

Nomenclature

AHP: Auxiliary Hydraulic Pump
ALT: Alternator

BAC: Bottle for Adiabatic Compression
CAPILI: CArnot with PIston LIquid
CHP: Combined Heat and Power generation
CL: Clutch
Cond: Condenser
COP_h: Coefficient Of Performance for Heating function
COP_r: Coefficient Of Performance for Refrigerating function
CT: Cylinder for work-Transfer
EM: Electric Motor
Evap: Evaporator
GWP: Global Warming Potential
HM: Hydraulic Motor
HP: Hydraulic Pump
h: specific enthalpy, J kg^{-1}
LT: Liquid for work-Transfer
ODP: Ozone Depletion Potential
ORC: Organic Rankine Cycle
P: Pressure, Pa
q: Specific heat exchanged during transformation, J kg^{-1}
s: Specific entropy, J kg^{-1} K^{-1}
T: Temperature, K
t: Time, s
V_1, V_1^*, V_2, V_2^*, V_3, V_{3M}, V_{3R}, V_4: Valves for the working fluid WF
V_h, V_h^*, V_l, V_l^*, V_r, V_{RM}: Valves for the work-transfer liquid LT
VD: Throttling valve
v: Specific volume, m^3 kg^{-1}
WF: Working Fluid
w: Specific work exchanged during transformation, J kg^{-1}
w_G: Mass ratio of vapour

Greek symbols
η: Energy efficiency
ξ: Exergy efficiency
ΔP, ΔT: Pressure or temperature difference
Σw: Algebraic sum of specific works

Subscripts
a–f, i–n, p, x, y: Relative of the state of the working fluid in an engine cycle
C: Carnot
h: High or heating
h-2T, h-3T: 2 or 3 heat source/sink for heating function
HP: Hydraulic Pump
l: Low
l_{min}: Relative to the minimum of low temperature for 2nd type CAPILI
MC: Mechanical Coupling
r: Refrigerating
r-2T, r-3T: 2 or 3 heat source/sink for refrigerating function
TC: Thermal Coupling
α, β, γ, δ, ε, λ: Relative to a particular instant of the CAPILI cycle
0, 1–6: Relative of the state of the working fluid in a heat pump cycle
1: Relative to the topping cycle Fig. 5
2: Relative to the bottoming cycle Fig. 5

Superscripts
*: Relative to the 2nd work-transfer cylinder and the associated valves