HAL
open science

Simulations et optimisation des transferts thermochimiques dans un réacteur solide-gaz

A. Forestier, P. Forges, M. Amouroux

To cite this version:

A. Forestier, P. Forges, M. Amouroux. Simulations et optimisation des transferts thermochimiques dans un réacteur solide-gaz. Journal de Physique III, 1997, 7 (7), pp.1593-1614. 10.1051/jp3:1997211 . jpa-00249668

HAL Id: jpa-00249668

https://hal.science/jpa-00249668

Submitted on 4 Feb 2008

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.

J. Phys. III France 7 (1997) 1593–1614 JULY 1997, PAGE 1593

Simulations et optimisation des transferts thermochimiques dans un réacteur solide-gaz

A. Forestier (*), P. Forges et M. Amouroux

Université de Perpignan, CNRS-imp, Groupe d'Automatique, 52 avenue de Villeneuve, 66860 Perpignan Cedex, France

(Reçu le 12 avril 1996, révisé le 24 octobre 1996 et le 12 mars 1997, accepté le 8 avril 1997)

PACS.44.10 +i – Heat conduction (models, phenomenological description)

Résumé. — Cet article présente des résultats d'optimisation d'échangeurs dans un réacteur thermochimique. Ce dernier contient un solide poreux capable de réagir exothermiquement avec un gaz réactif venant d'un évaporateur. Inversement, s'il reçoit un apport de chaleur, la réaction précédente se produit dans le sens endothermique et le gaz désorbé est renvoyé vers un condenseur Les transferts énergétiques entre les échangeurs de chaleur et le solide poreux sont assurés par des caloducs gravitationnels Le principal objectif de cet article consiste à optimiser ces transferts en jouant sur le dimensionnement et la localisation de ces échangeurs. Ce problème d'optimisation nécessite bien entendu, dans un premier temps, la connaissance spatiale et temporelle de la température et de l'avancement de la réaction chimique en phase d'absorption ou de désorption du gaz réactif. Un système d'équations aux dérivées partielles non linéaire modélise les phénomènes physico-chimiques dans le réacteur. Deux études de résolution numérique ont été menées au laboratoire, la première utilisant la technique des différences finies et la seconde, celle des éléments finis. Une confrontation de ces deux méthodes a permis de déterminer l'outil numérique le mieux adapté au problème d'optimisation posé.

Abstract. — This paper deals with optimization of heat pipe in a solid-gas chemical heat-pump. The core of such a system, namely a reactor, contains a porous solid able to react with a gas coming from an evaporator. The latter chemical reaction gives off heat. Conversely, if we supply the reactive media with heat, the previous chemical reaction occurs in the endothermic way and the gas so desorbed goes to a condensor. Two networks of gravitational heat pipes perform the energetical transfers between exchangers and porous media relies The main goal of this work is to make an optimization of these transfers in shifting both dimension and localization of the exchangers. To carry out such a problem, we obviously need the knowledge of temperature and reaction advancement during any absorption or desorption process We were face with the choice of an apt-method to figure out the governing non-linear partial differential equations are available in the literature. We implemented first the finite difference technique but we were quickly compeled into using an advanced numerical method, namely the finite element method. A comparison between these two approaches has allowed to get the most adaptative numerical tool as regards to the optimization problem set.

(*) Auteur auquel doit être adressée la correspondance (e-mail : forestier@univ-perp.fr)

© Les Éditions de Physique 1997

1. Introduction

1.1. PRÉSENTATION DU PHÉNOMÈNE PHYSIQUE. — D'une manière générale, une pompe à chaleur chimique se compose des trois éléments suivants : un réacteur (noté $\Re$), un condenseur (noté C) et un évaporateur (noté E), comme le schématise la figure 1a.

La force motrice d'une telle machine thermique repose sur deux réactions chimiques réversibles. Dans notre cas particulier, il s'agit des équilibres chimiques suivants :

$$CaCl_2,2(CH_3NH_2)(\text{solide}) + 4\ CH_3NH_2(\text{gaz}) \underset{\text{désorption}}{\overset{\text{absorption}}{\rightleftharpoons}} CaCl_2,6(CH_3NH_2)(\text{solide}) \qquad \text{(I)}$$

$$CH_3NH_2(\text{gaz}) \rightleftharpoons CH_3NH_2(\text{liquide}). \qquad \text{(II)}$$

La réaction (I) a lieu dans $\Re$ et est exothermique (resp. endothermique) dans le sens de l'absorption (resp. de la désorption) de la méthylamine. Selon son sens, la réaction de changement de phase (II) se produit dans l'évaporateur ou le condenseur.

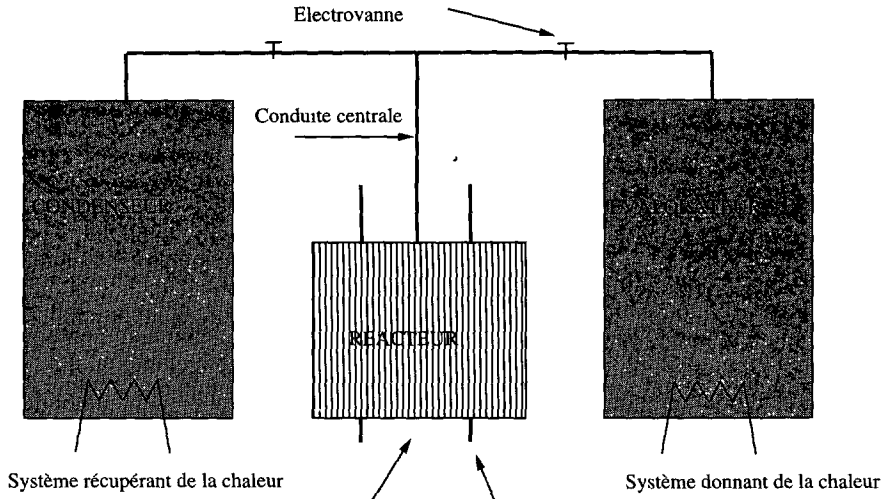
$\Re$ renferme un solide poreux réactif (mélange des solides $CaCl_2,2(CH_3NH_2)$ et $CaCl_2$, $6(CH_3NH_2)$), à l'intérieur duquel sont insérés (*cf.* Fig. 1b) :

- un premier réseau (noté E_1) de N_c caloducs gravitationnels chargés d'extraire l'énergie thermique produite par la réaction exothermique d'absorption,
- un second réseau (noté E_2) de N_c caloducs gravitationnels dont la fonction est de donner l'énergie thermique au milieu réactif pour que la réaction endothermique de désorption puisse se produire,
- un conduit central assurant l'évacuation de la méthylamine gazeuse du réacteur vers le condenseur (resp. la diffusion dans $\Re$ de la méthylamine provenant de l'évaporateur) pendant les phases de désorption (resp. d'absorption).

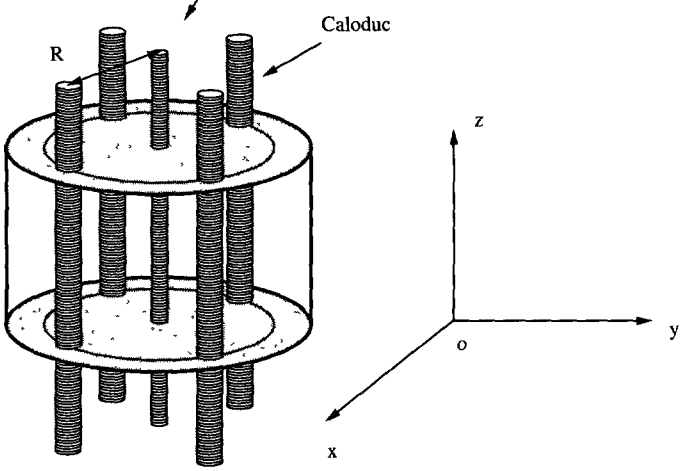
Pour pouvoir expliquer les deux phases du principe général de fonctionnement des pompes à chaleur chimiques (*cf.* Spinner [1]), il est nécessaire de définir trois niveaux de température, notés T_{basse}, $T_{\text{intermédiaire}}$, T_{haute} et correspondant respectivement aux températures d'une source froide, d'un réseau d'utilisation et d'une source chaude.

Phase d'absorption. — $\Re$ est mis en communication uniquement avec E et $CaCl_2,2(CH_3NH_2)$ (solide) est majoritaire par rapport à l'autre composant chimique réactif $CaCl_2,6(CH_3NH_2)$ (solide). Une quantité de chaleur Q_1 prise d'une source froide (une pièce frigorifique par exemple) est fournie à l'évaporateur provoquant le changement de phase de CH_3NH_2(liquide). CH_3NH_2(gaz) ainsi libéré arrive dans $\Re$ où il réagit avec $CaCl_2,2(CH_3NH_2)$(solide). Les caloducs de E_1 récupèrent la chaleur d'absorption (notée Q_2) et la restituent au niveau de température $T_{\text{intermédiaire}}$. Cette phase se poursuit jusqu'à ce que le produit $CaCl_2,6(CH_3NH_2)$(solide) devienne à son tour majoritaire par rapport à $CaCl_2,2(CH_3NH_2)$(solide). La composition chimique du milieu réactif est désormais celle du début de la phase de désorption décrite ci-après.

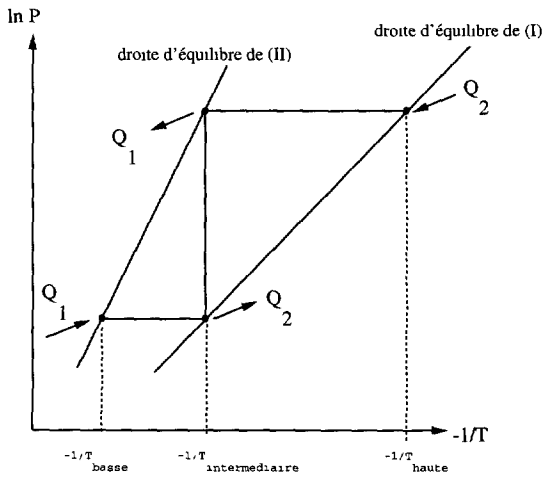
Phase de désorption. — L'électrovanne de communication entre $\Re$ et E est maintenant fermée, celle avec le condenseur est ouverte. Q_2 prise d'une source chaude (chaleur perdue provenant d'une machine quelconque) est fournie par les caloducs de E_2 au milieu. La méthylamine se désorbe alors progressivement et vient se liquéfier dans le condenseur au niveau duquel on récupère la quantité de chaleur Q_1 pour le réseau d'utilisation (niveau $T_{\text{intermédiaire}}$). Cette phase se poursuit jusqu'à ce que la quantité de $CaCl_2,6(CH_3NH_2)$(solide) soit épuisée.



(a)



(b)



(c)

Diagramme de Clapeyron

Fig. 1

Le fonctionnement de la pompe à chaleur consiste en une succession de phases d'absorption et de désorption.

Le bilan énergétique des deux précédentes phases est le suivant (*cf.* diagramme de Clapeyron, Fig. 1c) : le réacteur produit du froid en soutirant la quantité de chaleur Q_1 à une source froide dont le niveau thermique est T_{basse}, il fournit de la chaleur en donnant la quantité $Q_1 + Q_2$ au réseau d'utilisation dont le niveau thermique est $T_{\text{intermédiaire}}$, et enfin il consomme la quantité de chaleur Q_2 provenant d'une source chaude à la température T_{haute}. La rentabilité de ces systèmes thermochimiques solide-gaz a été démontrée par de nombreux auteurs, notamment Mauran [2]. À titre d'exemple citons l'existence d'un brevet [3] déposé par le laboratoire concernant quatre réacteurs couplés les uns aux autres et utilisant des caloducs gravitationnels pour assurer les échanges thermiques.

1.2. OBJECTIF. — Les personnes du laboratoire qui travaillent sur les pompes à chaleur à réactions chimiques solide-gaz ont trois principaux objectifs :

1. la modélisation mathématique des transferts thermiques et de la cinétique chimique dans le milieu réactif, (*cf.* Finet [4]) ;

2. la conception de codes de calculs numériques permettant la résolution des modèles obtenus précédemment ;

3. l'optimisation des échanges thermiques entre le milieu réactif et les caloducs (dimension et position).

Dans cet article nous visons principalement à trouver un code de calculs qui soit le mieux adapté au troisième objectif. Le modèle mathématique que nous utilisons a été établi par Mazet [5]. Nous l'avons résolu dans un premier temps, par une méthode des différences finies fréquemment utilisée en raison de sa relative simplicité de mise en œuvre. Mais, comme nous le verrons ultérieurement, elle présente des inconvénients qui nous ont conduits à implémenter la méthode des éléments finis. Les résultats issus de ces deux approches numériques ont ensuite été confrontés.

1.3. LE MODÈLE MATHÉMATIQUE

1.3.1. Bilan thermique. — Le modèle mathématique que nous sommes amenés à résoudre se compose d'un bilan thermique du milieu réactif et d'une équation traduisant les variations du taux de transformation (noté ψ) de l'équilibre chimique (I).

Le milieu réactif est un lit fixe poreux qui a été obtenu en compactant un mélange de chlorure de calcium ($CaCl_2$) et de graphite naturel (chimiquement neutre dans $\Re$). L'emploi de ce dernier provoque la formation de feuillets d'atomes de carbone entre lesquels s'insère le chlorure de calcium. Le milieu ainsi obtenu présente une importante anisotropie de ses propriétés physiques. En raison de sa structure feuilletée, les transferts de chaleur et de masse (la méthylamine sous forme gazeuse) dans le milieu réactionnel et selon l'axe des z sont supposés être négligeables devant ceux se produisant dans le plan (O, x, y). L'étude numérique se fera donc dans un domaine noté $\Omega_{\text{réel}}$ parallèle au plan (O, x, y). Les transferts de masse de la méthylamine gazeuse dans le plan (O, x, y) sont supposés ne pas limiter la réaction chimique (I) dans les deux sens. La pression de la méthylamine dans le milieu est considérée uniforme et égale à la pression de contrainte P_c, imposée soit par l'évaporateur (dans ce cas $P_c = P_{\text{basse}}$), soit par le condenseur ($P_c = P_{\text{haute}}$). Au laboratoire, des mesures différentielles de pression entre les extrémités du lit réactif ont permis de le vérifier (le dispositif expérimental et les résultats expérimentaux sont disponibles dans le document de Mazet [6]). Le transfert convectif de chaleur est négligé compte

tenu des faibles débits de CH_3NH_2(gaz) qui ont été mesurés. Le bilan thermique du milieu réactif ne tient donc compte que des transferts conductifs de chaleur. La structure physique du milieu réactif évolue au cours du temps. Sa porosité diminue lors des phases d'absorption et inversement lors des phases de désorption. La modélisation phénoménologique de la chaleur volumique (notée γ), de la conductivité thermique (notée λ) et du terme source (noté σ) tient compte, comme nous allons le voir ci-dessous, de cette évolution physique.

1.3.2. Cinétique chimique. — Une large synthèse des travaux théoriques et expérimentaux a récemment été effectuée par Spinner et Rhéault [7]. Un modèle à deux lois a été choisi [5] basé sur les deux équibres chimiques suivants :

$$\mathrm{CaCl_2{,}2(CH_3NH_2)(solide)} + 2\ \mathrm{CH_3NH_2(gaz)} \rightleftharpoons \mathrm{CaCl_2{,}4(CH_3NH_2)(solide)} \qquad \text{(I–1)}$$

$$\mathrm{CaCl_2{,}4(CH_3NH_2)(solide)} + 2\ \mathrm{CH_3NH_2(gaz)} \rightleftharpoons \mathrm{CaCl_2{,}6(CH_3NH_2)(solide)}. \qquad \text{(I–2)}$$

On désigne par $\psi_{(\mathrm{I}-n)}$ l'avancement de l'équilibre chimique (I$-n$). Bien entendu, (I) est la composition de (I$-$1) et (I$-$2) et on a $\psi = \dfrac{\psi_{(\mathrm{I}-1)} + \psi_{(\mathrm{I}-2)}}{2}$.

Quelle que soit la nature de la phase considérée, à savoir un processus d'absorption ou de désorption et quel que soit son ordre (*i.e.* le numéro de l'absorption ou de la désorption en question) la loi générale de cinétique chimique que nous donne Mazet dans [5] s'écrit,

$$\frac{\partial \psi_{(\mathrm{I}-n)}}{\partial t} = f_{(\mathrm{I}-n)} \kappa_{(\mathrm{I}-n)}$$

avec,

$$\left\{ \begin{array}{lcl} f_{(\mathrm{I}-1)} & = & a_{(\mathrm{I}-1)}[(1-\psi_{(\mathrm{I}-1)})\psi_{(\mathrm{I}-2)}]^{n_{(\mathrm{I}-1)}} \\ \kappa_{(\mathrm{I}-1)} & = & 1 - \dfrac{P_{\text{réf}}}{P_{\text{basse}}} \mathrm{e}^{-\frac{\Delta H_{(\mathrm{I}-1)}}{\mathcal{R}}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{(\mathrm{I}-1)}}\right)} \\ & & \\ f_{(\mathrm{I}-2)} & = & a_{(\mathrm{I}-2)}(1-\psi_{(\mathrm{I}-2)})^{n_{(\mathrm{I}-2)}} \\ \kappa_{(\mathrm{I}-2)} & = & 1 - \dfrac{P_{\text{réf}}}{P_{\text{basse}}} \mathrm{e}^{-\frac{\Delta H_{(\mathrm{I}-2)}}{\mathcal{R}}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{(\mathrm{I}-2)}}\right)}. \end{array} \right. \qquad (1)$$

Les quatre constantes $a_{(\mathrm{I}-n)}$, $n_{(\mathrm{I}-n)}$ qui interviennent dans les équations (1) ont été identifiées par [9] à partir de mesures expérimentales réalisées dans le milieu réactif.

1.3.3. Conditions aux limites. — Avant d'énumérer ces conditions, il est important de rappeler les propriétés particulières des caloducs. Contrairement aux échangeurs de chaleur classiques, la façon dont ils assurent les transferts énergétiques avec le milieu qui les contient, se fait par un changement de phase de leur fluide interne. Ainsi, sur leur frontière et suivant leur utilisation, les conditions aux limites seront de type isotherme ou adiabatique (*cf.* par exemple Chaudourne [10]). De façon exhaustive, le milieu réactif échange de la chaleur :

1. par convection avec la méthylamine circulant dans le conduit central (frontière $\partial\Omega_{\mathrm{g}}$),

2. par convection avec l'air ambiant du laboratoire (frontière $\partial\Omega_{\mathrm{p}}$).

Pour les phases d'absorption

3. par conduction avec le fluide frigorigène sous forme liquide contenu dans la partie évaporateur des caloducs de l'ensemble E_1 (frontières que l'on note $\partial\Omega_i$; $i = 1, 2, \ldots, N_c$),

4. par convection avec le fluide sous forme gazeuse contenu dans la partie condenseur des caloducs de l'ensemble E_2 (frontières désignées par $\partial\Omega_j$; $j = N_c + 1, N_c + 2, \ldots, 2N_c$).

Pour les phases de désorption

5. par conduction avec le liquide des caloducs de E_1 stocké dans leur partie évaporateur (frontières $\partial\Omega_i$; $i = 1, 2, \ldots, N_c$),

6. par conduction avec le liquide des caloducs de E_2 s'écoulant de leur partie condenseur vers leur partie évaporateur (frontières $\partial\Omega_j$; $j = N_c + 1, N_c + 2, \ldots, 2N_c$).

En raison des faibles débits de la méthylamine gazeuse mesurés par Mazet [5], les transferts de chaleur convectifs ((1.), (2.) et (4.)) sont négligeables par rapport aux transferts conductifs. Cela se traduit par des conditions de type adiabatique sur les frontières considérées. Les transferts conductifs (3.) et (6.) se font avec un changement de phase du fluide frigorigène contenu dans les caloducs. En conséquence, on prendra le long des frontières en question, des conditions de type isotherme. Les caloducs du réseau E_1 sont des caloducs à conductance contrôlée, et une augmentation de leur pression interne en désorption font qu'ils deviennent inactifs (*cf.* Chaudourne [10]). Le fluide contenu dans la partie évaporateur ne se vaporise pas, de sorte que le caloduc se trouve alors dans l'impossibilité d'absorber de la chaleur. On prendra donc sur les frontières de ces échangeurs, pendant les phases de désorption, des conditions de type adiabatique (transfert (5.)).

Ainsi, dans le cas de tous les processus d'absorption, sur les frontières des caloducs du réseau E_1 (resp. ceux du réseau E_2), on a une condition de type isotherme (resp. adiabatique) qui devient, chaque fois que le réacteur passe en phase de désorption, une condition de type adiabatique (resp. isotherme). Puisque les deux réseaux E_1 et E_2 ont chacun le même nombre de caloducs (N_c) répartis uniformément dans le milieu réactif, et puisque les conditions aux limites sur leur frontière sont symétriques lorsque la nature de la phase change, il est clair que les résultats d'optimisation ne seront pas fonction de la nature du processus étudié et de son ordre. On limitera donc notre étude numérique par exemple au cas de la première absorption. Le modèle mathématique complet que nous sommes amenés à traiter s'écrit,

$$\left\{\begin{array}{l}
\begin{array}{lcl}
\gamma(\psi)\,\dfrac{\partial T}{\partial t} & = & \nabla(\lambda(\psi)\cdot\boldsymbol{\nabla} T) + \sigma(T,\,\psi) \\
\sigma(T,\,\psi) & = & 4N_{\text{sel}}\Delta H\dfrac{\partial\psi}{\partial t} \\
\dfrac{\partial\psi}{\partial t} & = & \dfrac{1}{2}\left[f_{(\mathrm{I}-1)}\kappa_{(\mathrm{I}-1)} + f_{(\mathrm{I}-2)}\kappa_{(\mathrm{I}-2)}\right]
\end{array} \\
\\
\left[\boldsymbol{\nabla} T\cdot\boldsymbol{v}_{\mathrm{p}}\right]_{\partial\Omega_{\mathrm{p}}} = 0 \\
\left[\boldsymbol{\nabla} T\cdot\boldsymbol{v}_{\mathrm{g}}\right]_{\partial\Omega_{\mathrm{g}}} = 0 \\
\\
\left\{\begin{array}{l}
\left.\begin{array}{lcll}
\left[T\right]_{\partial\Omega_i} & = & T_{\text{basse}}, & 1 \le i \le N_c \\
\left[\boldsymbol{\nabla} T\cdot\boldsymbol{v}_j\right]_{\partial\Omega_j} & = & 0, & N_c + 1 \le j \le 2N_c
\end{array}\right\} t \in [0,\, t_{\text{final}}] \\
\left.\begin{array}{lcl}
T & = & T_{\text{basse}} \\
\psi & = & 0
\end{array}\right\} (x,\,y) \in \Omega_{\text{réel}},\; t = 0.
\end{array}\right.
\end{array}\right. \tag{2}$$

L'instant t_{final} est le premier instant (le plus petit) au bout duquel la quasi-totalité de tout le milieu réactionnel se trouve à la température de contrainte T_c. Dans le modèle mathématique suivant qui décrit le processus physique de l'absorption ou de la désorption dans le plan $(0, x, y)$, $\gamma(\psi)$ et $\lambda(\psi)$ sont des lois linéaires de l'avancement de la cinétique chimique.

La capacité calorifique $\gamma(\psi)$ est obtenue partir de la moyenne des chaleurs spécifiques de la méthylamine, obtenues en phase gazeuse et en phase liquide, ce qui donne, en phase d'absorption :

$$\gamma(\psi) = A + B\psi. \tag{3}$$

Les coefficients A et B sont fonctions du nombre de moles de sel par unité de volume du milieu réactif, des masses molaires de sel $CaCl_2$ et de gaz CH_3NH_2, du pourcentage de liant par rapport à la masse du mélange ainsi que des capacités calorifiques massiques du liant de $CaCl_2$ et de CH_3NH_2.

La conductivité thermique $\lambda(\psi)$ du mélange va être considérée comme étant une fonction linéaire de ψ, ce qui donne en phase d'absorption, une expression de la forme :

$$\lambda(\psi) = AL + BL\psi. \tag{4}$$

Les coefficients AL et BL ont été identifiés dans la gamme des conditions P_c et T_c expérimentale obtenues au laboratoire dans le groupe élaboration des matériaux [5].

2. Résolutions numériques

Pour résoudre le système (2), deux méthodes numériques se sont imposées : la méthode des différences finies, simple à mettre en œuvre et la méthode des éléments finis facilement adaptable aux problèmes dont les domaines sont à géométrie complexe. Nous allons donc comparer ces deux techniques afin d'en valider une pour la résolution.

2.1. Préliminaires mathématiques. — Des travaux menés par Ajzoul [11], ont montré l'influence du nombre de caloducs actifs (N_c) sur la récupération d'énergie lorsque le réacteur travaille en phase d'absorption. L'auteur justifie que si N_c est petit, la valeur de l'énergie E récupérée tend vers l'énergie que le réacteur peut potentiellement produire, mais au détriment d'un intervalle de fonctionnement $[0, t_{\text{final}}]$ trop grand. Inversement, si N_c est élevé, alors rapidement les échangeurs récupèreront une quantité d'énergie trop faible pour des applications auxquelles le réacteur est destiné. Pour satisfaire le compromis entre la valeur de E récupérée et l'instant d'arrêt t_{final}, l'auteur arrive à la conclusion que le nombre optimal d'échangeurs actifs est égal à quatre. En ce qui nous concerne, nous étudierons dans cet article un réacteur qui sera donc équipé au total de huit échangeurs ($2N_c$) déphasés les uns des autres de $\frac{\pi}{4}$. Pour minimiser le temps des résolutions numériques, le domaine de calcul (noté Ω) sera la plus petite portion du domaine réel $\Omega_{\text{réel}}$ (*i.e.* $\frac{1}{8}$ de son aire), telle que nous puissions, par des symétries appropriées, reconstituer le domaine initial $\Omega_{\text{réel}}$ (*cf.* Fig. 2).

2.2. Méthode des différences finies. — La résolution commence par le maillage de Ω. Sans oublier l'objectif 3 à atteindre (*cf.* Sect. 1.2), la discrétisation du domaine avec des pas variables (maillage dense au niveau des frontières curvilignes et lâche ailleurs), n'est pas envisageable car elle entraîne des lourdeurs au niveau du code de calcul : l'intervalle entre le rayon de la paroi du réacteur et celui de la conduite centrale sera subdivisé en N intervalles réguliers, démarche identique pour le secteur angulaire $[0, \frac{\pi}{4}]$ (subdivision en M intervalles réguliers), comme le représente la figure 2.

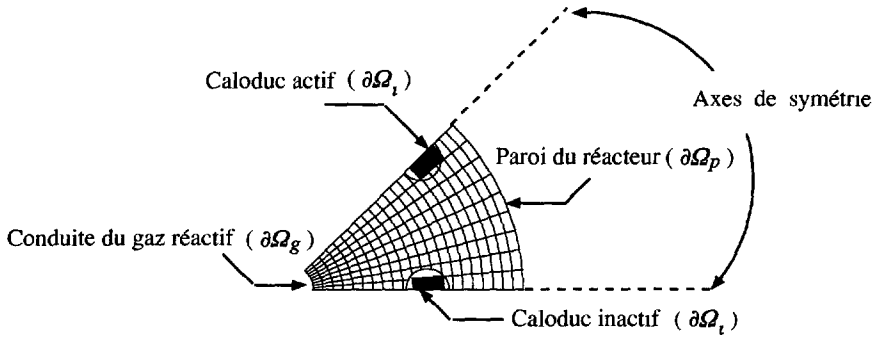


Fig. 2. — Domaine Ω dans le cas d'une phase d'absorption.
[Domain Ω while absorption process.]

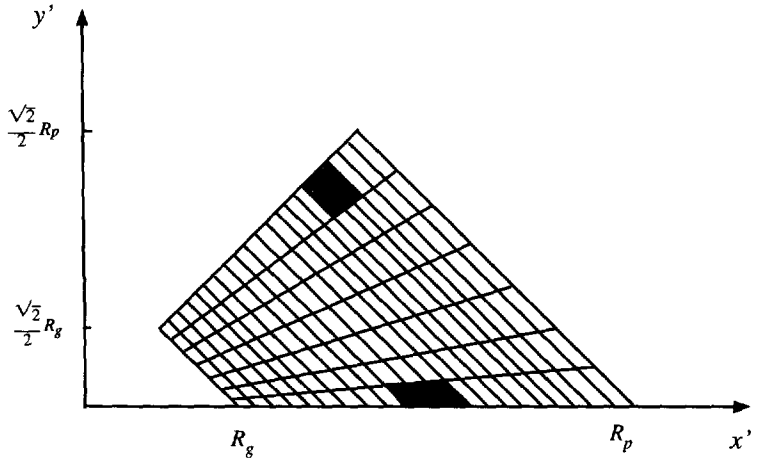


Fig. 3. — Domaine Ω'.
[Domain Ω'.]

La méthode des différences finies est facilement applicable sur des domaines dont les géométries ne sont pas complexes. Nous avons donc transformé Ω de frontières curvilignes (Fig. 2) en un domaine de frontières rectilignes (noté Ω' voir Fig. 3). Les parties en noir représentent les demi-caloducs dans le repère (O, x', y'). Les deux demi-caloducs étudiés vont être considérés comme étant une composition d'un ensemble de secteurs (voir Fig. 2). Le système (2) à résoudre est toujours exprimé en coordonnées cartésiennes, seul le domaine d'étude a été modifié.

Cependant, la numérotation des nœuds du maillage tient une place importante dans la résolution. En effet, le stade ultime de la méthode consiste en la résolution d'un système linéaire de la forme $\mathcal{A}\cdot\mathcal{T} = \mathcal{B}$, où $\mathcal{A}$ est une matrice, $\mathcal{B}$ un vecteur tous deux connus et $\mathcal{T}$ le vecteur à déterminer. Suivant la numérotation choisie, la matrice $\mathcal{A}$ est plus ou moins creuse. Celle que nous avons implémentée (*cf.* Fig. 4) permet d'obtenir non seulement une matrice fortement creuse mais aussi, comme nous le verrons par la suite, une matrice pentadiagonale.

Le détail des discrétisations spatiale et temporelle fait l'objet de l'annexe A de cet article.

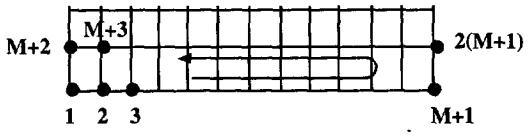
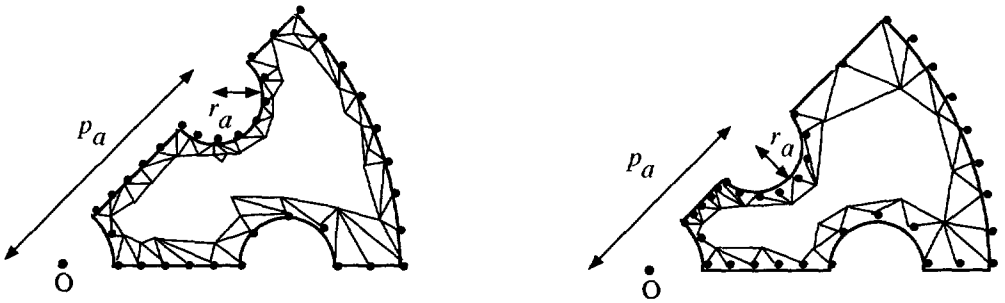


Fig. 4. — Numérotation des nœuds dans Ω'.
[Nodes numbering in Ω'.]



Maillage du domaine

Maillage du domaine avec un nouveau jeu de paramètres (r_a, p_a)

Fig. 5. — Maillage du domaine.
[Mesh of the domain.]

2.3. Méthode des éléments finis. — La particularité de la discrétisation spatiale fait qu'elle n'altère pratiquement pas la géométrie régulière du domaine Ω. De plus, elle permet d'affiner le maillage en des endroits bien déterminés de Ω, pour en augmenter la précision des calculs. Dans notre cas, ce sera autour du caloduc actif que la densité du maillage sera élevée. Un certain nombre de points sont définis afin de décrire la frontière du domaine (voir Fig. 5). Seuls quelques-uns verront leurs coordonnées modifiées (ceux situés sur la frontière où se trouve le caloduc actif), le maillage se faisant autour de ces points fixés. L'élément fini utilisé est un triangle à six nœuds (les trois sommets plus le centre des arêtes). La technique des éléments finis consiste à approcher sur chaque élément fini, la température par un polynôme des variables x et y [13–15]. Nous utiliserons par la suite une interpolation de Lagrange de second ordre. Cette dernière permet une meilleure précision des résultats. La discrétisation temporelle s'appuie sur une méthode multipas d'ordre quatre.

3. Résultats et discussions

Il est évident que pour avoir une bonne description du domaine réel $\Omega_{\text{réel}}$, il faut que le maillage soit dense, avec bien entendu, la conséquence directe d'une forte augmentation des temps de résolution numérique. En premier lieu, nous avons voulu connaître, pour les deux méthodes, l'influence du nombre de nœuds du domaine maillé sur les temps de calculs. Les résultats obtenus, représentés sur la figure 6, nous amènent à formuler les deux observations suivantes. Tout d'abord, sachant qu'un problème d'optimisation nécessite une succession de simulations numériques, il apparaît clairement qu'au-delà de ≈ 270 nœuds du maillage, la méthode des éléments finis est la mieux adaptée des deux. Par contre, en-deçà du précédent seuil, il est préférable d'utiliser la méthode des différences finies puisque d'une part, elle génère des temps

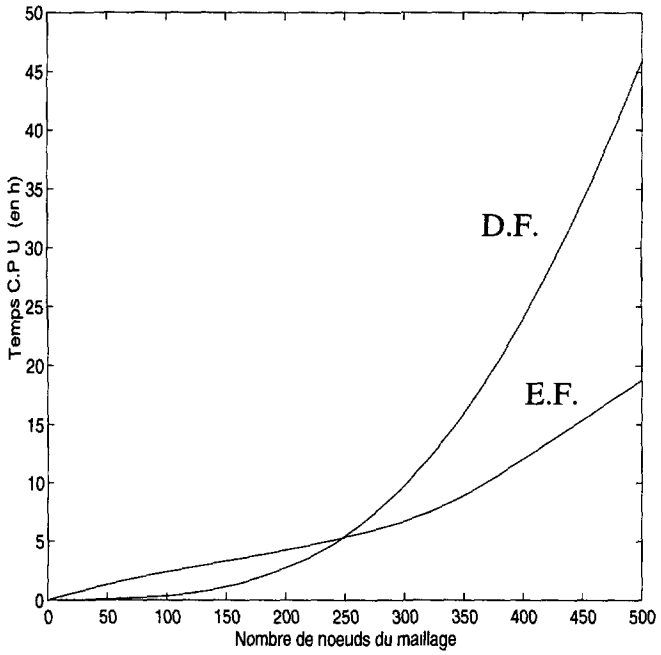


Fig. 6. — Coût des deux méthodes numériques utilisées en temps CPU.
[Charged CPU time from the two numerical methods used.]

CPU sensiblement inférieurs à ceux de la méthode des éléments finis, d'autre part, elle est relativement simple à implémenter.

Les simulations ont été effectuées sur une station Vax 4000–60. Si les temps CPU sont relativement longs, il y a plusieurs raisons à cela. Tout d'abord, au début de la réaction, température et avancement varient brusquement, ce qui fait qu'à chaque pas de temps le nombre d'itérations nécessaires pour qu'il y ait convergence se situe entre 5 et 10 (nous avons pris comme précision au niveau de la convergence de la température, la valeur 0,1, et au niveau de l'avancement, celle de 0,01). Mais dès que le phénomène physico-chimique se stabilise, la convergence est atteinte dès la première itération. Sachant que le nombre de pas de temps est de 1440, le temps CPU est d'autant plus long. Ensuite, il ne faut pas oublier que plus le nombre de nœuds est grand, plus la durée de résolution du système $\mathcal{A}\cdot\mathcal{T} = \mathcal{B}$ augmente.

Sur la figure 7, nous avons tracé T_{moyenne} et ψ_{moyen} obtenus par la méthode des différences finies en fonction du nombre total de nœuds du maillage. Les moyennes considérées sont arithmétiques, *i.e.* respectivement, $\frac{1}{N_P}\sum_{i=1}^{N_P} T(P_i, t)$, $\frac{1}{N_P}\sum_{i=1}^{N_P} \psi(P_i, t)$, où N_P est le nombre total de nœuds P_i dans le domaine spatial discrétisé.

On constate que plus la densité des maillages est importante, plus les courbes tendent vers un même profil. Une observation plus fine nous indique qu'il n'est pas envisageable de prendre un nombre de nœuds inférieur à 270 car, si tel est le cas, les phénomènes physico-chimiques sont mal décrits. En utilisant un maillage d'au moins 400 nœuds, les écarts relatifs entre les profils thermiques et ceux de la cinétique chimique sont inférieurs à $\approx 5\%$. Nous avons donc choisi une densité de maillage de 400 nœuds environ, les temps CPU demeurant encore raisonnables. Sachant que le processus physico-chimique étudié est exothermique, la surface S des caloducs

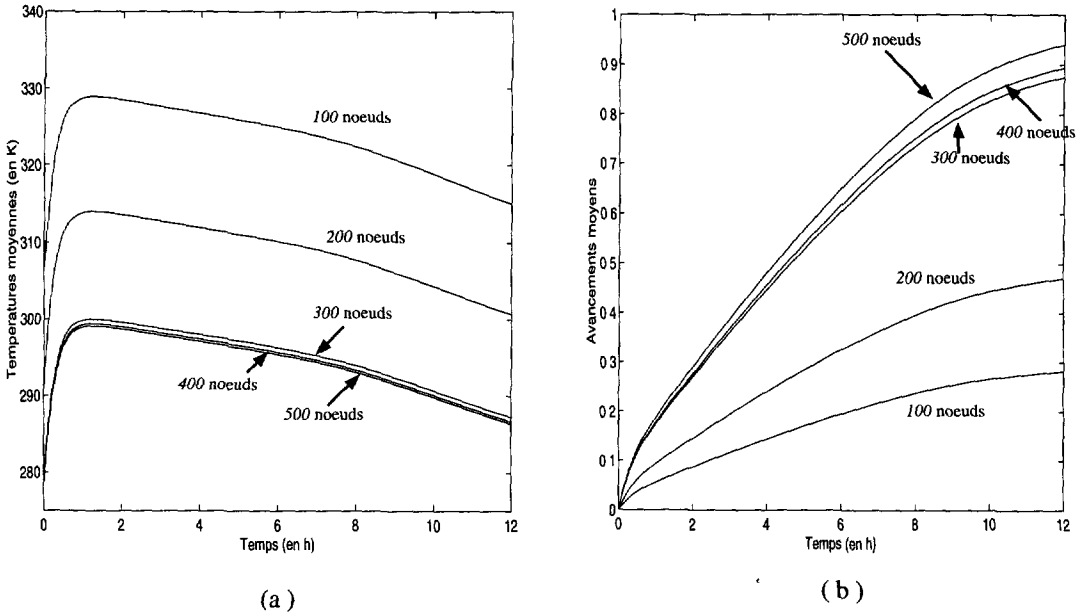


Fig. 7. — Influence du nombre de nœuds.

[Nodes number impact on numerical upshot accuracy.]

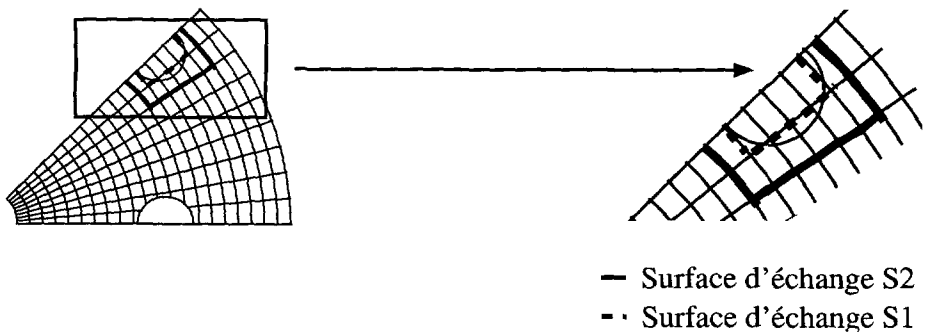


Fig 8. — Domaines Ω_1' et Ω_2'.

[Domains Ω_1' and Ω_2'.]

actifs chargés de refroidir le milieu réactif, est un paramètre fortement prépondérant sur son degré d'avancement. Or, pour un nombre de nœuds équivalent, la technique de maillage par les différences finies donne une surface d'échange des caloducs plus grossière que celle obtenue par les éléments finis. Nous avons donc choisi deux domaines Ω_1' et Ω_2' tels que les surfaces respectives de leur caloduc actif sont S_1 et S_2, avec $S_1 < S < S_2$ (*cf.* Fig. 8).

Comparons les résultats de deux simulations réalisées avec la méthode des différences finies sur les domaines Ω_1' et Ω_2', avec ceux obtenus par les éléments finis. Nous avons fixé le temps d'arrêt de la simulation à dix heures de réaction. Les comparaisons numériques de la température et de l'avancement sont faites en un nœud suffisamment proche du caloduc actif chargé de

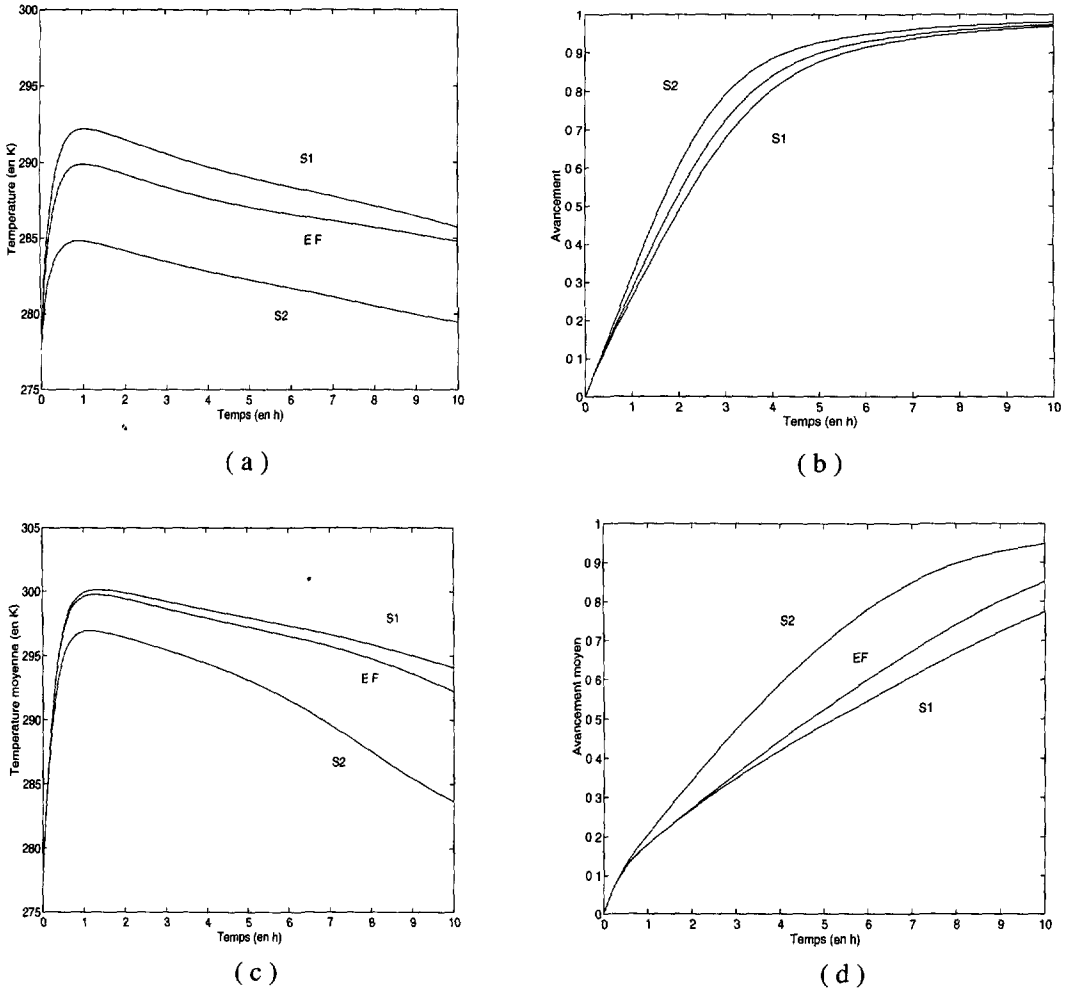


Fig. 9. — Profils de température et d'avancement pour un maillage de 400 nœuds.
[Temperature and chemical reaction advancement curves obtained using a 400 nodes mesh.]

récupérer la chaleur évacuée. Prenons par exemple celui de coordonnées, $x' = \frac{2}{5}\frac{\pi}{4}$, $y' = \frac{2}{3}R_{\mathrm{p}}$. Les courbes obtenues (*cf.* Figs. 9a et 9b) par les éléments finis (courbes désignées par E.F.), sont logiquement encadrées par celles issues de la méthode des différences finies (courbes S_1 et S_2).

Il est également intéressant de comparer T_{moyenne} et ψ_{moyen} calculés par les deux méthodes. Les figures 9c et 9d montrent comme précédemment que la courbe obtenue par la méthode des éléments finis (courbe *E.F.*) est encadrée par celles issues des différences finies sur Ω_1' et Ω_2'. Les figures 9a à 9d nous amènent à penser d'une manière générale, que les éléments finis sont mieux adaptés pour tous les problèmes d'optimisation nécessitant la résolution numérique répétitive d'un système d'équations aux dérivées partielles non linéaires, sur un domaine spatial *évolutif* présentant plusieurs frontières curvilignes.

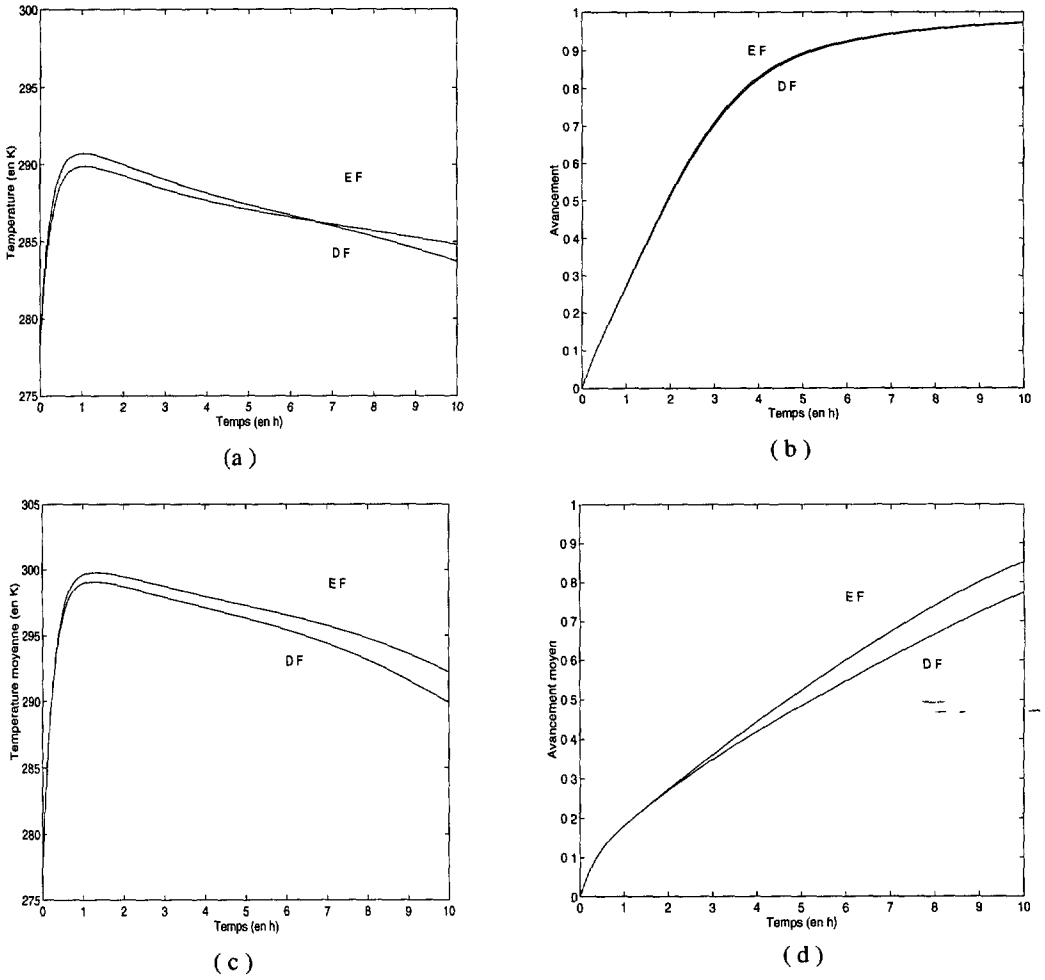


Fig. 10. — Profils de température et d'avancement pour un maillage plus fin.

[Temperature and chemical reaction advancement curves obtained using a high density mesh.]

En affinant le maillage dans le cas de la méthode des différences finies de telle sorte que le périmètre d'échange du caloduc actif soit aussi proche que possible du périmètre réel $2\pi r_a$, on constate que toutes les courbes des différences finies (se reporter aux Figs. 10a–d) tendent logiquement vers celles obtenues par les éléments finis. Par conséquent et en conclusion, on peut définitivement dire que pour résoudre un tel problème, la méthode des éléments finis est la mieux adaptée. La mauvaise description du domaine (et en particulier la forme des échangeurs) par les différences finies explique les écarts des profils obtenus par les deux techniques.

4. Optimisation

4.1. Choix du critère d'optimalité. — La force motrice du système étudié est une réaction chimique exothermique. En conséquence, il est évident que le processus de l'absorption de la méthylamine sera d'autant plus complet à l'instant τ que les caloducs actifs auront refroidi le milieu réactif. Sachant que les caractéristiques physico-chimiques du mélange réactionnel ont

déjà été optimisées au laboratoire, le seul moyen d'améliorer la qualité des transferts thermiques entre ce mélange et les caloducs actifs, est de jouer sur leur dimension (r_a) et leur position (p_a). La formulation mathématique du problème étudié s'écrit donc : trouver le couple optimal ($r_a^\star$, $p_a^\star$) tel que, l'énergie transmise du milieu vers les caloducs soit maximale. Ainsi, en notant $\phi\rfloor_{\partial\Omega_i} = \int_{\partial\Omega_i} \lambda \nabla T \cdot \boldsymbol{v}_i \mathrm{d}(\partial\Omega_i)$ le flux de chaleur instantané reçu par l'échangeur numéro i de frontière $\partial\Omega_i$, le critère énergétique à maximiser, sur l'horizon de temps $[0, \tau]$, s'écrit, $E = N_c \int_0^\tau \phi\rfloor_{\partial\Omega_i} \mathrm{d}t$ où $\boldsymbol{v}_i$ représente la normale unitaire et extérieure au domaine délimité par $\partial\Omega_i$, λ la conductivité thermique équivalente du mélange et enfin ∇T le gradient de température (*cf.* Ajzoul [11]). Ce travail d'optimisation consiste donc à trouver un compromis entre la surface d'échange de ces caloducs et la quantité de matière disponible dans le réacteur. En effet, plus la dimension des échangeurs augmente, moins il y a de mélange réactionnel, donc moins d'énergie produite. Inversement, si le diamètre des caloducs est trop petit, au bout du temps τ fixé, l'énergie récupérée est dérisoire.

Remarque : Le choix de τ est important, en effet, plus $\tau \to t_{\text{final}}$, plus l'état thermodynamique du système évolue vers son régime d'équilibre, ce qui revient à dire que E tend vers l'énergie totale produite par le réacteur, donc le travail d'optimisation perd en partie sa raison d'être. Inversement, plus τ est faible et plus $r_a^\star$ devient grand. En effet, l'équilibre thermo-chimique n'étant pas atteint, l'optimisation a tendance à augmenter la surface des caloducs de manière à récupérer le maximum de chaleur. Cependant l'énergie totale produite dépend de la quantité de matière disponible et par voie de conséquence de la taille des échangeurs : plus la surface de ces derniers augmente, moins le réacteur dispose de mélange réactionnel, ce qui se traduit par une diminution de l'énergie totale produite. De plus, il est à noter qu'un réacteur ne fonctionne jamais seul, il est toujours couplé à un deuxième qui se trouve en déphasage de fonctionnement par rapport au premier. En d'autres termes, lorsque le premier réacteur travaille en phase de désorption, le second récupère le gaz libéré pour l'absorber, et inversement. La valeur de τ détermine la durée du cycle de fonctionnement de la machine. Il faut que la majorité de matière disponible dans le réacteur ait réagi. Les praticiens des pompes à chaleur qui démontrent que ce type de couplage entre deux réacteurs est contraignant pour leur durée de fonctionnement, nous ont fourni la valeur de quinze heures à donner au temps τ. Ce temps τ correspond au premier instant où tout le domaine d'étude se trouve à un avancement de la réaction, au moins supérieur à 0,9.

4.2. Optimisation du critère. — Nous faisons appel au code MODULEF [16] pour tout ce qui concerne le maillage et la résolution du système (2). L'algorithme d'optimisation est celui des directions conjuguées et plus précisément celui de Powell. À chaque itération, un nouveau maillage est créé. Le mailleur bidimensionnel de MODULEF tel qu'il se présente, offre des limites puisqu'il est non évolutif. Aussi, le code a été modifié afin de pouvoir générer de façon automatique ce nouveau maillage : chaque partie de la frontière du domaine est subdivisée en nombre de nœuds fixe (voir Fig. 5). Le mailleur génère le maillage autour de ces nœuds. Par conséquent à chaque nouveau jeu de paramètres (r_a, p_a), le nombre de nœuds sur les frontières est toujours le même. Seuls les nœuds situés sur la frontière où se trouve le caloduc actif auront leurs coordonnées modifiées, le maillage se faisant autour de ces points fixés. Ce code crée également le fichier de données contenant la description du maillage (les éléments, les nœuds, les coordonnées des sommets...) et permettant d'activer le mailleur MODULEF. Ainsi, position et rayon des caloducs évoluent jusqu'à l'obtention du couple optimal ($r_a^\star$, $p_a^\star$) vérifiant, $E(r_a^*, p_a^*) = \max_{(r_a,\, p_a)} E$.

L'algorithme de recherche se compose de quatre étapes :

- Étape 1 : initialisation des variables d'optimisation (r_a, p_a).
- Étape 2 : maillage du domaine de calcul Ω.
- Étape 3 : calcul de la fonctionnelle $E(r_a, p_a)$ à optimiser :
  $E(r_a, p_a) = N_c \int_0^\tau \int_{\partial\Omega_i} \lambda \nabla T \cdot \boldsymbol{v}_i \mathrm{d}(\partial\Omega_i)\mathrm{d}t$
  La frontière du caloduc actif va être approchée par un ensemble de segments $\partial\omega_{i,\,n}$. Notons $N_{\partial\Omega_i}$, le nombre de segments $\partial\omega_{i,\,n}$ $(1 \leq n \leq N_{\partial\Omega_i})$ qui forment la ligne polygonale $\partial\Omega_i$; $\boldsymbol{v}_{i,\,n}$ le vecteur unitaire normal au segment $\partial\omega_{i,\,n}$ et extérieur à Ω_i; et η_i le numéro du triangle dont un côté est le segment $\partial\omega_{i,n}$ appartenant à la ligne polygonale $\partial\Omega_i$.
  La méthode d'intégration des trapèzes (ordre 2) nous permet enfin d'obtenir une approximation de l'énergie thermique échangée entre le milieu réactif et les N_c caloducs actifs, entre les instants 0 et $t_j = j\Delta t (1 \leq j \leq N_f)$. En introduisant les discrétisations spatiales et temporelles, nous avons l'approximation E_h de E suivante :

$$E_h = \frac{\Delta t}{2} \sum_{n'=0}^{N_f-1} [\phi_h(t_{n'}) + \phi_h(t_{n'+1})],$$

  avec

$$\phi_h(t_{n'}) = N_c \sum_{n=1}^{N_{\partial\Omega_i}} \int_{\partial\omega_{i,\,n}} \lambda_{\eta_i} \nabla T_{\eta_i} \boldsymbol{v}_{i,\,n} \mathrm{d}\epsilon.$$

- Étape 4 : si $E(r_a, p_a)$ est maximale alors $(r_a^\star, p_a^\star) = (r_a, p_a) \rightarrow$ fin, sinon retour à l'étape 2 avec un nouveau jeu de paramètres (r_a, p_a) obtenu par la méthode des directions conjuguées :
  le problème posé est de trouver (r_a, p_a) tels que $E(r_a, p_a)$ soit maximale. L'algorithme de Powell ne nécessite pas l'utilisation de dérivées. Il procède de la manière suivante : on se donne un point de départ $(r_0^{(0)}, p_0^{(0)})$; les directions initiales de recherche sont parallèles aux axes de coordonnées à l'origine. Une série de recherches de chaque point est faite dans les 2 directions initiales, en utilisant une approximation quadratique afin de déterminer l'optimum. La convergence est réalisée quand les valeurs entre deux itérations successives sont inférieures aux limites ϵ_i : $|r_a^{(k)} - r_a^{(k+1)}| \leq \epsilon_1$ et $|p_a^{(k)} - p_a^{(k+1)}| \leq \epsilon_2$; k étant un compteur qui s'incrémente pour chaque nouveau jeu de recherches de directions.

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs (r_a, p_a) initialement choisies et le couple solution $(r_a^\star, p_a^\star)$ pour un temps τ égal à quinze heures. Comme nous l'avons précisé dans le paragraphe précédent, cette durée correspond au premier instant où le taux de conversion dans tout le domaine est au moins égal à 0,9. De plus, les travaux ont montré d'une part que l'optimum $p_a^\star$ est indépendant du temps d'arrêt τ, d'autre part que l'extremum de $E(p_a)$ est d'autant plus prononcé que cet instant τ se situe autour de la valeur de quinze heures.

	p_a	r_a	Énergie récupérée (en kJ m^{-3})
Valeurs initiales	$0{,}32R_p$	$0{,}08R_p$	$0{,}075 \times 10^6$
Valeurs optimales	$0{,}58R_p$	$0{,}06R_p$	$0{,}271 \times 10^6$

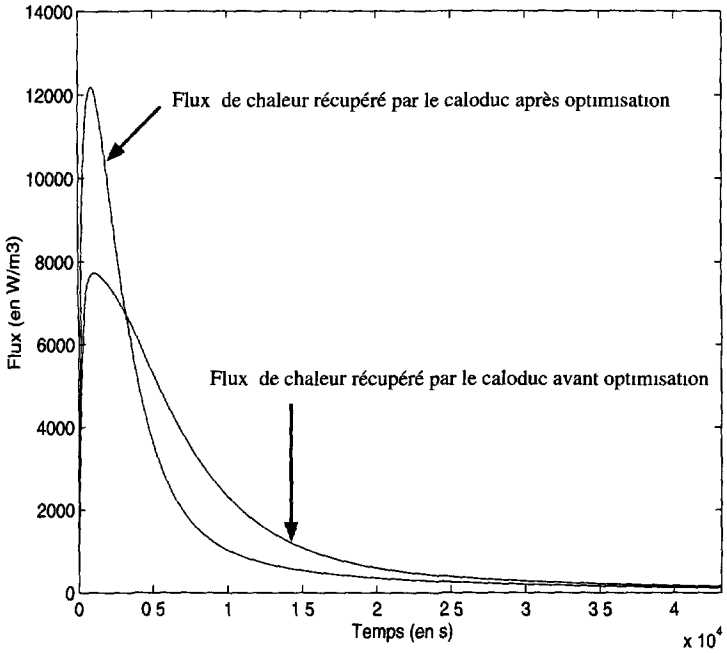


Fig 11. — Profils de flux de chaleur récupéré par le caloduc avant et après optimisation [Heat flow withdrawn through active heat pipe before and after optimization.]

La figure 11 illustre le bien fondé des travaux d'optimisation de la taille et de l'emplacement des caloducs. En effet la modification du jeu de paramètres (r_a, p_a) jusqu'à l'obtention des valeurs optimales ($r_a^\star$, $p_a^\star$) a permis de pratiquement quadrupler la quantité d'énergie récupérée, par rapport aux valeurs initiales choisies. Les durées de calculs étant relativement longues, une étude de sensibilité de l'optimum n'a pas été envisagée. Par contre, le processus d'optimisation a été lancé plusieurs fois en utilisant des valeurs initiales différentes pour (r_a, p_a). Les résultats ont toujours abouti au même couple optimal ($r_a^\star$, $p_a^\star$), ce qui confirmerait l'unicité de la solution.

5. Conclusion

Les travaux menés dans cet article ont pour but la conception d'un code de calcul numérique adapté permettant l'optimisation des transferts thermiques liés à de la cinétique chimique dans un réacteur solide-gaz.

La première approche du problème a été l'utilisation d'une méthode des différences finies. Il s'est alors avéré que cette technique nécessitait des temps de résolution élevés, pour avoir une précision acceptable des résultats numériques. Pour s'affranchir de ces inconvénients rhédibitoires à tous travaux d'optimisation, nous avons alors résolu le problème en utilisant la méthode des éléments finis. La présente étude s'avère être un outil utile à tous ceux qui s'intéressent à l'optimisation des caractéristiques géométriques de réacteurs thermochimiques solide-gaz.

Annexe A

Méthode des différences finies

DISCRÉTISATION DES DOMAINES D'ESPACE ET DE TEMPS. — La première équation indéfinie du système d'équations aux dérivées partielles (2) se réécrit de la façon suivante,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha(\psi)\Delta T + \frac{1}{\gamma(\psi)}\nabla\ \lambda(\psi)\nabla\ T + \frac{4N_{\text{sel}}\Delta H}{\gamma(\psi)}\ \frac{\partial \psi}{\partial t},$$

avec $\alpha(\psi) = \dfrac{\lambda(\psi)}{\gamma\ (\psi)}$ (diffusivité thermique) et ΔT le laplacien de la température. La discrétisation au niveau du temps se fera en utilisant une méthode à pas liés précise d'ordre 4. Trois termes sont à discrétiser.

• Terme $\dfrac{\partial \psi}{\partial t}$

La discrétisation qui se fait par la méthode des différences finies s'écrit,

$$\begin{aligned}\frac{\partial \psi}{\partial t} = \ & a_{(\mathrm{I}-1)}[(1-\psi_{(\mathrm{I}-1)})\psi_{(\mathrm{I}-2)}]^{n_{(\mathrm{I}-1)}} \\ & \left[1 - \frac{P_{\text{réf}}}{P_{\text{basse}}}\mathrm{e}^{-\frac{\Delta H_{(\mathrm{I}-1)}}{\mathcal{R}}\left(\frac{1}{T_n(L)} - \frac{1}{T_{(\mathrm{I}-1)}}\right)}\right] \\ & + a_{(\mathrm{I}-2)}(1-\psi_{(\mathrm{I}-2)})^{n_{(\mathrm{I}-2)}} \\ & \left[1 - \frac{P_{\text{réf}}}{P_{\text{basse}}}\mathrm{e}^{-\frac{\Delta H_{(\mathrm{I}-2)}}{\mathcal{R}}\left(\frac{1}{T_n(L)} - \frac{1}{T_{(\mathrm{I}-2)}}\right)}\right]\end{aligned} \tag{A.1}$$

où l'indice n fait référence à l'instant $n\delta t$ et où $T_n(L)$ représente la température au nœud numéro L à l'instant $n\delta t$.

• Terme $\nabla\ \lambda(\psi)\nabla\mathbf{T}$

En adoptant la même démarche que précédemment on arrive à :

$$\begin{aligned}\nabla\ \lambda(\psi)\nabla\ \mathbf{T} \ = \ & \left[\frac{T_{n+1}(L+1)\ - T_{n+1}(L)}{\delta x'}\right]\left[\frac{\lambda_n(L+1) - \lambda_n(L)}{\delta x'}\right] \\ & - \left[\frac{T_{n+1}(L+M+1)\ - T_{n+1}(L)}{\delta y'}\right]\left[\frac{\lambda_n(L+M+1) - \lambda_n(L)}{\delta y'}\right].\end{aligned} \tag{A.2}$$

Les indices n et $n+1$ représentent respectivement les instants $n\delta t$ et $(n+1)\delta t$, $\delta x'$ et $\delta y'$ sont les pas d'espace suivant les directions des axes $(O,\ x')$ et $(O,\ y')$.

• Terme $\alpha(\psi)\Delta T$

En utilisant le schéma numérique de Crank-Nicholson (*cf.* par exemple Chapra [18]), on obtient,

$$\begin{aligned}\alpha(\psi)\Delta T \;=\; \alpha_n(\psi) \;\Bigg\{ & \frac{1}{2}\frac{T_{n+1}(L+1)-2T_{n+1}(L)+T_{n+1}(L-1)}{(\delta x')^2} \\ & +\frac{1}{2}\,\frac{T_n(L+1)-2T_n(L)+T_n(L-1)}{(\delta x')^2} \\ & +\frac{1}{2}\,\frac{T_{n+1}(L+M+1)-2T_{n+1}(L)+T_n(L-M-1)}{(\delta y')^2} \\ & +\frac{1}{2}\frac{T_n(L+M+1)-2T_n(L)+T_n(L-M-1)}{(\delta y')^2}\Bigg\}.\end{aligned} \tag{A.3}$$

Avec le critère de convergence suivant à respecter :

$$\delta t \leq \frac{(\delta x')^2+(\delta y')^2}{8\alpha(\psi)}.$$

À partir des équations (A.1), (A.2), (A.3), et après avoir regroupé les termes de même indice au niveau du temps et de même numéro de nœud, l'équation de la chaleur une fois discrétisée devient,

$$\begin{aligned}& T_{n+1}(L)\;[1+2\alpha(\psi)R_1+K_{1,\,n}+K_{2,\,n}\,]-\frac{1}{2}\alpha(\psi)R_1\{T_{n+1}(L+1)[1+2\,\frac{K_{1,n}}{\alpha(\psi)R_1}] \\ & +T_{n+1}(L-1)+T_{n+1}(L+M+1)[1+2\,\frac{K_{2,n}}{\alpha(\psi)R_1}\,]+T_{n+1}(L-M-1)\;\} = \\ & T_n(L)\;[1+2\alpha(\psi)R_1]+\frac{1}{2}\alpha(\psi)R_1\{T_n(L+1)+T_n(L-1)+T_n(L+M+1) \\ & +T_n(L-M-1)\;\}+\sigma'\end{aligned}$$

où on note pour alléger l'écriture,

$$\begin{cases} R_1 & = & \dfrac{2\delta t}{(\delta x')^2+(\delta y')^2} \\ K_{1,n} & = & \dfrac{\delta t}{\gamma(\psi)}\,\dfrac{\lambda_n(L+1)-\lambda_n(L)}{(\delta x')^2} \\ K_{2,n} & = & \dfrac{\delta t}{\gamma(\psi)}\,\dfrac{\lambda_n(L+M+1)-\lambda_n(L)}{(\delta y')^2} \\ \sigma' & = & \dfrac{4\,N_{\text{esl}}\,\Delta H}{\gamma(\psi)}\;\dfrac{\partial(\;\psi)}{\partial t}. \end{cases}$$

Nous sommes donc ramenés comme cela a déjà été mentionné à une résolution de la forme $\mathcal{A}\cdot\mathcal{T}=\mathcal{B}$, où $\mathcal{T}$ représente le vecteur inconnu contenant les températures en chaque nœud du domaine maillé Ω'.

La numérotation choisie fait que la matrice $\mathcal{A}$ est pentadiagonale. Le nouveau domaine Ω' doit respecter deux conditions géométriques au niveau des demi-caloducs : trouver le nombre minimal de subdivisions de $[R_{\text{g}},\,R_{\text{p}}]$ (noté N_{min}) et celui de l'intervalle $[0,\,\frac{\pi}{4}]$ (noté M_{min}) du domaine, de manière à considérer la surface d'échange et le périmètre des caloducs proches de leur valeur réelle. La densité du maillage obtenu avec les valeurs trouvées pour N_{min} et M_{min}

est telle que le coût en temps CPU est beaucoup trop important pour le type de machines que nous avons utilisons (Station VAX 4000-60). Deux alternatives se présentent alors : soit une description fidèle du domaine Ω' accompagnée d'un temps de calcul élevé, soit une résolution numérique rapide au détriment du respect de la géométrie du domaine initial. Puisqu'aucune des deux n'est convenable, il a été légitime que l'on se soit décidé à utiliser la méthode des éléments finis.

Annexe B

NOMENCLATURE. — La majorité des grandeurs physiques et mathématiques utilisées dans cet article sont rassemblées ci-dessous :

$a_{(\mathrm{I}-n)}$	Coefficient dans les lois de cinétiques chimiques (ou encore appelé terme d'Arhenius, il exprime l'augmentation de la vitesse avec la température)
$f_{(\mathrm{I}-n)}$	Fonction issue de la théorie de la cinétique chimique
$n_{(\mathrm{I}-n)}$	Coefficient dans les lois de cinétiques chimiques (il correspond au pseudo-ordre de la réaction)
$2N_{\mathrm{c}}$	Nombre total de caloducs
N_{temps}	Nombre d'intervalles Δt
N_{sel}	Nombre de moles de sel par m^3 à $t = 0$ de l'absorption 1
P_{c}	Pression de contrainte imposée au réacteur par le condenseur ou l'évaporateur
$P_{\mathrm{réf}}$	Pression de référence
Q_1, Q_2	Quantités de chaleur
$\mathcal{R}$	Constante des gaz parfaits
r_{a}	Rayon des caloducs
p_{a}	Position du centre des caloducs
$r_{\mathrm{a}}^{\star}$	Rayon optimal des caloducs
$p_{\mathrm{a}}^{\star}$	Position optimale du centre des caloducs
R_{g}	Rayon de la conduite centrale véhiculant le gaz
R_{p}	Rayon délimitant la paroi du réacteur
t	Variable temps
t_{final}	Temps au bout duquel le réacteur change de phase
t_i	Pas de discrétisation du temps
T_{c}	Température de contrainte
$T_{\square}(P_{\mathrm{c}})$	Température d'équilibre associée à $\square = (\mathrm{I})$, $(\mathrm{I}-n)$ soumise à P_{c} $(n = 1, 2)$
T	Température locale absolue
x, y	Variable d'espace

Symboles grecs

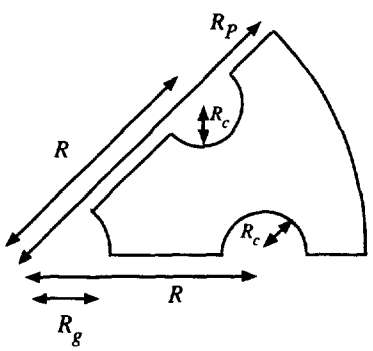
γ	Chaleur volumique
$\Delta H_{\square}$	Quantité de chaleur fournie par m^3 et par mole de gaz absorbé dans la réaction $\square$ = (I), (I−1), (I−2)
$\kappa_{(1-n)}$	Fonction vitesse cinétique spécifique
λ	Fonction conductivité
ρ	Masse volumique
σ	Terme source ou puits de chaleur
$\boldsymbol{v}_{\square}$	Vecteur unitaire, normal à $\partial\Omega_{\square}$ et extérieur à Ω, avec $\square = g\ ;\ r\ ;\ 1, 2, \ldots, 2N_c$
ψ	Avancement de la réaction chimique (I)
ψ_{moyen}	Avancement moyen de la réaction chimique (I)
$\Omega_{réel}$, Ω	Domaine d'espace et domaine de calcul respectivement
$\partial\Omega_g$	Paroi de la conduite centrale de gaz
$\partial\Omega_p$	Paroi du réacteur
$\partial\Omega_i$	Paroi du caloduc $i \in \{1, \ldots, 2N_c\}$
τ	Horizon de temps servant aux calculs d'optimisation

Indices

c	Dénote les contraintes thermodynamiques imposées à $\Re$, c = basse, haute.
basse, haute	En relation avec les phases d'absorption et de désorption respectivement
réf.	Concerne un point de référence sur la droite d'équilibre du couple $(CaCl_2(s)/CH_3NH_2(g))$.

VALEURS NUMÉRIQUES. — Ci-dessous sont rassemblées les grandeurs géométriques et physiques nécessaires aux simulations numériques :

Grandeurs géométriques. — (se reporter à la Fig.12)



Rayon de la paroi : $R_p = 0.09$ m
Rayon de la grille : $R_g = 0.015$ m
Rayon des caloducs : $R_c = 0.0055$ m
Position des caloducs : $R_p = 0.054$ m

Fig. 12. — Grandeurs géométriques.
[Geometrical dimensions.]

Grandeurs physiques

Température de contrainte	$T_{\text{basse}} = 277{,}8$	K
Pression de contrainte	$P_{\text{basse}} = 1{,}15 \times 10^5$	Pa
Température initiale	$T_0 = 277{,}8$	K
Pression de référence	$P_{\text{réf}} = 1 \times 10^5$	Pa
Chaleur volumique	$\gamma\ (\psi) = 1{,}3 \times 10^6 + 2{,}1 \times 10^6 \psi$	$\mathrm{J\,m^{-3}\,K}$
Conductivité thermique	$\lambda(\psi) = 0{,}3 - 0{,}09\psi$	$\mathrm{W\,m^{-1}\,K^{-1}}$
Constante des gaz parfaits	$\mathcal{R} = 8{,}32$	$\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$
Enthalpies	$\Delta H_{(\mathrm{I}-1)} = 48705{,}28$	$\mathrm{J\,mol^{-1}}$
	$\Delta H_{(\mathrm{I}-2)} = 49803{,}52$	$\mathrm{J\,mol^{-1}}$
Températures d'équilibre	$T_{(\mathrm{I}-1)} = 298{,}82$	K
	$T_{(\mathrm{I}-2)} = 303{,}01$	K
Coefficients cinétiques	$a_{(\mathrm{I}-1)} = 3{,}65 \times 10^{-4}$	$\mathrm{s^{-1}}$
	$a_{(\mathrm{I}-2)} = 2{,}26 \times 10^{-4}$	$\mathrm{s^{-1}}$
	$n_{(\mathrm{I}-1)} = 1{,}5$	
	$n_{(\mathrm{I}-2)} = 0{,}7.$	

Bibliographie

[1] Spinner B., Pompes à chaleur basées sur la réaction renversable entre un gaz et un solide ou un liquide ou une solution saturée, *Recherche & Développement, Récents progrès en Génie des Procédés, Paris* **2** (1988) 222-235.

[2] Mauran S. and Spinner B., Industrial heat recovery, Heat upgrading or cold production using solid-gas chemical heat pumps, Expected performances, Int. Workshop on Absorption Heat Pumps, London (1988) p. 53.

[3] Lebrun M., Mauran S. and Spinner B., System to produce cold and/or heat–chemical reaction solid-gas process– Thermal transfer managed by heat pipes, European Patent Number 8913913, assignee: Institut des Matériaux et Procédés (Perpignan, France, 1989).

[4] Finet M., Analyse de réacteurs solide-gaz : modélisation et identification de cinétiques chimiques, Thèse, Université de Perpignan (1988).

[5] Mazet N., Étude de la transformation et des transferts de chaleur en milieu réactionnel solide-gaz : modélisations et identifications, Thèse d'État Université de Perpignan (1988).

[6] Mazet N., Réponse d'un réacteur solide-gaz soumis à des contraintes de pression et température : couplage entre vitesse de réaction et transferts. Application à la pompe à chaleur chimique, Thèse de troisième cycle, Université de Perpignan (1984).

[7] Spinner B. and Rhéault F., Kinetic models in solid-gas reactions under imposed presure and temperature constraints, Proc. Int. Workshop on Heat Transformation and Storage, Joint Research Centre, Commission of the European Communities, Ispra (1985) p. 179.

[8] Amouroux M., Finet M. and Spinner B., Modelling and identification of gas-solid reaction rates under pressure constraints, *Revue Entropie* **156** (1990) 49-58.

[9] Mazet N., Amouroux M. and Spinner B., Analysis and experimental study of the transformation of a non-isothermal solide-gas reacting medium, *Chemical Engineering comm.* **99** (1990) 155-174.

[10] Chaudourne S., Les échangeurs à caloducs (Lavoisier Tec & Doc, Paris,1987) pp. 5-6.
[11] Ajzoul T., Analyse et optimisation des transferts thermiques dans les réacteurs solide-gaz, Doctorat d'État, Université Abdelmalek Essaadi de Tétouan (Maroc, 1993).
[12] Forestier A., Application de techniques d'optimisation au dimensionnement d'échangeurs dans des réacteurs thermochimiques, Thèse, Université de Perpignan (1996).
[13] Raviart P.A. et Thomas J.M., Introduction à l'analyse numérique des équations aux dérivées partielles, Collection Mathématiques appliquées pour la maîtrise (Masson Ed., Paris, 1983) p. 32.
[14] Dhatt G. et Touzot G., Une présentation de la méthode des éléments finis (deuxième édition), Collection Université de Compiègne, S.A. Maloine, Éd. (Paris, 1984) p. 298.
[15] Abramowitz M. and Stegun I.A., Handbook of mathematical functions, Dover Publications, INC., §25.5.10 (New York) p. 896.
[16] MODULEF, Une bibliothèque modulaire d'éléments finis, INRIA, Paris (1988).
[17] Kuester J.L. and Mize J.H., Optimization techniques with Fortran (Mc Graw-Hill Book Company, 1973).
[18] Chapra S.C. and Canale R.P., Numerical methods for engineers (Mc Graw-Hill International) pp. 745.