

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR  
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE**

## **THESE**

**PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT Es SCIENCE  
EN CHIMIE INDUSTRIELLE**

**OPTION : Génie des procédés**

**PRESENTEE PAR**

**LARKECHE Ouassila Epouse ZERMANE**

**MODELISATION D'UNE MACHINE FRIGORIFIQUE A  
ABSORPTION :  
APPLICATION DES EQUILIBRES DE PHASES**

**Soutenue publiquement le : 03/07/2012**

**Devant le jury :**

<b>Mr M. BENCHEIKH LEHOCINE</b>	<b>Prof. Univ. Mentouri Constantine</b>	<b>Président</b>
<b>Mr A-H.MENIAI</b>	<b>Prof. Univ. Mentouri Constantine</b>	<b>Directeur</b>
<b>Mr M. KADJA</b>	<b>Prof. Univ. Mentouri Constantine</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr M. GUEMINI</b>	<b>Prof. Univ. Larbi Ben M'Hidi OEB</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr A. HASSEINE</b>	<b>MC. Univ. M<sup>ed</sup> Khider Biskra</b>	<b>Examineur</b>

## ***Remerciements***

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement, Université Mentouri Constantine.

Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné le courage et la force pour mener ce travail à terme.

En premier lieu je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse Monsieur *A-H. Meniai*, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine pour : sa disponibilité, ses conseils avisés et pour la confiance qu'il m'a accordés tout au long de ma formation. Il a guidé mes pas dans la recherche depuis l'Ingéniorat, le Magister et maintenant le Doctorat, il m'a fait profiter de son expérience et de sa rigueur, ce fut un grand plaisir de travailler avec lui. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude et de mon admiration pour ses qualités scientifiques.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à mon enseignant Monsieur le Professeur M. Bencheikh Lehocine pour ses encouragements permanents et pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance

Mes plus vifs remerciements vont également aux membres de Jury : Mrs M. Kadja Professeur à l'Université Mentouri Constantine, M. Guemini Professeur à l'Université Larbi ben M'hidi OEB, et A. Hasseine Maître de conférence à l'Université Mohamed Khider Biskra, pour avoir accepté de juger ce travail en tant qu'examineurs.

J'exprime aussi mes sincères remerciements à Monsieur T. Cachot, Professeur à l'*IUT* de Nancy-Brabois, Université Henri Poincaré Nancy I, pour m'avoir aimablement accueillie pendant une année, au sein de son laboratoire (LRGP *ex* LSGC), en me permettant de finaliser cette thèse.

Enfin qu'il me soit permis de remercier ma famille et mes amies pour leurs encouragements permanents, durant la réalisation de ce travail.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
------------------------------	----------

## **CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

1.1 Introduction	4
1.2 Production de froid naturel	4
1.3 Bref historique sur les systèmes à absorption	5
1.4 Etat de l'art Lecture dans les travaux de recherches	6
1.4.1 Différents design des cycles frigorifiques à absorption classiques	6
1.4.1.a Système à absorption à simple effet	6
1.4.1.b transformateur de chaleur à absorption	7
1.4.1.c Cycles frigorifiques à plusieurs effets	8
1.5 Machine à absorption alternative	11
1.5.1 Pompe à chaleur à absorption à opérations alternatives	11
1.5.2 Cycle combiné Absorption-Compression de vapeur	12
1.5.3 Cycle sorption-résorption	14
1.5.4 Cycle frigorifique à absorption duel	15
1.5.5 Cycle frigorifique à éjection- absorption	16
1.5.6 Cycle à absorption osmotique-membrane	19
1.5.7 Cycle frigorifique à absorption par diffusion (système DAR)	20
1.6 fluides de travail utilisé dans les cycles à absorption	22
1.7 La machine frigorifique à absorption démixtion	24

## **CHAPITRE II : PRINCIPES THEORIQUES DES MACHINES FRIGORIFIQUES**

### **A ABSORPTION**

2.1 Introduction	29
2.2 Machines thermiques	29
2.3 Machine frigorifique et Pompe à chaleur	30

2.4 Machine à énergie mécanique	31
2.5 Machine consommant de l'énergie thermique	32
2.6 Classification des machines frigorifiques selon le mode de fonctionnement	33
2.6.1 Les phénomènes de transfert thermique	33
2.6.2 Machine utilisant la vaporisation d'un frigorigène	34
2.6.2.a Machine frigorifique à compression	35
2.6.2.b Machine frigorifique à éjection	35
2.6.2.c Machine frigorifique à adsorption	35
2.6.2.d Machine frigorifique à absorption	35
2.7 Présentation du cycle frigorifique à absorption par démixtion	37
2.7.1 Principe de fonctionnement	37
2.7.2 Fluides de travail utilisés	38
2.7.2a Critères de choix d'un mélange de travail pour une <i>FPAD</i>	39
2.7.3 Coefficient de performance	40
2.7.3.a Coefficient de performance théorique	40
2.7.3.b Coefficient de performance pratique	40

### **CHAPITRE III : FONDEMENTS THEORIQUES SUR LES EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES**

3.1 Introduction	42
3.2 Equilibre liquide-liquide	42
3.2.1 Séparation de phase	43
3.2.2 Condition des équilibres liquide- liquide	45
3.2.3 Les diagrammes de phase liquide- liquide	46
3.2.3.a La température de solution critique supérieure	46
3.2.3.b La température de solution critique inférieure	46
3.3 Equilibre de phase liquide- vapeur	47
3.3.1 Approche ( $\varphi$ - $\varphi$ )	47
3.3.2 Approche ( $\gamma$ - $\varphi$ )	47
3.3.3 Phase vapeur	49
3.3.3.a Calcul du coefficient de fugacité	49
3.3.3.b Equation d'état	50

3.3.4 Phase liquide	51
3.3.4.a La fugacité en phase liquide	51
3.3.4.b Equation d'état du mélange liquide	51
3.3.4.c Modèles de calcul des coefficients d'activité	52
3.4 Modèles de prédiction des coefficients d'activité	52
3.4.1 Méthodes de contribution de groupes	52
3.4.1.a Méthode de l' <i>UNIFAC</i>	54
3.4.2 Modèle de <i>NRTL</i>	56

## CHAPITRE IV : MODELISATION DE LA MACHINE FRIGORIFIQUE A ABSORPTION

4.1 Introduction	60
4.2 Description des différentes étapes du modèle	60
4.2.1 Hypothèses de bases	61
4.2.2 Bilans massiques et énergétiques	61
4.2.3 Calcul des propriétés du couple ( <i>frigorigène- agent absorbant</i> )	61
4.2.3.a Calcul des propriétés critiques	62
4.2.3.b Calcul du volume molaire à saturation	63
4.2.3.c Calcul de la pression de saturation	63
4.2.4 Calcul des équilibres de phases	64
4.2.4.a Calcul de l'équilibre liquide-liquide	64
4.2.4.b Calcul de l'équilibre liquide-vapeur	67
4.3 Algorithme de calcul de l'équilibre liquide-vapeur	67
4.3.1 A température constante	67
4.3.1 A pression constante	67
4.4 Calcul des enthalpies du mélange	68
4.4.1 Calcul de $h_i^*$	69
4.4.2 Calcul de $h^E$	70
4.4.3 Calcul des rapports $\left( \frac{dP^S}{dT}; \frac{dV_i^{0L}}{dT}; \frac{dB_{ii}}{dT} \right)$	71
4.5 Calcul de la chaleur latente de vaporisation	73

**CHAPITRE V : RESULTATS DE SIMULATION ET DISCUSSION**

5.1 Introduction	75
<b>Partie 1 : étude des systèmes proposés dans la littérature</b>	
5.1 Identification des systèmes	76
5.2 Calcul des propriétés critiques	76
5.3 Calcul de l'équilibre liquide-liquide (courbes de miscibilité)	77
5.4 Calcul de l'équilibre liquide- vapeur	78
5.5 Influence des coefficients d'activités	80
5.6 Calcul des enthalpies et évaluation du <i>COP</i>	84
5.7 Comparaison entre les systèmes étudiés	85
<b>Partie 2 : Conception moléculaire des nouveaux absorbants</b>	94
<b>Partie 3 : Recherche des paires de fluides Présentant une lacune     de miscibilité</b>	99
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	108
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	111
<b>ANNEXE I</b>	119
<b>ANNEXE II</b>	124

## NOMENCLATURE

### Notation latine

$A_{mn}$	Paramètre d'interaction entre les groupes fonctionnels
$a_i$	activité du constituant $i$
$A_{wk}$	aire de Van Der Walls du groupe $k$ [ $\text{cm}^2/\text{mol}$ ]
$B_{ij}$	Second coefficient du Viriel [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
$B^M$	Second coefficient du Viriel du mélange M [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
$C_p$	Chaleur spécifique [ $\text{J}/\text{mol K}$ ]
$f_i$	fugacité du constituant $i$
$f_i^0$	fugacité à saturation du constituant $i$
$g^e$	enthalpie libre de Gibbs d'excès [ $\text{J}/\text{mol}$ ]
$g^{id}$	enthalpie libre de Gibbs idéale [ $\text{J}/\text{mol}$ ]
$g^m$	enthalpie libre de Gibbs du mélange [ $\text{J}/\text{mol}$ ]
$h$	enthalpie molaire du mélange [ $\text{J}/\text{mol}$ ]
$m$	débit massique [ $\text{kg}/\text{s}$ ]
$n$	nombre de mole
$P_i$	Pression du constituant $i$ [Pa]
$P_i^s$	Pression de saturation du constituant $i$ [Pa]
$Q$	Quantité de chaleur [joule]
$q_i$	paramètre de surface de Van Der Walls
$R$	constante des gaz parfait [ $\text{J}/\text{mol K}$ ]
$r_i$	paramètre de volume de Van Der Walls
$T$	Température [K]
$T_b$	Température d'ébullition [K]
$T_c$	Température critique [K]
$U_{nm}$	Energie d'interaction entre les groupes $n$ et $m$ [ $\text{J}/\text{mol}$ ]
$V^s$	volume molaire à saturation [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
$W$	travail mécanique [ $\text{J}/\text{s}$ ]
$x$	fraction molaire du liquide
$y$	fraction molaire du vapeur

**Notation grecque**

$\Gamma_k$	Coefficient d'activité résiduel du groupe k dans le mélange.
$\gamma_i$	Coefficient d'activité du constituant <i>i</i> .
$\Delta H_v$	Enthalpie latente de vaporisation.
$\varepsilon_c$	Rendement de Carnot.
$\varepsilon_{HE}$	Efficacité de l'échangeur de chaleur.
$\theta_i$	Fraction de la surface moléculaire.
$\mu_i$	Potentiel chimique du constituant <i>i</i> .
$\nu_k^i$	Nombre de groupe de type k dans la molécule <i>i</i> .
$\Phi_i$	Fraction du volume moléculaire
$\varphi_i$	Coefficient de fugacité du constituant <i>i</i> .
$\omega$	Facteur acentrique.

**Indices**

a	absorbeur
b	ébullition
c	condenseur
e	évaporateur
g	générateur
i	constituant
id	idéal
l	liquide
p	pauvre
r	riche
sat	saturation
v	vapeur

**Abréviations**

<i>BEA</i>	Benzyl Ethyl Amine
<i>COP</i>	Coefficient de Performance
<i>FPD</i>	Firgo Pompe à Démixtiom
<i>LCST</i>	Lower Critical Solution Temperature
<i>MDEA</i>	Methyl Diéthyl Amine
<i>NRTL</i>	Non Random Tow liquids
<i>PAC</i>	Pompe à chaleur
<i>UCST</i>	Upper Critical Solution Temperature
<i>UNIFAC</i>	Universal Functional activity coefficient model

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1.1</b>	Cycle frigorifique à absorption à simple effet	7
<b>Figure 1.2</b>	Transformateur de chaleur à absorption	8
<b>Figure 1.3</b>	Cycle frigorifique à absorption à double effet opérant à 3 niveaux de pression	9
<b>Figure 1.4</b>	Cycle frigorifique à absorption à double effet opérant à deux niveaux de pression	9
<b>Figure 1.5</b>	Cycle frigorifique à absorption à triple effet opérant à 4 niveaux de pression	10
<b>Figure 1.6</b>	Pompe à chaleur à absorption à opérations alternatives	12
<b>Figure 1.7</b>	Pompe à chaleur combinée absorption/compression	13
<b>Figure 1.8</b>	Le cycle absorption-compression à double effet configuré comme une pompe à chaleur	13
<b>Figure 1.9</b>	Cycle combiné proposé par Caccoila et al. employant deux combinaisons de fluides : $NH_3/H_2O$ et $H_2O/KOH$	14
<b>Figure 1.10</b>	Le cycle à résorption proposé par Altenkirch utilisant deux circuits de solutions	15
<b>Figure 1.11</b>	Cycle duel à absorption fonctionnant avec l'énergie solaire et utilisant les couples ( $NH_3/eau$ ) et ( $eau/LiBr$ ).	16
<b>Figure 1.12</b>	Cycle frigorifique à double effet modifié : combinaison éjecteur-absorption.	16
<b>Figure 1.13</b>	Cycle combiné éjecteur-absorption utilisant le $DMETEG/R21$ comme fluide de travail	17
<b>Figure 1.14</b>	Cycle combiné éjecteur-absorption proposé par Aphornratana et al.	18
<b>Figure 1.15</b>	Cycle combiné éjecteur-absorption proposé par Eames et Wu	19
<b>Figure 1.16.</b>	Cycle à absorption osmotique- membrane	20
<b>Figure 1.17</b>	Cycle frigorifique à absorption par diffusion DAR	21
<b>Figure 1.18</b>	Schéma représentatif d'un réfrigérateur à absorption démixtion	25

	proposé par Sherwood	
<b>Figure 1.19</b>	Schéma représentatif d'un réfrigérateur à absorption démixtion proposé par Mills en 1953.	25
<b>Figure 1.20</b>	Schéma représentatif d'une pompe à absorption démixtion proposé par Mills en 1960	26
<b>Figure 2. 1</b>	Schéma de principe des machines thermiques	29
<b>Figure 2.2</b>	Principe d'une machine frigorifique et d'une pompe à chaleur	30
<b>Figure 2.3</b>	Système ditherme	31
<b>Figure 2.4</b>	Système tritherme	32
<b>Figure 2.5</b>	Machines frigorifiques utilisant la vaporisation d'un frigorigène	35
<b>Figure 2.6</b>	Organigramme des diverses familles de systèmes frigorifiques	36
<b>Figure 2.7</b>	Représentation schématique du cycle frigorifique à absorption en utilisant la séparation de phase	38
<b>Figure 2.8</b>	Courbe de solubilité d'un couple frigorigène	39
<b>Figure 3.1</b>	Schéma représentatif de la variation de l'énergie de Gibbs d'un système binaire partiellement miscible	43
<b>Figure 3.2</b>	Schéma représentatif de la variation de l'énergie de Gibbs d'un système binaire totalement miscible	43
<b>Figure 3.3</b>	Diagrammes de solubilité des mélanges binaires	46
<b>Figure 3.4</b>	Cellule élémentaire d'un mélange à n constituants	56
<b>Figure 5.1</b>	Courbes de miscibilités calculées	78
<b>Figure 5.2</b>	Variation de l'énergie de Gibbs des systèmes étudiés.	79
<b>Figure 5.3</b>	Diagrammes des équilibres liquide/vapeur des systèmes étudiés	80
<b>Figure 5.4</b>	Variation des coefficients d'activités des couples frigorigènes à la température de l'absorbeur	84
<b>Figure 5.5</b>	Organigramme de simulation du <i>COP</i>	90
<b>Figure 5.6</b>	Variation du <i>COP</i> en fonction de la température du générateur à différentes températures de l'évaporateur	92
<b>Figure 5.7</b>	Comparaison entre l'efficacité thermique de des systèmes étudiés	93
<b>Figure 5.8</b>	Equilibres liquide-liquide.	96
<b>Figure 5.9</b>	La variation du <i>COP</i> en fonction de la température du générateur	97
<b>Figure 5.10</b>	Régression des données d'équilibre par le model de Cox et Herington	100-101
<b>Figure 5.11</b>	Comparaison entre les courbes de miscibilité calculées et	103

	expérimentales ( <i>Système MDEA/eau</i> )	
<b>Figure 5.12</b>	Diagrammes liquide vapeur du système MDEA/eau ( $T_{xy}$ and $P_{xy}$ )	104
<b>Figure 5.13</b>	Influence de la température du générateur sur le COP système ( <i>MDEA/eau</i> )	105
<b>Figure 5.14</b>	Influence du taux de circulation sur le <i>COP</i> ( <i>Système MDEA/eau</i> )	105
<b>Figure 5.15</b>	Influence de la température de l'évaporateur sur la performance du cycle ( <i>MDEA/eau</i> )	106

**LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau 1.1</b>	Résumé de quelques travaux de recherche portant sur les fluides de travail	23
<b>Tableau 2.1</b>	Mode de déplacement de la chaleur dans un cycle frigorifique	33
<b>Tableau 2.2</b>	Propriétés des mélanges utilisés dans une machine à absorption	38
<b>Tableau 4.1</b>	Bilans massiques et énergétiques	61
<b>Tableau 5.1</b>	Identification des systèmes à étudier	75
<b>Tableau 5.2</b>	Résultats de calcul des propriétés des mélanges étudiés	76
<b>Tableau 5.3.a</b>	Evaluation des conditions de travail ( <i>BEA +Glycérol</i> )	81
<b>Tableau 5.3.b</b>	Evaluation des conditions de travail ( <i>Eau+Acide Hexanoique</i> )	81
<b>Tableau 5.3.c</b>	Evaluation des conditions de travail ( <i>Eau+propanoate d'éthyle</i> )	82
<b>Tableau 5.3.d</b>	Evaluation des conditions de travail ( <i>Eau +2-Hexanone</i> )	82
<b>Tableau 5.4</b>	Résultats de calcul des différents points du cycle( <i>BEA +Glycérol</i> )	86-87
<b>Tableau 5.5</b>	Résultats de calcul des différents points du cycle( <i>Eau+Acide Hexanoique</i> )	87
<b>Tableau 5.6</b>	Résultats de calcul des différents points du cycle( <i>Eau+propanoate d'éthyle</i> )	88
<b>Tableau 5.7</b>	Résultats de calcul des différents points du cycle( <i>Eau+2-Hexanone</i> )	89
<b>Tableau 5.8</b>	Résultats de simulation du <i>COP</i>	91-92
<b>Tableau 5.9</b>	Absorbants issus de la conception moléculaire et leurs propriétés physiques	95
<b>Tableau 5.10</b>	Liste des mélanges présélectionnés présentant <i>LCST</i>	99
<b>Tableau 5.11</b>	Résultats de régression des paramètres du modèle de Cox et Herington	99

# **INTRODUCTION GENERALE**

## **INTRODUCTION GENERALE**

La recherche de meilleures conditions de vie et de confort a conduit l'homme à une intensification de consommation de l'énergie sous ses différentes formes (pétrole, gaz, charbon, électricité, etc.). Cette tendance a engendré des effets néfastes pour la planète tels que la pollution de l'atmosphère, l'effet de serre, la désertification, la fonte des glaciers, la perforation de la couche d'ozone, etc.

La prise de conscience mondiale des dangers qui guettent la terre, a conduit les chercheurs et les industriels à développer des modes d'utilisation rationnelle et efficace de l'énergie dans les procédés industriels.

Dans ce contexte, la revalorisation des chaleurs résiduelles générées par de nombreux procédés industriels, par le biais des pompes à chaleur, est une mesure attractive aux niveaux énergétique et économique.

Pour atteindre cet objectif, trois catégories de pompe à chaleur peuvent être envisagées:

- Les pompes à chaleur à compression;
- Les pompes à chaleur à sorption;
- Les pompes à chaleur chimique.

Les pompes à chaleur à compression sont les plus répandues, ce qui relègue les deux autres types à des utilisations limitées voir marginales. Mais l'interdiction récente de l'utilisation des CFC comme fluides de travail dans les pompes à chaleur à compression mécanique, à cause de leurs implications dans la destruction de la couche d'ozone a offert une perspective de développement des pompes à chaleur chimiques et à sorption, particulièrement les pompes à chaleur à absorption.

Partant de ces considérations, ce travail s'inscrit dans l'axe du développement de la machine frigorifique à absorption ainsi que la recherche de fluides frigorigènes alternatifs et moins agressifs envers l'environnement.

Une nouvelle configuration de la machine frigorifique a été proposée dans la littérature depuis longtemps, mais elle n'a pas fait l'objet de recherches assez approfondie. Le principe de cette machine qui promet d'être une bonne alternative consiste à remplacer les fluides de travail habituellement homogène d'une pompe à chaleur à absorption classique, par un mélange liquide présentant une miscibilité partielle. Dans un domaine de pression et de température donné, ce type de mélange a la particularité de se présenter sous forme d'une

solution hétérogène constituée par deux phases en équilibre immiscibles. Ainsi dans ces conditions, la démixtion apparaît et le mélange est séparé par simple décantation gravitaire sans apport d'énergie, en deux phases liquides en équilibre ayant des compositions assez différentes.

Une autre particularité d'un tel mélange est qu'au-dessous ou au-dessus d'une certaine température, appelée température critique de démixtion, ces deux phases initialement séparées par gravité, redeviennent complètement miscibles pour donner à nouveau un mélange homogène.

Par conséquent, l'opération d'absorption- désorption qui se faisait habituellement selon le schéma classique avec une consommation excessive d'énergie, peut être remplacée par une autre opération d'absorption- démixtion, excluant toute processus de condensation et sans apport d'énergie d'où un gain en énergie et en équipement (condenseur).

Dans cette étude une modélisation de cette machine a été élaborée, ce qui a permis d'analyser théoriquement son rendement pour différentes conditions opératoires, se basant sur une approche prédictive pour examiner les performances réelles. C'est ce qui fait que la modélisation est de plus en plus appliquée dans les différents domaines du génie des procédés où les comportements et les évolutions d'un système peuvent être prédits sans passer obligatoirement par une approche expérimentale qui généralement n'est pas facile à réaliser et assez coûteuse.

Par conséquent le manuscrit sanctionnant cette thèse est entamé par cette introduction générale où la problématique, l'objectif et l'importance du travail sont bien décrits. Le chapitre 1 présente une étude bibliographique rapportant un bref historique sur les systèmes à absorption depuis leur apparition jusqu'à nos jours, selon quelques travaux de recherches rapportés dans la littérature, portant sur l'amélioration du principe de fonctionnement d'une pompe à chaleur à absorption et sur la recherche des fluides frigorigènes alternatifs, en insistant sur la configuration considérée et qui est basée sur la démixtion. Le chapitre 2 présente quelques définitions et fondement théoriques sur les systèmes à absorption en général et le cycle considéré en particulier.

Le chapitre 3 présente des rappels thermodynamiques sur les équilibres de phases qui seront utiles dans la modélisation du système frigorifique.

Dans le chapitre 4 l'analyse thermodynamique générale de la machine frigorifique à démixtion est présentée avec toutes les hypothèses de bases considérées et les différentes étapes du modèle de calcul élaboré afin de simuler le coefficient de performance du cycle. Le chapitre 5 présente les différents résultats de simulation obtenus ainsi que leurs discussions. Finalement le travail est clôturé par une conclusion générale.

# **CHAPITRE I**

## **REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

## CHAPITRE I

### REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

#### 1.1 Introduction

L'équipement frigorifique fait aujourd'hui partie de la vie quotidienne, de par ses nombreuses applications qui vont de la conservation des produits alimentaires, pharmaceutiques et autres à la climatisation.

Ce chapitre présente une revue bibliographique concernant surtout l'évolution des moyens de production de froid, passant des voies les plus simples et naturelles à la conception et réalisation de machines frigorifiques très performantes, particulièrement celles utilisant des systèmes à absorption classiques sous diverses formes, en réfrigération, en pompe à chaleur, ou en thermofrigopompe. Les dernières avancées technologiques des machines à absorption, notamment celles à démixtion sont aussi rapportées et discutées, de par leur importance pour le présent travail.

#### 1.2 Production de froid naturel [1]

L'homme s'est rapidement rendu compte que les denrées périssables pouvaient être mieux conservées en hiver qu'en été, d'où l'idée d'utiliser du froid par le biais de la production de la glace, de manière naturelle sans l'usage de machines. Cette glace était généralement ramenée de régions froides ou à forte gelée en hiver et conservée dans des glaciers dont les parois sont thermiquement isolantes. Le fait de constater que le mélange de certains sels avec l'eau abaisse notablement la température, a aussi permis d'entrevoir des possibilités de production de froid.

Toutes ces idées simples et naturelles, accompagnées de l'approfondissement des connaissances en thermodynamique pour la production de la chaleur et du froid ont encouragé la mise au point des premières machines frigorifiques

### 1.3 Historique des machines frigorifique à absorption

La première machine frigorifique a été conçue en 1877 par Narine qui a utilisé le mélange eau-acide sulfurique dans une installation de laboratoire fonctionnant en continu. Ceci a marqué le début des recherches dans le domaine de la production du froid, bien que l'utilisation de ce mélange a cessé à partir de 1920 pour des raisons de corrosion et de toxicité [2, 3].

L'idée de produire du froid à l'aide de systèmes à absorption est née durant les années 1859-1860 grâce à Ferdinand Carré qui a déposé le brevet de la première machine frigorifique à absorption fonctionnant avec le couple ammoniaque (*frigorigène*), eau (*absorbant*) [2,1]. En utilisant la découverte de Joseph Priestley qui avait constaté en 1784 la grande affinité de ces deux fluides l'un pour l'autre. Le brevet de Carré prévoyait deux types de machines pour la production de la glace: une à faible puissance et à fonctionnement intermittent et une autre plus puissante à cycle continu [2].

A partir de 1880, Linde « *Linde's Ice Machine Company* » a mis au point en Europe la première installation à compression de vapeur au détriment de la machine à absorption qui commença alors à perdre de son importance. Une véritable renaissance a été enregistrée au début des années 20, toujours avec le mélange eau- ammoniac grâce aux améliorations proposées par Altenklich, Merkele, Bosniakovic et Niebergall sur l'aspect pratique et théorique [2].

Les années 40 ont vu apparaître, aux Etats-Unis, la machine à absorption eau-bromure de lithium, où l'eau est le frigorigène, selon une adaptation du cycle de Carré qui est depuis largement utilisée en climatisation [1, 2].

Cependant le marché de systèmes à absorption a connu un repli aux années 50 dû au développement des machines à compression possédant une architecture plus simple et ayant des performances énergétiques meilleures [2].

Dés 1960 une industrie Japonaise des climatiseurs s'est développée où au début, les machines étaient toutes du type à compression, actionnées par un moteur électrique. Mais les climatiseurs à absorption fonctionnant avec la solution d'eau-bromure de lithium, actionnés par combustion de gaz, se développèrent aussi rapidement pour aboutir à la commercialisation d'un climatiseur à deux étages, de conception Japonaise en 1964 [2].

L'année 1970 a marqué le début de la production et de la commercialisation des groupes à absorption à gaz, dépassant celles des machines à absorption, (Les groupes à absorption GA sont des machines de production d'eau glacée monobloc à refroidissement par air, l'alimentation en énergie étant assurée par la combustion du gaz naturel ou du propane).

Actuellement et en raison de la conscience écologique de plus en plus grandissante, l'utilisation de l'énergie renouvelable est devenu un recours plus fréquent et en même temps très attractif, créant un cadre de renaissance et de développement pour les pompes à chaleur, dépassant les défauts techniques qui ont pu stopper l'essor de la première génération vers les années 80. Par conséquent, les machines à absorption s'avèrent être des systèmes assez fiables et économiques tout en n'ayant aucune incidence négative envers l'environnement.

#### **1.4 La machine frigorifique à absorption : état de l'art**

La machine frigorifique à absorption a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche dans le but d'améliorer son fonctionnement et d'accroître son efficacité. Les travaux ont été principalement focalisés sur le développement du principe de fonctionnement ainsi que la recherche de nouveaux fluides adéquats. Par conséquent plusieurs configurations de la pompe à chaleur à absorption ont été proposées dans un nombre important de travaux de recherche.

Dans cette partie un aperçu général est présenté concernant les systèmes à absorption classiques où certaines nouvelles configurations de cette machine sont rapportées [4], tout en insistant sur celle à démixtion qui fait l'objet de ce présent travail.

##### **1.4.1 Machines à absorption classiques**

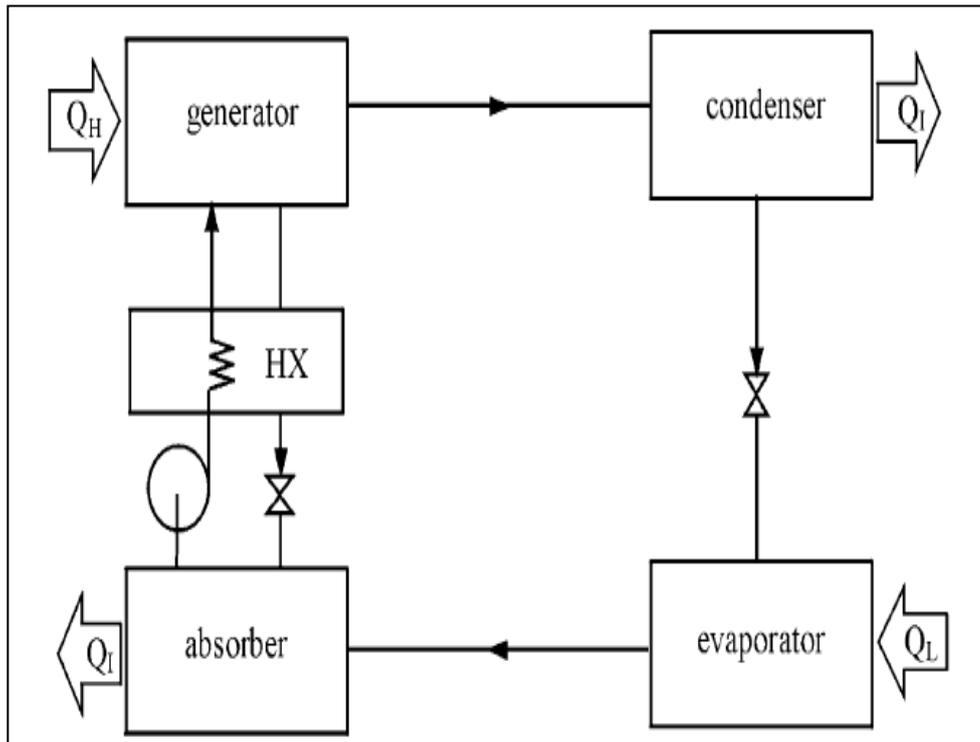
Dans les cycles frigorifiques à compression la force motrice de la revalorisation thermique est la compression d'un fluide frigorigène, généralement un corps pur, entre un puits de chaleur à haute température et à haute pression (*le condenseur*), et une source à basse température (*l'évaporateur*).

Cependant pour les cycles à absorption l'énergie fournie n'est plus une énergie mécanique mais de la chaleur provenant d'une source thermique. Donc au lieu d'une compression, c'est un phénomène thermochimique d'absorption/désorption qui est utilisé pour revaloriser l'énergie. Cette opération d'absorption est basée sur l'affinité relative des molécules d'une substance volatile agent vecteur du froid et une autre moins volatile (ou pratiquement pas) appelées réfrigérant et absorbant, respectivement.

Il existe plusieurs configurations des cycles à absorption classiques (*frigorifiques ou thermiques*) dont les plus importantes sont comme suit:

##### **1.4.1.a Système à absorption à simple effet**

La Figure 1.1 montre le cycle frigorifique à absorption appelé aussi frigo pompe avec ses différentes parties comme le condenseur et le l'absorbeur qui rejettent de la chaleur inutile

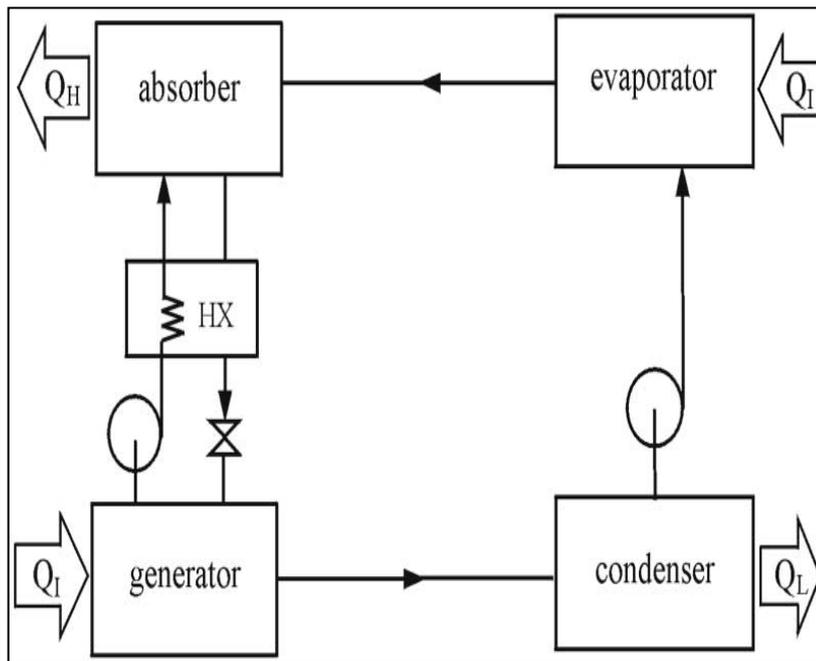


**Figure 1.1** Cycle frigorifique à absorption à simple effet.

dans l'environnement, le désorbeur (*générateur*) qui prélève une quantité de chaleur d'une source à plus haute température et l'évaporateur qui pompe de la chaleur dans l'enceinte à refroidir, produisant ainsi une froideur utile. Ce cas correspond à la production du froid pour des usages divers comme la climatisation des bâtiments, la production de la glace, la conservation des aliments et leurs congélation rapide, etc.

#### 1.4.1.b Transformateur de chaleur à absorption

La Figure 1.2 montre le cycle transformateur de chaleur où l'absorbeur produit de la chaleur utile et le condenseur rejette de la chaleur inutile dans l'environnement. L'évaporateur et le désorbeur prélèvent de la chaleur d'une source peu onéreuse (ou gratuite) à température intermédiaire. Ce cas correspond à la revalorisation des effluents résiduels industriels à environ 60°C-80°C en vue d'obtenir des flux énergétiques de niveau beaucoup plus élevé directement utilisables dans les procédés. A titre d'exemple, sur le plan domestique, le thermo transformateur de chaleur peut être utilisé pour le chauffage de bâtiments par prélèvement de la chaleur de l'environnement à environ 5°C.

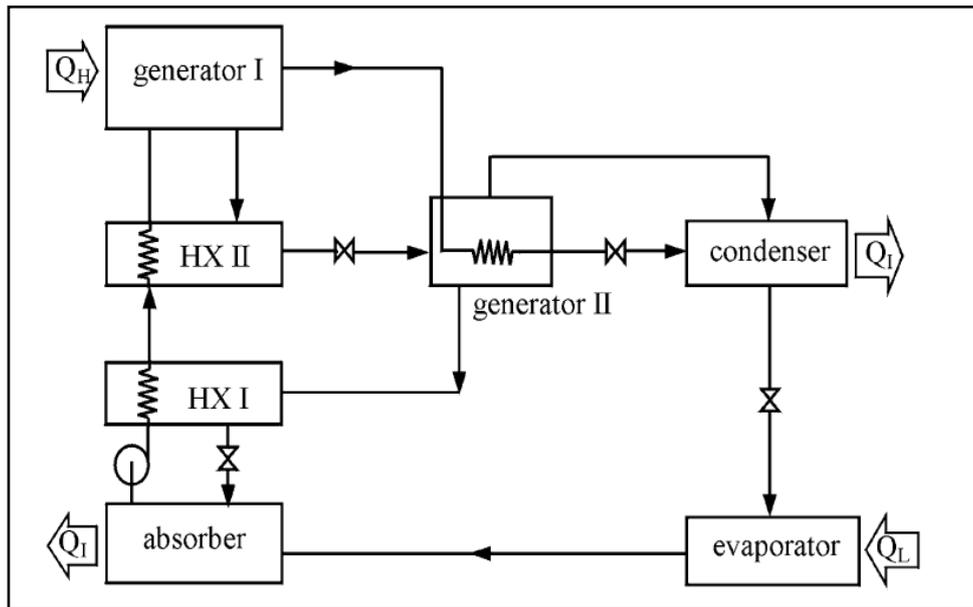


**Figure 1.2** Transformateur de chaleur à absorption.

#### 1.4.1.c Cycles frigorifiques à plusieurs effets

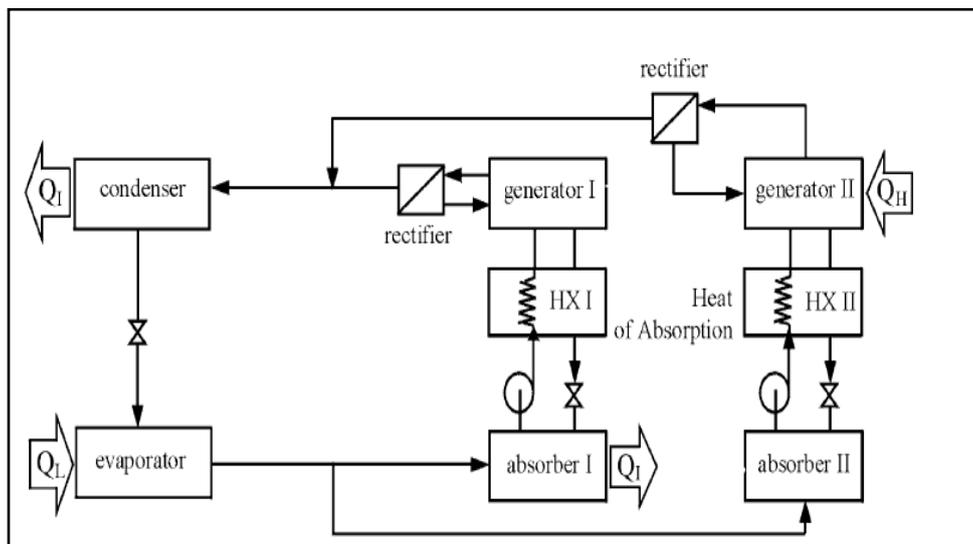
L'objectif du cycle frigorifique à plusieurs effets est d'augmenter la performance du système à absorption, ou accroître leur domaine d'utilisation possible, en faisant usage de systèmes à étages, ou effets multiples. Les variantes possibles sont nombreuses surtout si l'intérêt porte sur la production simultanée de froid et de la chaleur (*thermo frigo pompes à titre d'exemple*). Le cycle frigorifique à absorption à double effet a été introduit durant la période allant de 1956 à 1958 [5]. La Figure 1.3 montre un tel cycle utilisant le système *LiBr/eau*, où la vapeur du réfrigérant générée par le générateur à premier effet est condensée à haute pression dans le générateur à second effet. Cependant la chaleur rejetée est utilisée pour produire une vapeur supplémentaire du réfrigérant à partir de la solution provenant du générateur à premier effet. (*La chaleur issue de la condensation de la vapeur du réfrigérant est utilisée dans le générateur II*)

Si toute la vapeur du réfrigérant provenant du premier générateur se condense dans le second générateur, le *COP* du système devrait être deux fois celui du système à simple effet correspondant [6].



**Figure 1.3** Cycle frigorifique à absorption à double effet opérant à trois niveaux de pression : *haute, modérée et basse*

Lorsque le couple  $LiBr/eau$  est remplacé par  $eau/NH_3$ , la pression maximale dans le générateur à premier effet sera extrêmement haute, et le cycle à absorption à double effet sera configuré comme le montre la Figure 1.4 (*la chaleur d'absorption issue de l'absorbeur II est fournie au désorbeur I dans le but de contribuer au processus de séparation du réfrigérant*).

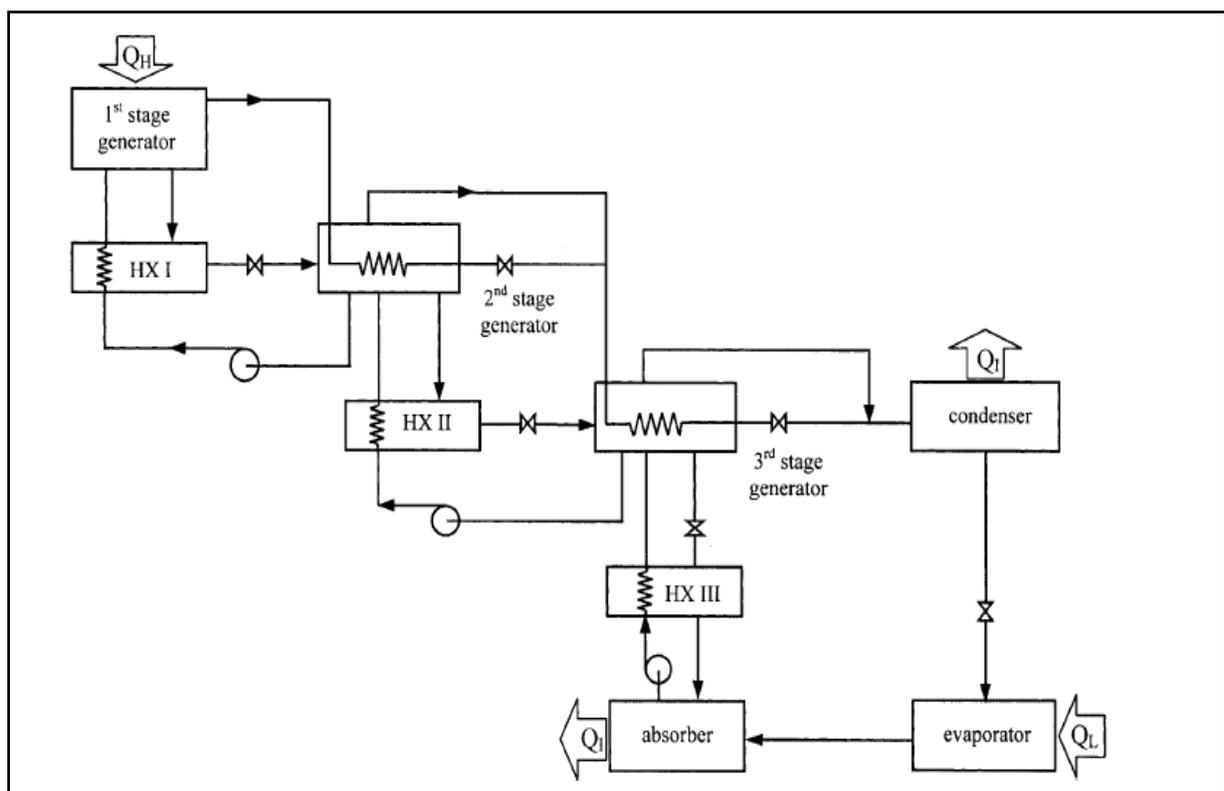


**Figure 1.4** Cycle frigorifique à absorption à double effet opérant à deux niveaux de pression.

En utilisant ( $eau/NH_3$ ), paradoxalement au système fonctionnant avec  $LiBr/water$ , ce système peut être considéré comme une combinaison de deux cycles à simple effet séparés.

L'évaporateur et les condenseurs des deux cycles sont intégrés ensemble comme une unité unique, ce qui permet de se limiter à deux niveaux de pressions seulement dans ce système, avec une pression maximale limitée à un niveau acceptable (*La chaleur issue d'une source extérieure est fournie au générateur II seulement*). Comme l'eau est l'agent absorbant il n'y a aucun problème de cristallisation dans l'absorbeur qui peut opérer à une haute température et rejeter la chaleur au générateur I. Cette configuration de la machine à absorption est classifiée sous la catégorie des systèmes à double effet à co-courant.

Des études théoriques du système à absorption à double effet ont été menées pour différents fluides de travail [6, 7]. Aussi plusieurs types de cycle à absorption à multi effet ont été analysés tel que le cycle à absorption à triple effet Figure 1.5 [8], et le cycle à absorption à quadruple effet [9]. Cependant il faut noter que l'amélioration du *COP* n'est pas directement liée à la différence de nombre d'effets, car lorsque ces derniers augmentent le *COP* de chaque effet ne sera pas assez grand par rapport à un système à simple effet. En outre, un grand nombre d'effets conduit à un cycle avec design complexe, par conséquent seul le cycle à double effet a été commercialisé [10].



**Figure 1.5** Cycle frigorifique à absorption à triple effet opérant à quatre niveaux de pression.

## 1.5 Machine à absorption alternative

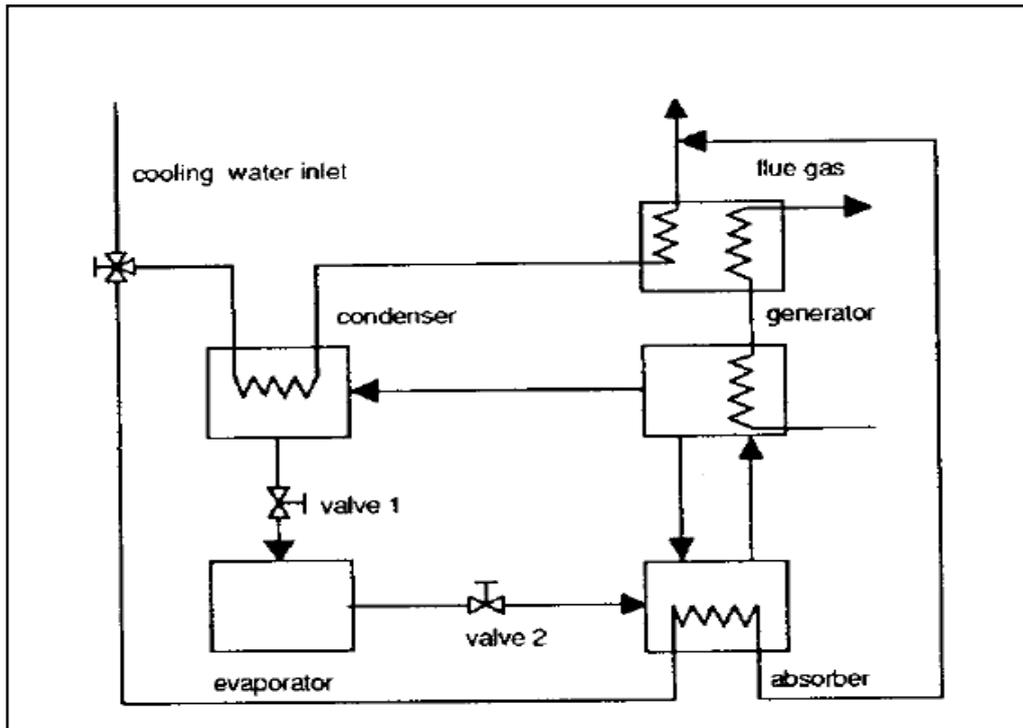
Différentes configurations innovantes des machines à absorption ont été proposées et rapportées dans la littérature, avec comme but essentiel le développement des systèmes classiques, tout en axant sur la modification de leur design afin d'améliorer leur performance et d'identifier des mélanges alternatifs, élargissant ainsi leur domaine d'application. Quelques uns parmi ces systèmes à absorption innovants sont décrits dans la section suivante.

### 1.5.1 Pompe à chaleur à absorption à opérations alternatives

Une pompe à chaleur à absorption opérant en alternatif schématisée sur la Figure 1.6 est construite pour des applications de chauffage de locaux [11]. Le fluide utilisé est un mélange ternaire de  $LiBr / (eau-CH_3OH)$ , ce système est conçu pour récupérer de la chaleur à partir de l'air ambiant. Une puissance de  $10kW$  de gaz brûlé peut le faire fonctionner. Il n'y a aucune pompe mécanique dans ce cycle ce qui le rend plus réalisable et potentiellement moins cher qu'un dispositif opérant en continu. Bien que le cycle fonctionne périodiquement, la chaleur est fournie en continu et alternativement dans chaque mode d'opération par le condenseur, l'absorbeur et le flux du gaz. Le cycle opère en trois modes différents :

- *Mode bouilleur*: les vannes 1 et 2 sont fermées tandis que le brûleur est ouvert, la solution circule donc entre le générateur et l'absorbeur en utilisant une pompe à bulle. Le réfrigérant vapeur sortant du générateur passe au condenseur, et la chaleur produite sera celle issue du condenseur et de l'économiseur du flux de gaz.
- *Mode générateur* : après la condensation du réfrigérant liquide suffisant dans le condenseur, la vanne 1 est ouverte permettant le transfert du réfrigérant liquide vers l'évaporateur, et similairement au mode de bouilleur la chaleur produite est cédée par le condenseur et l'économiseur du gaz ;
- *Mode absorption* : après le transfert complet du réfrigérant du condenseur à l'évaporateur, la vanne 1 sera fermée tandis que la vanne 2 sera ouverte et le brûleur de gaz est éteint, le réfrigérant liquide s'évapore dans l'évaporateur en utilisant une quantité de chaleur de l'environnement, la vapeur issue de l'évaporateur est transférée à l'absorbeur, où elle sera absorbée produisant ainsi un effet thermique d'où un saut de thermique  $\Delta T$  ; relativement des basses valeurs de  $COP$  ont été obtenues.

Pour des opérations en pompe à chaleur des valeurs du  $COP$  variant autour de 1.2 (*tenant en compte toutes les pertes*) ont été revendiquées si le cycle opère à une température ambiante de  $0^\circ C$  pour produire l'eau chaude entre  $30^\circ C$  et  $60^\circ C$ .

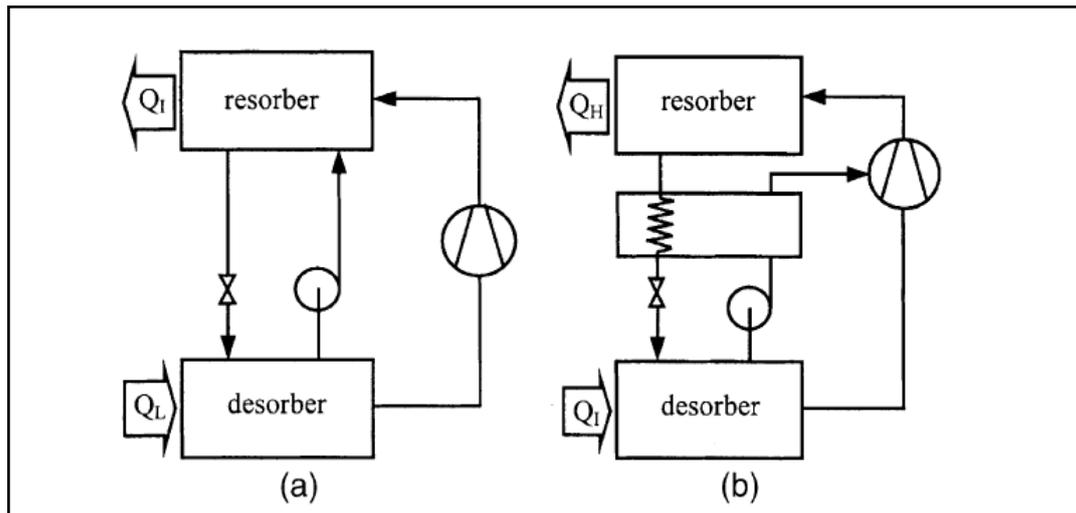


**Figure 1.6** Pompe à chaleur à absorption à opérations alternatives.

### 1.5.2 Cycle combiné sorption- compression de vapeur

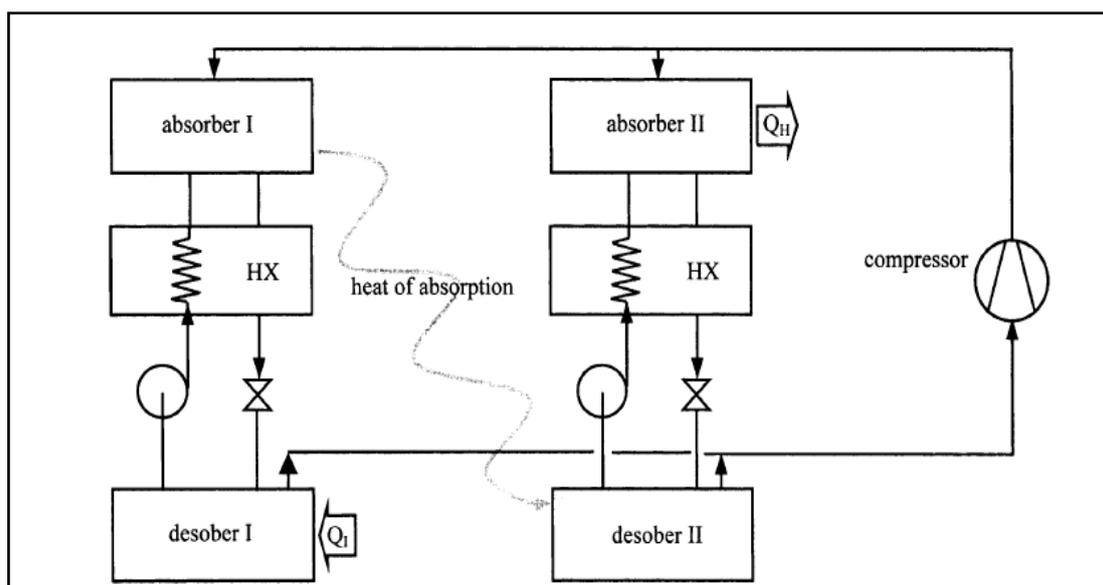
Ce cycle est généralement connu sous la désignation système *sorption- compression* est représenté schématiquement sur la Figure 1.7.a où le condenseur et l'évaporateur d'un système conventionnel à compression de vapeur, sont remplacés par un resorbeur (*absorption de vapeur*) et un désorbeur (*générateur de vapeur*). La particularité d'un tel système est que pour des températures données du milieu à refroidir, la différence de pression parcourant le compresseur est très inférieure par rapport au système conventionnel à compression de vapeur d'où une éventuelle amélioration du *COP*.

En 1950, Altenkrich a pris l'initiative de réaliser la première recherche en proposant un potentiel de gain d'énergie [12]. Une autre configuration de ce cycle combiné a été développée par Machielsen [13], qui l'a présenté comme étant un cycle pompe à chaleur comme le montré la Figure 1.7.b. Il a affirmé que les valeurs du *COP* pouvaient atteindre 4.3 avec une température de 25°C pour la source de chaleur et 55°C pour le puits de chaleur, utilisant expérimentalement le mélange *eau/NH<sub>3</sub>* comme fluide de travail.



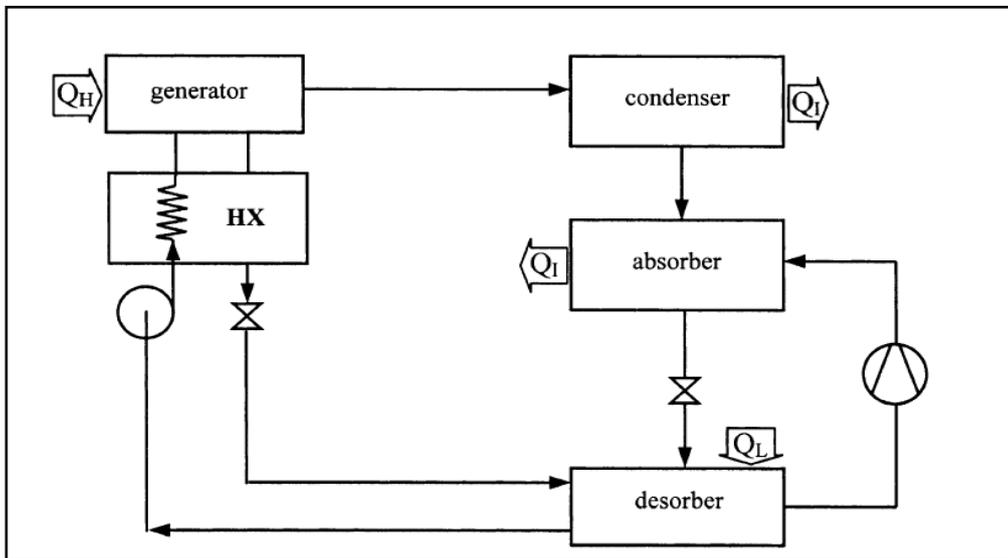
**Figure 1.7** Pompe à chaleur combinée absorption/compression.

Une autre configuration importante, celle du cycle à sorption /compression à double effet est montrée dans la Figure 1.8 où la chaleur rejetée de l'absorbeur du premier étage est fournie au générateur du deuxième étage. Le transfert de chaleur se fait intérieurement, surmontant une large différence de température, à un rapport modéré de pressions. Ce concept a montré un succès dans plusieurs études [13-15].



**Figure 1.8** Le cycle combiné sorption-compression à double effet configuré comme une pompe à chaleur.

Un autre schéma de figure du cycle sorption/compression, a été proposée par Cacciola et al. [16], il est montré sur la Figure 1.9. Ce cycle utilise deux combinaisons de fluides de travail  $Eau/NH_3$  et  $KOH/eau$ , c'est un compromis des cycles  $Eau/NH_3$  et  $KOH/Eau$ . La haute pression du système sera réduite et la rectification du système  $Eau/NH_3$  est éliminée. Ce cycle peut être opérationnel à une température ambiante inférieure à  $0^\circ C$  sans aucun problème de congélation ni de cristallisation.



**Figure 1.9** Cycle combiné proposé par Cacciola et al. employant deux combinaisons de fluides :  $NH_3/H_2O$  et  $H_2O/KOH$ .

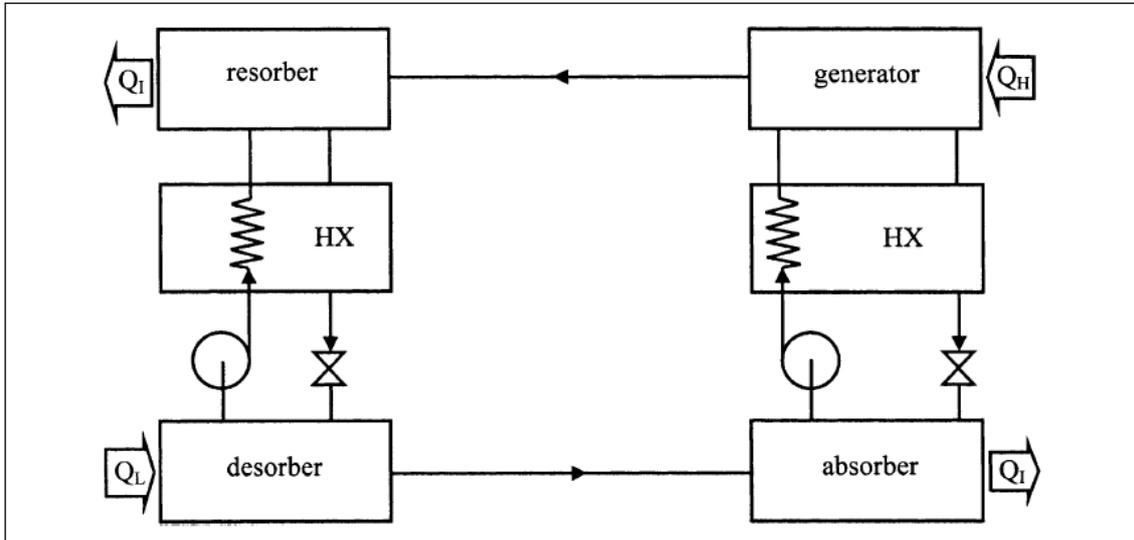
Les premiers résultats expérimentaux d'un cycle sorption /compression avec échangeur de chaleur inter solution (désorbeur /absorbeur) ont été présentés par Groll et Radermacher [17].

Enfin il faut noter que diverses configurations du cycle combiné (sorption/compression), ont été introduites, ces dernières peuvent produire des valeurs de  $COP$  intéressantes. Par ailleurs elles sont complexes et nécessitent une énergie mécanique au niveau du compresseur.

### 1.5.3 Cycle sorption- résorption

En 1913, Altenkirch a présenté l'idée du cycle à sorption-résorption. Ce dernier utilise deux circuits de solutions au lieu d'un seul, la section condenseur /évaporateur dans le système à absorption conventionnel à simple effet est remplacée par un resorbeur- desorbeur respectivement, comme le montre la Figure 1.10 [17].

Ceci donne plus de flexibilité dans la conception ainsi que les opérations du cycle, avec les concentrations de la boucle de solution pouvant être variées et permettant un ajustement des températures et de pressions au niveau des compartiments selon les besoins.

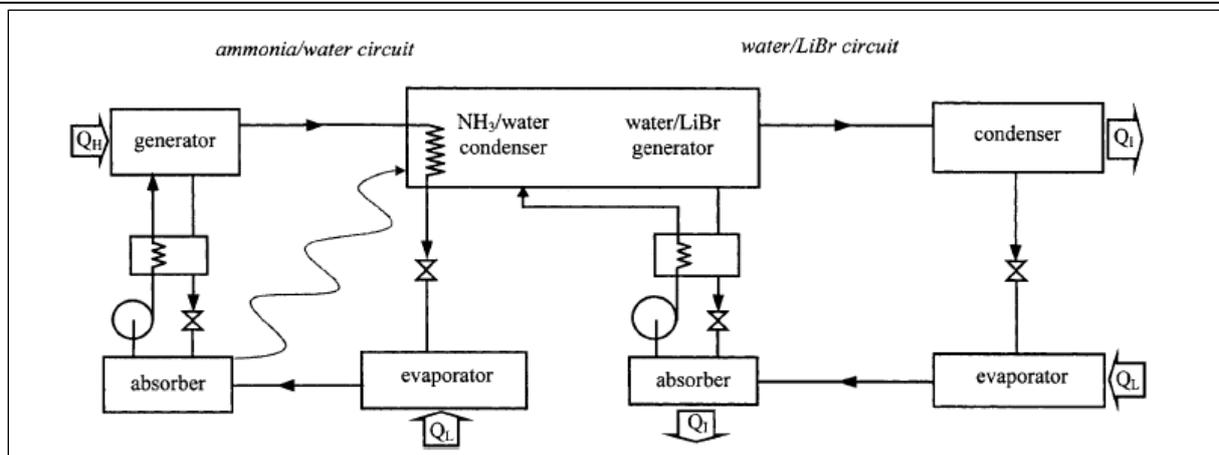


**Figure 1.10** Le cycle à résorption proposé par Altenkirch utilisant deux circuits de solutions.

#### 1.5.4 Cycle frigorifique à absorption mixte

Le cycle frigorifique à absorption mixte a été développé en U.S.A par Hanna et al. [18] pour des applications de conditionnement d'air (*refroidissement et chauffage*). Le concept de ce système est semblable à un système à absorption à double effet, se composant de deux cycles complètement séparés utilisant différents types de fluides de travail.

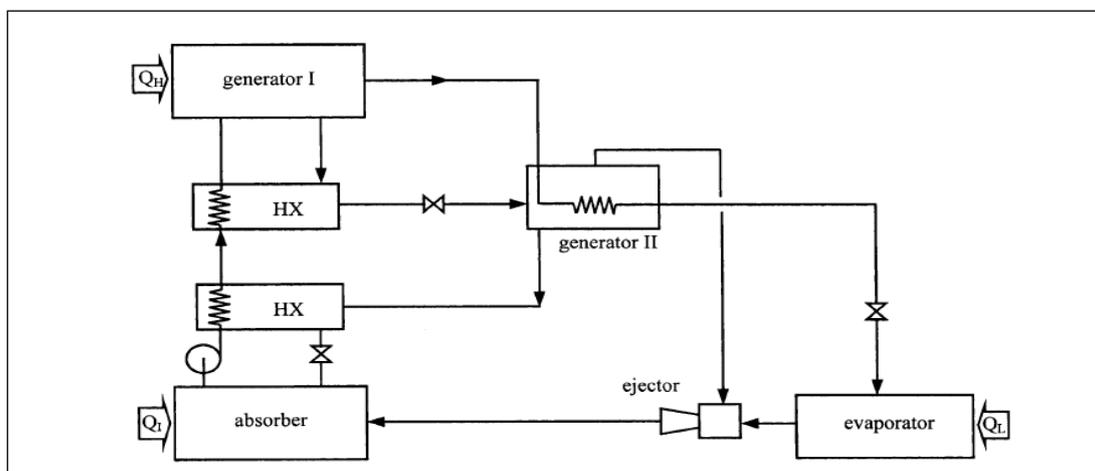
Comme le montre la Figure 1.11, ce système consiste en deux cycles à absorption à simple effet utilisant  $eau/NH_3$  et  $LiBr/eau$ . Le système à  $eau/NH_3$  fonctionne grâce à la chaleur reçue d'une source externe, la chaleur rejetée de son absorbeur et de son condenseur est utilisée pour faire fonctionner le système à  $LiBr/eau$ . Ce dernier (système à  $LiBr/eau$ ), rejette de la chaleur à l'extérieur (*dans un puits de chaleur*) habituellement au niveau de son condenseur et de son absorbeur. L'effet frigorifique peut être obtenu à partir des deux évaporateurs.



**Figure 1.11** Cycle mixte à absorption fonctionnant avec l'énergie solaire et utilisant les couples ( $NH_3/eau$ ) et ( $eau/LiBr$ ).

### 1.5.5 Cycle frigorifique à éjection- absorption

Un éjecteur peut être utilisé pour améliorer la performance d'un système de réfrigération à absorption où une notable approche a été conçue par Kuhlenschmidt et al. [19], comme montré sur la Figure 1.12.



**Figure 1.12** Cycle frigorifique à double effet modifié : combinaison éjecteur-absorption (*Absence du condenseur*).

Le but était le développement du système à absorption en utilisant des fluides de travail où les absorbants sont des sels, capables d'opérer à des basses températures au niveau de l'évaporateur et employant un absorbeur refroidi par l'air. Ce système contient deux étages de générateurs similaires à ceux utilisés dans un système à absorption à double effet. Mais contrairement au système conventionnel à double effet la vapeur du réfrigérant à basse pression issue du générateur à second effet est utilisée comme un fluide moteur dans l'éjecteur qui entraîne la vapeur du réfrigérant provenant de l'évaporateur. L'échappement de

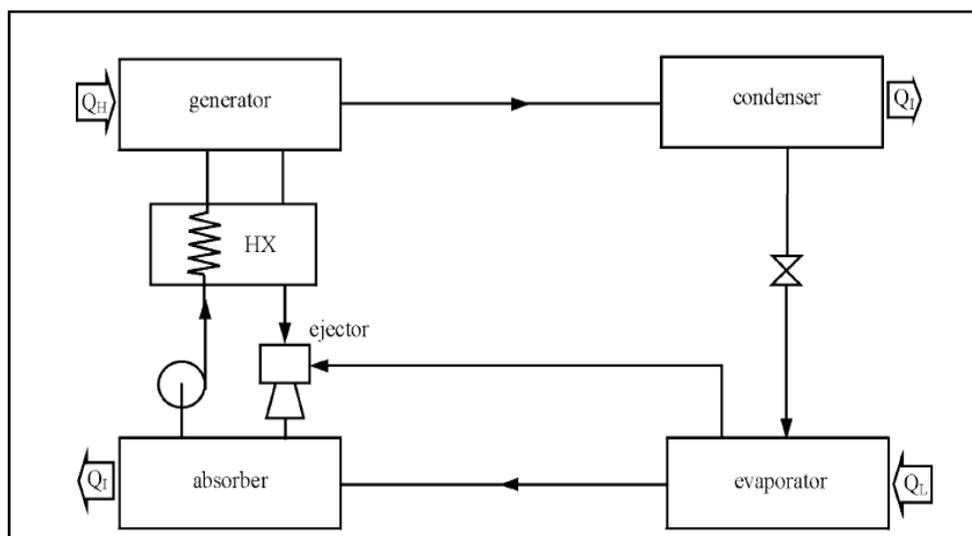
l'éjecteur est déchargé à l'absorbeur causant l'élévation de la pression par rapport à celle au niveau de l'évaporateur.

Par conséquent la concentration de la solution dans l'absorbeur peut être loin de la cristallisation si le système nécessite à opérer à une basse température au niveau de l'évaporateur ou à une haute température au niveau de l'absorbeur.

Aussi l'absence du condenseur peut être noté dans ce système car la vapeur du réfrigérant à haute pression est condensée dans le générateur à second effet et la vapeur du réfrigérant à basse pression est utilisée comme fluide moteur dans l'éjecteur.

Aucun résultat expérimental ni théorique n'est disponible pour ce système, néanmoins on peut prédire que le  $COP$  ne sera pas supérieur à celui des systèmes à absorption à simple effet, tant qu'une partie de la vapeur du réfrigérant générée est déchargée directement à l'absorbeur (*comme fluide moteur*), sans aucune production d'effet frigorifique. En outre l'absorbeur utilisé a besoin d'avoir une assez grande capacité d'absorption par rapport à d'autres systèmes à absorption de même capacité frigorifique.

Une autre approche de l'utilisation d'un éjecteur dans un système à absorption a été introduite par Chung et al. [20]. and Chen [21].



**Figure 1.13** Cycle combiné éjecteur-absorption utilisant le *DMETEG/R21* comme fluide de travail.

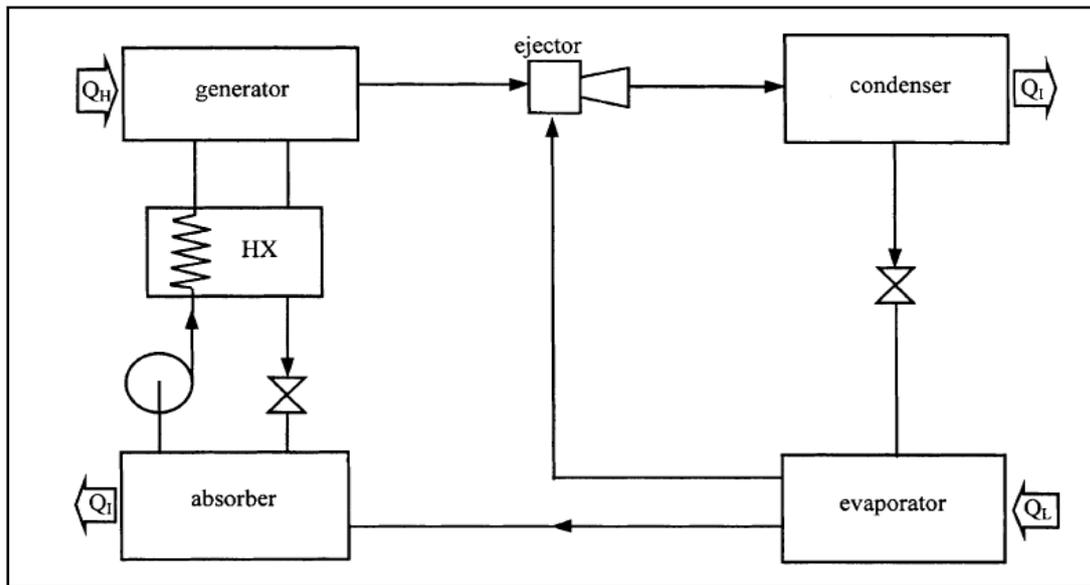
Comme le montre la Figure 1.13, similairement à Kuhlenschmidt, un éjecteur est utilisé pour maintenir la pression au niveau de l'absorbeur plus haute que celle au niveau de l'évaporateur. Contrairement au système précédent le fluide moteur de l'éjecteur est la solution liquide à haute pression provenant du générateur, donc un réfrigérant de haute densité et à haute pression, peut être utilisé du fait qu'il est souhaitable que le liquide moteur de

l'éjecteur ne soit pas une vapeur de basse densité comme l'eau par exemple (*cas du couple LiBr/eau*).

Une investigation expérimentale propose l'utilisation de *DMETEG/R22* et le *DMETEG/R21* comme fluides de travail, pouvant assurer un rapport de pressions de l'ordre de 1.2 entre l'absorbeur et l'évaporateur.

L'augmentation de la pression au niveau de l'absorbeur due à une réduction de circulation de la solution est inférieure à celle du système conventionnel opérant sous la même condition, d'où une éventuelle amélioration du *COP*.

Une autre approche a été proposée par Aphornratana et Eames [22] comme le montre la Figure 1.14. un éjecteur a été placé entre le générateur et le condenseur d'un système à simple effet à absorption. Le couple *LiBr/eau* a été utilisé comme fluide de travail. L'éjecteur utilise la vapeur d'eau à haute pression issue du générateur comme fluide moteur. Donc ce dernier opère à une pression plus haute que celle du condenseur. Cela permet l'augmentation de la température de la solution sans avoir le problème de la cristallisation. Si la température et la pression sont simultanément augmentées, la concentration de la solution est maintenue constante et seulement l'énergie fournie au générateur sera légèrement augmentée.



**Figure 1.14** Cycle combiné éjecteur-absorption proposé par Aphornratana et al.

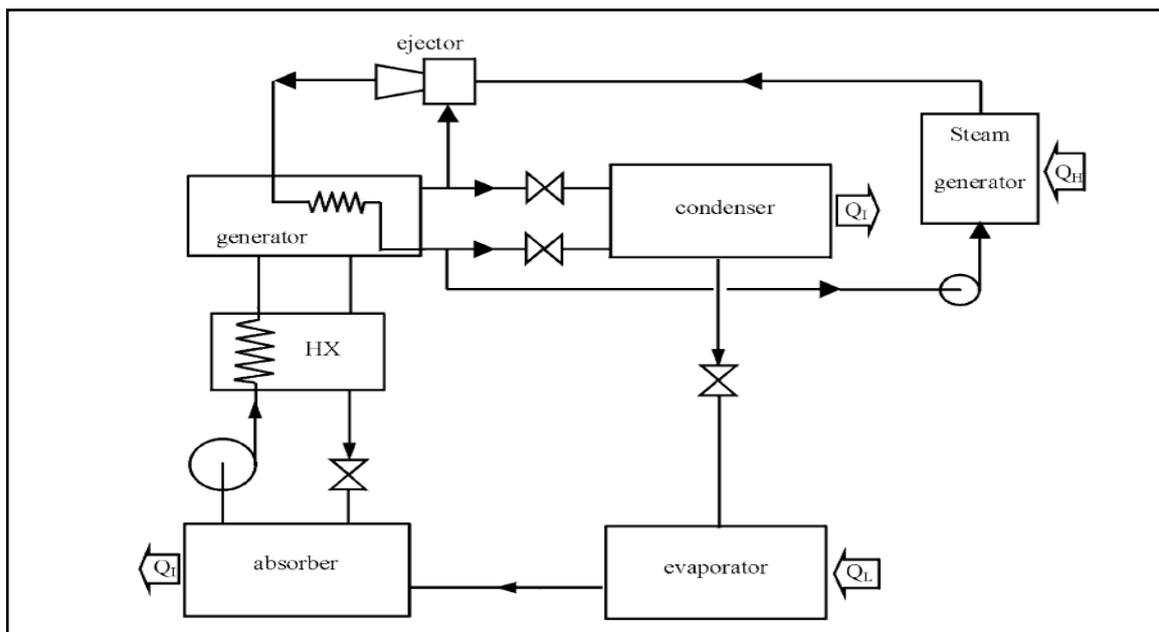
L'éjecteur entraîne la vapeur du réfrigérant provenant de l'évaporateur, produisant donc plus d'effet frigorifique. Le *COP* est significativement augmenté par rapport à un système à absorption à simple effet. Une investigation expérimentale a montré des hautes

valeurs de  $COP$  allant de 0.86 à 1.04, mais le fonctionnement d'un tel cycle nécessite des sources de chaleur à haute température de l'ordre de 190 à 210°C ainsi qu'une température acceptable du milieu. De plus la haute valeur de température au niveau du générateur, peut provoquer un problème de corrosion du matériau de construction.

L'approche proposée par Eames et Wu [23, 24] est montrée sur la Figure 1.15 où le cycle est une combinaison entre une pompe à chaleur à jet de vapeur et un cycle à absorption à simple effet. Dans ce système le jet de vapeur est utilisé comme une pompe à chaleur interne employée dans la récupération de la chaleur rejetée durant la condensation de la vapeur du réfrigérant issue d'un cycle à absorption à simple effet.

La pompe à chaleur fournie de la chaleur au générateur d'un système à absorption. La vapeur du réfrigérant produite au niveau de ce générateur sera entraînée dans l'éjecteur et elle est liquéfiée avec la vapeur motrice de ce dernier en rejetant la chaleur à la solution dans le générateur. Dans ce système le problème de la corrosion est éliminé car la température maximale de la solution est maintenue à 80°C.

La chaleur motrice (*issue d'une source externe*) est fournie au générateur à des températures d'environ 200°C, une valeur expérimentale du  $COP$  de l'ordre de 1.03 a été montrée.

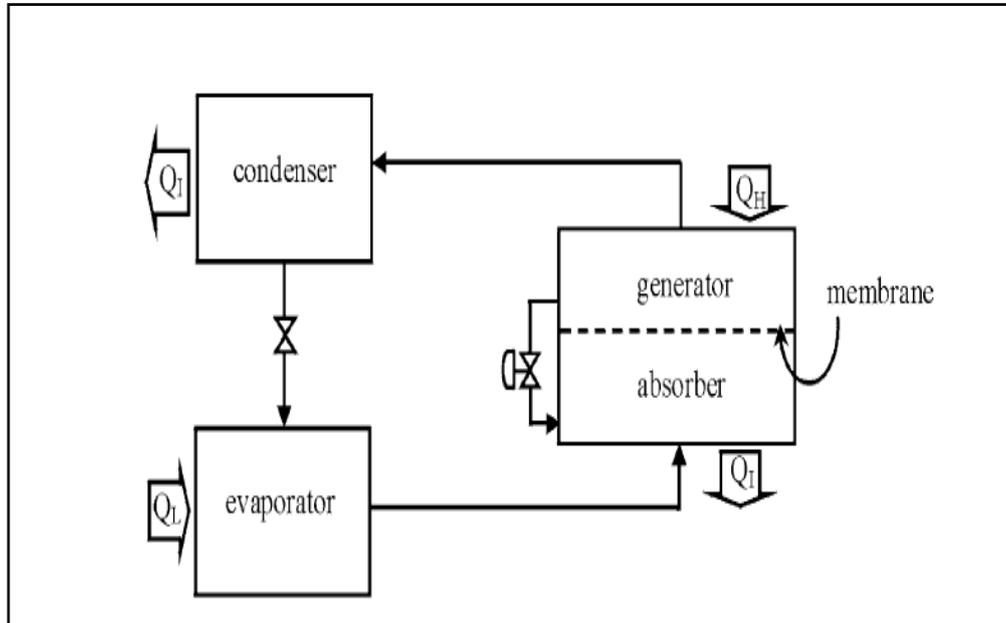


**Figure 1.15** Cycle combiné éjecteur-absorption proposé par Eames et Wu.

### I.5.6 Cycle à absorption osmotique-membrane

Ce système est schématisé sur la Figure 1.16, il a été proposé par Zerweck [25]. Le système consiste en un condenseur, un évaporateur tel que le cycle classique, où les solutions

riche en réfrigérant dans l'absorbeur, et celle pauvre en réfrigérant dans le générateur sont séparées l'une de l'autre en utilisant une membrane osmotique qui permet seulement le passage du réfrigérant. Donc le réfrigérant provenant de l'absorbeur peut être transféré au générateur par l'effet d'une diffusion osmotique à travers une membrane sans qu'aucun travail mécanique ne soit fourni à la pompe.



**Figure 1.16** Cycle à absorption osmotique- membrane.

La différence de pression dans le générateur et l'absorbeur dépend aussi du type de la membrane utilisé. En principe cette dernière n'est pas parfaite, l'absorbant issu de l'absorbeur pouvant diffuser avec le réfrigérant vers le générateur, d'où la nécessité d'un clapet de purge pour renforcer la solution dans l'absorbeur. Dans la pratique la membrane doit pouvoir résister à toutes les conditions opératoires de pression, température, des fluides de travail agressifs, et doit minimiser le transfert de chaleur entre le générateur et l'absorbeur [26].

### 1.5.7 Cycle frigorifique à absorption par diffusion (système DAR)

Le DAR est un autre type du système à absorption, généralement connu et utilisé il y a plus de 60 ans principalement dans les réfrigérateurs domestiques. Contrairement au cycle conventionnel à absorption, ce système ne nécessite pas une pompe de circulation, cette dernière est remplacée par une pompe à bulle pour faire circuler la solution du mélange frigorifique utilisé qui est le mélange classique eau/ $\text{NH}_3$ .

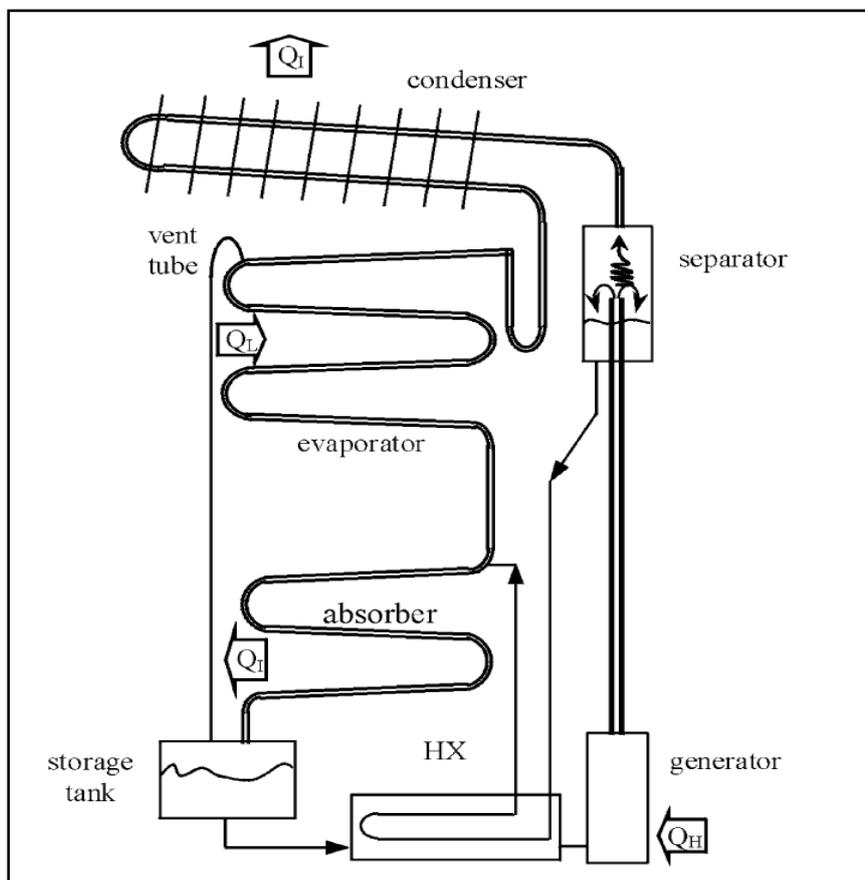
Etant donné que la différence de pression entre le condenseur et l'évaporateur pour un système conventionnel fonctionnant avec ce mélange est assez large pour être surmontée par

une pompe à bulle, l'idée d'ajout d'un gaz inerte dans l'évaporateur et l'absorbeur a été introduite pour résoudre ce problème.

Le concept d'un *DAR* a été proposé par Platen et Munters [27] et la Figure 1.17 en montre un diagramme schématique. Un gaz auxiliaire est chargé dans l'évaporateur et dans l'absorbeur. Par conséquent aucune différence de pression n'aura lieu dans ce système ce qui permet l'utilisation d'une pompe à bulle.

L'effet frigorifique est obtenu en se basant sur le principe de la pression partielle, puisque le gaz auxiliaire est chargé dans l'évaporateur et dans l'absorbeur, la pression partielle de l'ammoniaque dans l'ensemble évaporateur absorbeur est maintenue suffisamment basse afin de correspondre à la température imposée au niveau de l'évaporateur. Le gaz auxiliaire devrait être non condensable comme l'hydrogène ou l'hélium.

Une caractéristique remarquable de ce système est qu'il peut fonctionner dans les endroits où l'électricité est non disponible. Il a été utilisé pendant longtemps dans les réfrigérateurs domestiques, il ne contient aucune pièce mobile et donc aucune maintenance,



**Figure 1.17** Cycle frigorifique à absorption par diffusion *DAR*.

*(Utilisé dans la réfrigération domestique)*

En plus il produit moins de bruit durant le fonctionnement. Cependant dans les modèles classiques une capacité frigorifique très petite, inférieure à 50 W, est enregistrée et limite ainsi les applications de cette machine (*utilisation dans les réfrigérateurs des chambres des hôtels à titre d'exemple*) et ne permet pas son utilisation dans le conditionnement d'air [28]. Des modifications de ce modèle traditionnel ont été effectuées tel que l'amélioration de la performance en utilisant l'hélium comme gaz inerte alternatif au lieu de l'hydrogène [29, 30], qui cause des dangers en cas de fuite. Une étude comparative d'utilisation de ces deux gaz a été réalisée par Kouremenos et al. ainsi que Narayankhedlar et al. [31, 32].

### 1.6 Fluides de travail utilisé dans les cycles à absorption

La performance d'un système à absorption est sensiblement dépendante des propriétés physico chimiques et thermodynamiques des fluides de travail utilisés [33, 34]. Par conséquent la combinaison Réfrigérant/Absorbant doit satisfaire certaines caractéristiques [35] tel que:

- Une large différence entre la température d'ébullition du réfrigérant pur et celle de l'absorbant ;
- La concentration du réfrigérant dans le mélange doit être assez large que possible ;
- La chaleur de vaporisation du réfrigérant doit être élevée ;
- Les propriétés de transport (*viscosité, conductivité thermique, coefficient de diffusion*) doivent être favorables ;
- Le mélange doit être chimiquement stable, non toxique et non explosif. Il doit aussi être non corrosif et moins couteux.

Plusieurs fluides de travail ont été suggérés dans la littérature, une investigation établie par Marcriss et al. [36] sur les fluides a montré environ 40 réfrigérants et 200 absorbants potentiels, bien que les couples classique  $\text{NH}_3/\text{eau}$  et  $\text{eau}/\text{LiBr}$  restent les fluides les plus utilisés dont les propriétés sont identifiées, malgré qu'ils présentent certains désavantages. Cependant la recherche de nouveaux fluides alternatifs et adéquats fait toujours l'objet de plusieurs travaux de recherches, comme illustré par le tableau 1.1 où quelques travaux de recherches sur les fluides de travail d'un système à absorption tirés de la littérature, sont présentés.

Tableau 1.1 Résumé de quelques travaux de recherches portant sur les fluides de travail

Auteurs	Année	Fluides de travail	Nature des données	Référence
Chang et al.	1968	LiBr/water	Expérimentale	[37]
Albertson&Krueger	1971	LiBr/water	Expérimentale	[38]
Modahl&Lynch	1971	LiBr/water	Expérimentale	[39]
Gupta& Sharma	1976	LiBr/water	Théorique	[40]
Krueger	1977	LiBr-ZnBr <sub>2</sub> / CH <sub>3</sub> OH	Expérimentale	[41]
Iyoki&Uemura	1978	LiBr/water	Expérimentale	[42]
Mc Neely	1979	LiBr/water	Expérimentale	[43]
Ando & Taeshita	1984	DEGDME/R22	Expérimentale	[44]
Ziegler& Trepp	1984	Water/NH <sub>3</sub>	Théorique	[45]
Agarwal & Bapat	1985	DMF/R22	Expérimentale	[46]
El-Sayed&Tribus	1985	Water/NH <sub>3</sub>	Théorique	[47]
Bhaduri & Venna	1986	5 différents absorbants/R22	Expérimentale	[48]
Anand&Kumar	1987	LiBr/water	Théorique	[49]
Herold& Moran	1987	LiBr/water	Théorique	[50]
Koehler et al.	1987	LiBr/water	Théorique	[51]
Bhaduri & Venna	1988	absorbants/R22	Expérimentale	[52]
Patterson&Perez Blanco	1988	LiBr/water	Expérimentale	[53]
Iyoki& Uemura	1989	LiBr/water	Expérimentale	[54]
Iyoki& Uemura	1989	LiBr/water	Expérimentale	[55]
Iyoki & Uemura	1989	LiBr-ZnBr <sub>2</sub> -LiCl/water	Expérimentale	[54]
Iyoki & Uemura	1989	LiBr-ZnBr <sub>2</sub> -LiCl/water	Expérimentale	[55]
Iyoki & Uemura	1990	LiBr-ZnBr <sub>2</sub> -LiCl/water	Expérimentale	[56]
Park& Sonntag	1990	Water/NH <sub>3</sub>	Théorique	[57]
Herold et al.	1991	NaOH-KOH- CsOH/water	Expérimentale	[58]
Zaltash et al.	1991	LiBr/water	Expérimentale	[59]
Jeter et al.	1992	LiBr/water	Expérimentale	[60]
Hou & Tan	1992	LiBr/water	Expérimentale	[61]
Lenard et al.	1992	LiBr/water	Expérimentale	[62]
Wen & Lin	1992	LiBr/water	Expérimentale	[63]
I.Borde et al.	1997	R124/absorbants organiques	Expérimentale/ Simulation	[64]
M.S. Rahbar et al.	2000	Mélanges d'alcanes	Expérimentale et simulation	[65]
N.Chakir et al.	2005	Mélanges d'alcanes	Simulation	[66]

### 1.7 La machine frigorifique à absorption démixtion

La machine frigorifique à absorption démixtion est l'objet de cette thèse. Fondamentalement son principe consiste à remplacer le fluide de travail habituellement homogène par un mélange liquide présentant une lacune de miscibilité. Ce type de mélange a la particularité de se présenter, pour un domaine de température et une pression donnée, sous forme d'une solution hétérogène constituée par deux phases en équilibre immiscibles. Ainsi pour ces conditions, la démixtion apparaît et le mélange est séparé par simple décantation gravitaire, sans apport d'énergie, en deux phases liquides en équilibre ayant des compositions très différentes. Une autre particularité d'un tel mélange est qu'au-dessous d'une certaine température appelée température critique de démixtion, ces deux phases initialement séparées par gravité redeviennent complètement miscibles et peuvent à nouveau constituer un mélange homogène.

Par conséquent le séparateur d'un tel système à absorption promet d'être économique point de vue énergétique, car la séparation ne nécessite qu'un bac de décantation ce qui constitue une économie considérable par rapport à l'investissement habituel sur une colonne de distillation, par exemple.

L'idée de l'utilisation de mélanges présentant une lacune de miscibilité dans les systèmes à absorption, est assez ancienne et a donné lieu à de nombreux brevets d'inventions. Cependant et malgré que l'idée soit assez intéressante et elle n'a pas connu un développement assez important, facteur qui a été très stimulant pour sa considération dans la présente étude.

Historiquement, la machine frigorifique à démixtion a connu ses débuts avec les travaux de Sherwood en 1940 où il a utilisé le mélange *eau- triéthylamine* dans un réfrigérateur à absorption démixtion, comme schématisé dans la Figure 1.18 [67].

En 1953, Mills a proposé un cycle similaire en détaillant plus précisément les conditions opératoires pour le dispositif schématisé dans la Figure 1.19 [68].

Ensuite en 1960 il a proposé dans un autre brevet, d'autres couples de travail et où il a suggéré l'utilisation d'un tiers corps comme réfrigérant auxiliaire comme montré par la Figure 1.20 [69].

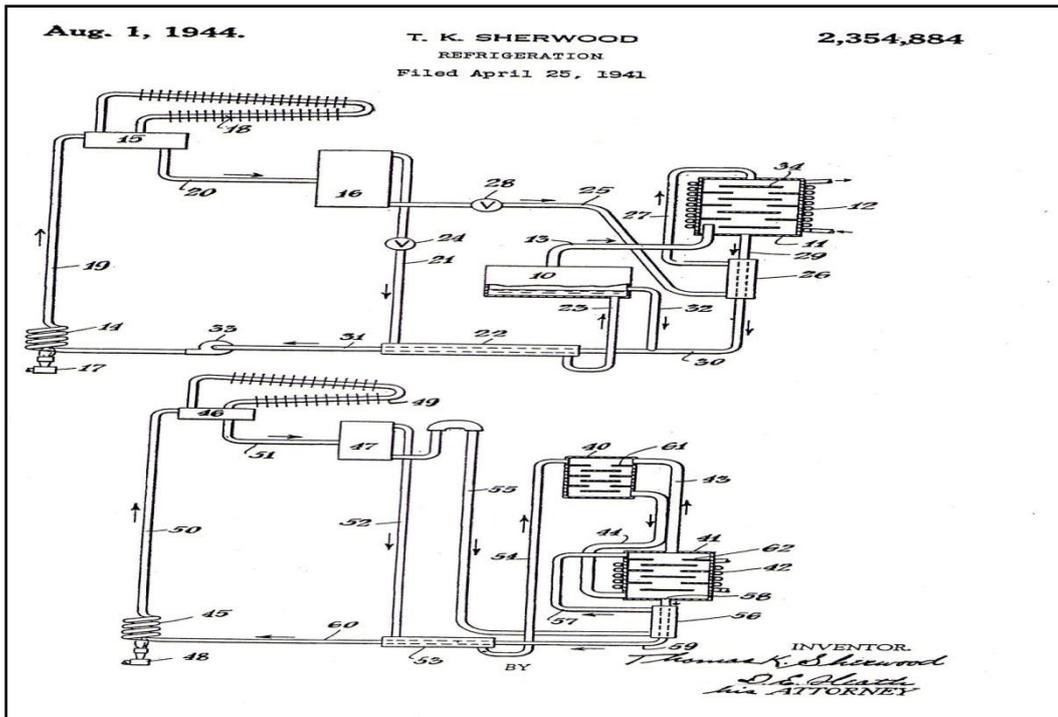


Figure 1.18 Schéma représentatif d'un réfrigérateur à absorption démixtion proposé par Sherwood.

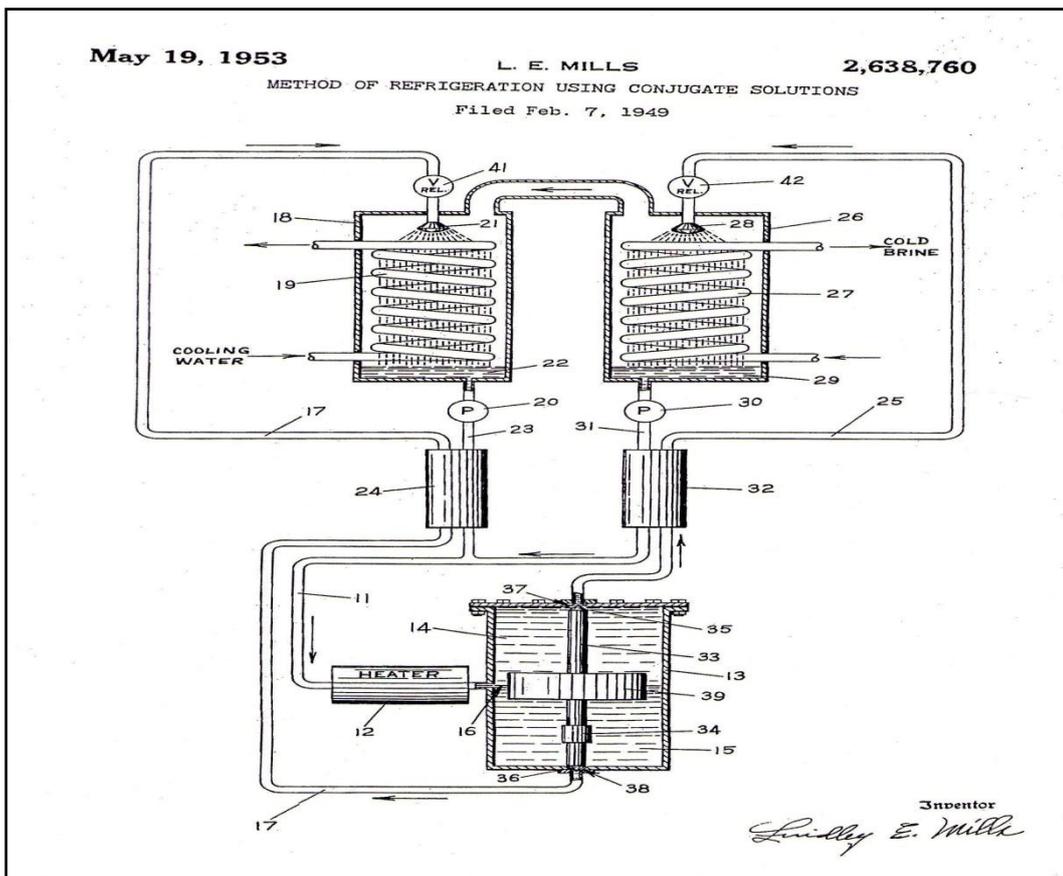
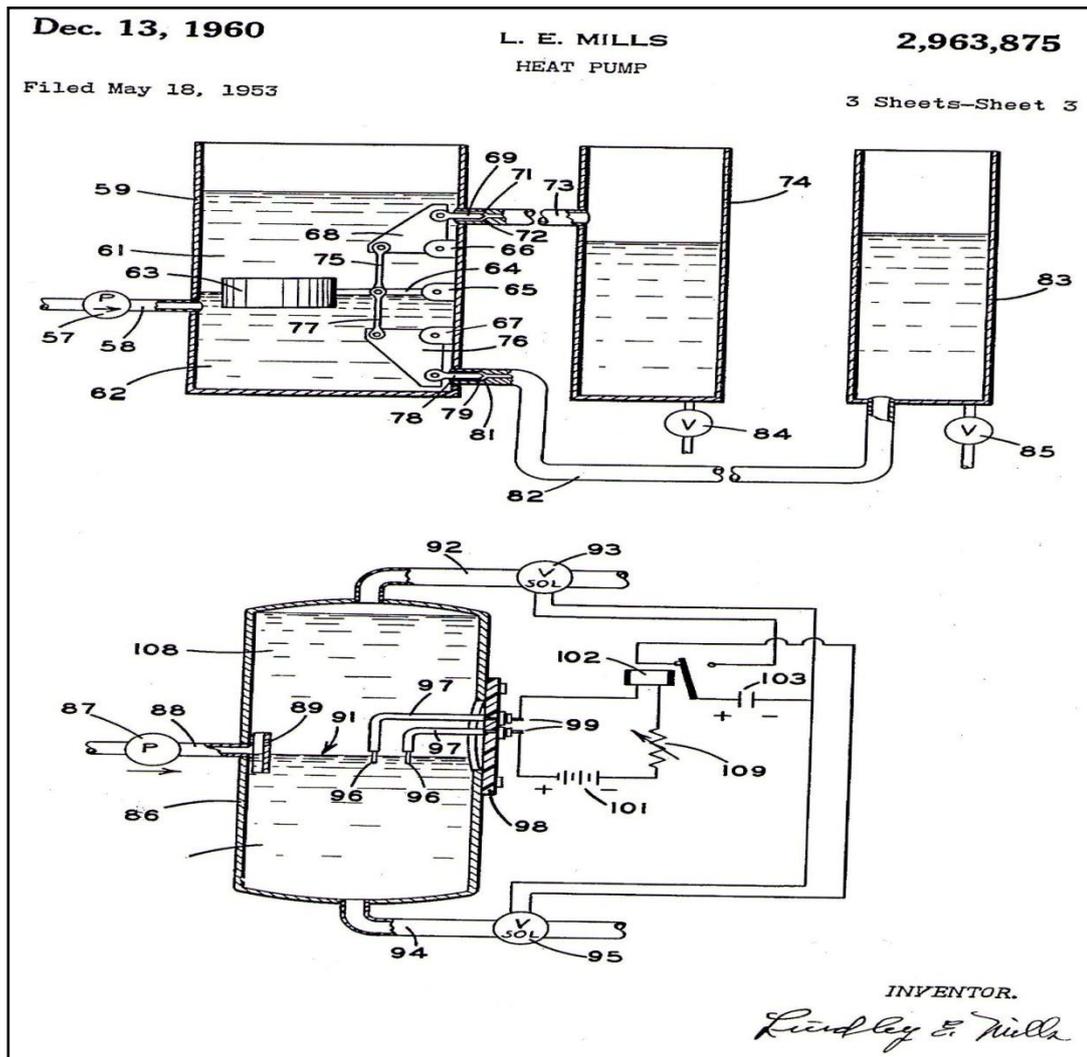


Figure 1.19 Schéma représentatif d'un réfrigérateur à absorption démixtion proposé par Mills en 1953.



**Figure 1.20** Schéma représentatif d'une pompe à absorption démixtion proposé par Mills en 1960.

En 1978, Jahan et Bouvin [70], ont décrit une frigo pompe à absorption utilisant des couples de démixtion en proposant un grand nombre de mélanges de travail, particulièrement des mélanges d'hydrocarbures et de polymères, ainsi que d'amines poly substituées et d'eau.

En 1981 Metha [71] a décrit également une installation de frigopompe utilisant le mélange eau methyl, diméthylamine produisant du froid à 10°C avec un coefficient de performance de 0.84.

Plus récemment, en 1994 White et O'Neill [72] ont établis une étude plus générale des performances de telles machines dans laquelle, une comparaison des différents mélanges d'eau et d'amines a été effectuée, tout en évaluant l'influence des paramètres opératoires sur les performances qui a été jugées d'ailleurs insuffisantes.

L'approche de Kernén et al. proposée en 1995 [73] est assez originale et comporte une optimisation multicritères pour évaluer les caractéristiques thermodynamiques des solutions de travail dans les frigopompes à absorption démixtion afin de maximiser le *COP*. Dans cette étude l'auteur présume d'utiliser l'eau comme réfrigérant mais aucun absorbant possédant des caractéristiques optimales n'a été proposé.

En 1998 M'baye et al. ont présenté une étude de la performance d'une pompe à chaleur à absorption démixtion pour élever la température d'une énergie résiduaire et ils ont déduit que le *COP* est 100 fois plus grand par rapport à un système classique, en absence d'énergie coûteuse [74].

En 2002 Alonso et al. ont réalisé une étude expérimentale et une simulation d'un thermo transformateur à chaleur à démixtion [75, 76] décrivant ainsi la faisabilité de la machine, mais des valeurs restreintes de la performance ont été constatées.

Enfin en 2010 Noubli a développé le travail effectué par Alonso sous sa direction, en présentant une optimisation conjointe du transformateur de chaleur à démixtion et des mélanges de travail, un nombre important de fluides de travail, a été proposé, les résultats obtenus ont montré une amélioration de la performance trouvée par Alonso, mais toujours restent loin d'être extrapolés à la commercialisation [77].

**CHAPITRE II**

**PRINCIPES THEORIQUES DES**

**MACHINES FRIGORIFIQUES**

**A ABSORPTION**

## CHAPITRE II

### PRINCIPES THEORIQUES DES MACHINES FRIGORIFIQUES A ABSORPTION

#### 2.1 Introduction

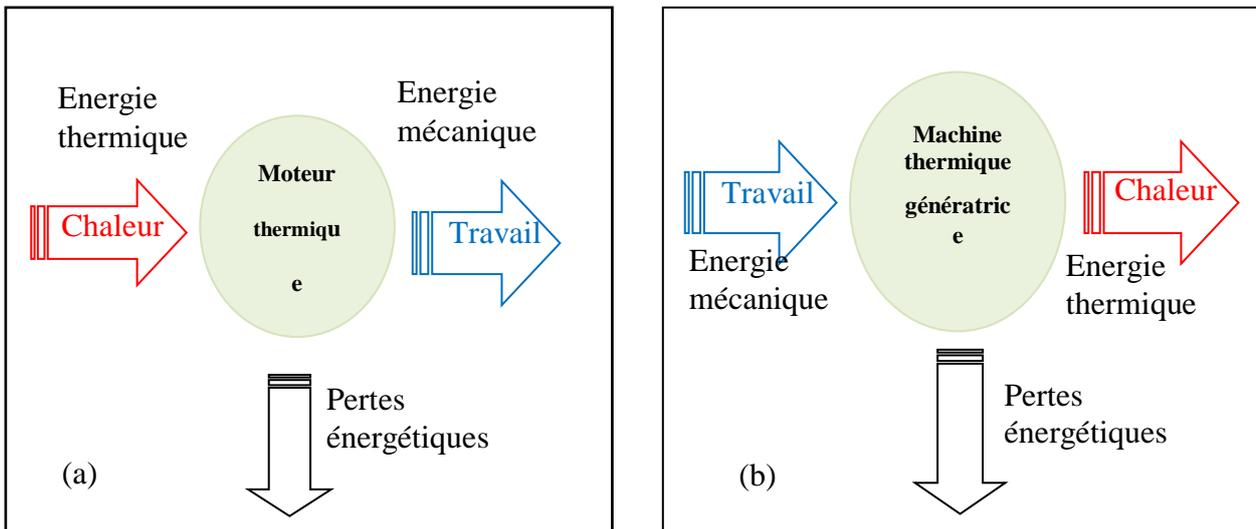
Après avoir donné un aperçu historique sur les travaux de recherche portant sur différentes configurations de machines frigorifiques et pompes à chaleur, et afin de compléter leur description, on va présenter dans ce chapitre les différents aspects théoriques utiles à la compréhension du comportement thermodynamique de ces systèmes, tout en insistant sur la machine frigorifique à démixtion qui fait l'objet de cette étude.

#### 2.2 Machines thermiques

Les machines thermiques sont des dispositifs qui permettent de convertir les différentes formes d'énergies (*de pression, potentielle, cinétique, thermique, mécanique*) entre elles. Ces dispositifs permettent la conversion de l'énergie thermique en énergie mécanique et inversement, elles constituent la famille des machines thermiques qui peuvent être réceptrices (moteurs thermiques) ou génératrices *de froid ou de chaleur*.

Généralement les moteurs thermiques englobent toute machine thermique transformant de la chaleur en travail, quels que soient, leur mode de fonctionnement et la nature du fluide utilisé pour cette transformation figures 2.1.a.

Par contre les machines thermiques génératrices consomment du travail pour prélever de la chaleur d'une source *froide* et la transférer vers une source *chaude*. Parmi ces machines, on distingue les installations de production de froid (*machines frigorifiques*), ou de chaleur (*les pompes à chaleur*) figures 2.1.b.



**Figure 2.1** Schéma de principe des machines thermiques.

### 2.3 Machine frigorifique et Pompe à chaleur [78]

Fournir du froid à un corps ou un milieu, c'est lui extraire de la chaleur ce qui se traduit par un abaissement de sa température et aussi, bien souvent, par des changements d'états : condensation, solidification, etc.

Les machines frigorifiques permettent, moyennant un apport énergétique, d'extraire de la chaleur aux milieux à refroidir. Elles rejettent cette chaleur, accompagnée de l'équivalent thermique de l'énergie reçue, à température plus élevée, dans le milieu ambiant. Ces machines peuvent aussi être utilisées comme systèmes de chauffage, si le froid qu'elles produisent est généralement sans utilité.

C'est la chaleur rejetée à température plus élevée qui est utilisée. Pour donner ce qu'on appelle généralement une *pompe à chaleur* dont les principes de fonctionnement, et souvent la technologie, sont semblables à ceux des machines frigorifiques.

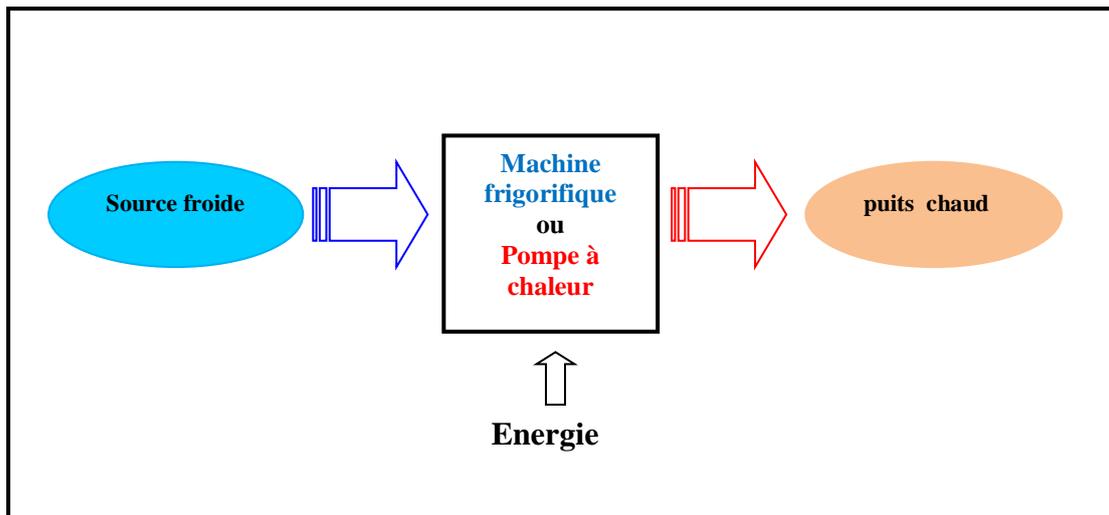
Selon le deuxième principe de la thermodynamique et l'énoncé de Clausius :

« *La chaleur ne peut passer spontanément d'un corps froid vers un corps chaud* ».

Par conséquent pour réaliser un transfert de chaleur dans le sens inverse c.à.d d'un milieu froid vers un milieu chaud, il faut impliquer un système thermodynamique particulier susceptible de transférer de la chaleur d'un milieu à température inférieure où la chaleur est prélevée (*source froide*) vers un milieu à température supérieure où la chaleur est rejetée (*puits chaud*).

La figure 2.2 illustre une machine frigorifique qui permet la production du froid, où l'effet utile étant la chaleur extraite à la source froide, ainsi qu'une pompe à chaleur qui

permet surtout la production de chaleur avec comme effet utile la chaleur rejetée au puits chaud. Dans certains cas spécifiques une utilisation simultanée du froid produit à la source froide et de la chaleur rejetée au puits chaud, donne un système généralement désigné par une *thermo frigo pompe*. Cette dernière est alimentée en énergie qui peut être soit *mécanique* (ou équivalente), donc sous la forme d'exergie pure [79] avec un système ditherme comportant alors au moins une source froide et un puits chaud, soit *thermique* avec un système tritherme comportant alors au moins une source thermique supplémentaire « source de chaleur motrice ».

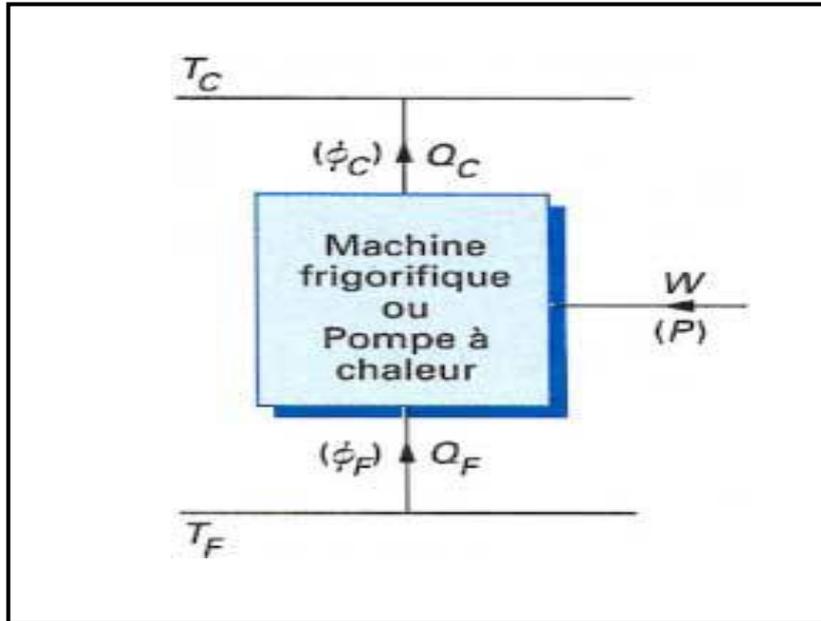


**Figure 2.2** Principe d'une machine frigorifique et d'une pompe à chaleur,  
« Schémas identiques, les buts visés différents ».

#### 2.4 Machine à énergie mécanique [78] : Système au moins ditherme

La figure 2.3 schématise un tel système où grâce à l'énergie mécanique (ou équivalente)  $W$  qui lui est fournie, une absorption de l'énergie thermique  $Q_F$  a lieu à la source froide à la température  $T_F$ , et un rejet de l'énergie thermique  $Q_C$  au puits chaud, à la température  $T_C$ .

Les énergies peuvent être exprimées en termes de puissances mises en œuvre, la production d'une puissance mécanique  $P$ , conduit à fournir une puissance frigorifique  $\varphi_F$  à la source froide et à rejeter une puissance calorifique  $\varphi_c$  au puits chaud.



**Figure 2.3** Système ditherme

**2.5 Machine consommant de l'énergie thermique [78] : Systèmes au moins trithermes**

Outre que la source froide à  $T_F$  et le puits chaud à  $T_C$ , ces systèmes, consommant de l'énergie thermique, mettent en oeuvre au moins une troisième source de chaleur à  $T_M$  où la *chaleur motrice* leur est fournie, d'où des systèmes (au moins) trithermes.

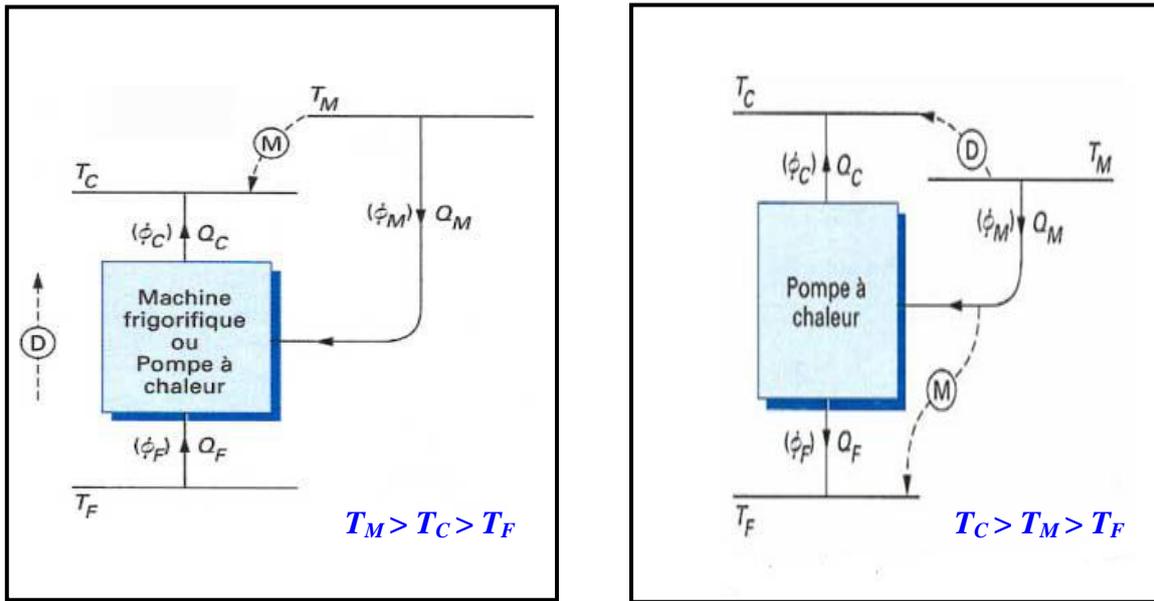
Notons que selon le niveau thermique de cette troisième source  $T_M$ , les deux cas suivants peuvent avoir lieu:

- 1<sup>er</sup> cas :  $T_M > T_C > T_F$
- 2<sup>ème</sup> cas :  $T_C > T_M > T_F$

Le schéma d'un tel système est représenté sur la figure 2.3. La *chaleur motrice* subit dans le système thermodynamique, une chute de température entre  $T_M$ , où elle est apportée au système, et  $T_C$ , où elle est rejetée dans le milieu extérieur. Il en résulte un effet moteur (M) que le système utilise pour déplacer de la chaleur (D) de  $T_F$  à  $T_C$ . Comme précédemment le système peut être *frigorifique* si le froid  $Q_F$  produit à la température  $T_F$ , est l'effet utile ou une *pompe à chaleur* si l'intérêt porte sur  $Q_C$ , chaleur rejetée à la température utilisable  $T_C$ .

(a)

(b)



**Figure 2.4** Système tritherme

- (a) Principe d'une machine frigorifique (ou d'une pompe à chaleur) ;
- (b) Principe d'une pompe à chaleur (ce système ne peut pas produire du froid).

## 2.6 Classification des machines frigorifiques selon le mode de fonctionnement

### 2.6.1 Les phénomènes de transfert thermique

Pour extraire de la chaleur d'un milieu « froid » (*source froide*) vers un milieu chaud (*puits de chaleur*) un fluide frigorigène est utilisé comme vecteur, celui-ci est le siège de phénomènes physico-chimiques permettant de prélever, de transférer et de restituer la chaleur. Ainsi donc, pour extraire de la chaleur d'une source froide le fluide frigorigène subit en contact d'une source, un phénomène endothermique (*qui consomme de la chaleur*).

De la même manière, pour extraire la chaleur stockée par le fluide frigorigène afin de la restituer à la source chaude un phénomène exothermique (*qui dégage de la chaleur*) est utilisé. Dans la majeure partie des cas, une série de transformations qui ramène, périodiquement, le frigorigène dans son état initial, est décrite. Le cycle de fonctionnement ainsi décrit est appelé cycle frigorifique.

Le tableau 2.1, recense quelques phénomènes endothermiques et exothermiques permettant de déplacer de la chaleur dans une pompe à chaleur.

**Tableau 2.1** Mode de déplacement de la chaleur dans un cycle frigorifique

<b>Phénomènes endothermiques</b> <i>(absorbant de la chaleur)</i>	<b>Phénomènes exothermiques</b> <i>(produisant de la chaleur)</i>
Fusion d'un solide	Solidification d'un liquide
<b>Vaporisation d'un liquide</b>	<b>Condensation d'une vapeur</b>
Sublimation d'un solide	Condensation en phase solide
Désorption d'un gaz ou d'une vapeur (d'un liquide ou d'un solide)	<b>Absorption d'un gaz ou d'une vapeur</b> <b>(dans un liquide (<i>absorption</i>), dans un solide</b> <b>(adsorption))</b>
Détente d'un gaz comprimé	Compression d'un gaz

La grande majorité des machines frigorifiques (*et des pompes à chaleur*) utilise le phénomène de vaporisation d'un liquide pour extraire des calories d'une source froide (*milieu extérieur*). La restitution de calories au milieu à chauffer s'opère alors en utilisant le phénomène de condensation d'une vapeur.

Le changement d'état liquide – vapeur est le phénomène majeur sur lequel s'appuie la production de la chaleur et il est mis en œuvre dans une machine thermique en faisant évoluer un fluide frigorigène dans un circuit fermé comportant notamment un évaporateur et un condenseur :

- L'évaporateur sera placé dans la source froide (*le milieu extérieur*) maintenant une température  $T_i$  et où le frigorigène y pénètre en phase liquide et s'y vaporise (à la température  $T_f < T_i$ ) en prélevant de la chaleur à ce milieu : c'est la phase d'extraction de calories ;
- Le condenseur sera refroidi à la température  $T_r$  par un fluide extérieur (*air ou eau*) et le frigorigène qui y entre en phase vapeur, se condense à une température  $T_c > T_r$  en cédant de la chaleur au fluide de refroidissement.

### 2.6.2 Machine utilisant la vaporisation d'un frigorigène

Ce paragraphe se limite à la présentation des machines utilisant le phénomène de vaporisation d'un frigorigène.

La manière dont les vapeurs issues de l'évaporateur sont aspirées permette de distinguer les différents types de machines suivants figure 2.5 [78] :

### **2.6.2.a Machine frigorifique à compression**

Les vapeurs issues de l'évaporateur sont aspirées par un compresseur mécanique volumétrique ou pas [80]. En raison de leur simplicité ces machines sont les plus répandues, consommant exclusivement de l'énergie mécanique, elles entrent dans la catégorie des systèmes au moins *dithermes* figure 2.5a.

### **2.6.2.b Machine frigorifique à éjection**

Les vapeurs du cycle frigorifique sont aspirées mécaniquement par un éjecteur figure 2.5b. Celui-ci fonctionne grâce à l'énergie cinétique de la *vapeur motrice* (généralement de même nature que la *vapeur de frigorigène*) qui, par l'injecteur I, pénètre dans la partie convergente, II, de l'éjecteur. La compression du mélange des *vapeurs motrice et de frigorigène* s'effectue dans la partie divergente, ces systèmes ont une application assez rare.

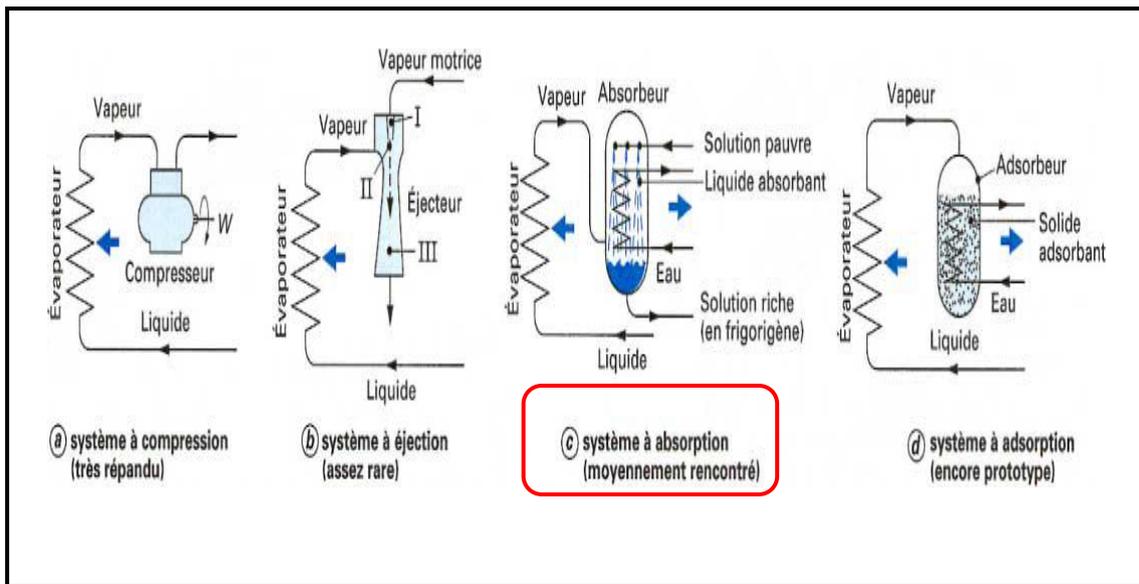
### **2.6.2.c Machine frigorifique à adsorption**

La fixation de la vapeur de frigorigène se fait ici sur la surface d'un solide qui est l'adsorbant comme le montre la figure 2.5d. Il présente une grande affinité pour le frigorigène. L'adsorption de la vapeur s'accompagnant d'un fort dégagement de chaleur, surtout dans le cas de la formation d'un composé chimique, l'adsorbeur, relié à l'évaporateur du système frigorifique, doit comporter donc un échangeur interne de refroidissement. La masse de frigorigène adsorbé est limitée par la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Contrairement aux autres systèmes qui permettent une production continue de froid, *les systèmes à adsorption ont un fonctionnement intermittent*. L'extraction du frigorigène adsorbé se faisant par chauffage, les systèmes à adsorption entrent dans la catégorie des *systèmes au moins trithermes* et sont très peu utilisés en pratique.

### **2.6.2.d Machine frigorifique à absorption**

Pour ce type de machine, l'aspiration de la vapeur de frigorigène se fait par l'intermédiaire d'un liquide absorbant qui présente une grande affinité pour ce fluide. La vapeur est absorbée par tout le volume du liquide absorbant et l'aspiration a lieu comme montré par la figure 2.5c. L'évaporateur est relié à l'absorbeur, à l'intérieur duquel est pulvérisée en permanence la solution absorbante pauvre en frigorigène, afin d'accroître la surface de contact avec la vapeur de frigorigène. Le liquide absorbe la vapeur du fluide frigorigène donnant lieu à l'aspiration d'une nouvelle masse de frigorigène issue de l'évaporateur.

La solution enrichie en frigorigène (*solution riche*) quitte l'absorbeur, et elle est dirigée vers un autre point de la machine où, par chauffage, on procède à l'extraction du frigorigène fixé. Les systèmes à absorption appartiennent donc à la catégorie des systèmes frigorifiques au moins *trithermes*. L'absorption du frigorigène par la solution absorbante est exothermique ce qui impose l'usage d'un échangeur de chaleur pour le refroidissement de la solution absorbante. Les systèmes à absorption ont été les premières machines frigorifiques industriellement opérationnelles. Le développement des systèmes à compression les a confinés dans des applications bien précises.



**Figure 2.5** Machines frigorifiques utilisant la vaporisation d'un frigorigène.

Selon l'architecture utilisée des machines à absorption, il est distingué [81] :

- des **systèmes continus** dont la production de froid est continue. L'usage de pompes de circulation des solutions absorbantes impose la consommation d'énergie mécanique. Selon l'architecture, on peut distinguer:

- Les systèmes mono étagés à générateur simple effet ;
- Les systèmes mono étagés à générateur double effet ;
- Les systèmes poly étagés.

C'est la famille des systèmes à absorption continus qui représente la plus importante partie des systèmes thermo frigorifiques intégrés actuellement utilisés;

- des **systèmes intermittents** qui permettent d'éviter la pompe de circulation. Cette famille est tout à fait marginale;

▪ *des systèmes continus à absorption- diffusion* utilisant, dans le circuit interne du système, en plus du couple frigorigène- absorbant, un gaz qui n'intervient nullement dans le processus de production du froid mais qui compense, par sa présence, la différence de pression du frigorigène entre les parties froides et chaudes de la machine, réalisant un circuit pratiquement isobare. La pompe de circulation des solutions n'a alors à vaincre que de faibles différences de pressions de nature hydrostatiques. La figure 2.6 présente un organigramme des différentes familles de machines frigorifiques.

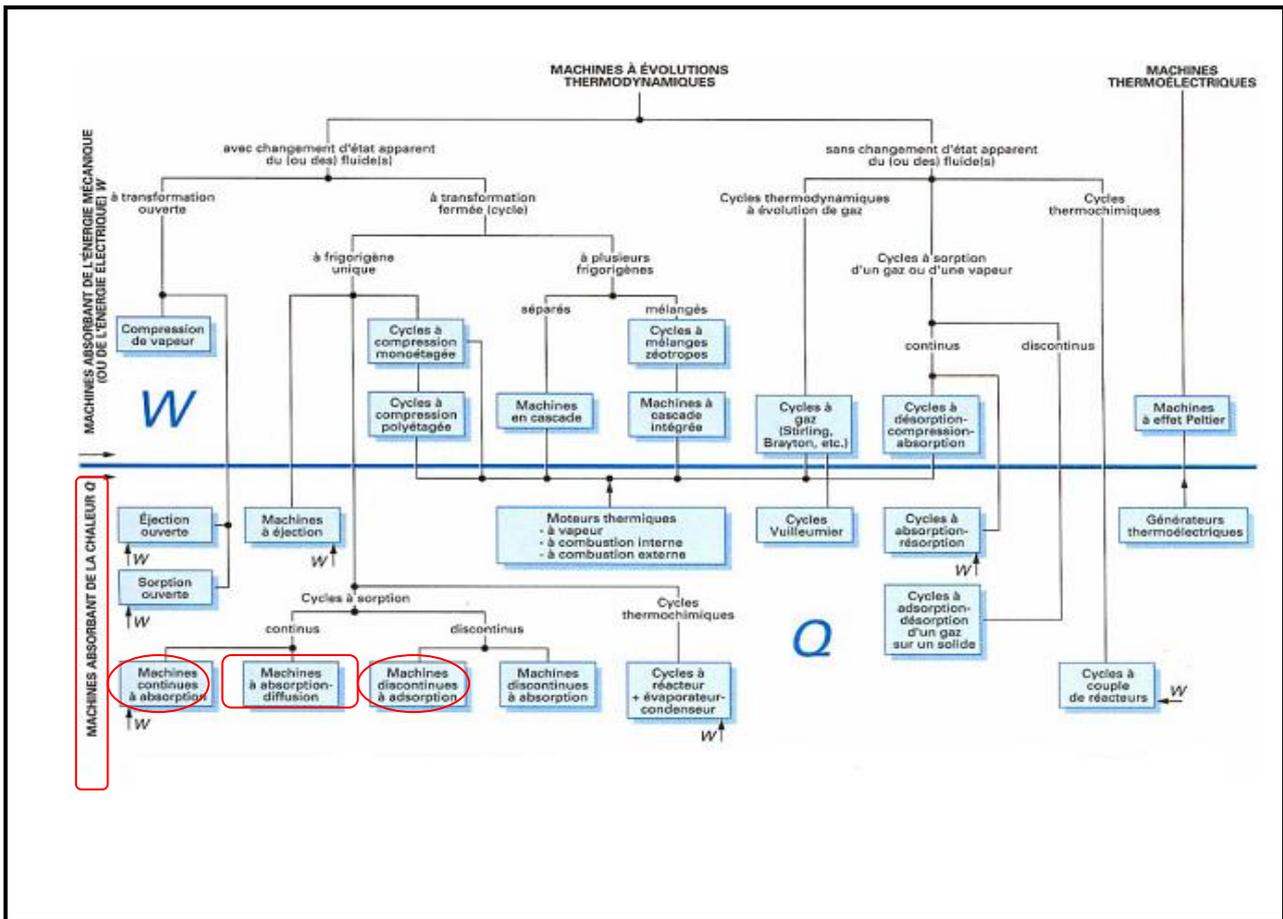


Figure 2.6 Organigramme des diverses familles de systèmes frigorifiques.

Finalement, et après avoir présenté les principes théoriques des machines frigorifiques, particulièrement, la machine à absorption, une description d'une nouvelle variante appelée « machine à absorption démixtion », objet de cette thèse, sera présentée dans le paragraphe suivant.

## **2.7 Présentation du cycle frigorifique à absorption par démixtion**

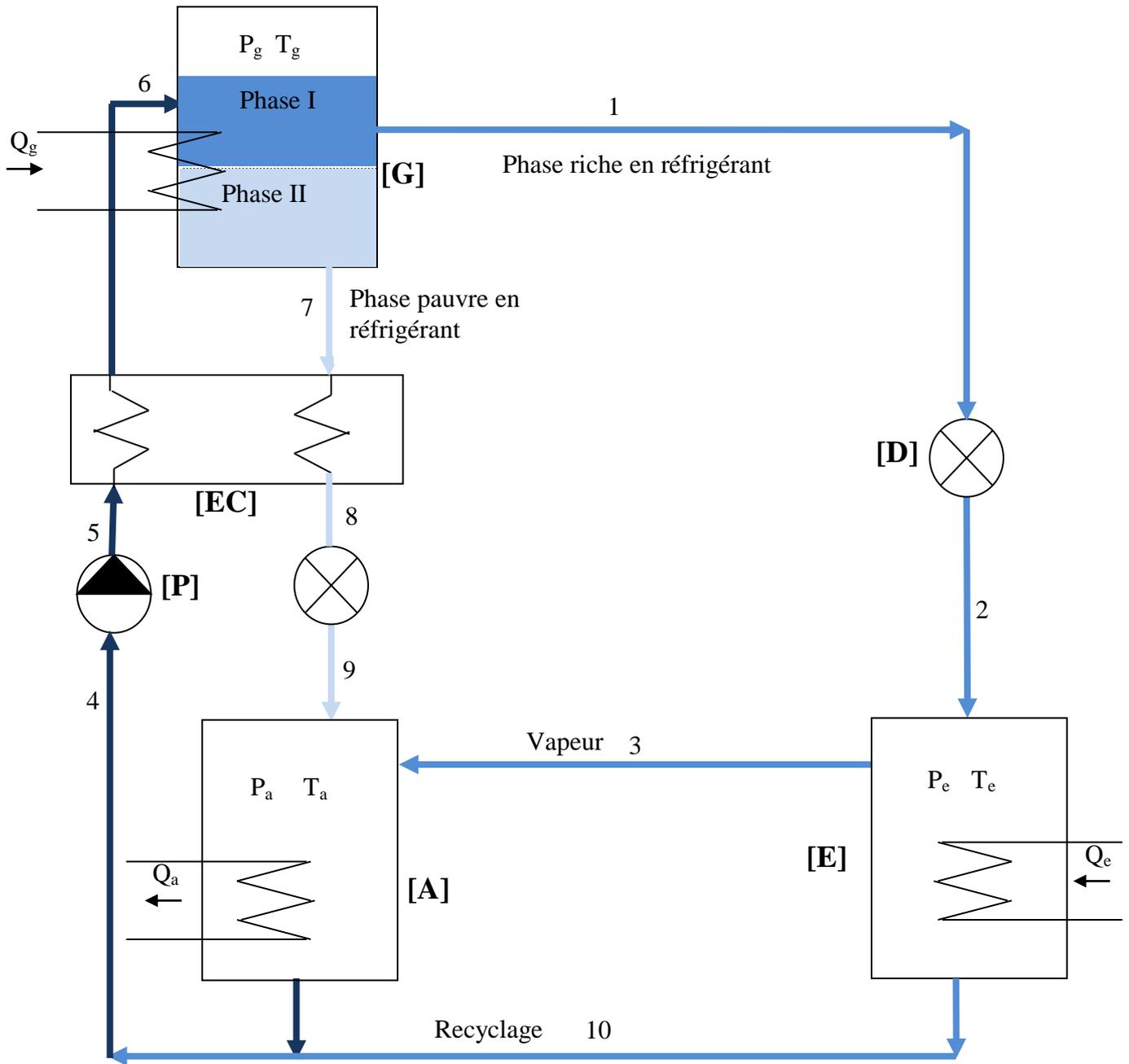
### **2.7.1 Principe de fonctionnement**

Le cycle frigorifique par démixtion est décrit par la figure 2.7. Il est dans le principe similaire au cycle classique à simple effet décrit précédemment, seulement la différence principale réside dans le générateur où la séparation du réfrigérant de la solution a lieu, non pas par échauffement mais par atteinte des conditions de séparation du mélange liquide utilisé pour obtenir deux phases liquides, l'une riche en réfrigérant (phase I) et l'autre pauvre en réfrigérant (phase II). La phase I (point 1) traversant un détendeur (point 2) pénètre l'évaporateur où elle s'évapore produisant l'effet frigorifique. La vapeur (point 3) sortant de l'évaporateur s'écoule dans un absorbeur où elle est absorbée par la phase II provenant du générateur (point 9). La solution (point 4) est pompée de nouveau au générateur. Il faut noter la présence d'un échangeur de chaleur inter solution entre le générateur et l'absorbeur qui sera alimenté par la solution pauvre (phase II) (point 7) et la solution issue de l'opération d'absorption (point 5) provenant de l'absorbeur.

### **2.7.2 Fluides de travail utilisés**

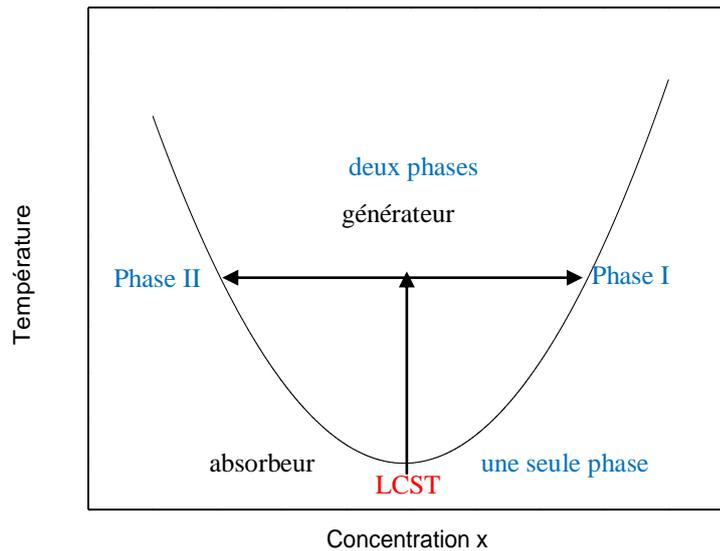
Les fluides de travail appropriés pour ce cycle sont généralement des solutions binaires (fluide frigorigène – agent absorbant) liquides qui subissent une séparation de phase aux conditions adéquates pour le fonctionnement du cycle. L'un des critères supposé être souhaitable pour ces fluides est la présence d'une température critique inférieure de la solution (LCST) [73], en dessous de laquelle aucune séparation de phase n'aura lieu comme montré par la figure 2.8.

Les paires de fluides adéquates pour le fonctionnement de cette machine ne sont pas systématiquement connues [73] mais font l'objet de recherches assez intéressantes, particulièrement avec le développement des méthodes prédictives de calcul des propriétés thermodynamiques des mélanges en conjonction avec celui des méthodes de conception moléculaire.



**Figure 2.7** Représentation schématique du cycle frigorifique à absorption en utilisant la séparation de phase (notant l'absence du condenseur)

- ◆ [G] : Générateur ;
- ◆ [D] : Détendeur ;
- ◆ [E] : Evaporateur ;
- ◆ [P] : Pompe ;
- ◆ [A] : Absorbeur ;
- ◆ [EC] : Echangeur de chaleur.



**Figure 2.8** Courbe de solubilité du couple frigorigène

**2.7.2a Critères de choix d'un mélange de travail pour une frigo pompe à démixtion**

Les couples de travail pour une frigo pompe à absorption démixtion, doivent posséder un certain nombre de caractéristiques communes avec les mélanges destinées au frigo pompe à absorption classique, les propriétés souhaitables pour un mélange de travail susceptible d'être utilisé dans une pompe à chaleur à absorption sont bien établies dans [82, 83], et elles sont résumés dans le tableau 2.2 ci-dessous :

**Tableau 2.2** Propriétés des mélanges utilisés dans une machine à absorption

Fluide	Propriété recherchée	Raison
<b>Réfrigérant</b>	Chaleur latente de vaporisation élevée	Réduction du débit du réfrigérant
	Pression de vapeur modérée à la température de condensation	Pression de travail modérée, réduction des coûts d'investissement
	Température critique élevée	Possibilité de travailler à des températures élevées
	Capacité calorifique faible	Augmentation de la fraction de la chaleur fournie à l'évaporation
<b>Absorbant</b>	Facilité d'absorption du réfrigérant	Fondamental pour le procédé
<b>Réfrigérant et Absorbant</b>	Conductivité thermique élevée	Augmentation des coefficients de transfert de chaleur
	Faible viscosité	Augmentation des coefficients de transfert de chaleur et réductions des pertes de charge
	Toxicité réduite	Sécurité
	Stabilité thermique	Durée de vie du système

Les caractéristiques que doivent posséder spécifiquement les mélanges de travail pour un cycle frigorifique à absorption démixtion sont comme suit :

▪ **Existence d'une lacune de miscibilité**

Il est nécessaire de rappeler que le mélange de travail dans une frigopompe à démixtion doit présenter une lacune de miscibilité à des valeurs élevées de températures ;

▪ **Différence de densité et tension inter faciale-cinétique de démixtion**

Afin de limiter la taille du générateur, qui n'est rien d'autre qu'un décanteur il est impératif que les deux phases liquides en équilibre se séparent facilement. Pour cela, la différence de la densité entre les deux phases en équilibre, ainsi que la tension interfaciale doivent être les plus élevées possibles [84] ;

▪ **Largeur de la lacune de miscibilité**

Afin de prévoir un *COP* élevé, il est nécessaire que les deux phases en équilibre liquide-liquide à la sortie du générateur soit les plus pures possible, c'est-à-dire que les fractions en réfrigérant des solutions pauvre et riche doivent être le plus proche possible de 0 et 1, respectivement.

### 2.7.3 Coefficient de performance

Le coefficient de performance est un critère qualitatif caractérisant la fiabilité de la machine. Similairement au cycle frigorifique à absorption classique (*à simple effet*), un coefficient de performance pour le cycle à démixtion est défini comme suit, se référant à la figure 2.7.

#### 2.7.3.a Coefficient de performance théorique

Le coefficient de performance du cycle de référence de Carnot est exprimé par la relation suivante :

$$\varepsilon_c = \frac{T_e}{T_g} \cdot \frac{T_g - T_a}{T_a - T_e} \quad (2.1)$$

avec  $T_a$ ,  $T_e$  et  $T_g$  les températures supposées constantes au niveau de l'absorbeur, l'évaporateur et le générateur, respectivement.

#### 2.7.3.b Coefficient de performance pratique

Le coefficient de performance pratique d'un cycle frigorifique, qui ne doit pas dépasser celui de Carnot est toujours défini comme étant le rapport de quantité de chaleur fournie à l'évaporateur notée  $Q_e$ , au quantité de chaleur fournie au générateur notée  $Q_g$ .

$$COP = \frac{Q_e}{Q_g} \quad (2.2)$$

## **CHAPITRE III**

# **FONDEMENTS THEORIQUES DES EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES**

## CHAPITRE III

# FONDEMENTS THEORIQUES SUR LES EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES

### 3.1 Introduction

L'analyse thermodynamique du cycle frigorifique à démixtion nécessite la maîtrise des bases théoriques de la thermodynamique des équilibres de phases. Dans ce chapitre, les différents fondements théoriques liés aux calculs des équilibres de phases (*liquide-liquide et liquide- vapeur*) sont abordés, ainsi que les modèles de prédiction de ces équilibres pour des mélanges binaires. Les notions fondamentales qui seront l'outil de base dans la construction du model thermodynamiques de simulation du cycle frigorifique qui sera présenté dans le chapitre suivant seront également rappelées.

### 3.2 Equilibre de phase liquide-liquide

La séparation de phase est l'étape initiale et primordiale dans le fonctionnement du cycle frigorifique à démixtion, il est donc nécessaire de présenter les conditions de séparation de phases et d'équilibre liquide- liquide y résultant.

Un équilibre liquide-liquide est conditionné par la satisfaction d'un critère nécessaire et suffisant [85] qui impose que l'énergie de Gibbs du mélange doit être minimale. L'autre critère [85] nécessaire mais pas suffisant, connu comme étant le critère d'iso activité est basé sur l'égalité des activités de chaque constituant dans chaque phase d'où:

$$a_i^I = a_i^{II} = \dots \dots \dots = a_i^n \quad i=1, n \quad (n= \text{nombre de phases})$$

Pour un mélange binaire les conditions thermodynamiques des équilibres peuvent être illustrées graphiquement par la représentation de l'énergie de Gibbs du mélange binaire en fonction de la composition du système. Ceci indiquera l'existence ou pas de la séparation de phases. Cependant pour le cas d'un mélange à plusieurs constituants, il est assez difficile de prévoir la séparation graphiquement, bien que les critères d'équilibres cités précédemment restent valables pour les deux cas [85].

#### 3.2.1 Séparation de phase

L'énergie libre de Gibbs d'un mélange à plusieurs constituants à température et pression données est exprimée par la relation :

$$G^m = \sum_{i=1}^n R \cdot T \cdot \ln a_i \quad i=1, n \quad (3.1)$$

Ou alternativement:

$$G^m = G^{id} + G^e \quad (3.2)$$

d'où :

$$G^m = \sum_{i=1}^n R \cdot T \cdot x_i \cdot \ln x_i + \sum_{i=1}^n R \cdot T \cdot x_i \cdot \ln \gamma_i \quad (3.3)$$

avec

$G^m$  : L'énergie libre de Gibbs du mélange ;

$G^{id}$  : L'énergie libre de Gibbs idéale ;

$G^e$  : L'énergie libre de Gibbs d'excès ;

$R$  : Constante des gaz parfait ;

$T$  : La température ;

$x_i$  : Fraction molaire du constituant  $i$  ;

$\gamma_i$  : Coefficient d'activité du constituant  $i$ .

La condition d'instabilité de phase (formation de deux phases liquides) est que la dérivée seconde de l'enthalpie libre de mélange s'annule :

$$\left( \frac{\delta^2 G^m}{\delta x^2} \right)_{T,P} = 0 \quad (3.4)$$

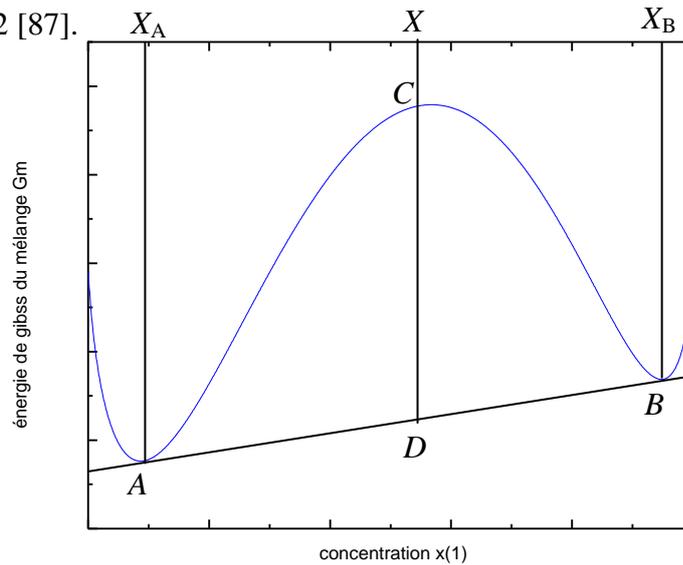
En se référant à la figure 3.1, le mélange non idéal représenté par le point C, de fraction molaire  $X$ , se séparera en deux phases représentées par les points A et B, de fractions molaires respectives  $X_A$ ,  $X_B$ . L'enthalpie libre du mélange C considérée comme homogène est supérieure à l'enthalpie libre du système formé par les phases A et B. Donc le système à deux phases est plus stable que le système homogène d'où la séparation en deux phases.

L'enthalpie libre du mélange  $G^m$  des deux phases A et B, séparées, correspond au point D (barycentre de A et B) qui est bien en dessous du point C [86].

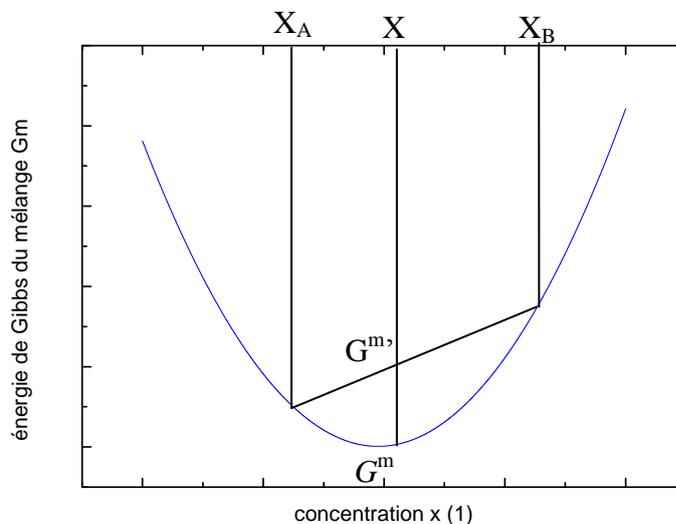
$G^m$  peut donc être exprimé comme suit :

$$G^m = \frac{X_B - X_2}{X_B - X_A} \cdot G_A^m + \frac{X_2 - X_A}{X_B - X_A} \cdot G_B^m \quad (3.5)$$

Les points  $A$  et  $B$  représentent les limites de la solubilité des deux constituants du mélange binaire. Ils sont aussi les points de contact de la tangente double à la courbe d'enthalpie libre de mélange. Il faut noter que ces deux points ne sont pas nécessairement les minimums. En outre la courbe représentative  $G^m = f(X_i)$  d'un mélange idéal ( $G^{ex} = 0$ ) est strictement concave dans tout le domaine de variation de  $X_i$ , et mathématiquement la dérivée seconde de  $G^m$  est toujours positive donc il peut être conclu que pour les systèmes idéaux il n'y a pas séparation de phases (il n'y a pas un système à deux phases où son énergie libre notée  $G^{m'}$  est inférieure à celle du mélange homogène notée  $G^m$ , comme montré par la figure 3.2 [87].



**Figure 3.1** Schéma représentatif de la variation de l'énergie de Gibbs d'un système binaire partiellement miscible.



**Figure 3.2.** Schéma représentatif de la variation de l'énergie de Gibbs d'un système binaire totalement miscible.

**3.2.2 Condition d'équilibre liquide- liquide [88]**

Soit un système fermé constitué de deux phases en équilibre, la relation fondamentale exprimant l'énergie de Gibbs en fonction de la pression, température et composition du système [  $P, T, n_1, n_2, \dots, n$  ] est donnée par :

$$d(nG)^I = (nV)^I dP - (nS)^I + \sum_{i=1}^n \mu_i^I \cdot dn_i^I \quad (3.6)$$

$$d(nG)^{II} = (nV)^{II} dP - (nS)^{II} + \sum_{i=1}^n \mu_i^{II} \cdot dn_i^{II} \quad (3.7)$$

$I$  et  $II$  indiquent les deux phases 1 et 2, respectivement.

La variation totale de l'énergie de Gibbs du système est donnée par la sommation des deux équations (3.6) et (3.7) d'où :

$$d(nG) = d(nG)^I + d(nG)^{II} \quad (3.8)$$

donc :

$$d(nG) = (nV) \cdot dP - (nS) dT + \sum_{i=1}^n \mu_i^I \cdot dn_i^I + \sum_{i=1}^n \mu_i^{II} \cdot dn_i^{II} \quad (3.9)$$

à l'équilibre  $T$  et  $P$  sont constantes à travers le système et pour qu'il y ait équilibre, la condition  $d(nG)_{P,T} = 0$  doit être satisfaite. (*L'énergie de Gibbs doit être minimale*)

Par conséquent l'équation (3.9) est réduite à :

$$\sum_{i=1}^n \mu_i^I \cdot dn_i^I + \sum_{i=1}^n \mu_i^{II} \cdot dn_i^{II} = 0 \quad (3.10)$$

d'après le bilan de matière :

$$dn_i^I + dn_i^{II} = 0 \quad (3.11)$$

on aura donc :

$$\sum_{i=1}^n (\mu_i^I + \mu_i^{II}) \cdot dn_i^I = 0 \quad (3.12)$$

d'où on peut conclure que :

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (3.13)$$

Cette équation constitue un critère d'équilibre et peut être exprimée en termes d'activités :

$$a_i^I = a_i^{II} \quad (\text{Critère d'iso activité}). \quad (3.14)$$

Ce qui nécessite le calcul des coefficients d'activité, qui sera présenté ultérieurement dans ce chapitre.

### 3.2.3 Les diagrammes de phase liquide- liquide

La miscibilité partielle en phase liquide est très sensible à la température où les équilibres liquide-liquide peuvent de plus se présenter sous différentes formes, Ainsi l'allure du diagramme (*solubilité-température*) pour un mélange binaire est très variable car la lacune de miscibilité peut survenir à basse température (*le cas le plus fréquent*), ou bien à haute température, ou encore dans un domaine restreint de température, et dans certains cas la zone biphasique peut être fermée.

#### 3.2.3a La température de solution critique supérieure [89]

Désignée généralement par *UCST* (*Upper Critical Solution Temperature*), cette température désigne la limite supérieure de température à laquelle il y a séparation de phases. Elle est aussi parfois connue comme étant la température de miscibilité supérieure, au-dessus de laquelle, les deux composants sont totalement miscibles. A l'échelle moléculaire, cette température existe du fait qu'une plus grande agitation thermique des molécules conduit à une grande miscibilité des deux constituants. Point de vue thermodynamique, l'énergie de Gibbs de mélange devient négative au-delà d'une certaine température, quelle que soit la composition figure 3.3a.

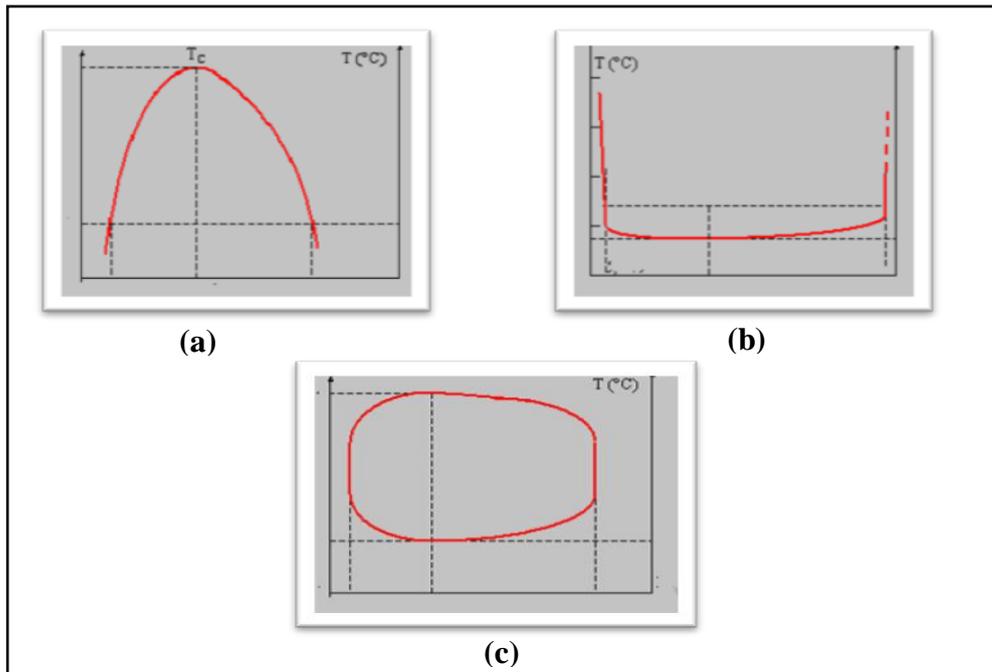
#### 3.2.3.b La température de solution critique inférieure [89]

Pour certains systèmes, il existe une température de solution critique inférieure désignée généralement par *LCST* (*Lower Critical Solution Temperature*), c'est la température de miscibilité inférieure, en dessous de laquelle les deux constituants se mélangent en toutes proportions et au-dessus de laquelle ils forment deux phases, comme montré par la figure 3.3b.

Enfin, il faut noter que certains systèmes présentent une température critique supérieure ainsi qu'une température critique inférieure figure 3.3.c, tandis que d'autres systèmes ne présentent aucune température critique.

Les différentes représentations des courbes de miscibilité des mélanges binaires sont schématisées dans la figure 3.3.

Aussi il faut mentionner que les équilibres liquide- liquide sont généralement peu influencés par la pression.



**Figure 3.3** Diagrammes de solubilité des mélanges binaires.

### 3.3 Equilibre de phases liquide- vapeur

En plus de l'équilibre en phases liquide, l'équilibre liquide- vapeur est une nécessité fondamentale dans la simulation d'une machine frigorifique. Il concernera l'évaporateur et l'absorbeur de la frigo pompe à démixtion.

Il existe deux types d'approches pour le calcul des équilibres de phase liquide- vapeur à savoir, les approches dissymétriques ( $\gamma$ - $\phi$ ) et symétriques ( $\phi$ - $\phi$ ), chacune diffère de l'autre par la façon dont les potentiels chimiques dans chaque phase d'équilibre sont exprimés.

#### 3.3.1 Approche ( $\phi$ - $\phi$ )

Cette approche est dite symétrique, ou homogène, son application se traduit par l'utilisation d'une équation d'état pour exprimer les fugacités (ou bien coefficients de fugacité) dans les deux phases d'équilibre liquide et vapeur.

#### 3.3.2 Approche ( $\gamma$ - $\phi$ )

Cette approche est dite dissymétrique, ou hétérogène, elle consiste à appliquer une équation d'état pour le calcul du coefficient de fugacité en phase vapeur et un modèle d'énergie de Gibbs pour le calcul du coefficient d'activité en phase liquide.

Dans le présent travail, la deuxième approche a été adoptée où l'équation d'état de Viriel est choisie pour le calcul du coefficient de fugacité en phase vapeur et les modèles *UNIFAC* et *NRTL* ont été appliqués pour la prédiction du coefficient d'activité en phase liquide.

Par conséquent les sections suivantes donnent des détails concernant les différentes équations conformes à cette approche et celles qui vont être utilisées dans le calcul de l'équilibre liquide-vapeur.

Pour le calcul des équilibres (liquide-vapeur), la fugacité représente une grandeur thermodynamique dérivée du potentiel chimique et introduite par *Lewis* [90]. Elle exprime la tendance d'un soluté à s'échapper d'une solution et a l'avantage d'avoir la dimension d'une pression. Pour les corps purs sous pression modérée elle est voisine de la pression en phase vapeur et de la tension de vapeur en phase liquide.

Donc la résolution du problème des équilibres (liquide-vapeur) se base sur la relation fondamentale suivante :

$$f_i^{(v)} = f_i^{(l)} \quad (3.15)$$

Où :  $f_i^{(v)}$  et  $f_i^{(l)}$  : désignent les fugacités en phase vapeur et liquide, respectivement.

L'équation (3.15) est réécrite sous la forme :

$$\varphi_i \cdot y_i \cdot P = \gamma_i \cdot x_i \cdot f_i^0 \quad (3.16)$$

avec :

- $\varphi_i$  : Coefficient de fugacité du constituant  $i$  ;
- $y_i$  : Fraction molaire du constituant  $i$  dans la phase vapeur ;
- $P$  : Pression ;
- $\gamma_i$  : Coefficient d'activité du constituant  $i$  ;
- $x_i$  : Fraction molaire du constituant  $i$  dans la phase liquide ;
- $f_i^0$  : Fugacité de référence de la phase liquide.

L'hypothèse d'une idéalité des phases liquide et vapeur permet de considérer les conditions suivantes [91] :

- $\varphi_i = 1$  : La phase vapeur est assimilée à un mélange idéal de gaz parfait, la pression doit être faible, inférieure par exemple à la pression atmosphérique ;

- $f_i^0 = P^s$  : La fugacité de référence est souvent proche de la pression de vapeur du constituant pur à la même température du mélange ;
- $\gamma_i = 1$  : La phase liquide est idéale.

Ces conditions permettent une grande simplification du calcul des équilibres de phases. Aussi la loi de Raoult est retrouvée donnant les pressions partielles des constituants d'un mélange idéal est déterminée en terme des fractions molaires dans chaque phase et des tensions de vapeur de chaque constituant, comme suit:

$$P_i = P \cdot y_i = P_i^s \cdot x_i \quad (3.17)$$

Les écarts de l'idéalité sont généralement beaucoup plus marqués en phase liquide, en raison de sa densité, qu'en phase vapeur et, en particulier, l'hypothèse d'un équilibre entre une phase vapeur assimilée à un mélange de gaz parfaits et une phase liquide non idéale, est émise.

Cette simplification ne peut être valable qu'à basse pression, et où la phase liquide est certainement non-idéale, pour donner l'expression suivante:

$$P_i = P \cdot y_i = P_i^s \cdot x_i \cdot \gamma_i \quad (3.18)$$

Dans le présent travail et comme il a été mentionné précédemment, le cas général est considéré où les écarts aux lois des gaz parfaits et ceux par rapport à l'idéalité en phase liquide et en phase vapeur ne sont pas négligées.

### 3.3.3 Phase vapeur

#### 3.3.3.a Calcul du coefficient de fugacité

L'équation (3.16) montre bien que :

$$f_i^V(T, P, y_i) = \varphi_i(T, P, y_i) \cdot P \cdot y_i \quad (3.19)$$

avec  $\varphi_i$  le coefficient de fugacité pour la phase vapeur qui est calculée selon l'expression suivante [90] :

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_0^P \left( v_i - \frac{R \cdot T}{P} \right) dP \quad (3.20)$$

- $\varphi_i$  : Coefficient de fugacité du constituant  $i$  ;
- $P$  : La pression ;
- $T$  : La température ;

- $\bar{v}_i$  : Volume molaire partiel ;
- $R$  : Constante des gaz parfaits.

L'expression du volume molaire partiel nécessite donc une équation d'état du mélange vapeur :

$$V = V(T, P, n_i) \quad (3.21)$$

où  $V$  désigne le volume occupé à la température  $T$  et la pression  $P$  par  $n_i$  molécules.

$$\bar{v}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (3.22)$$

### 3.3.3.b Equation d'état

Comme déjà indiqué, l'équation d'état du Viriel a été adoptée, sous la forme suivante:

$$\frac{P \cdot V}{R \cdot T} = 1 + \frac{B^M \cdot P}{R \cdot T} \quad (3.23)$$

$$\text{avec : } B^M = \sum_i \sum_j y_i \cdot y_j \cdot B_{ij} \quad \text{et} \quad B_{ij} = B_{ji} \quad (3.24)$$

- $B^M$  : Second coefficient du Viriel du mélange  $M$  ;
- Les coefficients  $B_{ij}, B_{ii}$  seront calculés en utilisant les propriétés pseudo critiques ;
- Notant que  $B_{ii}$  représente le deuxième coefficient du Viriel du corps pur  $i$  ;

L'expression du coefficient de fugacité obtenue par substitution des équations (3.23) et (3.24) dans (3.22) et (3.20) devient:

$$\ln \varphi_i = \left( 2 \cdot \sum_i y_i \cdot B_{ij} - B^M \right) \cdot \frac{P}{R \cdot T} \quad (3.25)$$

La corrélation utilisée pour le calcul des  $B_{ij}$  est due à *J.P.O'Connell* et *J.M.Prausnitz* pour les gaz purs non polaires, elle rejoint celle de *K.S.Pitzer* et *R.F.Curl* [90]. Elle est basée sur une théorie des états correspondants à trois paramètres : la température critique  $T_{ci}$ , la pression critique  $P_{ci}$  et le facteur acentrique  $w$ .

Les coefficients d'un corps non polaire  $i$  sont donnés par :

$$B_{ii} = \frac{R \cdot T_{ci}}{P_{ci}} \cdot f^{(NP)}(T_{Ri}, w_i) \quad (3.26)$$

$$f^{(NP)}(T_{Ri}, w_i) = 0.1445 \frac{0.33}{T_{Ri}} - \frac{0.1385}{T_{Ri}^2} - \frac{0.0121}{T_{Ri}^3} + w_i \cdot \left( 0.073 + \frac{0.46}{T_{Ri}} - \frac{0.50}{T_{Ri}^2} - \frac{0.097}{T_{Ri}^3} - \frac{0.0073}{T_{Ri}^8} \right) \quad (3.27)$$

Pour le calcul des coefficients  $B_{ij}$ , les même corrélations sont utilisées en remplaçant seulement les paramètres  $T_{ci}, P_{ci}, w_{ij}$  par  $T_{cji}, P_{cij}, w_{ij}$  respectivement.

Ces derniers seront calculés selon la règle de mélange [91] par les équations suivantes :

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci} \cdot T_{cj}} \quad (3.28)$$

$$P_{cij} = \frac{4T_{cij} \cdot \left( \frac{P_{ci} \cdot V_{ci} + P_{cj} \cdot V_{cj}}{T_{ci} + T_{cj}} \right)}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3} \quad (3.29)$$

$$w_{ij} = \frac{w_i + w_j}{2} \quad (3.30)$$

### 3.3.4 Phase liquide

#### 3.3.4.a La fugacité en phase liquide

Pour le calcul des fugacités en phase liquide, des coefficients d'activités sont utilisés.

La fugacité en phase liquide est donnée par la relation [90] :

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^{L*}(T, x_i) \exp \int \frac{\bar{v}_i^L}{R \cdot T} \cdot dP \quad (3.31)$$

- $f_i^L$  : est la fugacité du constituant  $i$  dans le mélange à la pression  $P$  ;
- $f_i^{L*}$  : est la fugacité du constituant  $i$  dans le mélange liquide ramené à la pression nulle ;
- $\bar{v}_i^L$  : est le volume molaire partiel du constituant  $i$  dans le mélange liquide.

#### 3.3.4.b Equation d'état du mélange liquide

Pour la phase liquide, le volume total est exprimé comme suit:

$$V = \sum N_i \cdot v_i^{0L}(T) \quad (3.32)$$

où :

- $v_i^{0L}$  : Le volume molaire liquide à saturation du constituant  $i$ .

Cette équation est justifiée par le fait que le volume d'un mélange liquide dépend très peu de la pression et que le changement du volume par mélange est très faible.

En substituant l'équation (3.32) dans (3.31) donne:

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^{L*}(T, x_i) \exp \frac{v_i^{0L} \cdot P}{R \cdot T} \quad (3.33)$$

D'autre part :

$$f_i^{L*}(T, x_i) = \gamma_i(T, P, x_i) \cdot x_i \cdot f_i^{0L*} \quad (3.34)$$

$f_i^{0L*}$  est obtenue en appliquant les relations (3.15), (3.16), (3.31).

$$f_i^{0L*} = P_i^S(T) \cdot \varphi_i^S(T, P_i^S) \exp \left( -\frac{v_i^{0L} \cdot P}{R \cdot T} \right) \quad (3.35)$$

Où :

- $P_i^S$  : désigne la pression de saturation du corps pur  $i$  à la température  $T$  ;
- $\varphi_i^S$  : est le coefficient de fugacité de la vapeur saturée du corps  $i$  donné par une équation similaire à (3.25).

$$\ln \varphi_i^S = \frac{P_i^S \cdot B_{ii}}{R \cdot T} \quad (3.36)$$

### 3.3.4.c Modèles de calcul des coefficients d'activité

Différents modèles proposent diverses représentations de l'énergie d'excès de Gibbs en fonction de la concentration à température constante pour des mélanges liquides non idéaux (dans le but de prédire les équilibres de phases). Ces modèles ont tous besoin d'un certain nombre de données expérimentales et parmi lesquelles on peut citer :

- Modèles de Van Laar et Margules ;
- Modèles de Wilson, *NRTL*, *UNIQUAC*.

Tous ces modèles utilisent la loi de Gibbs – Duhem sous différentes formes. Les modèles utilisés seront présentés dans le paragraphe suivant.

### 3.4 Modèles de prédiction des coefficients d'activité

En absence de données expérimentales, il est nécessaire de recourir à un modèle de prédiction totale faisant appel aux propriétés des corps purs, afin d'estimer les coefficients d'activité.

### 3.4.1 Méthodes de contribution de groupes [92, 93]

Actuellement les méthodes de contribution de groupes sont parmi les plus développées pour calculer les coefficients d'activité. Elles sont particulièrement attractives parce qu'elles ont permis en premier lieu l'estimation des différentes propriétés des corps purs tel que les capacités calorifiques, les densités liquides, les propriétés critiques .

Dans ces méthodes l'idée de base est que les milliers des composés existants, sont formés d'un nombre de groupes fonctionnels beaucoup plus petit. Par conséquent en assumant qu'une propriété physique du fluide est la somme des contributions apportées par les différents groupes fonctionnels de la molécule, une technique est obtenue, qui permet d'établir des corrélations afin de calculer les propriétés d'un grand nombre de fluides en fonction d'un certain nombre de paramètres qui caractérisent les contributions de chaque groupe. d'où les équilibres de phases pour les systèmes pour lesquels les données expérimentales sont indisponibles peuvent être prédites.

Toute méthode de contribution de groupe est généralement approximative parce que la contribution d'un groupe donné dans une molécule n'est pas nécessairement la même dans une autre molécule. La supposition fondamentale de la méthode de contribution de groupe est l'additivité c'est à dire la contribution apportée par un groupe dans une molécule est assumée indépendante de celle apportée par les autres groupes dans cette molécule.

Cette supposition est valide seulement quand l'influence d'un groupe dans une molécule n'est pas affectée par la nature des autres groupes dans cette molécule. A titre d'exemple la contribution d'un groupe carbonyle (C=O) dans une cétone (tel que l'acétone) n'est pas la même que celle dans un acide organique (tel que l'acide acétique).

La précision de la corrélation s'améliore avec l'augmentation de la distinction entre les groupes. En considérant par exemple les alcools aliphatiques, initialement aucune distinction n'est faite entre la position (primaire ou secondaire) d'un groupe hydroxyle, mais une nette amélioration des résultats pourrait être obtenue en tenant compte de la position réelle du groupement OH.

Cependant il faut noter que tenant compte de tous ces paramètres, mènera vers la molécule elle-même, perdant l'aspect et l'avantage d'une méthode de contribution de groupe. Pour cela un compromis doit être trouvé où le nombre de groupes distincts doit être raisonnablement assez restreint mais pas aussi petit de sorte à négliger les effets significatifs de la structure moléculaire sur les propriétés physiques.

L'extension de l'idée de contribution de groupes pour les mélanges est attractive car des milliers et peut être des millions de mélanges liquide à plusieurs constituants intéressants dans l'industrie chimique peuvent être constitués à partir d'une centaine de groupes fonctionnels.

Ce concept a permis l'élaboration de certains modèles thermodynamiques de calcul des coefficients d'activités tel que :

- Le modèle de *ASOG* (Analytical Solution of Groups)
- Le modèle de l'*UNIFAC* (*UNI*versal *FUNCTION*nal group *ACTIVITY* Coefficients)

Dans ce travail le modèle de l'*UNIFAC* a été utilisé, et il sera décrit dans le paragraphe suivant.

### 3.4.1a Méthode de l'*UNIFAC*

L'estimation des propriétés thermodynamiques des mélanges liquides à partir des contributions de groupes a été proposée en premier lieu par Langmuir. Cette suggestion a reçu peu d'attention jusqu'à ce que Derr et ses collègues utilisèrent les contributions de groupes afin de corréler la chaleur des mélanges. Ensuite Wilson et Deal ont développé cette méthode pour le calcul des coefficients d'activité (*méthode de ASOG*) [92].

La méthode de l'*UNIFAC* a été présentée par Fredenslund, Jones, et Prausnitz et puis développée pour l'utilisation pratique par Fredenslund et ses collègues [94].

C'est une méthode de contribution de groupes dérivée du modèle *UNIQUAC*, et permettant le calcul des coefficients d'activité pour les mélanges non électrolytiques comme (les hydrocarbures, les cétones, les esters, les nitriles,...), dont on ne dispose pas des données expérimentales. Fondamentalement cette méthode suppose que le coefficient d'activité est la somme de deux contributions : une partie combinatoire due essentiellement aux différences de la taille et de la forme des molécules dans le mélange et une partie résiduelle, due essentiellement aux énergies d'interactions, d'où pour un constituant  $i$ , l'expression suivante:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (3.37)$$

Avec :

- $\ln \gamma_i^C$  : partie combinatoire ;
- $\ln \gamma_i^R$  : partie résiduelle.

□ La partie combinatoire dans le calcul du coefficient d'activité dépend seulement de la taille et de la forme des molécules présentes dans le mélange, elle est exprimée comme suit :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i \cdot \frac{\Phi_i}{x_i} \cdot \sum_j x_j \cdot l_j \quad (3.38)$$

$$l_i = \frac{z}{2} \cdot (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (z=10) \quad (3.39)$$

$$\theta_i = \frac{q_i \cdot x_i}{\sum q_i \cdot x_j} \quad \Phi_i = \frac{r_i \cdot x_i}{\sum r_j \cdot x_j} \quad (3.40)$$

$$r_i = \sum v_k \cdot R_k \quad q_i = \sum v_k^{(i)} \cdot Q_k \quad (3.41)$$

Tel que :

- $\theta_i$  : Fraction de la surface moléculaire du constituant  $i$  ;
- $\Phi_i$  : Fraction du volume moléculaire du constituant  $i$  ;
- $r_i$  : Volume de van der Walls exprimé par la relation :  $r_i = \sum v_k^i \cdot R_k$  ;
- $q_i$  : Surface de Van Der Walls exprimé par la relation :  $q_i = \sum_k v_k^i \cdot Q_k$  ;
- $v_k^i$  : Nombre entier égale au nombre de groupes de type  $k$  dans la molécule  $i$  ;
- $k=1, n$  : nombre de groupes dans la molécule  $i$  ;
- $R_k$  et  $Q_k$  les paramètres de groupe de volume et de surface obtenus à partir du volume de van der Walls  $V_{wk} (cm^3/mol)$  et la surface de groupe de van der Walls  $A_{wk} (cm^2/mol)$ , respectivement, dérivés par Bondi [95]. :  $R_k = \frac{V_{wk}}{15.17}$  et  $Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 \times 10^9}$

**NB :** (15.17) et  $(2.5 \times 10^9)$  sont les facteurs de normalisation dérivés par Abrams et Prausnitz [96].

□ La contribution à partir des interactions entre groupes de la partie résiduelle, est assumée être la somme des contributions individuelles de chaque groupe du constituant dans la solution moins la somme des contributions individuelles dans l'environnement du constituant pur, d'où :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^i \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (3.42)$$

- $k=1,n$  où  $n$  : est le nombre des différents groupes dans le mélange ;
- $\Gamma_k$  : Coefficient d'activité résiduel du groupe  $k$  dans le mélange ;
- $\Gamma_k^i$  : Coefficient d'activité résiduel du groupe  $k$  dans une solution référentielle contenant seulement des molécules de type  $i$ .

Les contributions de groupes individuels dans un environnement contenant des groupes de type  $(1,2,\dots,n)$  sont assumées être fonction seulement des concentrations de groupes et de la température d'où on peut écrire:

$$\left. \begin{array}{l} \Gamma_k \\ \Gamma_k^i \end{array} \right\} = F(X_1, X_2, \dots, X_n; T) \quad (3.43)$$

Tel que :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \cdot \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \cdot \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \cdot \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \cdot \Psi_{nm}} \right] \quad (3.44)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m \cdot X_m}{\sum_n Q_n \cdot X_n} \quad (3.45)$$

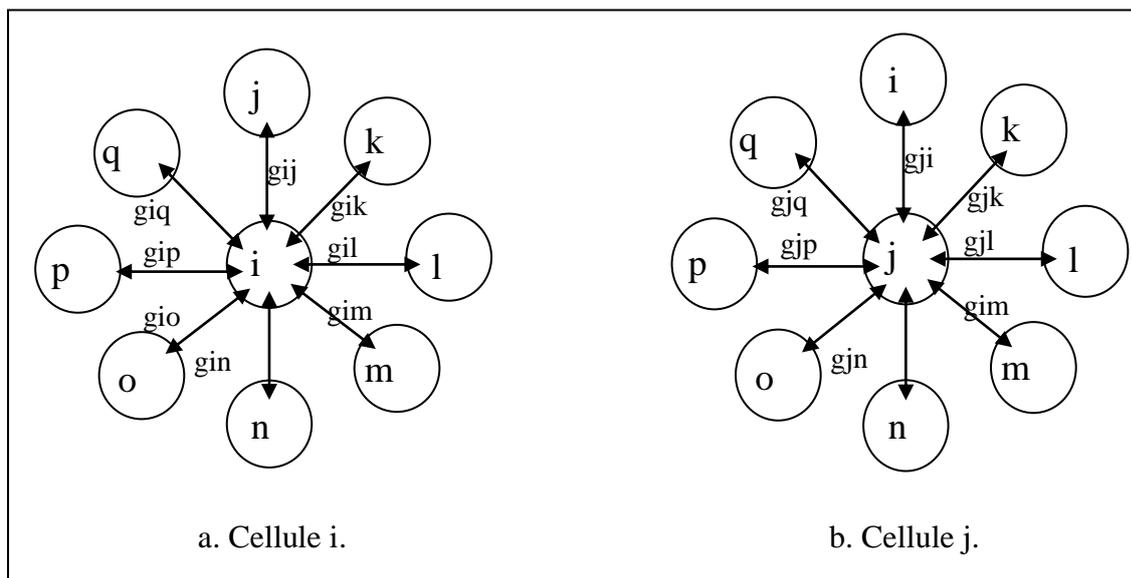
$$\Psi_{nm} = \exp \left( \frac{-A_{nm}}{T} \right) \quad (3.46)$$

$$X_m = \frac{\sum_i v_k^{(i)} \cdot X_i}{\sum_i \sum_j v_j^{(i)} \cdot X_i} \quad (3.47)$$

- $\theta_m$  : la fraction de surface du groupe  $m$  dans le mélange ;
- $A_{nm}$  : le paramètre d'interaction entre le groupes  $m$  et  $n$  ;
- $X_m$  : la fraction de groupe ;
- $i$  et  $j$  : désignent le nombre des constituants et de groupes dans le mélange respectivement ;
- $m$  et  $n$  : désignent tous les groupes ;
- Les paramètres d'interaction  $A_{mn}$  ainsi que les paramètres de groupes  $R_k$  et  $Q_k$  des différents groupes fonctionnels sont tabulés dans la référence [93].

3.4.2 Modèle de *NRTL* (*Non Random Two Liquids*) [90]

Dans le cas où les données expérimentales d'un système sont disponibles l'équation *NRTL* peut être utilisée dans le calcul du coefficient d'activité. Ce modèle fut développé en 1968 par Renon et Prausnitz. L'expression de l'énergie de Gibbs d'excès repose, sur le concept de composition locale, qui précise que dans un mélange autour d'une molécule  $i$  sont



**Figure 3.4** Cellule élémentaire d'un mélange à  $n$  constituants

réparties des molécules de même nature  $i$  mais également de nature différente  $j$ . La disposition de ces molécules n'est pas forcément identique : par exemple, des molécules polaires auraient tendance à se regrouper et à exclure des molécules apolaires. Ainsi une composition locale sera notée  $i$  ou  $j$  est le centre d'attraction comme le montre la figure 3.4 ci-dessus.

Pour prendre en considération le caractère non aléatoire de la répartition des molécules  $1, 2, \dots, j, \dots, k, \dots, n$  autour de la molécule centrale  $i$ , les fractions molaires locales  $x_{ji}$  et  $x_{ii}$  (probabilité de trouver une molécule  $j$  ou  $i$ , première voisine d'une molécule  $i$ ) sont supposées être liées par la relation suivante:

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j \cdot \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{g_{ji}}{RT}\right)}{x_i \cdot \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{g_{ii}}{RT}\right)} \quad (3.48)$$

- Les  $g_{ji}$  et  $g_{ii}$  sont des paramètres d'énergie libre pour les interactions  $j-i$  et  $i-i$  ;
- $\alpha_{ji}$  Caractérise la répartition non aléatoire des molécules  $j$  autour de la molécule centrale  $i$  ;
- $x_j, x_i$  sont les fractions molaires globales des constituants  $j$  et  $i$  dans le mélange. On pose de plus que  $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$ , d'où:

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \cdot \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}\right) \quad (3.49)$$

Sachant que pour une cellule  $i$ ,  $\sum_k x_{ki} = 1$ , les valeurs des concentrations molaires locales en sont déduites comme suit:

$$x_{ji} = \frac{x_j \cdot \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{C_{ji}}{RT}\right)}{\sum_k x_k \cdot \exp\left(-\alpha_{ki} \cdot \frac{C_{ki}}{RT}\right)} \quad (3.50)$$

Donc dans l'expression précédente les trois paramètres *NRTL* valable à la température  $T$  pour un couples  $i-j$  de la cellule apparaissent et :

$$\alpha_{ji}, C_{ij} = g_{ij} - g_{jj} \quad \text{et} \quad C_{ji} = g_{ij} - g_{ii}$$

L'énergie libre molaire d'une cellule ayant  $i$  en son centre est la somme des énergies libres de chacun des couples  $i-j$  de cette cellule, dans le mélange d'où:

$$g^{(i)} = \sum_j x_{ji} \cdot g_{ji} \quad (3.51)$$

Pour le liquide pur :  $g_{pur}^i = g_{ii}$

L'énergie libre molaire d'excès d'un mélange de  $n$  constituants est la somme des  $n$  variations d'énergie libre liées au transfert de  $x_i$  molécules du constituant  $i$  d'une cellule de liquide  $i$  pur à une cellule prise dans le mélange et ayant une molécule  $i$  en son centre :

$$g^E = \sum x_i \cdot (g^{(i)} - g_{pur}^{(i)}) \quad (3.52)$$

Ce qui peut s'écrire en explicitant les fractions molaires locales en faisant apparaître les paramètres *NRTL* :

$$g^E = RT \cdot \sum x_i \cdot \frac{\sum_j x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} \quad (3.53)$$

$$\text{Avec : } G_{ji} = \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{RT}\right) \quad \tau_{ji} = \frac{C_{ji}}{RT} \quad (3.54)$$

De l'expression de l'énergie libre d'excès, le coefficient d'activité du constituant *i* dans le mélange peut être en déduit comme suit:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^N \tau_{ji} \cdot G_{ji} \cdot x_j}{\sum_k^N G_{ki} \cdot x_k} + \sum_j^N \frac{x_j \cdot G_{ij}}{\sum_k^N G_{kj} \cdot x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_k^N x_k \cdot \tau_{kj} \cdot G_{kj}}{\sum_k^N G_{kj} \cdot x_k} \right) \quad (3.55)$$

Finalement, il faut rappeler que toutes les notions théoriques et les expressions exposées dans ce chapitre ont un but ultime concernant le développement d'un modèle thermodynamique de la machine frigorifique à démixtion qui sera le sujet du chapitre suivant.

**CHAPITRE IV**

**MODELISATION DE LA**

**MACHINE FRIGORIFIQUE A**

**ABSORPTION**

## CHAPITRE IV

### MODELISATION DE LA MACHINE FRIGORIFIQUE A ABSORPTION

#### 4.1 Introduction

Ce chapitre présente les étapes de développement d'un modèle afin d'analyser le fonctionnement de la machine frigorifique à démixtion présentée dans le chapitre 2. L'objectif est de prédire la performance de la machine à différentes conditions opératoires, Le modèle élaboré est basé sur l'établissement des bilans thermiques et massiques ainsi que la détermination des équilibres de phase liquide-liquide et liquide-vapeur ayant lieu dans les différents compartiments de la machine. Ceci permettra d'obtenir les grandeurs d'état à savoir pression, température ainsi que les compositions du couple frigorigène en tout point du cycle, particulièrement à l'entrée et à la sortie de chaque compartiment de l'installation, pour aboutir aux valeurs des enthalpies et des flux énergétiques mis en œuvre et pouvoir enfin estimer le *COP*.

Un code de calcul en *Fortran* a été développé à cet effet pour prendre en charge les différentes étapes du modèle proposé, la procédure de simulation est basée sur les notions théoriques présentées dans les chapitres précédents. Les résultats d'application de ce modèle seront exposés dans le chapitre suivant.

#### 4.2 Description des différentes étapes du modèle

Le modèle comprend essentiellement quatre étapes importantes menant vers le calcul du coefficient de performance. Ces dernières sont énumérées comme suit:

- Bilans massiques et énergétiques sur l'ensemble des équipements formant le cycle ;
- Modélisation des équilibres de phases ;
- Modélisation des propriétés thermodynamiques ;
- Modélisation des enthalpies de mélanges ;

### 4.2.1 Hypothèses de bases

Avant d'entamer la simulation de la machine frigorifique à absorption démixtion montrée par la figure 2.7, il est nécessaire d'émettre certaines hypothèses simplificatrices, tirées de la littérature [73, 97], sur lesquelles les calculs vont être basés, ces dernières peuvent être énoncées comme suit :

- Le fonctionnement du cycle est en régime permanent;
- Les températures dans les composants (générateur, évaporateur, absorbeur) sont supposées uniformes sur tout le volume considéré ;
- La pression dans l'absorbeur est égale à celle de l'évaporateur ce qui revient à négliger les pertes de charge ;
- Les pressions haute et basse sont celles d'équilibre aux températures du générateur et de l'évaporateur, respectivement ;
- Equilibre liquide-vapeur à la sortie de l'évaporateur et de l'absorbeur ;
- Le travail fourni à la pompe est négligeable ;
- Les détente sont isenthalpiques ;
- Les échanges avec l'extérieur sont négligeables ;
- L'efficacité de l'échangeur à contre- courant est donnée par la relation suivante :

$$\varepsilon_{HE} = \frac{T_6 - T_a}{T_g - T_a} \quad (4.1)$$

### 4.2.2 Bilans massiques et énergétiques

Les bilans massiques et énergétiques ont été établis en se référant au schéma représentatif de la figure 2.7. Le tableau 4.1 récapitule les différentes équations résultantes. La substitution des équations issues du bilan dans l'expression du *COP* équation (2.2) conduit à l'équation suivante :

$$COP = \frac{m_3 \cdot (h_3 - h_2) + m_{10} \cdot (h_{10} - h_2)}{m_7 \cdot (h_7 - h_6) + m_1 \cdot (h_1 - h_6)} \quad (4.2)$$

**Tableau 4.1** Bilans massiques et énergétiques

	Schéma de principe de chaque composant	Bilan massique Globale	Bilan massique Individuel	Bilan énergétique	Energie fournie
Générateur		$m_6 = m_1 + m_7$	$m_6 \cdot X_6 = m_7 \cdot X_7 + m_1 \cdot X_1$	$m_6 \cdot h_6 + Q_g = m_7 \cdot h_7 + m_1 \cdot h_1$	$Q_g = m_7 \cdot (h_7 - h_6) + m_1 \cdot (h_1 - h_6)$
Evaporateur		$m_2 = m_3 + m_{10}$	$m_2 \cdot X_2 = m_3 \cdot X_3 + m_{10} \cdot X_{10}$	$m_2 \cdot h_2 + Q_e = m_3 \cdot h_3 + m_{10} \cdot h_{10}$	$Q_e = m_3 \cdot (h_3 - h_2) + m_{10} \cdot (h_{10} - h_2)$
Absorbeur		$m_9 + m_3 = m_4$	$m_9 \cdot X_9 + m_3 \cdot X_3 = m_4 \cdot X_4$	$m_9 \cdot h_9 + m_3 \cdot h_3 = m_4 \cdot h_4 + Q_c$	$Q_a = m_9 \cdot (h_9 - h_4) + m_3 \cdot (h_3 - h_4)$
<p><b>Remarques :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>◆ <math>m_7 = m_{II}</math> (Débit massique de la <i>phase II</i> pauvre en réfrigérant)    ◆ <math>X_I = X_{riche}</math> ( composition du réfrigérant dans la phase riche)    ◆ <math>h_I = h_2</math></li> <li>◆ <math>m_1 = m_I</math> ( Débit massique de la <i>phase I</i> riche en réfrigérant)    ◆ <math>X_7 = X_{pauvre}</math> ( composition du réfrigérant dans la phase pauvre)</li> </ul>					

### 4.2.3 Calcul des propriétés du couple (frigorigène- agent absorbant)

La prédiction des équilibres de phases notamment pour les systèmes dont les données expérimentales ne sont pas toujours disponibles, nécessite l'estimation de différentes propriétés des corps purs tel que les propriétés critiques, le facteur acentrique, la pression de saturation, etc. Pour déterminer ces dernières qui sont indispensables aux calculs, des méthodes de contribution de groupes ont été utilisées. L'idée de base consiste à considérer que les composés existant, sont formés d'un nombre de groupes fonctionnels et la propriété physique d'un constituant est la somme des contributions apportées par ces différents groupes de la molécule, donnant donc une technique qui permet d'établir des corrélations afin de calculer les propriétés cherchées.

Les différentes relations basées sur le concept de contribution de groupes et qui expriment les propriétés des mélanges utilisés sont présentées dans la section suivante.

#### 4.2.3.a Calcul des propriétés critiques

L'une des méthodes assez fiable pour l'estimation des propriétés critiques a été élaborée par Joback [98] qui a exploité la disponibilité des données expérimentales et du développement des techniques statistiques pour la réévaluation de la méthode de Lydersen en ajoutant quelques groupements fonctionnels et en déterminant des valeurs des contributions de groupes correspondantes. Joback a proposé les relations suivantes :

##### □ *Calcul de la température critique*

$$T_C = T_b \cdot \left[ 0.584 + 0.965 \cdot \sum \Delta T - (\sum \Delta T)^2 \right]^{-1} \quad (4.3)$$

où :

- $T_C$  : La température critique exprimée en [K] ;
- $\Delta T$  : La contribution d'un groupe à la température critique ;
- $\sum \Delta T$  : La sommation de contributions de tous les groupes formant la molécule ;
- $T_b$  : La température d'ébullition donnée par :  $T_b = 198 + \sum \Delta b$  ;
- $\Delta b$  : La contribution d'un groupe à la température d'ébullition ;
- $\sum \Delta b$  : La sommation de contributions de tous les groupe formant la molécule.

**NB** : Les valeurs de contribution de groupes :  $\Delta T$ ,  $\Delta b$  sont tabulées dans la référence [93].

□ **Calcul de la pression critique**

$$P_C = (0.113 + 0.0032n_A - \sum \Delta P)^2 \quad (4.4)$$

- $P_C$  : La pression critique exprimée en [bar] ;
- $n_A$  : Nombre d'atomes dans la molécule ;
- $\Delta P$  : La contribution d'un groupe à la pression critique ;
- $\sum \Delta P$  : La sommation de contributions de tous les groupes formant la molécule.

**NB** : Les valeurs de contribution de groupes :  $\Delta P$  sont tabulées dans la référence [93].

□ **Calcul du volume critique**

$$V_C = 17.5 + \sum \Delta V \quad (4.5)$$

- $V_C$  : Le volume critique exprimé en [cm<sup>3</sup>/mol] ;
- $\Delta V$  : La contribution d'un groupe au volume critique ;
- $\sum \Delta V$  : La sommation de contributions de tous les groupes formant la molécule.

**NB** : Les valeurs de contribution de groupes :  $\Delta V$  sont tabulées dans la référence [93].

□ **Calcul du facteur acentrique**

Le facteur acentrique est l'une des constantes des constituants purs qui peut être défini en fonction des propriétés critique ( $T_c$ ,  $P_c$ ) selon la relation [99, 100] :

$$w = \frac{3}{7} \cdot \frac{\theta}{1-\theta} \log P_C - 1 \quad (4.6)$$

- $P_C$  : La pression critique exprimée en [atm] ;
- $\theta$  : représente le rapport  $\left(\frac{T_b}{T_C}\right)$  avec :
- $T_b$  : la température d'ébullition et  $T_C$  : la température critique .

#### 4.2.3.b Calcul du volume molaire à saturation

Le volume molaire à saturation est donné par l'expression suivante:

$$V^S = \frac{R \cdot T_c}{P_C} \cdot z_{RA}^{(1-(1-T_r)^{2/7})} \quad (4.7)$$

avec :

$$z_{RA} = 0.29056 - 0.08775 \cdot w \quad [101]. \quad (4.8)$$

#### 4.2.3.c Calcul de la pression de saturation

La pression de saturation est calculée en utilisant la relation de Pitzer [102] exprimée comme suit :

$$\ln P^S = f^{(0)}(T_r) + w \cdot f^{(1)}(T_r) \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad (4.9)$$

Les fonctions  $f^{(0)}$  et  $f^{(1)}$  ont été exprimées analytiquement par Lee et Kesler [103].

$$f^{(0)} = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.28862 \ln T_r + 0.169347 T_r^6 \quad (4.10)$$

$$f^{(1)} = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \ln T_r + 0.43577 T_r^6 \quad (4.11)$$

#### 4.2.4 Calcul des équilibres de phases

##### 4.2.4.a Calcul de l'équilibre liquide-liquide

La séparation de phase liquide est la clé de la machine frigorifique à démixtion étudiée, sur laquelle est basé le choix de mélanges et donc, elle constitue le centre de la problématique. Pour cela et afin de prédire avec une grande précision la lacune de miscibilité des couples binaires étudiés, deux codes de calcul ont été établis: le premier basé sur le critère d'isoactivité et le deuxième basé sur le modèle développé par Cox et Herington [104]. L'objectif est la détermination de la composition (*concentration*) de chaque constituant du couple binaire dans les deux phases issues de la séparation de phase, qui aura lieu dans le générateur à température constante.

- Modèle basé sur le critère d'iso activité

Les compositions de phases liquides en équilibre sont calculées en partant de la composition totale du système pour aboutir à des valeurs qui satisfont la condition d'équilibre, pour les deux phases. Le code de calcul établi comprend les deux parties suivantes:

- Un code principal pour la détermination des concentrations ;
- Un sous-code représentant le model thermodynamique utilisé dans la prédiction des coefficients d'activités : Le model de l'*UNIFAC* en cas d'absence des données expérimentales et celui de *NRTL* en cas de disponibilité de ces données

##### □ Algorithme de calcul

1. Introduction des données nécessaires pour le calcul tel que : la température, la Composition totale du système et les paramètres utile pour le model *UNIFAC* ou le model *NRTL* ;
2. Initialisation de la composition de chaque constituant (nombre de moles) dans les deux phases et calcul des fractions molaires notées  $X_i^{(l)}$ ,  $X_i^{(g)}$  ;
3. Calcul des coefficients d'activités dans les deux phases en utilisant l'*UNIFAC* ou *NRTL* ;

4. Application du critère d'iso activités dans le calcul d'une fonction test et calcul des fractions molaires notées :  $X_{ni}^{(l)}, X_{ni}^{(ll)}$  en utilisant cette fonction ;
5. Si la différence entre les fractions molaires calculées dans les deux phases

$$\begin{cases} (X_{ni}^l - X_i^l) < \varepsilon \\ (X_{ni}^{ll} - X_i^{ll}) < \varepsilon \end{cases}$$

On termine le calcul, sinon on refait le calcul par les nouvelles fractions molaires  $X_{ni}$  (Retour à l'étape 3) et ainsi de suite jusqu'à la convergence.

#### ▪ **Modèle de Cox et Herington**

C'est un modèle empirique très simple, qui a été proposé par Cox et Herington [104] permet de régresser les données expérimentales, en représentant les deux branches de la lacune de miscibilité d'un mélange binaire, comme étant une corrélation liant les compositions des phases en équilibres et les coordonnées du point critique de la solution ( $T_C, X_C$ ), par l'intermédiaire des paramètres ajustable ( $A', A'', B', B''$ ),

L'équation du modèle de Cox et Herington s'écrit comme suit :

- Pour la première phase :  $X < X_C$  :

$$T = T_C + [A' \log_{10} [(X_1' / X_2')] + B'] \quad (4.12)$$

- Pour la deuxième phase :  $X > X_C$  :

$$T = T_C + [A'' \log_{10} [(X_1'' / X_2'')] + B''] \quad (4.13)$$

L'application de ce modèle nécessite la régression des constantes  $A', A'', B', B''$  et  $T_C$ , à partir des données expérimentales, pour cela la méthode de simplex a été utilisé pour minimiser de la fonction objective exprimée comme suit:

$$F = \sum \left( \frac{(T_{\text{exp}} - T_C + [A' \log_{10} [(X_1' / X_2')] + B']^3)}{T_{\text{exp}}} \right)^2 + \sum \left( \frac{(T_{\text{exp}} - T_C + [A'' \log_{10} [(X_1'' / X_2'')] + B'']^3)}{T_{\text{exp}}} \right)^2$$

#### 4.2.4.b Calcul de l'équilibre liquide-vapeur

L'équilibre liquide- vapeur aura lieu dans l'évaporateur et l'absorbeur de la machine frigorifique considérée. De ce fait deux types de codes de calcul des équilibres liquide vapeur ont été établis, à température et à pression constantes, adoptant l'approche  $\phi$ - $\gamma$ , comme indiqué dans le chapitre précédent.

### ▪ Algorithmes de calcul de l'équilibre liquide-vapeur

#### ✚ A température constante

1. Introduction des données nécessaires pour le calcul tel que : la température ( $T$ ), la composition ( $x$ ), les propriétés du mélange ( $T_C, P_C, V_C, w$ ), et les paramètres de l'*UNIFAC* ;
2. Calcul de la pression de saturation ( $P^S$ ) selon l'équation (4.9) ;
3. Calcul du volume liquide à saturation ( $V^S$ ) selon l'équation (4.7) ;
4. Calcul des coefficients de Viriel selon les équations (3.24), (3.26) ;
5. Calcul des coefficients d'activités par l'*UNIFAC* équations (3.37), (3.38), (3.42) ou *NRTL* équations (3.54), (3.55) ;
6. Calcul des fugacités à saturation selon l'équation (3.35) ;
7. Initialisation de la pression et du coefficient de fugacité (on pose  $\varphi_i = 1$ ) ;
8. Calcul des fugacités selon l'équation (3.34) ;
9. Calcul des fractions molaires de la vapeur par la relation : 
$$\left( y_i = \frac{f_i}{P \cdot \varphi_i} \right)$$
10. Ajustement de la pression par la relation : 
$$P = P \cdot \sum_i y_i$$

Si  $\sum_i y_i = 1$  on termine le calcul, sinon on recalcule le coefficient de fugacité par l'équation (3.25) (retour à l'étape 7) jusqu'à ce qu'on atteigne la convergence.

#### ✚ A pression constante

1. Introduction des données nécessaires pour le calcul tel que : la pression ( $P$ ), la composition ( $x$ ), les propriétés du mélange ( $T_C, P_C, V_C, w$ ), et les paramètres de l'*UNIFAC* ou *NRTL* ;
2. Initialisation de la température et poser ( $\varphi_i = 1$ ) ;
3. Calcul des coefficients de Viriel selon les équations (3.24), (3.26) ;
4. Calcul de la pression de saturation ( $P^S$ ) selon l'équation (4.9) ;
5. Calcul du volume liquide à saturation ( $V^S$ ) selon l'équation (4.7) ;
6. Calcul des coefficients d'activités par l'*UNIFAC*, équations (3.37), (3.38), (3.42) ou *NRTL*, équations (3.54), (3.55) ;
7. Calcul des fugacités à saturation selon l'équation (3.35) ;
8. Calcul des fractions molaires de la vapeur par la relation : 
$$\left( y_i = \frac{f_i}{P \cdot \varphi_i} \right) ;$$

9. Si  $\sum y_i = 1$  on termine le calcul, sinon on aura à un processus itératif où les  $y_i$  seront normalisées à chaque fois en les divisant par  $\sum y_i$  et on recalcule le coefficient de fugacité par l'équation (3.25) (retour à l'étape 7), la température également sera corrigée d'une itération à l'autre selon la variation de  $\sum y_i$  :

- Si  $\sum_i y_i > 1$  on diminue la température :  $(T = T - \Delta T)$  ;
- Si  $\sum_i y_i < 1$  on diminue la température :  $(T = T + \Delta T)$ .

10. Le calcul sera terminé une fois la convergence est atteinte.

Les organigrammes illustrant les algorithmes de calcul sont insérés en annexe II.

### 4.3 Calcul des enthalpies du mélange

Le calcul du coefficient de performance, nécessite la détermination des enthalpies molaires du mélange en tout point du cycle.

Les enthalpies molaires du mélange à l'état liquide est vapeur seront déterminées par les relations suivantes [90] :

$$h^V = \sum_{i=1}^n y_i \cdot \overline{h_i^V} = \sum_i y_i \cdot h_i^* + \left( B^M - T \cdot \frac{dB^M}{dT} \right) \cdot \frac{P}{j} \quad (4.14)$$

$$h^L = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \overline{h_i^L} = \sum_i x_i \cdot h_i^* + h^E + \sum_i x_i \cdot \left[ -\frac{T}{j} \cdot \left( B_{ii} + \frac{R \cdot T}{P} - V_i^{OL} \right) \frac{dP_i^S}{dT} + \left( B_{ii} - T \cdot \frac{dB_{ii}}{dT} \right) \cdot P_i^S + \left( V_i^{OL} - T \cdot \frac{dV_i^{OL}}{dT} \right) \cdot (P - P_i^S) \right] \quad (4.15)$$

Avec :

- $h^V$ ,  $h^L$  : les enthalpies du mélange à l'état vapeur et liquide respectivement [cal/mol] ;
- $\overline{h_i^V}$ ,  $\overline{h_i^L}$  : représentent les enthalpies molaires partielles du mélange à l'état vapeur et liquide respectivement [cal/mol] ;
- $h_i^*$  : Enthalpie molaire du corps pur  $i$  à la température  $T$  et à l'état de gaz parfait [cal/mol] ;

- $y_i$  : Fraction molaire de la vapeur du constituant  $i$  ;
- $x_i$  : Fraction molaire du liquide du constituant  $i$  ;
- $B^M$  : Le second coefficient du Viriel du mélange ;
- $B_{ii}$  : Le second coefficient du Viriel du corps pur  $i$  ;
- $T, P$  : La température [ K ] et la pression [ atm ] respectivement ;
- $P_i^S$  : La pression de saturation du constituant  $i$  [ atm ] ;
- $V_i^{OL}$  : Volume molaire partiel à saturation [ cm<sup>3</sup>/mol ] ;
- $j$  : Un facteur dépendant des unités choisies,  $j=41.3$  présentées ci-dessus.

**NB** : au cours des calculs effectués dans ce travail, des conversions sont faites d'une manière à exprimer les enthalpies en unités SI [j/mol].

#### 4. 3.1 Calcul de $h_i^*$

$$h_i^* = h_0^* + \int_0^T C_p^0 \cdot dT \quad (4.16)$$

$h_0^*$  : Constante choisie de telle sorte que l'enthalpie molaire du liquide à saturation soit nulle à 0°C [90].

$C_p^0(T)$  : Chaleur spécifique c'est une fonction polynomiale [91].

$$C_p^0(T) = C_1 + C_2 \cdot T + C_3 \cdot T^2 + C_4 \cdot T^3 \quad (4.17)$$

$C_1, C_2, C_3, C_4$  sont des constantes extraites de la littérature pour certains constituant.

L'équation (4.16) peut être réécrite sous la forme :

$$h_i^* = h_0^* + C_1 \cdot T + C_2 \cdot \frac{T^2}{2} + C_3 \cdot \frac{T^3}{3} + C_4 \cdot \frac{T^4}{4} \quad (4.18)$$

Dans le cas où on ne dispose pas de données nous proposons d'utiliser la méthode de Joback [93] afin d'estimer les constantes de l'équation (4.17).

C'est une méthode basée sur le concept de contribution de groupes et exprimée par la relation suivante :

$$C_p^0(T) = \left( \sum_j n_j \cdot \Delta a - 37.93 \right) + \left( \sum_j n_j \cdot \Delta b + 0.210 \right) \cdot T + \left( \sum_j n_j \cdot \Delta c - 3.91 \times 10^{-4} \right) \cdot T^2 + \left( \sum_j n_j \cdot \Delta d + 2.06 \times 10^{-7} \right) \cdot T^3 \quad (4.19)$$

- $Cp^0(T)$  : Chaleur spécifique [j/mol] ;
- $n_j$  : Nombre de groupe de type  $j$  ;
- $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta d$  : Les contributions de groupes pour les coefficients  $C_1, C_2, C_3, C_4$  respectivement, leurs valeurs sont tabulées dans la référence [93].

#### 4.3.2 Calcul de $h^E$

D'après la thermodynamique classique il peut être écrit:

$$g^E = R \cdot T \cdot \sum x_i \cdot \ln \gamma_i \quad (4.20)$$

$$S^E = - \frac{\partial g^E}{\partial T} \quad (4.21)$$

et par conséquent :

$$h^E = R \cdot T \cdot \sum x_i \cdot \ln \gamma_i - R \cdot T \cdot \left( \sum x_i \cdot \ln \gamma_i \right) - R \cdot T \cdot \left( \sum x_i \cdot \ln \gamma_i + T \cdot \sum x_i \cdot \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) \quad (4.22)$$

Avec :  $\gamma_i$  le coefficient d'activité du constituant  $i$  dans le mélange liquide calculé selon le model thermodynamique (*UNIFAC* ou *NRTL*) considéré dans ce travail,

donc pour le calcul de  $h^E$ , il faut déterminer le rapport  $\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)$  (*dérivée du coefficient d'activité par rapport à la température*)

Donc pour pouvoir calculer le rapport  $\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)$ , il faut dériver l'expression du coefficient d'activité correspondante à chaque modèle.

Dans cette section on va commencer par la présentation de la procédure de calcul des enthalpies basée sur le modèle *UNIFAC*.

D'après l'équation (3.37) :  $\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$

$$\text{D'où :} \quad \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} = \frac{\partial \ln \gamma_i^C}{\partial T} + \frac{\partial \ln \gamma_i^R}{\partial T} \quad (4.23)$$

$\frac{\partial \ln \gamma_i^C}{\partial T} = 0$  ( le terme  $\ln \gamma_i^C$  est indépendant de la température ).

On doit donc dériver le terme  $\frac{\partial \ln \gamma_i^R}{\partial T}$ .

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} = \frac{\partial \ln \gamma_i^R}{\partial T} = \sum_k v_k^{(i)} \cdot \left( \frac{\partial \ln \Gamma_k}{\partial T} - \frac{\partial \ln \Gamma_k^{(i)}}{\partial T} \right) \quad (4.24)$$

$$\frac{\partial \ln \Gamma_k}{\partial T} = Q_k \left[ \frac{\sum_m \theta_m \cdot \Psi_k \cdot \frac{a_{mk}}{T^2}}{\sum_m \theta_m \cdot \Psi_{mk}} - \frac{\sum_m \left( \theta_m \cdot \Psi_{km} \cdot \frac{a_{km}}{T^2} \right) \cdot \left( \sum_n \Psi_{nm} \right) - \left( \theta_m \cdot \Psi_{kn} \right) \cdot \left( \sum_m \theta_n \cdot \Psi_{nm} \cdot \frac{a_{nm}}{T^2} \right)}{\sum_m \theta_m \cdot \Psi_{mk}} \right] \quad (4.25)$$

Comme il a été déjà mentionné précédemment le calcul de  $(\ln \Gamma_k^{(i)})$  est identique à celui de  $(\ln \Gamma_k)$  (on pose seulement les fractions molaires égale à zéro sauf celle du constituant  $i$  pure qui reste valable pour le calcul de  $\left( \frac{\partial \ln \Gamma_k^{(i)}}{\partial T} \right)$ .

#### 4.3.3 Calcul des rapports $\left( \frac{dP^S}{dT}; \frac{dV_i^{0L}}{dT}; \frac{dB_{ii}}{dT} \right)$

- **Calcul du rapport  $\left( \frac{dP^S}{dT} \right)$**

Le rapport  $\left( \frac{dP^S}{dT} \right)$  représente la dérivée de la pression par rapport à la température sa détermination nécessite la dérivation de l'équation (4.9).

Nous avons donc d'après l'équation (4.9) :

$$P^S = \exp(f^{(0)}(T_r) + w \cdot f^{(1)}(T_r))$$

D'où :

$$\frac{dP^S}{dT} = \frac{d((f^{(0)}(T_r) + w \cdot f^{(1)}(T_r)))}{dT} \cdot \exp(f^{(0)}(T_r) + w \cdot f^{(1)}(T_r)) \quad (4.26)$$

Les expressions polynomiales (4.10), (4.11) seront dérivée par rapport à la température :

$$\frac{df^{(0)}}{dT} = -\frac{6.0948}{T_C} - 1.28862 \frac{1}{T} + \frac{1.01604}{T_C^6} T^5 \quad (4.27)$$

$$\frac{df^{(1)}}{dT} = -\frac{15.6875}{T_C} - 13.4724 \frac{1}{T} + \frac{2.61462}{T_C^6} T^5 \quad (4.28)$$

- **Calcul du rapport  $\left( \frac{dV_i^{0L}}{dT} \right)$**

Le volume molaire à saturation est exprimé par l'équation (4.7) (dans cette équation il est noté  $V^S$ ). D'où on peut déduire :

$$\frac{dV_i^{0L}}{dT} = \frac{d}{dT} \left( \frac{R \cdot T}{P_C} \cdot \left( \frac{1 + (1 - T_r)^{2/7}}{z_{RA}} \right) \right) \quad (4.29)$$

On aboutit finalement à :

$$\frac{dV_i^{0L}}{dT} = \frac{2}{7} \cdot \ln z_{RA} \cdot \left( 1 - \frac{T}{T_C} \right)^{-5/7} \cdot \left( -\frac{1}{T_C} \right) \cdot V_i^{0L} \quad (4.30)$$

### ▪ Calcul du rapport $\left( \frac{dB_{ii}}{dT} \right)$

De la même manière on revient à l'équation (3.26) donnant la variation coefficient de Viriel en fonction de la température qui nous permet d'écrire :

$$\frac{dB_{ii}}{dT} = \frac{R}{P_C} \cdot \left[ \frac{0.33}{T_r^2} + 2 \cdot \frac{0.1385}{T_r^3} + 3 \cdot \frac{0.0121}{T_r^4} + w \cdot \left( \frac{0.46}{T_r^2} + 2 \cdot \frac{0.5}{T_r^3} + 3 \cdot \frac{0.097}{T_r^4} + 8 \cdot \frac{0.0073}{T_r^9} \right) \right] \quad (4.31)$$

A cette issue tous les paramètres nécessaires pour l'évaluation des enthalpies molaires  $h^V$  et  $h^L$ , ce qui nous a permis d'établir un programme de calcul dont l'algorithme de calcul est présenté comme suit:

### □ Algorithme de calcul

1. Introduction des données nécessaires pour le calcul tel que :  $T, P, X, y$   
les propriétés du mélange ( $T_C, P_C, V_C, w$ ), et les paramètres de l'*UNIFAC* ;
2. Calcul de la pression de saturation  $P^S$  selon l'équation (4.9), et du rapport  $\left( \frac{dP^S}{dT} \right)$  selon l'équation (4.26) ;
3. Calcul du volume molaire à saturation  $V^S$  selon l'équation (4.7), et du rapport  $\left( \frac{dV_i^{0L}}{dT} \right)$  selon l'équation (4.30) ;
4. Calcul des second coefficients du Viriel selon les équation (3.24), (3.26) et du rapport  $\left( \frac{dB_{ij}}{dT} \right)$  selon l'équation (4.31) ;
5. Calcul de  $h_i^*$ , équation (4.18) ;
6. Calcul de  $h^E$ , équation (4.22) ;
7. Calcul de  $h^V, h^L$  selon les équations (4.14), (4.15) ;

Finalement il faut noter que ce modèle a été réadapté pour les systèmes où les données expérimentales sont disponibles, dans ce cas le modèle *UNIFAC* est remplacé par le modèle *NRTL*, la chronologie des différentes étapes citée ci-dessus a été maintenue certains points ont été changés outre que le calcul du coefficient d'activité, tel que : le calcul de  $h_i^*$ ,  $h^E$ , démontré par les expressions suivantes :

- **Calcul de  $h_i^*$**

L'expression de l'enthalpie molaire du corps pur  $i$  à la température  $T$  et à l'état de gaz parfait est tirée de la banque de données *DIPPR*[105]

$$h_i^* = A.(T - 273) + \frac{B.C}{\tanh(C/T)} - \frac{B.C}{\tanh(C/273.15)} - D.\tanh(E/T) + D.E.\tanh(E/273.15) \quad (4.32)$$

$$C_p^\circ(T) = A + B.\left(\frac{(C/T)}{\sinh(C/T)}\right)^2 + D.\left(\frac{(E/T)}{\cosh(E/T)}\right)^2 \quad (4.33)$$

**NB :** Les constantes  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  et  $E$  sont tirées aussi de la *DIPPR* [105].

- **Calcul de  $h^E$**

D'après les équations (3.54), (3.55) la dérivée  $\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)$  pour un mélange binaire permet d'exprimer  $h^E$  selon (4.22), par la relation suivante [90]:

$$\frac{h^E}{RT} = \frac{x_1 x_2 G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \cdot \left(1 - \frac{\alpha_{12} \tau_{21} x_1}{x_1 + x_2 G_{21}}\right) \cdot \tau_{21} + \frac{x_1 x_2 G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \cdot \left(1 - \frac{\alpha_{12} \tau_{12} x_2}{x_2 + x_1 G_{12}}\right) \cdot \tau_{12} \quad (4.34)$$

où  $\gamma_i$  le coefficient d'activité du constituant  $i$  dans le mélange liquide est calculé selon le modèle de *NRTL*, donc pour le calcul de  $h^E$  il faut déterminer le rapport  $\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)$  (dérivée du coefficient d'activité par rapport à la température par *NRTL*).

#### 4.4 Calcul de la chaleur latente de vaporisation

L'enthalpie de vaporisation d'un corps pur  $i$  à la température  $T$  est calculée selon l'équation de Giacalone [106] exprimée comme suit :

$$\Delta H_{VT} = \Delta H_{vb} \cdot \left( \frac{1-T_r}{1-T_{br}} \right)^n \quad (4.35)$$

$$\Delta H_{vb} = \frac{R \cdot T_c \cdot T_B \ln P_C}{T_C - T_B} \quad (4.36)$$

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_C} \quad T_r = \frac{T}{T_C}$$

Avec :

- ◆  $n = 0.74 \cdot T_{br} - 0.116$   $0.57 < T_{br} < 0.71$
- ◆  $n = 0.3$   $T_{br} < 0.57$
- ◆  $n = 0.41$   $T_{br} > 0.71$

Tel que :

$\Delta H_{VT}$  : La chaleur latente de vaporisation à la température  $T$  ;

$\Delta H_{vb}$  : La chaleur latente de vaporisation à la température  $T_b$  (*température d'ébullition*) ;

La chaleur latente de vaporisation du mélange sera calculée par pondération aux fractions molaires.

Enfin, l'exécution des différentes étapes des deux modèles (*basé sur UNIFAC et NRTL*) décrites ci-dessus sera illustrée en détail dans le chapitre suivant où tous les résultats obtenus sont présentés.

# **CHAPITRE V**

## **RESULTATS ET DISCUSSION**

## CHAPITRE V

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

**5.1 Introduction**

Il faut Rappel que l'objectif fondamental est d'établir un code de calcul qui permet de simuler la performance du nouveau cycle frigorifique considéré, ce code sera un outil d'investigation des fluides frigorigènes pouvant être utilisé dans cette machine.

Néanmoins Le choix de la paire de fluides la plus adéquate pour être utilisée dans un cycle frigorifique est une tâche qui n'est pas toujours facile. Pour illustrer ce point, l'étude consiste à tester initialement quelques systèmes binaires proposés dans la littérature [73], le critère de la sélection était surtout l'existence d'une région à deux phases, pour une température au-dessus de 40°C qui est la température critique inférieure de la solution (*LCST*). Ensuite le domaine de recherche de fluides a été élargi par une méthode de conception moléculaire des nouveaux absorbants, et enfin une base de données expérimentale a été explorée pour tester des combinaisons binaires satisfaisant les critères de choix énoncés précédemment et disposant des données expérimentales nécessaires aux calculs (*spécifiquement les équilibres Liquide liquide et Liquide vapeur*).

Par conséquent le model de calcul décrit dans le chapitre précédent a été exécuté en trois parties :

Dans la première partie quatre systèmes binaires [73] où les absorbants sont des chaînes d'hydrocarbures avec l'oxygène dans la molécule ont été considérés. Le premier système est une combinaison (solution organique/solution organique), les trois autres systèmes constituent un couplage de certaines fonctions chimiques (absorbant) avec l'eau (réfrigérant). Pour ces systèmes on ne dispose pas de données expérimentales ce qui a nécessité l'application du concept de contribution de groupes pour résoudre le problème et donc utiliser le code basé sur le model *UNIFAC*.

Dans la deuxième partie et afin de montrer l'utilité de la méthode de contribution de groupes, une conception moléculaire de nouveaux absorbants basée sur la combinaison d'un ensemble de groupes bien choisis, a été établie. Les absorbants résultants ont été couplés avec l'eau comme réfrigérant pour être testés en utilisant toujours le code de calcul basé sur le modèle *UNIFAC*.

Enfin dans la troisième partie, une recherche des couples frigorigènes qui peuvent être utilisés comme fluides de travail dans la frigo pompe à démixtion a été effectuée en utilisant la banque de données *DECHEMA (detherm2007)* [107], le critère de choix étant la présence d'une température critique inférieure de la solution. Cette banque de données peut fournir les propriétés des corps purs, ainsi que les données expérimentales (nécessaires aux calculs) des équilibres liquide-liquide et liquide-vapeur de plusieurs systèmes binaires supposés être des fluides de travail dans la frigo pompe à absorption démixtion.

Le choix de fluides de travail et la performance de machine ne peuvent être séparés des conditions opératoires. Pour cela une étude d'optimisation de ces dernières a été effectuée en parallèle, afin de montrer leurs influence d'une part et de déterminer les bonnes valeurs requises d'autre part.

Tous les résultats de simulation obtenus en appliquant le code numérique élaboré, sont présentés dans ce chapitre.

### Partie 1 : Etude des systèmes issus de la littérature

Dans cette partie le modèle basé sur la méthode de contribution de groupes est appliqué pour les systèmes dont certaines données expérimentales, précisément les données d'équilibre de phases, ne sont pas disponibles.

#### 5.1 Identification des systèmes

Les systèmes considérés lors de cette étude sont présentés dans le tableau 5.1 suivant:

**Tableau 5.1** Identification des systèmes à étudier

	Identification	Couple frigorigène		Référence
		Réfrigérant(1)	Absorbant(2)	
Système 1	Structure moléculaire	 <chem>CCNCCc1ccccc1</chem>	<chem>OC(O)CO</chem>	[108]
	Nomenclature	Benzyl Ethyl Amine	Glycérol	

<b>Système 2</b>	<i>Structure moléculaire</i>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -COOH	[73]
	<i>Nomenclature</i>	Eau	Acide hexanoïque	
<b>Système 3</b>	<i>Structure moléculaire</i>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -COO-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	[73]
	<i>Nomenclature</i>	Eau	Propanoate d'éthyle	
<b>Système 4</b>	<i>Structure moléculaire</i>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -COCH <sub>3</sub>	[73]
	<i>Nomenclature</i>	Eau	2-Hexanone	

## 5.2 Calcul des propriétés critiques

En utilisant la méthode de contribution de groupes de Joback [98] décrite précédemment les propriétés critiques sont estimées selon les équations (4.3), (4.4) et (4.5).

Les tableaux (AI.1-AI.4) insérés en annexe I montrent la répartition de groupes ainsi que leurs contributions respectives pour chaque propriété critique. Ces données ont été utilisées dans les calculs. D'autre part et dans le but d'évaluer les résultats de prédiction des propriétés cherchées une comparaison a été établie avec les données expérimentales disponibles dans certains cas, comme montré sur le tableau 5.2 qui résume les résultats de calculs comparés à ceux tirées de la banque de données *DIPPR* [105].

D'où il peut être constaté que les valeurs obtenues pour les propriétés critiques sont raisonnables et dans l'ordre de grandeur fréquemment rencontré pour ce type de composés.

**Tableau 5.2** Résultats de calcul des propriétés des mélanges étudiés.

Composant	$T_c$ [K]		$T_b$ [K]		$P_c$ [bar]		$V_c$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]		$\omega$		$V^S$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]		$P^S$ [bar]	
	Cal	exp [105]	Cal	Exp	cal	Exp [105]	cal	exp [105]	cal	exp [105]	cal	exp	cal	exp
	<i>BEA</i>	703.97	-	486.4	-	35.38	-	458.5	-	0.48	-	378.98	-	4.53 × 10 <sup>-6</sup>
Glycérole	726	850	563	-	66.8	75	254	255	1.70	0.51	114.34	-	3.39 × 10 <sup>-12</sup>	-
Hexanoïque	671.20	663	482.2	-	34.39	32.02	395.5	416	0.68	0.67	346.53	-	2.36 × 10 <sup>-6</sup>	-
Ethyl Propanoate	546.21	564.5	372.0	-	34.88	33.69	341.5	345	0.41	0.39	313.93	-	1.29 × 10 <sup>-3</sup>	-
2-Hexanone	568.13	587	390.6	-	33.37	33.23	377.5	374	0.43	0.38	337.08	-	5.82 × 10 <sup>-4</sup>	-

### 5.3 Prédiction des équilibres liquide-liquide (*courbes de miscibilité*)

Avant de présenter les résultats de calcul des équilibres de phases il faut noter que l'application du code de calcul basé sur le model *UNIFAC* nécessite la répartition de groupes des constituants considérés afin de pouvoir déterminer toutes les données nécessaires aux calculs (*prédiction des coefficients d'activités*). Ces dernières sont tirées de la littérature [93] et résumées dans les tableaux (AI.5-AI.12) insérés en annexe I.

Comme déjà évoqué la séparation liquide-liquide est la clé du cycle frigorifique considéré, et par conséquent le choix de la température de démixtion (*température au niveau du générateur*) demeure un facteur très important qui va sûrement influencer la performance de la machine. Pour bien illustrer ce point il a été choisi de prédire la courbe de miscibilité à des températures du générateur variant entre 348.15 et 448.15 K, intervalle assurant une démixtion à une température supérieure à *LCST* de la solution des mélanges frigorigènes, et permettant l'utilisation d'une source de chaleur à bas niveau dans ce compartiment, (*noter que cet intervalle est généralement utilisé dans les cycles classiques*).

L'exécution des programmes de calcul des équilibres de phases liquide-liquide dont les algorithmes ont été décrits dans le chapitre précédent a permis de construire les courbes présentées sur les figures 5.1 a, b, c et d qui montrent une bonne séparation de phases des quatre systèmes, ce qui veut dire une large lacune de miscibilité.

Rappelons que les courbes de miscibilité dans cette partie sont prédites selon la méthode de calcul classique basée sur le critère de l'iso activité et elles sont confirmées par l'approximation graphique de l'énergie de Gibbs de la solution, calculée en utilisant aussi le modèle *UNIFAC*, comme montré par la figure 5.2 où il peut être constaté que l'inflexion des courbes disparaît progressivement, faisant tendre le système vers une solution homogène, sans séparation de phases.

D'autre part, dans le but de déterminer le point critique du mélange, une autre étude a été effectuée, en variant la température dans un large intervalle. Le résultat n'a pas été apparent numériquement mais l'existence de ce dernier a été constaté, cela peut être argumenté par le système *BEA/ Glycérol*, dont la courbe expérimentale [109] a pu être trouvée et a montré que ce système présente une température critique supérieure (*UCST*) ainsi qu'une température critique inférieure (*LCST*) figure 5.1.a. Ce qui n'a pas pu être confirmé par les calculs effectués, mais plutôt par le biais de la variation de l'énergie de Gibbs du mélange dans un large intervalle de température, comme déjà indiqué la disparition

progressive de l'inflexion de la courbe figure 5.2 a, b, c et d est bien visible d'où l'existence de ce point critique.

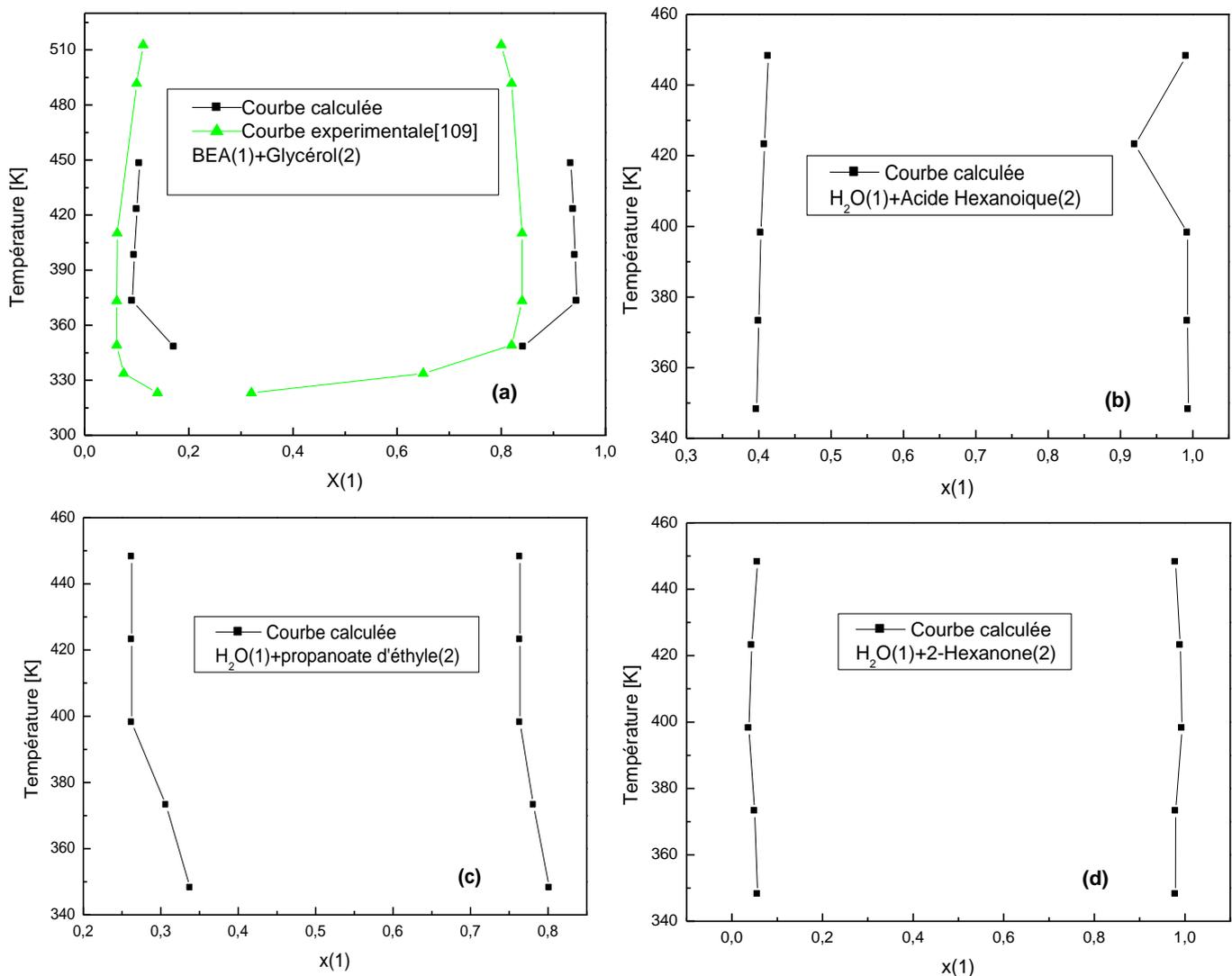
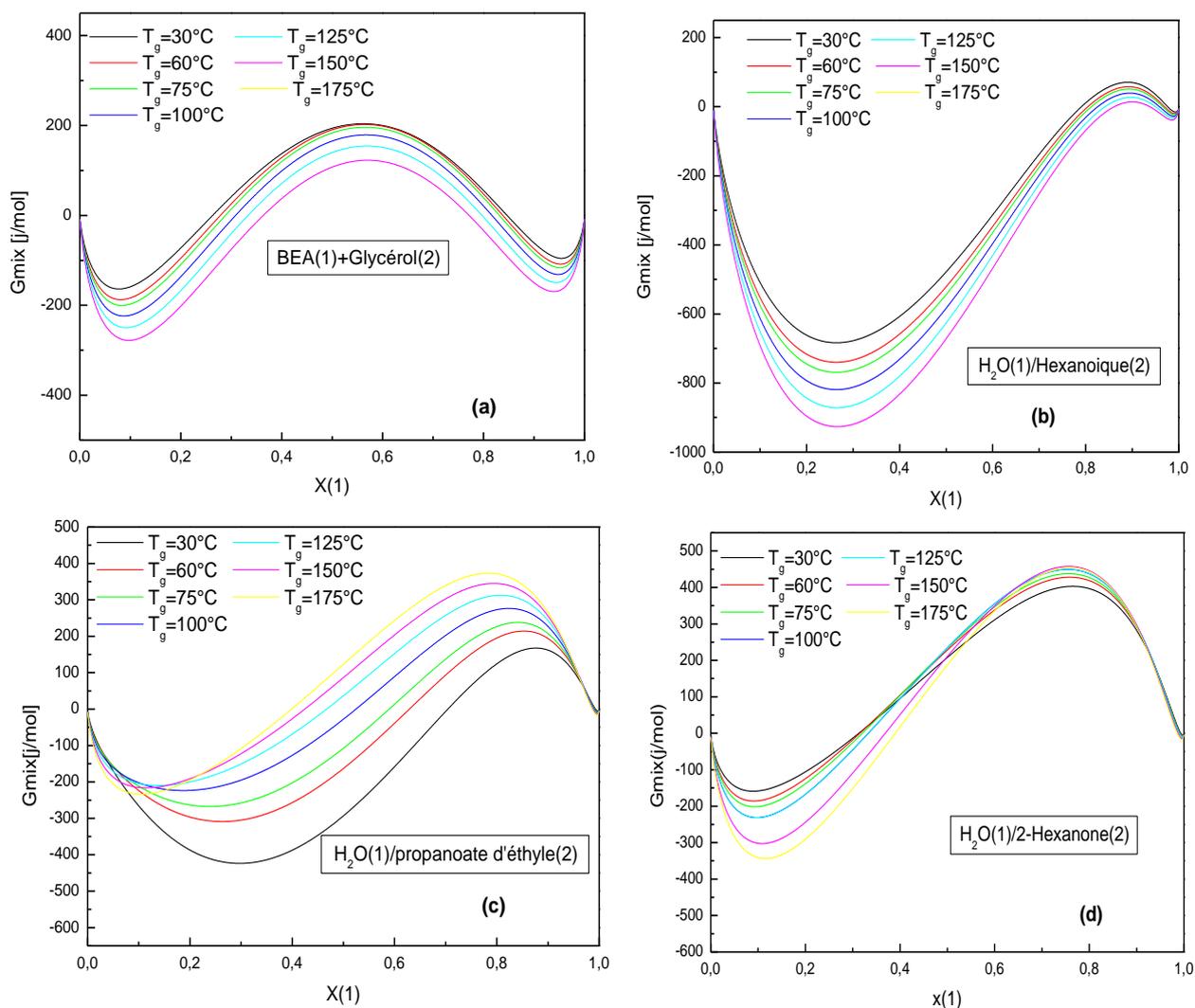


Figure 5.1 Courbes de miscibilités calculées

Enfin on peut conclure que malgré la nature approximative des méthodes de prédiction des équilibres liquide-liquide basées sur le model *UNIFAC*, les résultats obtenus ont montré une concordance raisonnable avec les valeurs expérimentales, que ce soit qualitativement ou quantitativement.



**Figure 5.2** Variation de l'énergie de Gibbs des systèmes étudiés.

#### 5.4 Calcul de l'équilibre liquide-vapeur

La connaissance des équilibres liquide-vapeur est une nécessité dans l'analyse des cycles frigorifiques à absorption où les diagrammes température/pression sont souvent utilisés pour la détermination des conditions opératoires. L'exécution des codes de calcul des équilibres liquide/vapeur décrits dans le chapitre précédent a permis la construction des diagrammes représentés dans les figures 5.3 a, b, c et d.

Ces représentations illustrent le comportement du système à l'équilibre sous les conditions considérées et peuvent être utilisées pour une résolution graphique d'un certain nombre de problèmes.

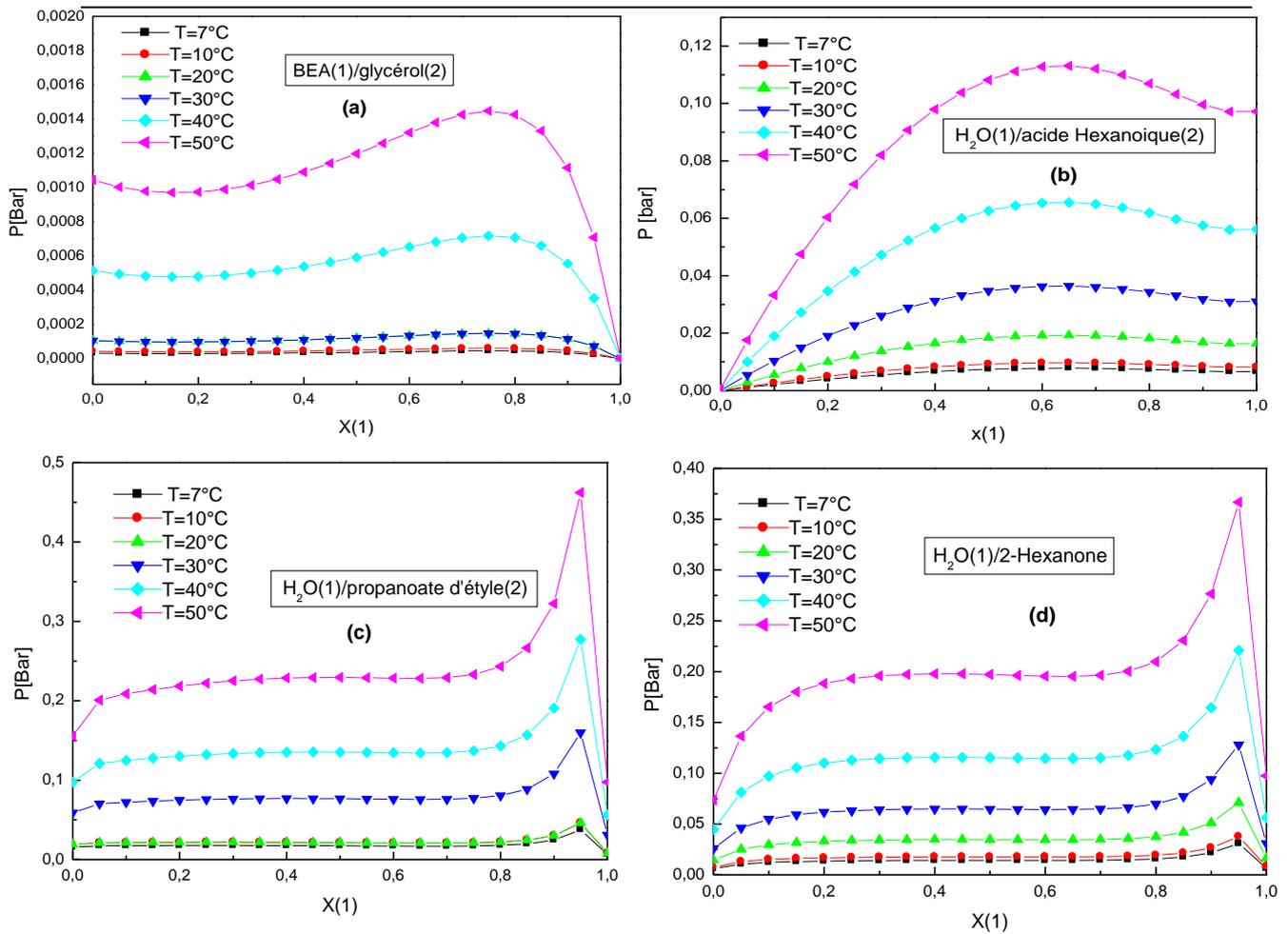


Figure 5.3 Diagrammes des équilibres liquide/vapeur des systèmes étudiés.

La détermination des conditions opératoires au niveau de l'évaporateur et l'absorbeur nous a mené à fixer la température au niveau de l'évaporateur (*de l'ordre des températures utilisées dans les cycles classiques*), en supposant que la fraction du liquide est celle de la phase riche sortant du générateur afin de faciliter les calculs, (*ce qui n'est pas le cas car la détente provoque une vaporisation partielle du mélange*).

L'exécution du programme de calcul des équilibres liquide- vapeur dans le cas isotherme a donné la valeur de la pression ainsi que la fraction de la vapeur dans ce compartiment. Comme il a été déjà mentionné précédemment, la pression dans l'ensemble évaporateur / absorbeur est la même, cette condition conduit à calculer la température au niveau de l'absorbeur par l'intermédiaire de la fraction de la phase pauvre, et donc aboutir à la détermination des conditions de travail dans les deux compartiments (*absorbeur/ évaporateur*). Les résultats de cette procédure de calcul sont résumés dans les tableaux 5.3.a, b, c et d suivants :

Tableau 5.3.a Evaluation des conditions de travail : *BEA / Glycérol*

$T_g$ [K]	Evaporateur			Absorbeur		
	$T_e$ [K]	X(1)	$P_e$ $10^5$ atm	X(1)	$P_a$ $10^5$ atm	$T_a$ [K]
348.15	277.15	0.8423	2.2694	0.1716	2.2694	294.8278
	280.15	0.8423	3.0287	0.1716	3.0287	295.9278
	283.15	0.8423	4.0138	0.1716	4.0138	296.9279
373.15	277.15	0.9450	2.3394	0.0918	2.3394	296.7279
	280.15	0.9450	3.1211	0.0918	3.1211	297.8279
	283.15	0.9450	4.1359	0.0918	4.1359	299.028
398.15	277.15	0.9419	2.3389	0.0958	2.3389	296.6279
	280.15	0.9419	3.1211	0.0958	3.1211	297.7279
	283.15	0.9419	4.1359	0.0958	4.1359	298.828
423.15	277.15	0.9380	2.3293	0.1006	2.3293	296.4279
	280.15	0.9380	3.1084	0.1006	3.1084	297.5279
	283.15	0.9380	4.1191	0.1006	4.1191	298.628
448.15	277.15	0.9339	2.3241	0.1056	2.3241	296.2278
	280.15	0.9339	3.1014	0.1056	3.1014	297.4279
	283.15	0.9339	4.1098	0.1056	4.1098	298.528

Tableau 5.3.b Evaluation des conditions de travail *Eau/ acide Hexanoïque*

$T_g$ [K]	Evaporateur			Absorbeur		
	$T_e$ [K]	X(1)	$P_e$ $10^3$ atm	X(1)	$P_a$ $10^3$ atm	$T_a$ [K]
348.15	277.15	0.9898	5.2824	0.1808	5.2824	312.1288
	280.15	0.9898	6.6074	0.1808	6.6074	313.7289
	283.15	0.9898	8.2203	0.1808	8.2203	315.329
373.15	277.15	0.9798	5.2824	0.1941	5.2824	311.6288
	280.15	0.9798	6.6074	0.1941	6.6074	313.2289
	283.15	0.9798	8.2203	0.1941	8.2203	314.829
398.15	277.15	0.9767	5.2824	0.2078	5.2824	311.1288
	280.15	0.9767	6.6074	0.2078	6.6074	312.7289
	283.15	0.9767	8.2203	0.2078	8.2203	314.2289
423.15	277.15	0.9698	5.2824	0.2186	5.2824	310.7287
	280.15	0.9698	6.6074	0.2186	6.6074	312.3288
	283.15	0.9698	8.2203	0.2186	8.2203	313.9289
448.15	277.15	0.9684	5.2824	0.2327	5.2824	310.3287
	280.15	0.9684	6.6074	0.2327	6.6074	311.8288
	283.15	0.9684	8.2203	0.2327	8.2203	313.4289

**Tableau 5.3.c** Evaluation des conditions de travail : *Eau /propanoate d'éthyle*

$T_g$ [K]	Evaporateur			Absorbeur		
	$T_e$ [K]	X(1)	$P_e$ $10^2$ atm	X (1)	$P_a$ $10^2$ atm	$T_a$ [K]
348.15	277.15	0.8018	1.4468	0.3379	1.4468	314.5290
	280.15	0.8018	1.7987	0.3379	1.7987	316.2291
	283.15	0.8018	2.2242	0.3379	2.2242	317.8292
373.15	277.15	0.7814	1.4145	0.3067	1.4145	315.129
	280.15	0.7814	1.7586	0.3067	1.7586	316.7291
	283.15	0.7814	2.1746	0.3067	2.1746	318.5292
398.15	277.15	0.7638	1.3950	0.2624	1.3950	316.2291
	280.15	0.7638	1.7343	0.2624	1.7343	317.9282
	283.15	0.7638	2.1445	0.2624	2.1445	319.6293
423.15	277.15	0.7638	1.3950	0.2624	1.3950	316.2291
	280.15	0.7638	1.7343	0.2624	1.7343	317.9282
	283.15	0.7638	2.1445	0.2624	2.1445	319.6293
448.15	277.15	0.7638	1.3950	0.2624	1.3950	316.2291
	280.15	0.7638	1.7343	0.2624	1.7343	317.9282
	283.15	0.7638	2.1445	0.2624	2.1445	319.6293

**Tableau 5.3.d** Evaluation des conditions de travail *Eau /2-Hexanone*

$T_g$ [K]	Evaporateur			Absorbeur		
	$T_e$ [K]	X(1)	$P_e$ $10^2$ atm	X (1)	$P_a$ $10^2$ atm	$T_a$ [K]
348.15	277.15	0.9793	2.7972	0.0568	2.7972	338.3304
	280.15	0.9793	3.4179	0.0568	3.4179	340.9306
	283.15	0.9793	4.1559	0.0568	4.1559	343.3307
373.15	277.15	0.9798	2.7880	0.0504	2.7880	339.6305
	280.15	0.9798	3.4064	0.0504	3.4064	342.2307
	283.15	0.9798	4.1415	0.0504	4.1415	344.9308
398.15	277.15	0.9938	1.8200	0.0373	1.8200	338..2304
	280.15	0.9938	2.2217	0.0373	2.2217	340.7306
	283.15	0.9938	2.6992	0.0373	2.6992	343.3307
423.15	277.15	0.9898	2.2891	0.0439	2.2891	338.9305
	280.15	0.9898	2.7924	0.0439	2.7924	341.43
	283.15	0.9898	3.3899	0.0439	3.3899	344.1308
448.15	277.15	0.9793	2.7972	0.0568	2.7972	338.3304
	280.15	0.9793	3.4179	0.0568	3.4179	340.9306
	283.15	0.9793	4.1559	0.0568	4.1559	343.5307

D'après les calculs effectués, il peut être remarqué que pour les deux systèmes (*BEA / Glycérol*) et (*Acide Hexanoïque / H<sub>2</sub>O*), le réfrigérant est très volatile, ce qui n'est pas le cas pour les deux autres systèmes.

En outre, ces résultats indiquent de faibles valeurs de pression dans les deux compartiments (*évaporateur et absorbeur*), ce qui peut justifier un comportement idéal de la phase vapeur des solutions utilisées.

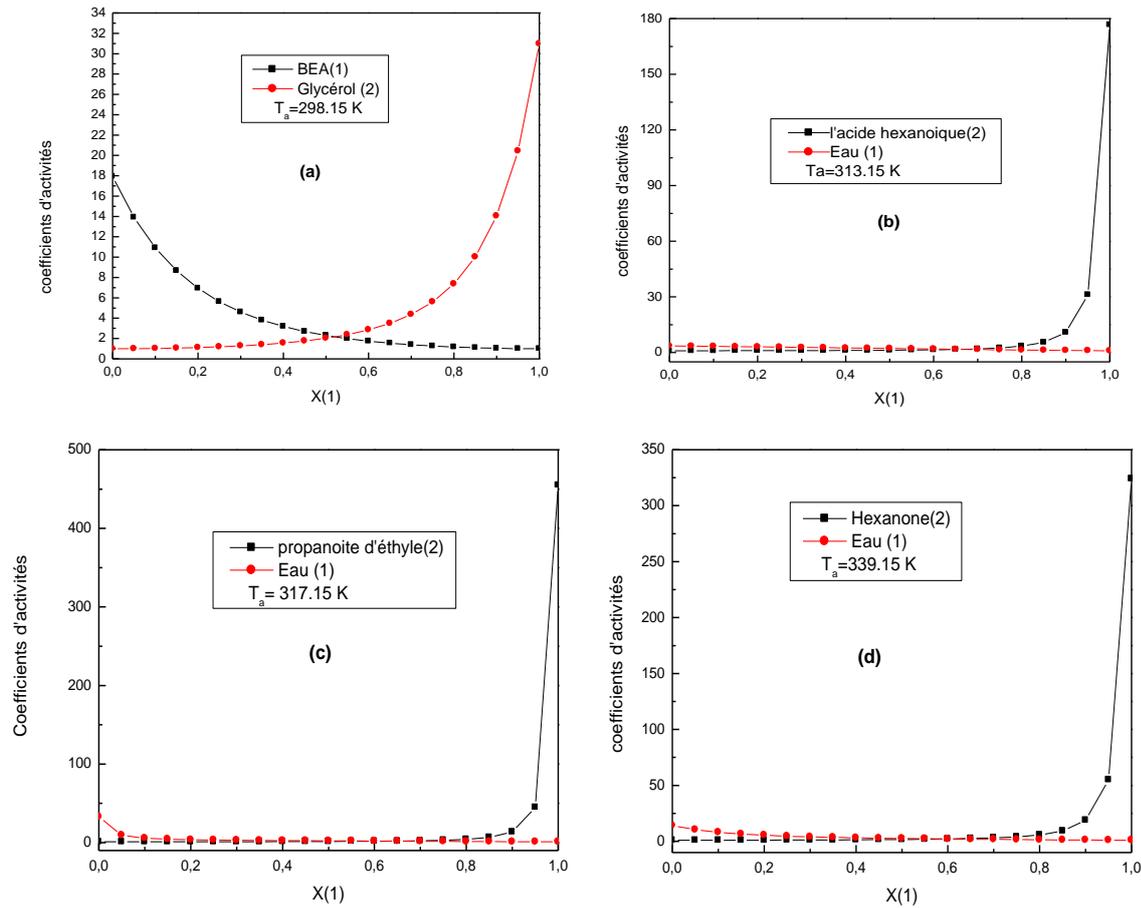
### 5.5 Influence des coefficients d'activités [108]

Les coefficients d'activité ont une influence majeure sur l'opération d'absorption qui s'effectue au niveau de l'absorbeur. En effet, l'activité est un critère qui peut être utilisé pour indiquer le degré d'absorption. Elle doit être petite ( $<1$ ) pour qu'il y aurait absorption, car la déviation à l'idéalité ( $\gamma_i \cdot x_i > 1$ ) signifie que la vapeur ne sera pas absorbée.

Dans cette partie le coefficient d'activité a été prédit en utilisant le model *UNIFAC*. Pour examiner l'influence de ce paramètre dans les mélanges considérés, la variation des coefficients d'activités du couple frigorigène en fonction de la concentration du réfrigérant dans chaque système à la température de l'absorbeur, est représentée par les figures 5.4a, b, c & d. De hautes valeurs du coefficient d'activité du réfrigérant sont constatées pour le système *BEA/Glycérol* par rapport aux autres systèmes sur tout l'intervalle de concentration  $x \in [0,1]$ . Il faut noter qu'il est important de connaître la variation de ces coefficients d'activité dans le domaine de la concentration de la solution pauvre en réfrigérant, d'où on peut constater les variations suivantes :

- *BEA /Glycérol*:  $x_p \in (0.05-0.2)$  correspond à  $\gamma \in (1.02-1.17)$  ;
- *Eau /acide Hexanoïque*:  $x_p \in (0.15-0.3)$  correspond à  $\gamma \in (3.598-2.756)$  ;
- *Eau /propanoate d'éthyle* :  $x_p \in (0.20-0.35)$  correspond à  $\gamma \in (2.80-2.80)$  ;
- *Eau /2-Hexanone*:  $x_p \in (0.03-0.06)$  correspond à  $\gamma \in (3.059-0.92)$ .

Par conséquent, de basses valeurs d'activités pour tous les systèmes, ( $\gamma_i \cdot x_i < 1$ ) sont déduites. Cela justifie les basses valeurs de la pression déjà calculées ainsi que l'influence négligeable sur l'opération d'absorption.



**Figure 5.4** Variation des coefficients d'activités des couples frigorigènes à la température de l'absorbeur.

## 5.6 Calcul des enthalpies et évaluation du COP

L'application de la méthode de Joback dans le calcul des constantes de l'équation (4.17) nécessite une répartition de groupes des constituants utilisés dans le but de déterminer les valeurs des paramètres intervenant dans l'équation (4.18). La répartition de groupes ainsi que toutes les données nécessaires aux calculs sont résumées dans les tableaux (AI.13-AI.16) insérés en annexe I.

Suite aux calculs effectués dans l'évaporateur, on constate que les quatre systèmes considérés dans ce travail montrent un comportement différent sous les conditions fixées. Pour les deux systèmes *BEA/ Glycérol* et *acide Hexanoïque /H<sub>2</sub>O*, on constate que la vapeur sortante de l'évaporateur est quasiment pure (*vaporisation totale du réfrigérant*), contrairement aux deux autres systèmes *propanoate d'éthyle /H<sub>2</sub>O* et *2-Hexanone/H<sub>2</sub>O*, où le réfrigérant est partiellement vaporisé, ceci est due aux conditions imposées.

Par ailleurs en admettant que seul le réfrigérant sort de l'évaporateur et que toute la quantité de l'absorbant provenant du générateur sera recyclée (point10) comme montré dans la figure 2.7. Il faut noter que dans le premier cas (*systèmes volatiles*) la quantité de l'absorbant à recycler est sous forme liquide tandis que pour le second cas (*systèmes moins volatiles*) elle est à l'état liquide- vapeur.

L'application de cette hypothèse permet de simplifier la relation (2.2) donnant l'expression du coefficient de performance de la machine comme suit:

$$COP = \frac{m_I \cdot X_r \cdot (h_3 - h_2) + m_I \cdot (1 - X_r) \cdot (h_{10} - h_2)}{m_{II} \cdot (h_7 - h_6) + m_I \cdot (h_1 - h_6)} \quad (5.1)$$

D'où :

$$COP = \frac{X_r \cdot (h_3 - h_2) + (1 - X_r) \cdot (h_{10} - h_2)}{\frac{m_{II}}{m_I} \cdot (h_7 - h_6) + (h_1 - h_6)} \quad (5.2)$$

**NB :** Rappelons que  $X_r$  est la composition de la phase riche en réfrigérant notée aussi  $x(1)$  ; et  $m_I$  et  $m_{II}$  sont les débit massiques des deux phases riche et pauvre en réfrigérant respectivement issues de la démixtion.

Puisque on ignore les valeurs de  $m_I$  et  $m_{II}$  nous allons suivre l'évolution du  $COP$  en fonction du rapport  $\left(\frac{m_{II}}{m_I}\right)$  et on va optimiser l'intervalle de faisabilité du cycle en prenant comme limite le rendement de Carnot (*le COP ne doit pas dépasser  $\varepsilon_c$* ).

L'efficacité thermique est fixée à 0.7 pour l'échangeur de chaleur inter solution, comme suggéré dans [73].

Il faut aussi mentionner que le calcul des enthalpies des mélanges aux points intéressants du cycle (*points qui interviennent dans l'expression du COP*) nécessite la détermination des conditions telles que : la température, la pression, la composition du mélange ainsi que l'état thermodynamique, en ces points.

Dans le but d'effectuer une étude comparative entre les systèmes considérés une valeur commune de  $\left(\frac{m_{II}}{m_I}\right)$  a été fixée, appartenant au domaine opératoire de la machine, et le  $COP$  a été calculé sous des conditions identiques.

Tout d'abord et avant de donner les résultats finaux, un échantillon de ces derniers est présenté concernant le calcul des enthalpies des différents points du cycle qui ont permis d'accéder au *COP*. Ces résultats sont estimés à une température de l'évaporateur de 280.15 K et différentes valeurs de la température du générateur allant de 348.15 K à 448.15K pour les quatre systèmes considérés, et sont résumés dans les tableaux 5.4, a, b, c et d ; 5.5, a, b, c et d ; 5.6, a, b, c et d ; 5.7a, b, c et d.

◆ **Système BEA (1) +Glycérol (2) :**

**Tableau 5.4.a** Résultats de calcul des différents points du cycle

Point du cycle	Etat	X(1)	P [Pa]	T [K]	h [j/mol]
<b>1</b>	Liquide	0.8423	10000	348.15	20815.09
<b>3</b>	Vapeur	-	3.0287	280.15	86577.70
<b>6</b>	Liquide	0.2021	10000	332.48	45918.30
<b>7</b>	Liquide	0.1716	10000	348.15	48702.30
<b>10</b>	Liquide	0.1577	3.0287	280.15	447.8892

**Tableau 5.4.b** Résultats de calcul des différents points du cycle

Point du cycle	Etat	X(1)	P [Pa]	T [K]	h [j/mol]
<b>1</b>	Liquide	0.9450	10000	373.15	22124.4
<b>3</b>	Vapeur	-	3.1211	280.15	87236.47
<b>6</b>	Liquide	0.13058	10000	350.55	48030.48
<b>7</b>	Liquide	0.0918	10000	373.15	52109.67
<b>10</b>	Liquide	0.055	3.1211	280.15	866.8724

**Tableau 5.4.c** Résultats de calcul des différents points du cycle

Point du cycle	Etat	X(1)	P [Pa]	T [K]	h [j/mol]
<b>1</b>	Liquide	0.9419	10000	398.15	23205.03
<b>3</b>	Vapeur	-	3.1153	280.15	88089.30
<b>6</b>	Liquide	0.13426	10000	368.02	50149.84
<b>7</b>	Liquide	0.0958	10000	398.15	55599.60
<b>10</b>	Liquide	0.0581	3.1153	280.15	1022.957

**Tableau 5.4.d** Résultats de calcul des différents points du cycle

Point du cycle	Etat	X(1)	P [Pa]	T [K]	h [j/mol]
<b>1</b>	Liquide	0.938	10000	423.15	24510.50
<b>3</b>	Vapeur	-	3.1084	280.15	88932.27
<b>6</b>	Liquide	0.1386	10000	385.46	54565.41
<b>7</b>	Liquide	0.1006	10000	423.15	59303.20
<b>10</b>	Liquide	0.0620	3.1084	280.15	1325.856

**Tableau 5.4.e** Résultats de calcul des différents points du cycle

Point du cycle	Etat	X (1)	P [Pa]	T [K]	h [j/mol]
<b>1</b>	Liquide	0.9339	10000	448.15	25592.08
<b>3</b>	Vapeur	-	3.1015	280.15	89920.02
<b>6</b>	Liquide	0.1432	10000	402.93	54565.41
<b>7</b>	Liquide	0.1056	10000	448.15	62928.29
<b>10</b>	Liquide	0.0661	3.1015	280.15	1387.313

◆ **Système H<sub>2</sub>O (1)+ Hexanoïque(2)****Tableau 5.5.a** Résultats de calcul des différents points du cycle

Point du cycle	Etat	X(1)	P [Pa]	T [K]	h [j/mol]
<b>1</b>	Liquide	0.9898	10000	348.15	20815.09
<b>3</b>	Vapeur	-	660.74	280.15	86577.7
<b>6</b>	Liquide	0.2175	10000	337.82	45918.30
<b>7</b>	Liquide	0.1808	10000	348.15	48702.05
<b>10</b>	Liquide	0.0102	660.74	280.15	447.8892

**Tableau 5.5.b** Résultats de calcul des différents points du cycle

Point du cycle	Etat	X(1)	P [Pa]	T [K]	h [j/mol]
<b>1</b>	Liquide	0.9798	10000	373.15	22124.40
<b>3</b>	Vapeur	-	660.74	280.15	87236.47
<b>6</b>	Liquide	0.2298	10000	355.174	48030.48
<b>7</b>	Liquide	0.1941	10000	348.15	52109.67
<b>10</b>	Liquide	0.0202	660.74	280.15	866.8724

**Tableau 5.5.c** Résultats de calcul des différents points du cycle

Point du cycle	Etat	X(1)	P [Pa]	T [K]	h [j/mol]
<b>1</b>	Liquide	0.9767	10000	398.15	23205.03
<b>3</b>	Vapeur	-	660.74	280.15	88089.30
<b>6</b>	Liquide	0.2427	10000	372.53	50149.84
<b>7</b>	Liquide	0.2078	10000	398.15	55599.60
<b>10</b>	Liquide	0.0233	660.74	280.15	1022.957

**Tableau 5.5.d** Résultats de calcul des différents points du cycle

Point du cycle	Etat	X(1)	P [Pa]	T [K]	h [j/mol]
<b>1</b>	Liquide	0.9698	10000	423.15	24510.50
<b>3</b>	Vapeur	-	660.74	280.15	88932.27
<b>6</b>	Liquide	0.2527	10000	389.90	52417.42
<b>7</b>	Liquide	0.2186	10000	423.15	59303.20
<b>10</b>	Liquide	0.0302	660.74	280.15	1325.856

**Tableau 5.5.e** Résultats de calcul des différents points du cycle

Point du cycle	Etat	X(1)	P [Pa]	T [K]	h [j/mol]
<b>1</b>	Liquide	0.9684	10000	448.15	25592.08
<b>3</b>	Vapeur	-	660.74	280.15	89920.02
<b>6</b>	Liquide	0.2661	10000	407.25	54565.41
<b>7</b>	Liquide	0.2327	10000	448.15	62928.29
<b>10</b>	Liquide	0.0316	660.74	280.15	1387.313

◆ Système H<sub>2</sub>O(1) + Propanoate d'éthyle (2) :**Tableau 5.6.a** Résultats de calcul des différents points du cycle

Point du cycle	Etat	X(1)	P [Pa]	T [K]	h [j/mol]
<b>1</b>	Liquide	0.8018	10000	348.15	26421.71
<b>3</b>	Vapeur	-	1798.781	280.15	51996.62
<b>6</b>	Liquide	0.3589	10000	338.54	401992.18
<b>7</b>	Liquide	0.3379	10000	348.15	40676.12
<b>10</b>	Liquide+vapeur	0.1982	1798.781	280.15	16230.59

**Tableau 5.6.b** Résultats de calcul des différents points du cycle

Point du cycle	Etat	X(1)	P [Pa]	T [K]	h [j/mol]
<b>1</b>	Liquide	0.7814	10000	373.15	28640.90
<b>3</b>	Vapeur	-	1758.602	280.15	54636.95
<b>6</b>	Liquide	0.3282	10000	356.22	43178.53
<b>7</b>	Liquide	0.3067	10000	373.15	44994.46
<b>10</b>	Liquide+vapeur	0.2186	1758.602	280.15	15844.43

**Tableau 5.6.c** Résultats de calcul des différents points du cycle

Point du cycle	Etat	X (1)	P [Pa]	T [K]	h [j/mol]
<b>1</b>	Liquide	0.7638	10000	398.15	30954.52
<b>3</b>	Vapeur	-	17343.46	280.15	57110.81
<b>6</b>	Liquide	0.2852	10000	374.05	46825.45
<b>7</b>	Liquide	0.2624	10000	398.15	50189.32
<b>10</b>	Liquide+vapeur	0.2362	17343.46	280.15	15690.71

**Tableau 5.6.d** Résultats de calcul des différents points du cycle

Point du cycle	Etat	X(1)	P [Pa]	T [K]	h [j/mol]
<b>1</b>	Liquide	0.7638	10000	423.15	32748.60
<b>3</b>	Vapeur	-	17343.46	280.15	58816.92
<b>6</b>	Liquide	0.2852	10000	391.55	49063.21
<b>7</b>	Liquide	0.2624	10000	423.15	53818.70
<b>10</b>	Liquide+vapeur	0.2362	17343.46	280.15	15687.68

**Tableau 5.6.e** Résultats de calcul des différents points du cycle

Point du cycle	Etat	X(1)	P [Pa]	T [K]	h [j/mol]
<b>1</b>	Liquide	0.7638	10000	448.15	34589.40
<b>3</b>	Vapeur	-	17343.46	280.15	60573.85
<b>6</b>	Liquide	0.2852	10000	408.053	51199.94
<b>7</b>	Liquide	0.2624	10000	448.15	57656.51
<b>10</b>	Liquide+vapeur	0.2362	17343.46	280.15	15687.68

Système  $H_2O(1) + 2\text{-Hexanone}(2)$ :

**Tableau 5.7.a** Résultats de calcul des différents points du cycle

Point du cycle	Etat	X(1)	P [Pa]	T [K]	h [j/mol]
1	Liquide	0.9793	10000	348.15	21135.68
3	Vapeur	-	3417.92	280.15	38644.45
6	Liquide	0.0987	10000	345.98	47622.36
7	Liquide	0.0568	10000	348.15	49173.63
10	Liquide+vapeur	0.0207	3417.92	280.15	26551.74

**Tableau 5.7.b** Résultats de calcul des différents points du cycle

Point du cycle	Etat	X(1)	P [Pa]	T [K]	h [j/mol]
1	Liquide	0.9798	10000	373.15	22044.41
3	Vapeur	-	3406.41	280.15	39597.84
6	Liquide	0.0926	10000	363.87	50573.85
7	Liquide	0.0504	10000	373.15	53395.31
10	Liquide+vapeur	0.0202	3406.41	280.15	26507.44

**Tableau 5.7.c** Résultats de calcul des différents points du cycle

Point du cycle	Etat	X(1)	P [Pa]	T [K]	h [j/mol]
1	Liquide	0.9938	10000	398.15	211513.63
3	Vapeur	-	2221.718	280.15	45774.94
6	Liquide	0.0807	10000	380.92	53704.59
7	Liquide	0.0373	10000	398.15	58089.86
10	Liquide+vapeur	0.0062	2221.718	280.15	20110.21

**Tableau 5.7.d** Résultats de calcul des différents points du cycle

Point du cycle	Etat	X(1)	P [Pa]	T [K]	h [j/mol]
1	Liquide	0.9898	10000	423.15	23469.01
3	Vapeur	-	2792.42	280.15	43783.52
6	Liquide	0.0868	10000	398.63	56456.52
7	Liquide	0.0430	10000	423.15	62335.85
10	Liquide+vapeur	0.0102	2792.42	280.15	23750.97

**Tableau 5.7.e** Résultats de calcul des différents points du cycle

Point du cycle	Etat	X(1)	P [Pa]	T [K]	h [j/mol]
1	Liquide	0.9793	10000	448.15	24906.12
3	Vapeur	-	3417.924	280.15	42414.88
6	Liquide	0.0987	10000	415.98	58999.82
7	Liquide	0.0568	10000	448.15	66474.33
10	Liquide	0.0207	3417.924	280.15	26551.74

D'autre part, et afin de montrer l'influence du choix des conditions opératoires, des expériences numériques ont été réalisées à plusieurs températures des trois éléments principaux du cycle, selon la procédure déjà expliquée au chapitre précédent et illustrée sur l'organigramme figure 5.5.

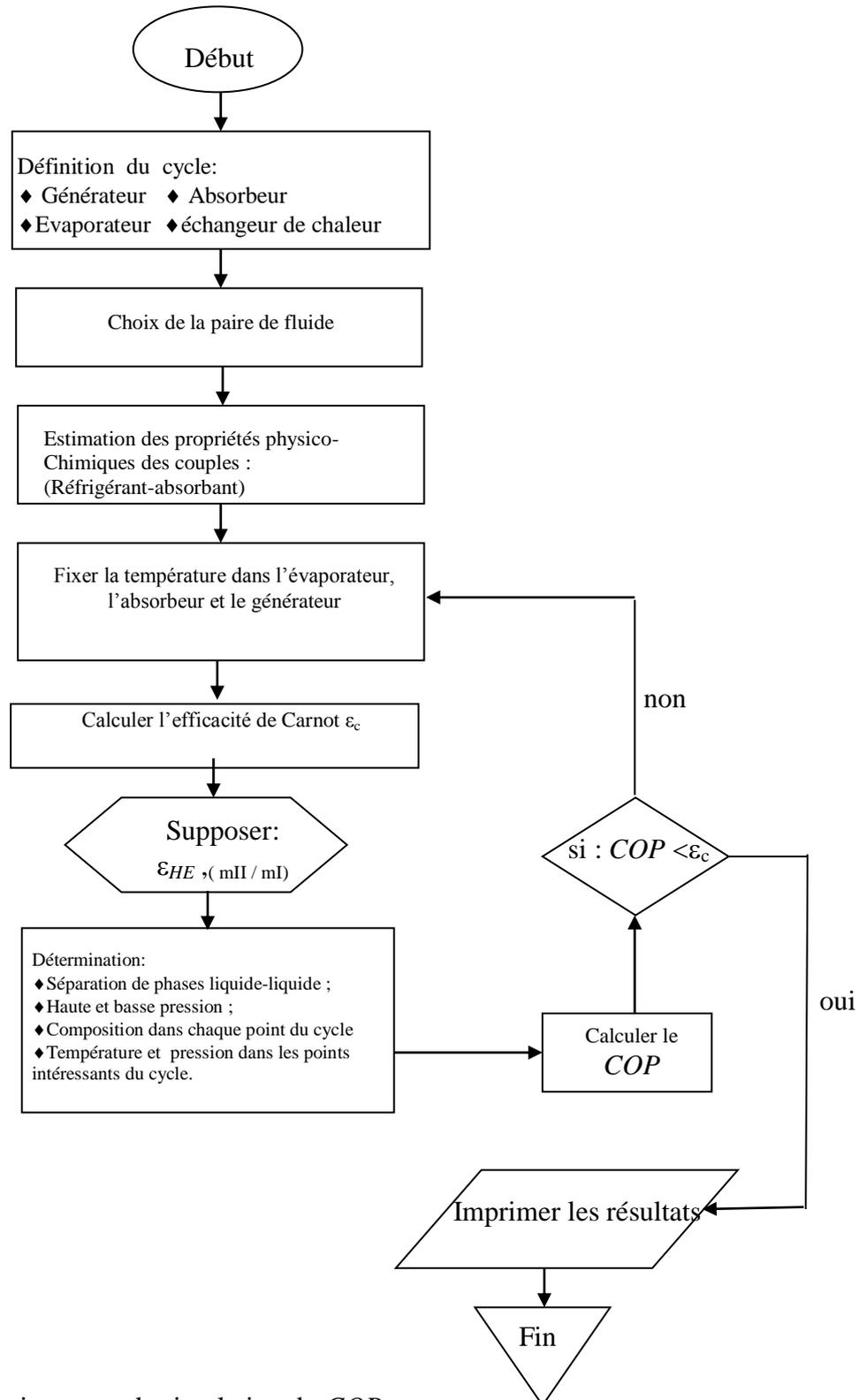


Figure 5.5 Organigramme de simulation du COP

Pour des températures fixes à l'évaporateur, l'évolution du *COP* est suivie en fonction de la température du générateur et ce pour les quatre systèmes (*tout en se situant dans les mêmes conditions afin de pouvoir effectuer une comparaison*).

Les tableaux 5.8 a, b, c et d englobent tous les résultats issus de cette étude et montrent bien la température minimale du générateur, à laquelle la machine commence à fonctionner avec le système considéré, pour des températures choisies à l'évaporateur et à l'absorbeur. Par exemple à la température ( $T_e=280.15\text{ K}$ ), ( $T_g=348.15\text{ K}$ ), le système  $H_2O$ /acide Hexanoïque, ne peut pas fonctionner.

**Tableau 5.8.a** Résultats de simulation du *COP*

Température du générateur $T_g$ [K]	<i>BEA +Glycérol</i>		
	Température de l'évaporateur $T_e$ [K]		
	277.15	280.15	283.15
348.15	0.7455603	0.764355	0.774065
373.15	0.8503852	0.8599471	0.87097
398.15	0.6072905	0.61118338	0.6098067
423.15	0.4622367	0.4646505	0.4067002
448.15	0.364732	0.3391884	0.3698773

**Tableau 5.8.b** Résultats de simulation du *COP*

Température du générateur $T_g$ [K]	$H_2O$ +Acide Hexanoïque		
	Température de l'évaporateur $T_e$ [K]		
	277.15	280.15	283.15
348.15	-	-	-
373.15	1.036542	1.060419	1.084930
398.15	0.7078406	0.7183484	0.7284026
423.15	0.5238577	0.5293832	0.5350659
448.15	0.416593	0.4195807	0.4229327

**Tableau 5.8.c** Résultats de simulation du *COP*

Température du générateur $T_g$ [K]	$H_2O$ +Propanoate d'éthyle		
	Température de l'évaporateur $T_e$ [K]		
	277.15	280.15	283.15
348.15	-	-	-
373.15	0.3733978	0.3810685	0.3892379
398.15	0.2281453	0.2031366	0.2336287
423.15	0.1645383	0.1655966	0.1668631
448.15	0.1255598	0.1221083	0.1264695

Tableau 5.8.d résultats de simulation du COP

Température du générateur $T_g$ [K]	$H_2O + 2\text{-Hexanone}$		
	Température de l'évaporateur $T_e$ [K]		
	277.15	280.15	283.15
348.15	-	-	-
373.15	-	-	-
398.15	0.3796834	0.397398	0.4174846
423.15	0.2162582	0.222976	0.2273007
448.15	0.1388464	0.1398247	0.1420239

D'autre part les figures 5.6 a, b, c et d indiquent une diminution progressive du COP en fonction de la température du générateur à des différentes valeurs de températures d'évaporation (notant une variation peu accentuée pour le système BEA/Glycérol, tandis qu'une légère variation du COP est notée en fonction des trois niveaux de température de l'évaporateur. Cette variation est due aux énergies mises en œuvre pour augmenter les températures dans le générateur et l'évaporateur auxquelles le COP est directement lié.

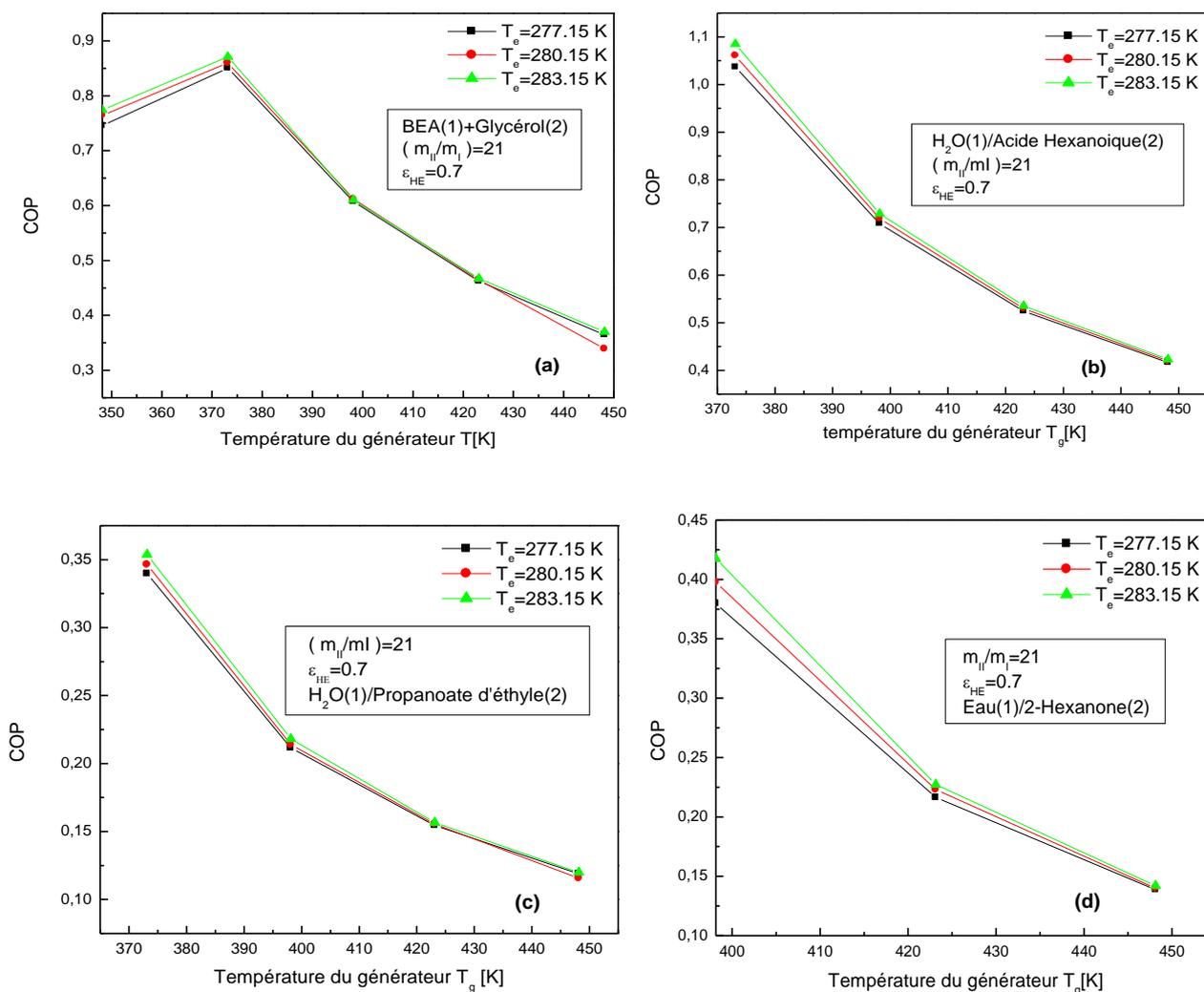


Figure 5.6 Variation du COP en fonction de la température du générateur à différentes températures de l'évaporateur

### 5.7 Comparaison entre les systèmes étudiés

Pour effectuer une comparaison entre l'efficacité du cycle pour les quatre couples les mêmes conditions (*température de l'évaporateur, température du générateur, efficacité de l'échangeur*) ont été adoptées.

La figure 5.7 montre l'évolution du *COP* en fonction de la température du générateur où il peut être remarqué que la chute du *COP* la plus accentuée est obtenue dans le cas du couple (*BEA/ Glycérol*). La classification des systèmes selon l'efficacité est comme suit :

(*Eau/acide Hexanoïque*) > (*BEA/Glycérol*) > (*Eau/2-Hexanone*) > (*Eau/Propanoate d'éthyle*).

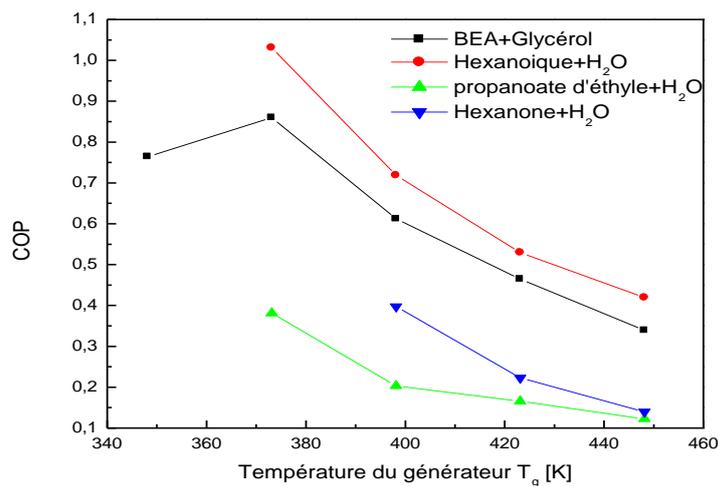


Figure 5.7 Comparaison entre l'efficacité thermique de des systèmes étudiés.

Ce classement, peut être expliqué par le comportement de ces systèmes, en particulier dans l'évaporateur où il a été déjà conclu que les deux systèmes (*BEA/ Glycérol*) et (*Eau/acide Hexanoïque*) sont très volatiles par rapport aux deux autres (*Eau/2-Hexanone*) et (*Eau/Propanoate d'éthyle*), et donc il y'a présence de l'absorbant dans le flux sortant de l'évaporateur ce qui influe sur la puissance de ce dernier en causant une diminution du *COP*. Cette justification s'appuie sur l'analogie avec le cycle classique où l'un des principaux inconvénients dans la machine à absorption est dû au fait que la vapeur du réfrigérant produite contient une quantité non négligeable de l'absorbant, ce qui conduit à une réduction de la puissance de l'évaporateur et par conséquent à celle du *COP*. C'est pour cette raison qu'un dispositif de rectification est introduit de façon à qu'il n'y ait que la vapeur du réfrigérant pratiquement pure qui circule dans la partie froide comme dans le cas d'une machine à absorption fonctionnant avec de l'ammoniaque à titre d'exemple [110].

Il faut noter que l'origine de chaque courbe de la figure 5.8 indique la température du générateur au-dessus de laquelle le cycle n'est pas opérationnel.

Par ailleurs, les résultats de cette étude montrent que pour les conditions fixées, de hautes valeurs du *COP*, peuvent être atteintes, dans certains cas pour les deux systèmes (*BEA/Glycérol*) et (*Eau/Acide Hexanoïque*). Ces valeurs peuvent être considérées comme assez élevées par rapport au cycle à effet singulier qui présente un *COP* de l'ordre de (0.5, 0.65) [73].

A cet égard ces systèmes peuvent être jugés, à priori, comme adéquats pour être utilisés dans cette nouvelle configuration du cycle frigorifique à absorption. Cependant les résultats obtenus restent prédictifs et il faut les valider par une étude expérimentale.

En fin de cette partie il peut être conclu que le concept de contribution de groupes appliqué dans la prédiction du coefficient de performance est un outil très important dans la résolution des problèmes où un manque de données expérimentales est enregistré. Ce qui a encouragé à appliquer le modèle pour tester quelques combinaisons binaires issues d'une conception moléculaire des nouveaux absorbants, sujet de la deuxième partie qui sera présentée juste après.

## Partie 2 : Conception moléculaire des nouveaux absorbants

Les résultats obtenus dans la première partie ont montré la fiabilité du modèle établi qui était basé sur le concept de contribution de groupes, restant dans le même contexte, nous allons proposer dans cette partie une conception moléculaire des nouveaux absorbants avec l'eau comme réfrigérant, suivant la méthodologie de design moléculaire développée par Meniai et al. [111-113] et appliquée par Khatib et al. [114] pour la conception des nouveaux réfrigérants. Les étapes suivies sont énumérées brièvement comme suit :

- *Sélection de groupes* : il est nécessaire de sélectionner les groupes appropriés formant la molécule des composés, qui ont une influence directe sur les propriétés physico chimiques des composants résultants ;
- *Définition des propriétés* : à priori, les propriétés désirées doivent être choisies selon le problème considéré, généralement pour un système réfrigérant/ absorbant les propriétés thermodynamiques et les propriétés de transport, sont très indispensables à savoir

températures d'ébullition, propriétés critiques, chaleur latente, capacité calorifique, enthalpies, équilibres de phase,... etc.

▪ *Combinaison de groupes et évaluation de structure moléculaire* : La molécule est générée par combinaisons de groupes sélectionnés, en obéissant à certaines règles combinatoires prédéfinies et aux lois de la chimie. le nombre de structures moléculaires générées peut être assez important, et donc le problème doit être limité par imposition de certaines contraintes sur certaines propriétés physiques tel que : l'ordre de grandeurs du poids moléculaire, la température d'ébullition,...etc., les valeurs de contraintes peuvent être fixées de sorte à prendre en considération la nature du problème, la disponibilité des ressources de calcul et la capacité de stockage de données, à ce stade les propriétés des structures satisfaisantes les différentes contraintes sont estimées en utilisant les méthodes de contribution de groupes, l'utilisation dépend de la disponibilité des paramètres d'interaction des groupements fonctionnels.

En adaptant cette procédure pour le présent problème, une conception moléculaire des absorbants formés d'une combinaison des groupements (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH, C) et F (*tout en excluant le l'atome du Chlore*) a été établie. Il faut noter que le choix de ces groupements a été fait sur la base de l'efficacité des réfrigérants halogénés dont l'atome de Chlore est indésirable, ce qui a mené à poser la question : est ce qu'il n'existe pas des composants proches de ces derniers dans la structure et possédant une efficacité raisonnable tout en étant passifs envers l'environnement ? Pour répondre à cette question et puisque l'objectif principal est la recherche des fluides adéquats pour l'utilisation dans la machine frigorifique à démixtion, le modèle de simulation du COP décrit dans la partie précédente, est utilisé encore une fois pour tester les nouveaux composants proposés.

Le tableau 5.9 montre les structures moléculaires obtenues ainsi que leurs propriétés physiques calculées.

**Tableau 5.9** Absorbants issus de la conception moléculaire et leurs propriétés physiques

N°	Composant (Absorbant)	Tc [K]	Tb [K]	Pc [atm]	Vc [cm <sup>3</sup> /mol]	ω
1	(CH3) (CH2) (F)	244.49	391.43	47.24	165.50	0.19
2	(F) (CH2) (F)	220.94	355.22	50.73	127.50	0.20
3	(CH3) (CH) (F) (CH3)	266.93	420.60	42.00	215.50	0.21
4	(CH3) (CH) (F) (F)	243.38	385.05	44.92	177.50	0.22
5	(F) (CH) (F) (F)	219.83	349.22	48.16	139.50	0.23
6	(CH3) (C) (F) (CH3) (CH3)	287.02	449.60	37.73	266.50	0.19
7	(CH3) (C) (F) (F) (CH3)	263.47	414.36	40.21	228.50	0.20
8	(CH3) (C) (F) (F) (F)	239.92	378.85	42.94	190.50	0.21
9	(F) (C) (F) (F) (F)	216.37	343.06	45.96	152.50	0.22
10	(CH3) (CH2) (CH) (CH3) (F)	289.81	445.7	37.23	271.50	0.25
11	(CH3) (CH2) (CH) (F) (F)	266.26	410.92	39.66	233.50	0.26
12	(F) (CH2) (CH) (F) (F)	242.71	376.01	42.61	242.50	0.24

13	(CH3) (CH) (C) (F) (CH3)	285.18	445.37	42.61	242.50	0.24
14	(F) (CH) (C) (F) (CH3)	261.63	410.21	45.59	204.50	0.25
15	(F) (CH) (C) (F) (F)	238.08	374.78	48.90	166.50	0.26
16	(CH3) (CH2) (C) (F) (CH3) (CH3)	309.90	473.86	33.65	322.50	0.24
17	(CH3) (CH2) (C) (F) (F) (CH3)	286.35	439.48	35.73	284.50	0.24
18	(CH3) (CH2) (C) (F) (F) (F)	262.80	404.86	38.01	246.50	0.25
19	(F) (CH2) (C) (F) (F) (F)	239.25	369.98	40.52	208.50	0.26
20	(CH3) (CH2) (C) (F) (CH3) (CH3)(CH3)	333.48	501.34	28.78	387.50	0.24
21	(CH2) (CH2) (C) (F) (F) (CH3) (CH3)	309.93	467.59	30.42	349.50	0.25
22	(CH3) (CH2) (C) (F) (F) (F)	286.38	433.60	32.21	311.50	0.26
23	(CH3) (CH2) (C) (F) (F) (F) (F)	262.83	399.39	34.16	273.50	0.26
24	(F) (CH2) (C) (F) (F) (F) (F)	239.28	364.93	36.29	235.50	0.27

Rappelons que ces absorbants ont été combiné avec l'eau comme réfrigérant pour former le couple frigorigène à tester dans le cycle.

A titre d'illustration les absorbants 6,7 et 16 à savoir : CH<sub>3</sub>- C- F- CH<sub>3</sub>- CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>- C- F- F- CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>- CH<sub>2</sub> -C- F- -CH<sub>3</sub>- CH<sub>3</sub>, ont été choisis Ces absorbants ont été choisi arbitrairement pour être testés, tout en respectant certains caractéristiques du couple frigorigène tel que la différence entre les températures d'ébullition et la démixtion en deux phases aux conditions opératoire considérés.

L'application du model *UNIFAC* nécessite des données caractéristiques aux groupes. Ces dernières sont résumées dans les tableaux (AI.17, AI18) insérés en annexe I

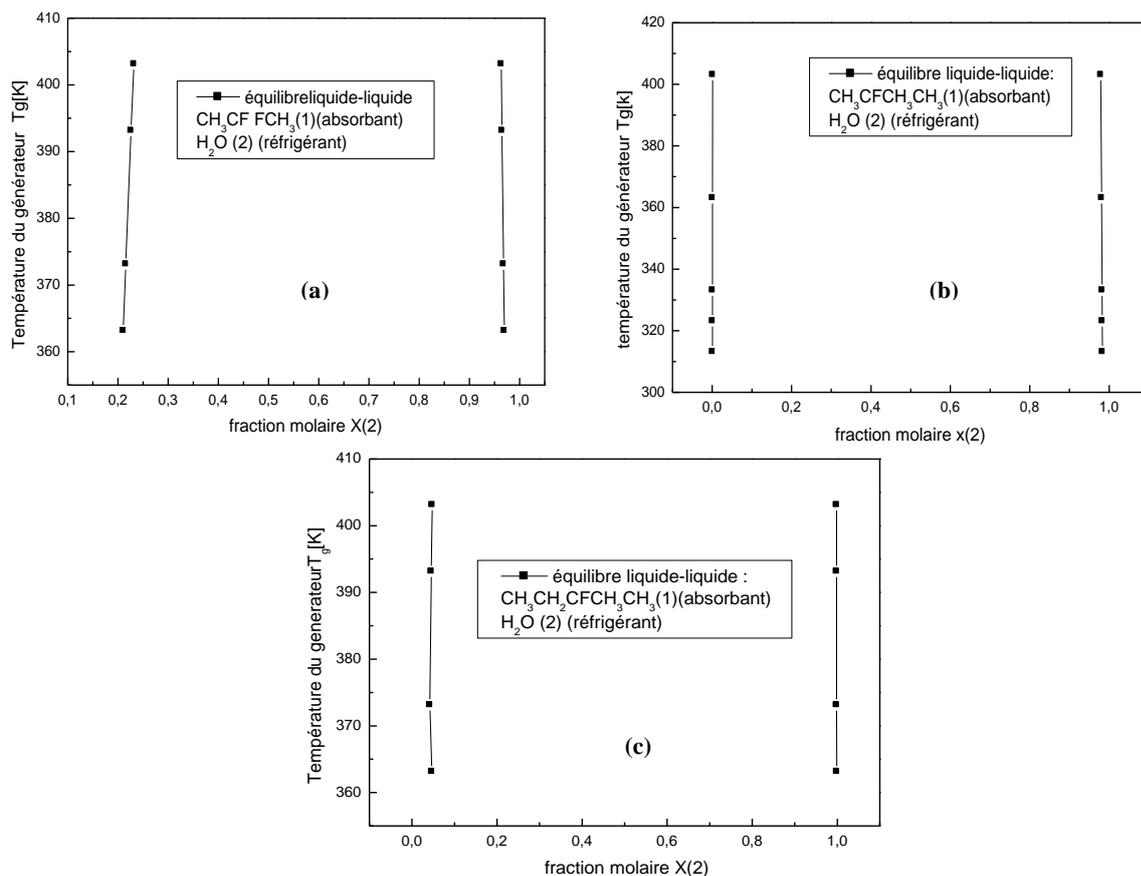


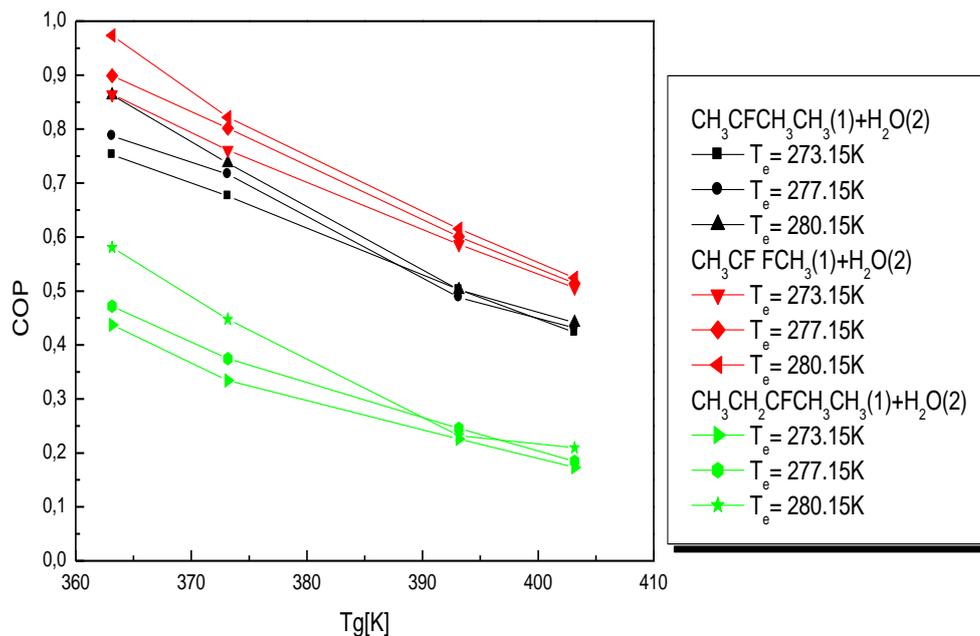
Figure 5.8 équilibres liquide-liquide

Les résultats de prédiction des équilibres de phases liquides sont représentés sur les figures 5.8 a, b et c, où on peut constater que les trois systèmes considérés montrent une large courbe de miscibilité dans le domaine de température imposé, avec une phase riche et une autre pauvre en réfrigérant, satisfaisant les besoins du cycle en vue d'une bonne performance.

Le modèle de calcul du *COP* décrit précédemment a été appliqué pour tester leur performance.

Aux différentes valeurs de températures au niveau de l'évaporateur 273.15K, 277.15K et 280.15K, les trois systèmes considérés ont un comportement similaire, comme montré par la figure 5.9. En dépit de ses bonnes valeurs, le *COP* diminue avec l'augmentation de la température au niveau du générateur, et augmente avec l'augmentation de la température au niveau de l'évaporateur.

Cette variation est compatible avec celle obtenue dans la première partie, ce qui confirme la fiabilité du modèle élaboré d'une part et la possibilité d'utiliser ces nouveaux mélanges à base des nouveaux absorbants, d'autre part.



**Figure 5.9** La variation du *COP* en fonction de la température du générateur

Par conséquent le modèle élaboré peut être systématisé et utilisé pour tester un nombre plus important de nouveaux systèmes susceptibles d'être des alternatives performants tout en étant passifs envers l'environnement.

### **Partie 3 : Recherche des paires de fluides Présentant une lacune de miscibilité**

Dans cette dernière partie de modélisation, une investigation assez approfondie a été effectuée en utilisant la base de données Detherm [107], dans le but d'établir un inventaire des systèmes susceptibles d'être utilisés dans la frigo pompe à absorption démixtion.

La procédure suivie dans cette partie peut être décrite comme suit :

- Définir un système présentant une température critique inférieure de solution ;
- Chercher des données expérimentales des équilibres liquide- Liquide et liquide vapeur;
- Utiliser le model de Cox et Herington pour la détermination de la Température critique du mélange ;
- Régression des données d'équilibre en utilisant le model *NRTL(optimisation des paramètres d'interactions)* ;
- Simuler le *COP* de la machine en appliquant la démarche décrite dans le chapitre précédent ;

Dans la base de données, 5741 mélanges présentant une lacune de miscibilité sont répertoriés. Cependant la sélection n'a pas été facile d'où la nécessité d'introduire de nouvelles contraintes pour limiter la recherche à une taille raisonnable et maîtrisable. Pour cela les deux critères fondamentaux suivants ont été adoptés:

- Présence d'une lacune de miscibilité avec  $LCST > 40^{\circ}C$  (*critères essentiel*);
- Différence entre les températures d'ébullition considérable (*critères souhaitable*).

Un nombre restreint de systèmes ont satisfait ces deux critères dont les neuf qui ont été considérés dans cette étude avec l'eau comme réfrigérant commun, sont montrés dans le tableau 5.10.

Il faut noter que *LCST* en tant que donnée expérimentale n'est pas toujours disponible d'où la nécessité de sa détermination. Pour cela, la procédure a consisté à régresser les données d'équilibres liquide-liquide en utilisant le modèle de Cox et Herington [104].

**Tableau 5.10** liste des mélanges présélectionnés présentant *LCST*

N° du système	Constituant 1	Constituant 2
1	1,2 propylène glycol ether	Eau
2	6-diméthylpyridine	Eau
3	1-méthylpyridine	Eau
4	2,4 Diméthylpyridine	Eau
5	2,6 Diméthylpyridine	Eau
6	DEGmonoamylether	Eau
7	triéthylamine	Eau
8	Méthyl-diéthyl amine	Eau
9	Hexyl carbitol	Eau

Comme évoqué dans le chapitre précédent, le modèle de Cox et Herington décrit par les équations (4.12) et (4.13), nécessite la régression des constantes  $A'$ ,  $A''$ ,  $B'$ ,  $B''$  et  $T_c$ . La méthode numérique utilisée pour cela est celle basée sur la méthode de simplex qui consiste en la minimisation de la fonction objective exprimée comme suit:

$$F = \sum \left( \frac{(T_{\text{exp}} - T_c + [A' \log_{10} [(X_1' / X_2')] + B']^3)}{T_{\text{exp}}} \right)^2 + \sum \left( \frac{(T_{\text{exp}} - T_c + [A'' \log_{10} [(X_1'' / X_2'')] + B'']^3)}{T_{\text{exp}}} \right)^2 \quad (5.1)$$

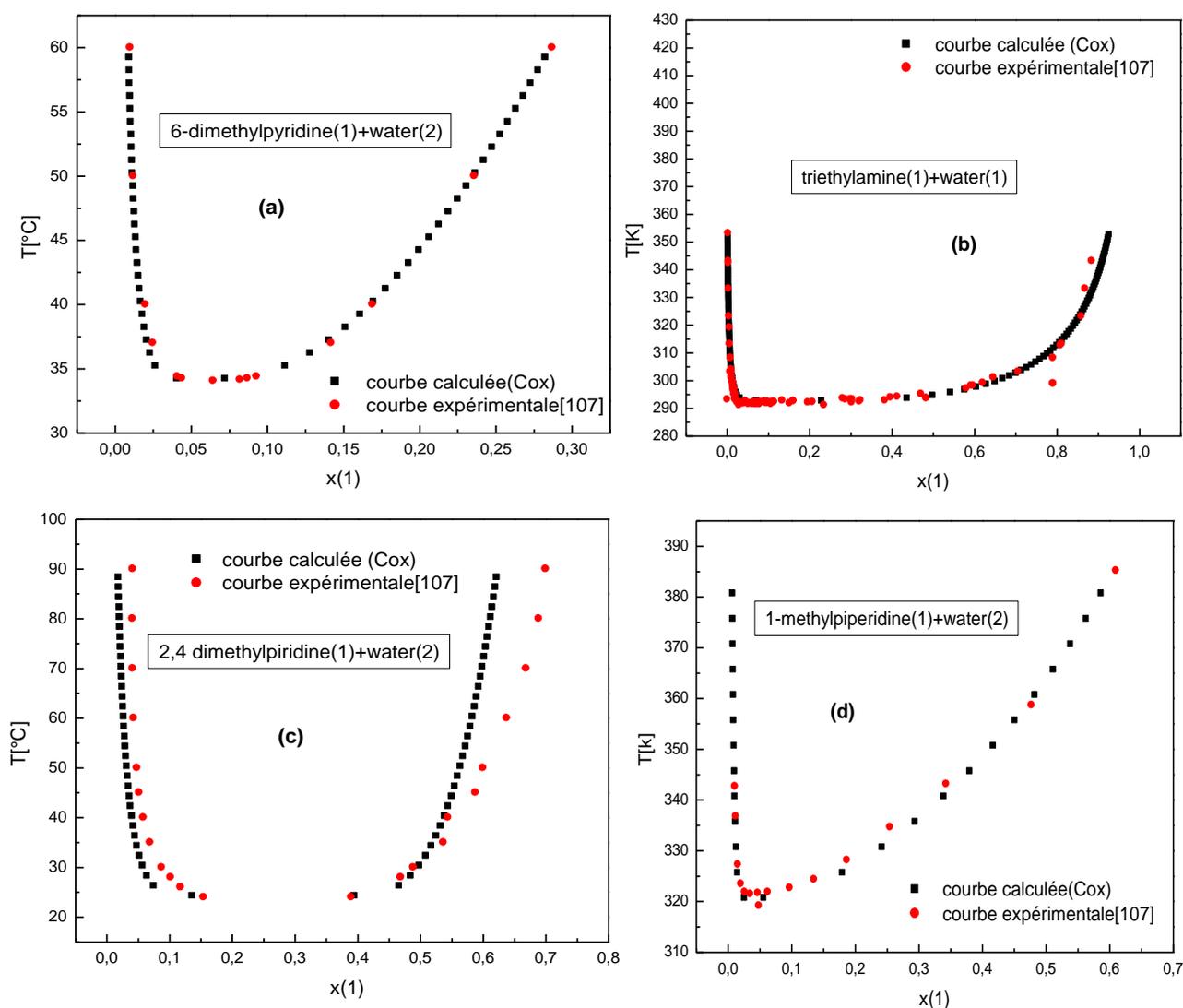
Les résultats obtenus pour les neuf systèmes du tableau 5.10 sont montrés dans le tableau 5.11 comme suit:

**Tableau 5.11** Résultats de régression des paramètres du modèle de Cox et Herington

N°	Paramètres du modèle de Cox et Herington				
	$A'$	$A''$	$B'$	$B''$	$T_c$ (LCST)
1	7.981990739	-6.959080999	-10.41143763	5.890134811	317.8793661 K
2	-4.180712774	3.8875770400	-5.544721801	4.497008712	34.22659900 °C
3	-6.678822670	2.722176747 0	-10.34102149	3.501630261	320.6550000 K
4	-4.372626195	9.9511955330	-3.503209310	1.8471008021	24.29202200 °C
5	4.0511961110	-4.1719598551	1.745669892 0	-2.638352105	32.32131000°C
6	8.0777318570	-5.7997819970	-15.39725372	6.6740153410	319.9128000 K
7	-2.657732252	2.4059459020	1.2658383630	-2.9629402610	292.6000000 K
8	-3.911798589	2.2708999130	3.2044855570	1.62411172000	98.76597400°C
9	-4.209615190	10.299600950	6.1962436980	-25.133312452	283.9400000 K

Les résultats sont très proches de ceux indiqués dans la référence [104], pour les systèmes (6-diméthylpyridine/ eau) et (2.6 Diméthylpyridine/ eau), indiquant donc la fiabilité de la méthode.

Ces constantes ont permis de régresser les données d'équilibres des systèmes listés, dans le tableau 5.10 et les résultats sont représentés sur les figures 5.10a, b, c, d, e, f, g, h et i, où on constate une très bonne concordance entre les données expérimentales et celles calculées par le modèle de Cox et Herington.



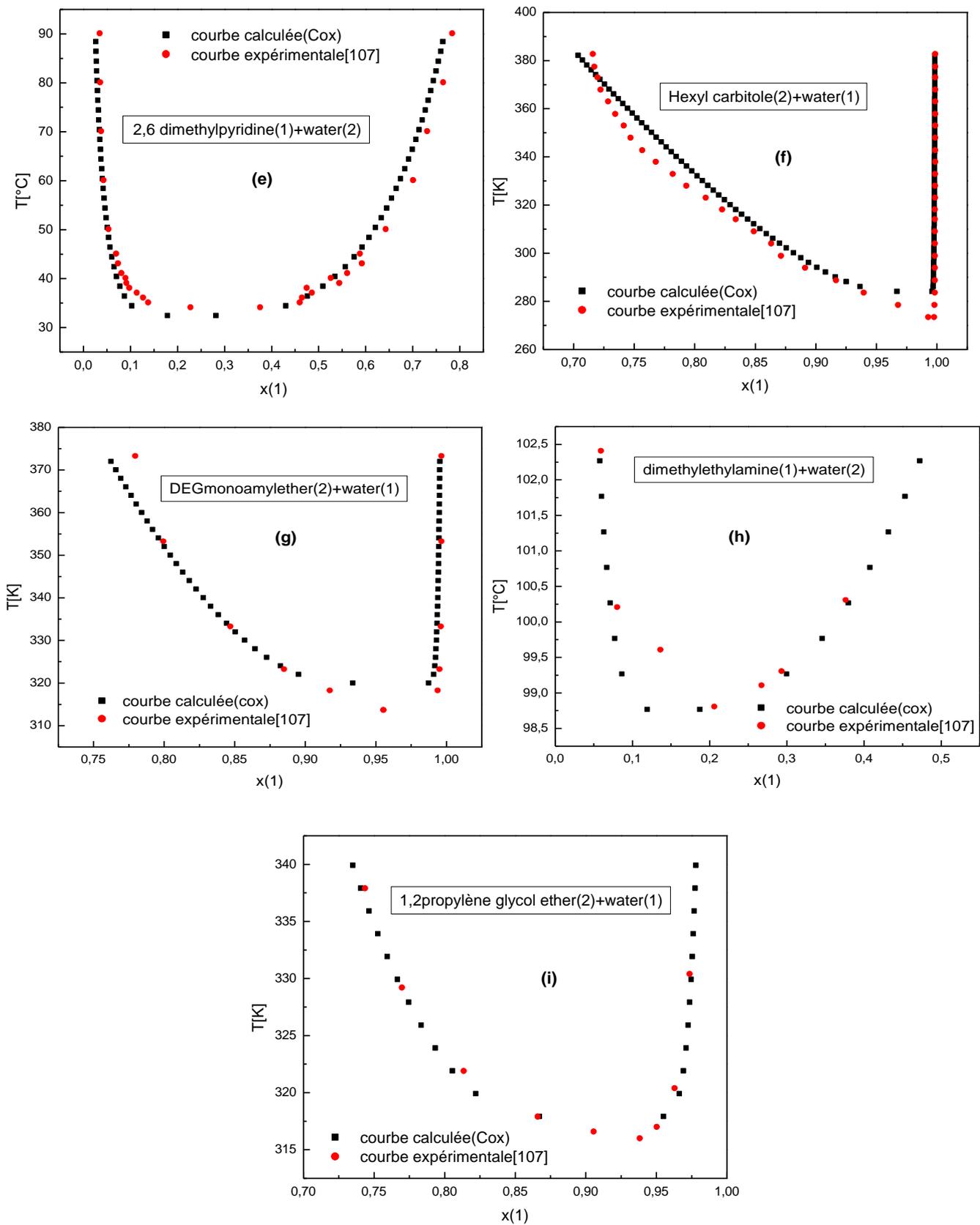


Figure 5.10 Régression des données d'équilibre par le model de Cox et Herington.

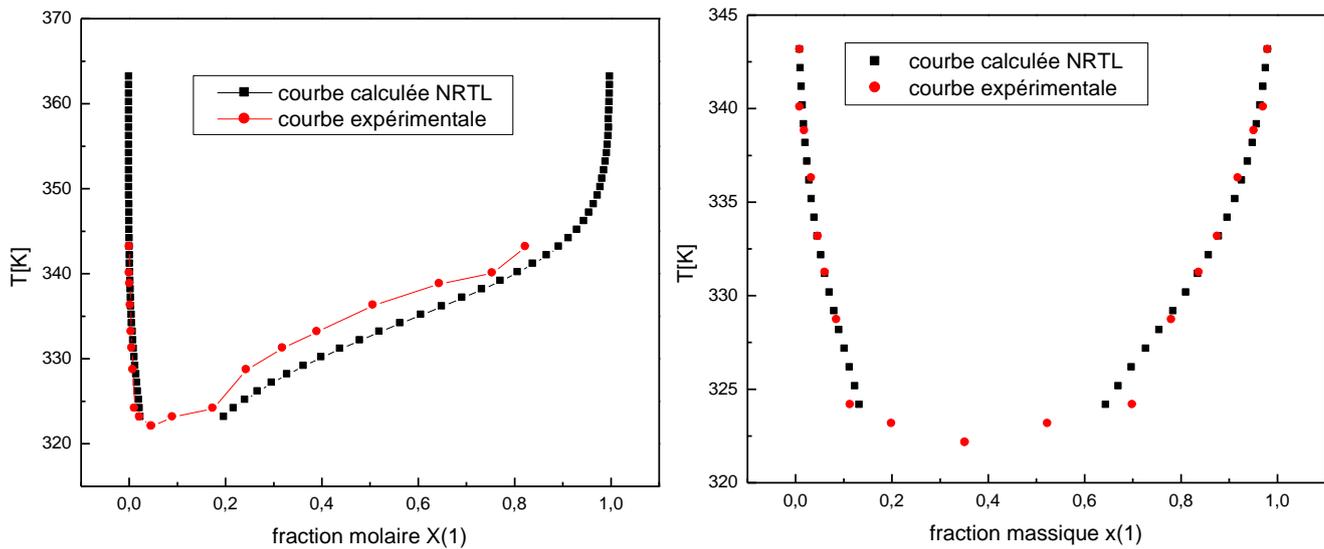
La figure 5.10 montre que les courbes de miscibilité sont dans l'ensemble étroites malgré que les systèmes présentent quelques fois une lacune de miscibilité à une température raisonnable ( $>40^{\circ}\text{C}$ ), critère fondamental dans le choix de la paire de fluides. Ces systèmes ont été étudiés en appliquant le code de calcul décrit dans le chapitre précédent qui est basé sur le modèle *NRTL*. Les données d'équilibres liquide-liquide et liquide-vapeur ont été régressés avec précision mais le problème se posait surtout dans le choix des conditions opératoires pour certains systèmes, et dans la performance pour d'autres. Par conséquent les résultats n'étaient pas bons pour la majorité des systèmes considérés et ce, comme prévu, à cause des lacunes de miscibilité montrées qui sont assez étroites.

Cependant, les résultats sont présentés pour le système *MDEA/Eau* qui s'est avéré le plus adéquat quant à son utilisation dans la machine considérée. Ce système a une température critique de la solution supérieure à  $40^{\circ}\text{C}$  et une large courbe de miscibilité.

Les résultats de calculs obtenus en appliquant le modèle décrit dans le chapitre précédent pour ce système sont résumés dans la section suivante.

- **Courbe de miscibilité**

Le programme de calcul des équilibres liquide-liquide basé sur le modèle de *NRTL* a été appliqué après avoir régressé les paramètres d'interactions en utilisant les données expérimentales. La figure 5.11 montre la courbe de miscibilité issue de l'exécution du code de calcul pour le mélange binaire *MDEA/ eau* où une bonne concordance entre les résultats calculés et les données expérimentales peut être constatée. Étant donné la différence des masses molaires de chacun des constituants, il faut préciser qu'une différence existe entre la lacune de miscibilité en termes de fractions massiques figure 5.11.a et celle en terme de fractions molaires figure 5.11.b. Cette dernière est un peu étroite au voisinage de la température critique inférieure, et devient large au-delà d'une certaine température. Ce qui doit être pris en considération lors du choix de la température de démixtion pour le fonctionnement du cycle.

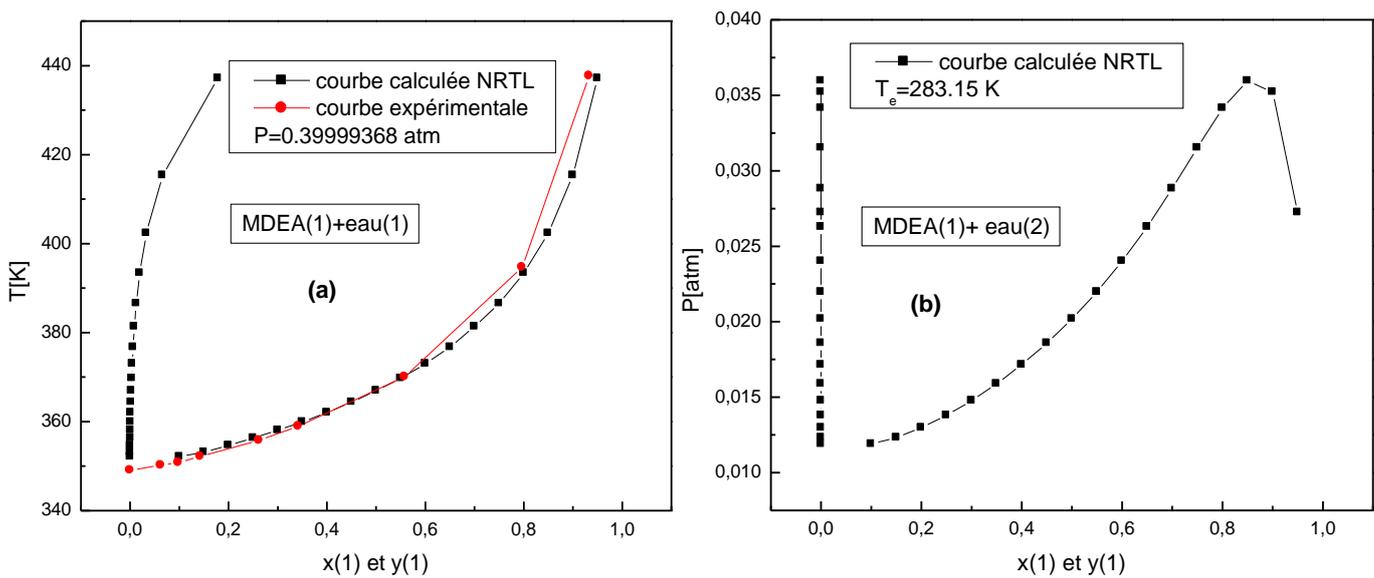


**Figure 5. 11** Comparaison entre les courbes de miscibilité calculées et expérimentales  
(Système *MDEA/eau*).

#### ▪ Equilibre liquide vapeur

Il faut rappeler que le calcul des équilibres liquid- vapeur a été effectué en utilisant le modèle de *NRTL* pour le calcul du coefficient d'activité en phase liquide et l'équation d'état de Viriel pour le calcul de la fugacité en phase vapeur. Les propriétés critiques utilisées dans les calculs ont été tirés de la banque de données *DIPPR* [105] et l'équation d'Antoine a été utilisée dans le calcul de la pression de vapeur. Deux types de codes de calcul ont été établis, à pression constante et à température constante. L'utilisation de ces codes pour le système considéré *MDEA+ eau* a permis de représenter les courbes ( $T$  vs  $x, y$ ) et ( $P$  vs  $x, y$ ) des figures 5.12a et 5.12b, respectivement où une bonne concordance avec les données expérimentales disponibles [107] est notée.

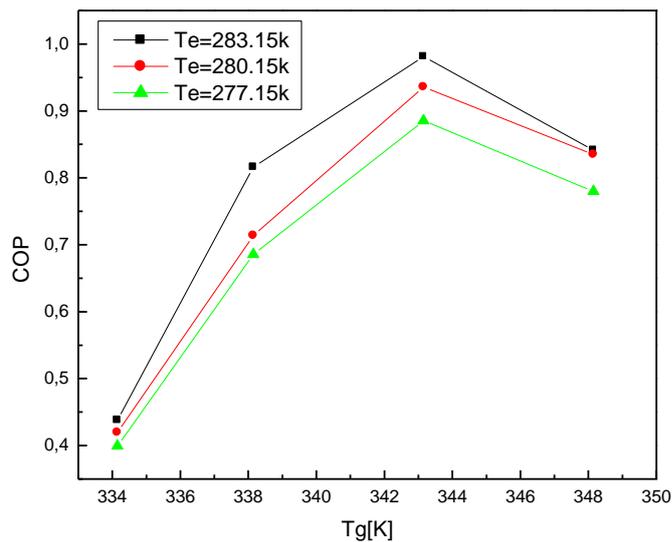
Notant que l'équilibre liquide- vapeur aura lieu dans l'évaporateur et l'absorbeur, et ces diagrammes peuvent être utilisés pour résoudre le problème du choix des conditions opératoires (pression et température).



**Figure 5.12** Diagrammes liquide vapeur du système MDEA/eau ( $T_{xy}$  and  $P_{xy}$ )

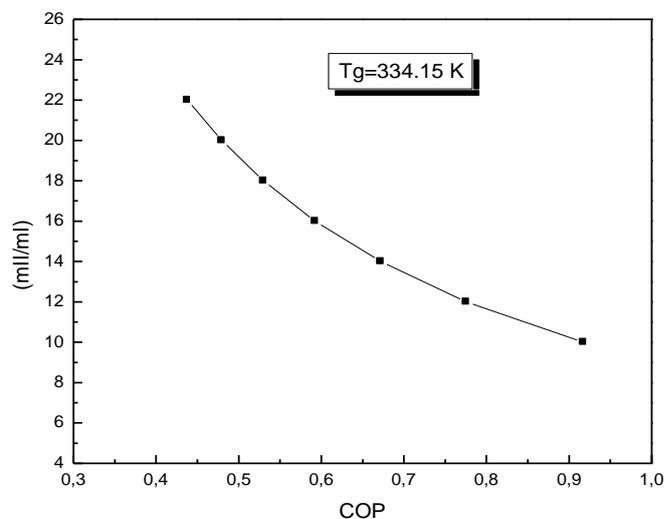
Suivant la même démarche présentée dans la partie 1, pour démontrer l'influence du choix des conditions opératoires sur la performance du cycle, une étude a donc été élaborée. Les températures au niveau du générateur dépendent des chaleurs résiduairees mises à disposition et elles doivent être supérieures à la température critique inférieure pour qu'il y aura une séparation de phases. La température dans l'évaporateur a été fixée arbitrairement à différents niveaux (4, 7 et 10°C) et elle permet alors de déterminer la basse pression ainsi que la température au niveau de l'absorbeur en utilisant les diagrammes des équilibres liquide-vapeur et par l'intermédiaire des fractions issues de la séparation de phases.

La figure 5.13 montre la variation du coefficient de performance en fonction de la température de démixtion au niveau du générateur, d'où on peut constater une valeur optimale du  $COP$  pour une température du générateur  $T_g = 343.15$  K et ce qu'elle que soit la température de l'évaporateur. Cette variation est due aux énergies mises en œuvre pour augmenter les températures dans le générateur et l'évaporateur auxquelles le  $COP$  est directement lié.



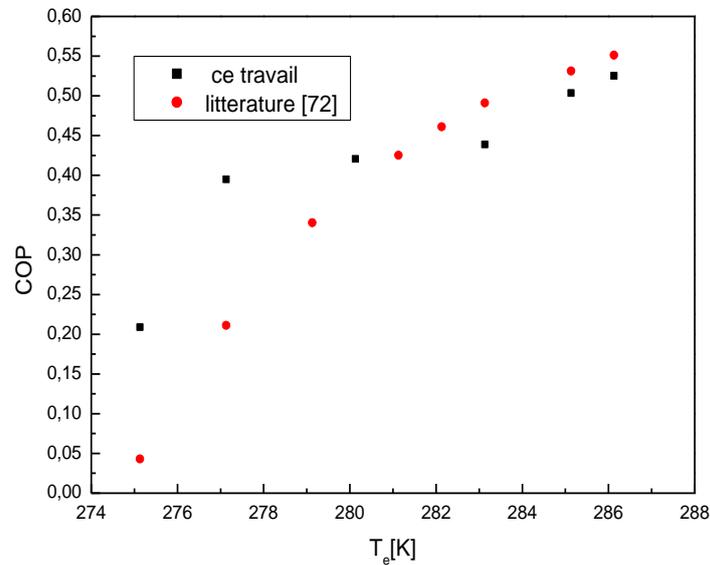
**Figure 5.13** Influence de la température du générateur sur le *COP* (Système *MDEA/eau*)

D'autre part l'influence du flux massique circulant entre l'ensemble (générateur / absorbeur), représenté par le rapport ( $m_{II}/m_I$ ) sur le *COP*, est donnée sur la figure 5.14, où une diminution du *COP* avec l'accroissement du taux de circulation peut être notée. Lorsque le taux de circulation définie par le rapport ( $m_{II}/m_I$ ) augmente, l'énergies mis en œuvre au niveau du générateur augmente provoquant ainsi la diminution du *COP*, et donc le taux de circulation doit être minimum pour atteindre un *COP* élevé.



**Figure 5.14** Influence du taux de circulation sur le *COP* (Système *MDEA/eau*)

Pour valider les résultats du  $COP$  obtenus, une comparaison avec les valeurs obtenues par Stephen et al. [72] a été établie, et ce en suivant la variation du  $COP$  en fonction de la température de l'évaporateur à une température du générateur de 334.15K. La figure 5.15 indique que la variation est conforme et que les résultats sont assez proches.



**Figure 5.15** Influence de la température de l'évaporateur sur la performance du cycle.  
(Système MDEA/eau).

À l'issue de cette partie, il peut être conclu que la largeur de la lacune de miscibilité est un facteur très important, en plus de la température critique inférieure de la solution qui reste nécessaire mais insuffisante pour choisir la paire de fluide à utiliser. Ceci est un facteur qui encourage à chercher comment élargir les courbes de miscibilité, pour pouvoir utiliser ces systèmes qui ne sont pas assez nombreux.

Plusieurs travaux de recherches ont montré que l'ajout d'un sel ou d'un troisième constituant peut élargir les lacunes de miscibilité, et donc cette approche est proposée comme perspective pour étudier les systèmes qui à priori ne satisfont pas les critères de sélection énoncés ci-dessus, et éventuellement améliorer la performance de la machine, bien sûr en prenant en considération d'autres facteurs comme la toxicité, le coût, etc.

# **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

Au cours de cette étude un cycle frigorifique constituant une nouvelle configuration de la machine frigorifique à absorption, a été examiné en élaborant un modèle d'analyse thermodynamique générale basé sur les modèles *UNIFAC* et *NRTL*. Ceci a permis de prédire les équilibres liquide-liquide et liquide-vapeur au niveau de certains compartiments de cette machine. Quelques fluides de travail ont été testés sur le plan efficacité thermique et les résultats obtenus ne permettent pas de confirmer la fiabilité de ces mélanges, malgré l'obtention de quelques bonnes valeurs du *COP*. Ceci peut être expliqué essentiellement par la nature approximative de la méthode de l'*UNIFAC* ainsi que ses limitations.

Pour cette raison il faut valider cette approche par un travail expérimental où il faut effectuer d'autres tests, tout en tenant compte des facteurs importants tels que l'efficacité, la toxicologie, le comportement vis à vis l'environnement, etc.

Néanmoins certaines caractéristiques de fluides adéquats pour ce cycle peuvent être déduites où les plus importantes sont comme suit:

- Une large courbe de miscibilité d'un mélange liquide binaire qui présente une température critique inférieure dans le domaine d'opération de la température de l'absorbeur ainsi qu'une bonne séparation de phases dans le domaine de la température du générateur;
- De faibles valeurs des coefficients d'activité dans l'absorbeur afin de faciliter l'opération d'absorption.

Cette étude a permis de confirmer le gain offert par cette machine, d'une part sur l'investissement de la colonne de séparation par rapport à une PAC à absorption classique et d'autre part, par rapport aux systèmes à compression sur l'investissement de compresseurs à vapeur.

Par conséquent cette nouvelle gamme de pompes à chaleur hybrides à absorption-démixtion présente un avenir prometteur. L'idée de base consiste à mettre à profit les propriétés des liquides partiellement miscibles. Suivant certaines conditions de température et de pression leur mélange se sépare sans apport énergétique en deux phases liquides en

équilibre, l'une riche et l'autre pauvre en l'un des constituants. Les compositions de ces deux phases peuvent être très différentes et dépendent de la miscibilité partielle des composants.

Mais cette propriété de lacune de miscibilité existe généralement à basse ou haute température où les deux phases distinctes deviennent homogènes à partir d'une certaine température critique.

Par conséquent, dans des conditions qui favorisent la démixtion, la séparation des deux phases peut être réalisée par simple décantation, excluant toute colonne de distillation classique, d'où la nouvelle pompe à chaleur considérée.

En effet, la technologie de ces machines, qu'elles soient à compression ou à absorption, est aujourd'hui bien maîtrisée. De plus, elles peuvent être alimentées grâce à des énergies renouvelables (géothermales, solaire, éolienne, etc.). Elles peuvent aussi bien assurer des tâches de production de froid intense, de climatisation, de chauffage et de revalorisation thermique. Donc cette étude reste préliminaire et doit être approfondie en considérant d'autres applications et en cherchant d'autres fluides.

Cette étude peut aussi confirmer la faisabilité du cycle, mais le problème de recherche de la paire de fluide la plus performante à l'utilisation reste toujours posé et où les mélanges présentant une lacune de miscibilité avec une température critique inférieure sont un peu limités par rapport à ceux possédant une température supérieure. La majorité ont une courbe de miscibilité étroite ce qui réduit la performance de la machine. D'après certains travaux réalisés au sein de notre laboratoire, un des moyens pour remédier à ce problème et élargir la courbe de miscibilité est l'ajout d'un sel. Ceci peut constituer une perspective de ce travail. Une autre solution peut être envisagée en ajoutant un troisième constituant au mélange binaire pour effectuer une extraction du réfrigérant. Cependant il semble que les efforts doivent être fournis dans le sens de développer des mélanges qui peuvent être utilisés dans les deux cas de figures de la pompe à chaleur à démixtion, des températures critiques inférieures et supérieures, similairement aux cycles classiques à absorption où les mélanges utilisés dans les transformateurs de chaleur sont les mêmes utilisés dans les frigo pompes ( $NH_3$ /Eau) et ( $BrLi$ /Eau).

Un travail doit être aussi réalisé au niveau de la capacité de prédiction des modèles utilisés pour pouvoir considérer un plus grand nombre de systèmes.

Enfin il faut noter que certains chercheurs ont développé un transformateur de chaleur qui fonctionne sur le même principe mais avec des mélanges binaires qui présentent une température critique supérieure et ont montré que de nombreux systèmes binaires

présentent cette caractéristique, confirmant la faisabilité du cycle mais les résultats restent limités pour être extrapolés à la commercialisation.

Par conséquent il faut poursuivre l'étude en se concentrant sur les pistes citées ci-dessus, pour contribuer au développement d'une machine frigorifique performante, économique et qui n'a aucune incidence néfaste envers l'environnement.

**RÉFÉRENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Bulletin N°2002-1 Institut International du Froid historique (IIF).
- [2] R. Daoudi ,Thermo frigo pompe à absorption à eau –bromure de lithium pour hautes température : Modélisation, conception, et analyse exégétique , thèse de doctorat, INPL, 1999.
- [3] Maxime Duminil, Systèmes à éjection et à absorption , BE 9 735, traité Génie énergétique, Techniques de l'Ingénieur, 2002.
- [4] Srihirin P, Aphornratana S, A review of absorption refrigeration technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 5 (2001), 343–372.
- [5] Vliet GC, Law MB, Lithgow RA, Water-lithium bromide double-effect absorption cooling cycle analysis, *ASHRAE Trans* 1982; 88:811–22.
- [6] Kaushik SC, Chandra S. Computer modeling and parametric study of a double-effect generation absorption refrigeration cycle. *Energy Convers Mgmt* 1985; 25(1): pp.9–14.
- [7] Garimella S, Christensen RN. Cycle description and performance simulation of a gas-fired hydronically coupled double-effect absorption heat pump system. *ASE-Vol. 28, recent Research in Heat pump Design. ASME pub.*, 1992:7–14.
- [8] Devault RC, Marsala J. Ammonia-water triple-effect absorption cycle. *ASHRAE Trans* 1990;96:676–82.
- [9] Grossman G, Zaltash A, Adcock PW, Devault RC. Simulating a 4-effect absorption chiller, *ASHRAE J.*, Jun., 1995; pp.45–53.
- [10] Ziegler F, Kahn R, Summerer F, Alefeld G. Multi-effect absorption chillers. *Int J Refrig.* 1993;16(5):301–10.
- [11] Knoche, KF, Grabenhenrich HB. Development of A Directly Fired Periodically Operating Absorption Heat Pump, *Directly Heat Pump, Procs. Int. Conf. U. of Bristol*, (1984), 19-24 Sep., pp2-6.
- [12] Groll EA. Current status of absorption/compression cycle technology. *ASHRAE Trans.*,1997;103(1).
- [13] Machielsen CHM. Research activities on absorption systems for heating. Cooling and industrial use. *ASHRAE Trans* 1990;96:1577–81

- [14] Rane MV, Radermacher R. Two-stage vapor compression heat pump with solution circuits: performance enhancement with a bleed line, Tokyo: Proceedings of Absorption Heat Pump Conference, Sept. 30–Oct. 2, 1991; 97–102.
- [15] Rane MV, Amrane K, Radermacher R. Performance enhancement of a two-stage vapor compression heat pump with solution circuits by eliminating the rectifier. *Int J Refrig* 1993;16(4):247–57.
- [16] Caccoila G, Restuccia G, Rizzo G. Theoretical performance of an absorption heat pump using ammonia-water-potassium hydroxide solution. *Heat Recovery System and CHP* 1990;10(3):177–85.
- [17] Groll EA, Radermacher R. Vapor compression heat pump with solution circuit and desorber/absorber heat exchange, *Proc. of the Absorption Heat Pump Conf.*, Jan 19–21, New Orleans, La., AES no. 31, 1994;463–469.
- [18] Hanna WT, Wilkinson WH, Ball DA. The Battelle Dual-Cycle Absorption Heat Pump, Direct Fired Heat Pumps, *Procs. Int. Conf. Uni. of Bristol*, 1984, 19–24 Sept., pp 2-7.
- [19] Kuhlenschmidt D. Absorption Refrigeration System with Multiple Generator Stages, US PatentNo.3717007, 1973.
- [20] Chung H, Huor MH, Prevost M, Bugarel R. Domestic Heating Application of an Absorption Heat Pump, Directly Fired Heat Pumps, *Procs. Int. Conf.*, Uni. of Bristol, 1984, pp 2-12.
- [21] Chen LT. A new ejector-absorber cycle to improve the COP of an absorption refrigeration system. *Applied Energy* 1988;30: 37–51.
- [22] Aphornratana S, Eames IW. Experimental investigation of a combined ejector-absorption refrigerator. *Int J of Energy Res* 1998;22: 195–207.
- [23] Wu S, Eames IW. A novel absorption-recompression refrigeration cycle. *Applied Thermal Eng* 2000;20:721–36.
- [24] Eames IW, Wu S. Experimental proof-of-concept testing of an innovative heat-powered vapour recompression- absorption refrigerator cycle. *Applied Thermal Eng* 1998;18:1149–57.
- [25] Zerweck G. Ein-oder mehrstufige Absorptionswaärmepumpe, German Patent No DE 30 09 820 A1, 1980.
- [26] Carey COB « Research and testing of working fluids suitable for an absorption heat pump to heat buildings” PhD thesis, Cranfield Institute of Technology, 1984.
- [27] Platen BCV, Munters CG. Refrigerator, US Patent No. 1,685,764, 1928.
- [28] Chen J, Kim KJ, Herold KE. Performance enhancement of a diffusion-absorption refrigerator. *Int J Refrig* 1996;19(3):208–18.

- [29] Wang L, Herold KE. Diffusion-Absorption Heat Pump, Annual Report to Gas Research Institute, GRI-92/0262, 1992.
- [30] Steirlin H, Ferguson. Diffusion Absorption Heat Pump (DAR), Proceedings of Workshop on Absorption Heat Pumps, 1988;247–257.
- [31] Kouremenos DA, Sagia AS. Use of helium instead of hydrogen in inert gas absorption refrigeration. *Int J Refrig* 1988;11:336–41.
- [32] Narayankhedlar KG, Maiya MP. Investigation of triple fluid vapor absorption refrigerator. *Int J Refrig* 1985;8:335–42.
- [33] Blanco P. Absorption heat pump performance for different types of solution, *int .J.of Refrig*, 1984 vol.7,N°2, PP115-122.
- [34] Eisa,M.A.R et al. A study of the optimum interaction between the working fluid and absorbent in absorption heat pump systems. *Heat Recovery system&CHP*, 1987 vol.7,N°2,pp.107-117.
- [35] Holmberg,Pet al.,Alternative working fluids in heat transformers.*ASHRAE Trans*, 1990 vol.96,pp.1582-1589.
- [36] Marcriss,R.A.J.M.Gutraj and T.S.Zawacki, Absorption fluids data survey, final report on worldwide data, Chicago, Institute of gaz Technology,1988, ORLN/Sub/8447989/3.
- [37] Chang, W.C., R.A. Macriss and W.F. Rush(1971), secondary alcohol additive for water-Lithium Bromide absorption refrigeration system, U.S.patent N°3609087.
- [38] Albertson, C.E. and R.H.Krueger(1971), heat transfer additives for absorption solution, U.S.patent N°3580759.
- [39] Modahl, R.J. and P.J Lynch (1971.a), Arsenic Trioxide corrosion inhibitor for absorption refrigerant system, U.S. Patent N°.3555841.
- [40] Gupta, C.P. and C.P. Sharma (1976), Entropy values of Lithium Bromide-water solutions and their vapours, *ASHRAE Trans.*, vol.82, part 2, pp. 35-46.
- [41] Krueger, R.H. (1977), Corrosion Inhibitors for Absorption Systems, US. Patent No.4019992.
- [42] Iyoki, S.and Uemura T. (1978), studies on corrosion inhibitor in water- Lithium Bromide absorption refrigerating machines, *Reito*, vol.53, N°.614, pp.1101-1105.
- [43] McNeely, L.A. (1979), Thermodynamic Properties of aqueous solutions of Lithium Bromide, *ASHRAE Trans.*, Vol.85, part 2, pp.413-434.
- [44] Ando, E. and I. Taeshita (1984), Residential Gas-fired Absorption Heat Pump Based on R22-DEGDME Pair. Part 1. Thermodynamic Properties of the R22-DEGDME Pair, *Int. J. Refrig.*, Vol. 7, May, pp.181-185.

- [45] Ziegler, B. and C. Trepp (1984), equation of state for Ammonia-water mixtures, *int.J.Refrigeration*. vol.7,N°2, pp.101-106.
- [46] Agarwal, R.S. and S.L. Bapat (1985), Solubility Characteristics of R22-DMF Refrigerant-absorbent Combination. *Int. J. Refrig.*, Vol. 8, Mar, pp.70-74.
- [47] El-Sayed, Y.M. and Tribus M. (1985), thermodynamic properties of water-ammonia mixtures, theoretical implementation for use in power cycle Analysis, ASME publication AES-vol.1, pp89-95.
- [48] Bhaduri, S.C. and Vanna H.K. (1986), P-T-X Behaviour of R22 with Five different absorbents, *Int. J. Refrig.*, Vol. 9, Nov, pp.362-366.
- [49] Anand, D.K. and Kumar B. (1987), absorption machine irreversibility using new entropy calculations, *Solar energy*, vol.39,N°3, pp.243-256.
- [50] Herold, K.E. and Moran M.J. (1987), thermodynamic properties of Lithium Bromide/ water solutions ASHARAE Trans., Vol.93, Part1, pp.35-48.
- [51] Koehler, J.W., Ibele W.E., Soltes J. and Winter E.R. (1987), entropy calculations for Lithium Bromide aqueous solution and approximation equation, ASHRAE Trans., vol.93, pp.2379-2387.
- [52] Bhaduri, S.C. and Vanna H.K. (1988), Heat of Mixing of R22-absorbent Mixtures, *Int. J. Refrig.*, Vol. 11, Mar, pp.92-95.
- [53] Patterson, M.R. and Perez-Blanco H. (1988), Numerical fits of properties of lithium-bromide water Solutions, ASHARE Trans.,vol.94, part 2, pp.2059-2077.
- [54] Iyoki, S.and Uemura T. (1989.a), heat capacity of water- Lithium Bromide system and the water- Lithium Bromide-Zinc Bromide- Lithium Chloride system at high temperature,
- [55] Iyoki, S.and Uemura T. (1989.b), Vapour pressure of water- Lithium Bromide system and the water- Lithium Bromide-Zinc Bromide- Lithium Chloride system at high temperature, *int.J.Refrig.* vol.12, pp.278-282.
- [56] Iyoki, S. and Uemura T. (1990), Physical and thermal properties of the water- lithium bromide- zinc bromide- lithium chloride system. ASHRAE Trans., Vol.96, pp.323-328.
- [57] Park,Y.M. and Sonntag R.E. (1990), thermodynamic properties of Ammonia- water mixture: A generalised equation-of –state approach, ASHARE Trans.,vol.96,pp.150-159
- [58] Herold, K.E., Radermacher R., Howe L. and Erickson DC. (1991), Development of an absorption heat pump water heater using an aqueous ternary hydroxide working fluid, *Int. J. Refrig.*, Vol. 14, pp.156-167.
- [59] Zaltash, A., Ally M.A., Linkous R.L. and Klau L.N. (1991), Measurements of Heat and mass transfer coefficients during absorption of water vapour by lithium bromide mixture,

ASME ADV. Energy System. Div. Publ. Heat Pump Design Analysis and Applications, Vol. 26, pp.83-90.

[60] Jeter, S.M., Moran J.P. and Teja A.S. (1992), Properties of lithium bromide- water solution at high temperatures and concentrations: Part 3 Specific Heat, ASHRAE Trans., Vol.98, Part 1, pp. 137-149.

[61] Hou, M. and Tan S. (1992), Nucleate boiling heat transfer of Lithium Bromide/water solution on a low finned tube,ASHRAE Trans., vol.98,part 2, pp.44-50.

[62] Lenard, J.L.Y., Jeter S.M., and Teja A.S. (1992), Properties of Lithium Bromide- Water solution at high temperatures and concentrations: Part 4 Vapour Pressure, ASHRAE Trans., Vol.98, Part 1, pp. 167-172.

[63] Wen, T.C. and Lin S.M. (1992), Corrosion inhibitors for absorption system, journal. Chin. Inst.chem. eng., vol.22, pp.311-316.

[64] Borde I., Jelinek M. and Daltrophe N.C. working fluids for an absorption system based on R124 and organic absorbents. Int J of Rfrigeration 20 (1997), pp.256-266.

[65] Rahbar M.S., Le Goff P., Thermofrigopompe à absorption pour production simultanée de chaleur et de fraîcheur utiles. Rev Gén Thermo 35 (2000) pp. 676-679.

[66] Chakir N., Mejbri Kh., Bellagi A. Simulation of an absorption chiller operating with alkane mixtures. Int J of Rfrigeration 29 (2006), pp.469-475.

[67] Thomas K.Sherwood, Refrigeration, patent US N°2,354,884.1941

[68] Mills E. Method of refrigeration using conjugate solution patent US N°2,638,760.1953

[69] Mills E., Method of refrigeration using conjugate solution patent US N°2,963,875.1960

[70] Jahan C, Bouvin. J patent US N°4,138,855.1978

[71]Metha,G.D.liquid phase separation in absorption refrigeration, patent US N°4 283 918.1981.

[72] White S.D, O'Neill BK. A novel absorption cycle heat pump, part I, refrigeration, Applied energy, 47(1994),355-367

[73].Kernen M.. Lee L.L., Perez- Blanco H. A computer aided molecular design of fluids that optimize absorption cycle, Journal of energy resources technology. vol.117, p156-160, June 1995.

[74] M'baye Niang,T. Cachot, P. Le Goff. Evaluation of the performance of an absorption demixtion heat pump for upgrading thermal waste heat, Applied Thermal Engineering 18 (1998) 1277-1294.

- [75] Alonso. D, Cacho, t T. Hornut J-M, Experimental study of an innovative absorption heat transformer using partially miscible working mixtures , International Journal of Thermal Sciences 42 (2003) 631–638
- [76] Alonso. D, Cachot T., Hornut J.M, Performance simulation of an absorption heat transformer operating with partially miscible mixtures, Applied Energy 72 (2002) 583–597.
- [77] H. Noubli, Développement d'un nouveau thermo-Transformateur à absorption-Démixtion : Optimisation Conjointe du cycle et du mélange de travail, thèse de Doctorat INPL, Nancy France, 2010.
- [78] Maxime Duminil, Théorie des machines frigorifiques, Machine à compression mécanique B 9 730, traité Génie énergétique, Techniques de l'Ingénieur, fév.1996
- [79] Riollet G. Thermodynamique appliquée. Énergie, entropie, exergie. B 1 210, traité Génie énergétique, Techniques de l'Ingénieur, fév. 1992.
- [80] Vrinat G. Production du froid. Technologie des machines industrielles. B 2 365, traité Génie énergétique, Techniques de l'Ingénieur, oct. 1991.
- [81] Maxime Duminil, Machine thermofrigorifique, classification, B 9 734, traité Génie énergétique, Techniques de l'Ingénieur, Juillet.2002
- [82].Reay D.A et Macmichael DBA. Heat Pump , pages 25-36.Pergamon Press, 2<sup>nd</sup> édition, 1988.
- [83] Buffington R.M, Qualitative requirements for Absorbent Refrigerant combination, refrigeration Engeeniering, 57 ; 343-345,1949.
- [84] Perry R.H.et Green D.W. perry's chemical engineer's handbook , chapitre liquid-liquid extraction operations and equipement, pages 15-9 15-6 Mc graw Hill, 7<sup>ième</sup> édition, 1999.
- [85] Sorenen J.M, Liquid-liquid equilibrium data collection. Ternary systms. Dechema chemistry .Data series. Vol.V.parts 2.(1980).
- [86] Technique de l'ingénieur ,Génie des procédés, Base théorique .J1.6. (1985)
- [87] John M.Prausnitz, Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria .PTR. Prentice.Hall.Inc.(1986)
- [88] Smith J.M. Van ness H.C. Introduction to chemical engineering thermodynamics. fourth edition. Mc Graw Hill,Inc.New York (1987).
- [89] Peter William. Atkins, The element of physical chemistry .Second edition (1996).
- [90] Renon H. Asselineau L, Calcul sur ordinateur des équilibres liquide –vapeur et liquide - liquide. Edition Thechnip(1971).

- [91] Vidal J, Thermodynamique méthodes appliqués au raffinage et génie chimique, Edition Technip. (Tome II) Paris 1973.
- [92] Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P. Vapour liquid equilibria using UNIFAC a group contribution method. Elsevier, New york 1977.
- [93] Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling E. The properties of gases and liquids. Mc.Graw-Hill. 1987.
- [94] Ernest J. Henley, J.D. Seader, Equilibrium stage separation operations in chemical engineering John Wiley and Sons, Inc. (1981).
- [95] Bondi A, Physical properties of molecular crystals, liquids, and, glasses. Wiley. New York 1968.
- [96] Abrams D.S, Prausnitz J.M. Aiche.j, 21-116 (1975).
- [97] Brahmanad Mohanty, Contribution à l'étude de la gestion optimale d'énergie solaire en vue de la production de froid par cycle à absorption , Thèse de doctorat INS Lyon, 1985.
- [98] Joback K.G and Reid R.C. Estimation of Pure Component Properties from Group Contributions, J. Chem Eng Comu; 57,233(1987).
- [99] Pitzer, K.S., Lippmann D.Z., Curl R.F, Huggins C.M., and Petersen D.E. J. Am. Chem. Soc. 77: 3433(1955).
- [100] Spencer, C.F., and Danner R.P. J. Chem. Eng. Data 17: 236 (1972).
- [101] Rackett, H.G.: J. Chem. Eng. Data 15: 514 (1970).
- [102] Yamada, T., and Gunn R.D.: J. Chem. Eng. Data 18: 234 (1973).
- [103] Lee, B.I., and Kesler M.G: Aiche j., 21; 510(1975).
- [104] Cox J.D., Herington E.F.G. The coexisting curve in liquid-liquid binary systems, the chemical research Laboratory, (1956).
- [105] DIPPR, Data compilation of pure compound properties, version 8.0. the Design Institute for Physical Property data.
- [106] Bernard Le François, Chimie industrielle : Cours et problèmes résolus, Lavoisier Edition *TEC & DOC* .Paris (1995).
- [107] DDB, Dortmund Data Bank 2007, DETHERM, version 2, *DECHEMA*. Germany.
- [108] Lloyd L. Lee. Refrigeration with electrolytic and immiscible liquid- liquid systems. j. Fluid phase equilibria 158-160 (1999)..
- [109] Sorenen J.M., Arlt W. Liquid-liquid equilibrium data collection. Dechema chemistry .Data series. 5. parts I, II, III, (1979).
- [110] Seher D., Holldroff G., Aegerter A. Les pompes à chaleur à absorption : recherches, développement, perspectives. Edition Pyc. Paris .(1983)

- [111] Meniai A.-H. and Newsham D.M.T. Solvent design for liquid–liquid extraction using calculated interaction parameters, *Trans IChemE*, 76(A), 942(1998).
- [112] Meniai A.-H. and Newsham D.M.T. Computer aided method for interaction parameter calculations, *Trans IChemE*, 73(A), 842(1995).
- [113] Meniai A.-H. and Newsham D.M.T. Molecular solvent design for liquid–liquid extraction using theUNIQUAC model, *J. Fluid Phase Equilibria*, 158–160, 327 (1999).
- [114] Khetib Y., Meniai A.-H. and Lallemand A. *Desalination* 82–9, 239 (2009).

# **ANNEXES**

## Partie 1 : étude des systèmes proposés dans la littérature

Tableau AI.1 la répartition de groupes du système (BEA+Glycérol)

La molécule	Le groupe	$n_j$	$\sum \Delta b$	$\sum \Delta T$	$\sum \Delta P$	$\sum \Delta V$
<b>BEA(1)</b>	=CH— (ring)	5	26.73	0.0082	0.0011	41
	=C< (ring)	1	31.01	0.0143	0.0008	32
	—CH <sub>2</sub> — (ring)	1	27.15	0.01	0.0025	48
	>CH <sub>2</sub> (non ring)	1	22.88	0.0189	0	56
	—NH— (non ring)	1	50.17	0.0295	0.0077	35
	—CH <sub>3</sub> (non ring)	1	23.58	0.0141	-0.0012	65

Tableau AI.2 la répartition de groupes du système (Eau+Acide Hexanoïque)

<b>Hexanoïque(2)</b>	—CH <sub>3</sub> (non ring)	1	23.58	0.0141	-0.0012	65
	>CH <sub>2</sub> (non ring)	4	22.88	0.0189	0	56
	—COOH(non ring)	1	169.09	0.0791	0.0077	89

Tableau AI.3 la répartition de groupes du système (Eau+Propanoate d'éthyle)

La molécule	Le groupe	$n_j$	$\sum \Delta b$	$\sum \Delta T$	$\sum \Delta P$	$\sum \Delta V$
<b>Propanoate d'éthyle(2)</b>	—CH <sub>3</sub> (non ring)	2	23.58	0.0141	-0.0012	65
	>CH <sub>2</sub> (non ring)	2	22.88	0.0189	0	56
	—COO— (non ring)	1	81.1	0.0481	0.0005	82

**Tableau AI.4** la répartition de groupes du système (*Eau+Hexanone*)

La molécule	Le groupe	$n_j$	$\sum \Delta b$	$\sum \Delta T$	$\sum \Delta P$	$\sum \Delta V$
<b>Hexanone (1)</b>	-CH <sub>3</sub> (non ring)	2	23.58	0.0141	-0.0012	65
	>CH <sub>2</sub> (non ring)	3	22.88	0.0189	0	56
	>C=O (non ring)	1	76.75	0.0380	0.0031	62

**Tableau AI.4** la répartition de groupes du système (*Eau+Hexanone*)

La molécule	Le groupe	$n_j$	$\sum \Delta b$	$\sum \Delta T$	$\sum \Delta P$	$\sum \Delta V$
<b>Hexanone (1)</b>	-CH <sub>3</sub> (non ring)	2	23.58	0.0141	-0.0012	65
	>CH <sub>2</sub> (non ring)	3	22.88	0.0189	0	56
	>C=O (non ring)	1	76.75	0.0380	0.0031	62

**Tableau AI.5** les paramètres de volume et surface

La molécule	Le groupe	$v_j^{(i)}$	$R_j$	$Q_j$
<b>BEA (1)</b>	ACH	5	0.5313	0.4
	AC	1	0.3652	0.120
	CH <sub>2</sub> NH	1	1.2070	0.936
	CH <sub>3</sub>	1	0.9011	0.848
<b>Glycérol (2)</b>	CH <sub>2</sub>	2	0.6744	0.54
	CH	1	0.4469	0.228
	OH	3	1	1.2

**Tableau AI.6** Les paramètres d'interactions

(i/j)	ACH	AC	CH <sub>2</sub> NH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH	OH
ACH	0	0	122.8	-11.12	-11.12	-11.12	636.1
AC	0	0	122.8	-11.12	-11.12	-11.12	636.1
CH <sub>2</sub> NH	-22.31	-22.31	0	65.33	65.33	65.33	-150
CH <sub>3</sub>	225.7	225.7	0	0	0	0	986.5
CH <sub>2</sub>	225.7	225.7	0	0	0	0	986.5
CH	225.7	225.7	0	0	0	0	986.5
OH	89.6	89.6	42.7	156.4	156.4	156.4	0

**Tableau AI.7** les paramètres de volume et surface

La molécule	Le groupe	$v_j^{(i)}$	$R_j$	$Q_j$
<b>Acide Hexaoïque(2)</b>	CH <sub>2</sub>	4	0.6744	0.540
	CH <sub>3</sub>	1	0.9011	0.848
	COOH	1	1.3013	1.224
<b>Eau (1)</b>	H <sub>2</sub> O	1	0.920	1.4

**Tableau AI.8** Les paramètres d'interactions

(i / j)	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	COOH	H <sub>2</sub> O
CH <sub>2</sub>	0	0	663.5	1318
CH <sub>3</sub>	0	0	663.5	1318
COOH	315.3	315.3	0	-66.17
H <sub>2</sub> O	300	300	-14.090	0

**Tableau AI.9** La répartition de groupes

La molécule	Le groupe	$v_j^{(i)}$	$R_j$	$Q_j$
<b>Propanoate d'éthyle(2)</b>	CH <sub>2</sub>	1	0.6744	0.540
	CH <sub>3</sub>	2	0.9011	0.848
	CH <sub>2</sub> COO	1	1.6764	1.42
<b>Eau (1)</b>	H <sub>2</sub> O	1	0.92	1.4

**Tableau AI.10** Les paramètres d'interactions

(i / j)	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> COO	H <sub>2</sub> O
CH <sub>2</sub>	0	0	232.1	1318
CH <sub>3</sub>	0	0	232.1	1318
CH <sub>2</sub> COO	114.8	114.8	0	1135
H <sub>2</sub> O	300	300	-455.4	0

**Tableau AI.11** La répartition de groupes

La molécule	Le groupe	$v_j^{(i)}$	$R_j$	$Q_j$
<b>2-Hexanone (2)</b>	CH <sub>2</sub>	2	0.6744	0.540
	CH <sub>3</sub>	2	0.9011	0.848
	CH <sub>2</sub> CO	1	1.4457	1.18
<b>Eau (1)</b>	H <sub>2</sub> O	1	0.92	1.4

**Tableau AI.12** Les paramètres d'interactions

(i / j)	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CO	H <sub>2</sub> O
CH <sub>2</sub>	0	0	476.4	1318
CH <sub>3</sub>	0	0	476.4	1318
CH <sub>2</sub> CO	26.76	26.76	0	472.5
H <sub>2</sub> O	300	300	-195.4	0

**Tableau AI.13** paramètres de l'équation de Joback

La molécule	Le groupe	$n_j$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta d$
<b>BEA(1)</b>	=CH— (ring)	5	-2.14	0.574	$-1.64 \times 10^{-6}$	$1.59 \times 10^{-8}$
	=C< (ring)	1	-8.25	0.101	$-1.42 \times 10^{-4}$	$6.78 \times 10^{-8}$
	—CH <sub>2</sub> — (ring)	1	-6.03	0.0854	$-8 \times 10^{-6}$	$-1.80 \times 10^{-8}$
	>CH <sub>2</sub> (ring)	1	-0.9	0.0950	$-5.44 \times 10^{-5}$	$1.19 \times 10^{-8}$
	—NH— (non ring)	1	-1.21	0.0762	$-4.86 \times 10^{-2}$	$1.05 \times 10^{-8}$
	—CH <sub>3</sub> (non ring)	1	19.5	-0.00808	$1.53 \times 10^{-4}$	$-9.67 \times 10^{-8}$
<b>Glycérol(2)</b>	>CH <sub>2</sub> (non ring)	2	-0.909	0.095	$-5.44 \times 10^{-5}$	$1.19 \times 10^{-8}$
	>CH— (non ring)	1	-23	0.204	$-2.65 \times 10^{-4}$	$1.20 \times 10^{-7}$
	—OH (non ring)	3	25.7	0.0692	$1.77 \times 10^{-4}$	$-9.88 \times 10^{-8}$

**Tableau AI.14** paramètres de l'équation de Joback

La molécule	Le groupe	$n_j$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta d$
<b>Hexanoïque</b>	—CH <sub>3</sub>	1	$1.95 \times 10$	$-8.08 \times 10^{-3}$	$1.53 \times 10^{-4}$	$-9.67 \times 10^{-8}$
	>CH <sub>2</sub>	4	$-9.09 \times 10^{-1}$	$9.50 \times 10^{-2}$	$-5.44 \times 10^{-5}$	$1.19 \times 10^{-8}$
	—COOH	1	$2.41 \times 10$	$4.27 \times 10^{-2}$	$8.04 \times 10^{-5}$	$-6.87 \times 10^{-8}$

**Tableau AI.15** paramètres de l'équation de Joback

La molécule	Le groupe	$n_j$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta d$
<b>Propanoate d'éthyle</b>	—CH <sub>3</sub>	2	$1.95 \times 10$	$-8.08 \times 10^{-3}$	$1.53 \times 10^{-4}$	$-9.67 \times 10^{-8}$
	>CH <sub>2</sub>	2	$-9.09 \times 10^{-1}$	$9.50 \times 10^{-2}$	$-5.44 \times 10^{-5}$	$1.19 \times 10^{-8}$
	—COO—	1	$2.45 \times 10$	$4.02 \times 10^{-2}$	$4.02 \times 10^{-5}$	$-4.52 \times 10^{-8}$

**Tableau AI.16** paramètres de l'équation de Joback

La molécule	Le groupe	$n_j$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta c$	$\Delta d$
<b>2-Hexanone</b>	—CH <sub>3</sub>	2	$1.95 \times 10$	$-8.08 \times 10^{-3}$	$1.53 \times 10^{-4}$	$-9.67 \times 10^{-8}$
	>CH <sub>2</sub>	3	$-9.09 \times 10^{-1}$	$9.50 \times 10^{-2}$	$-5.44 \times 10^{-5}$	$1.19 \times 10^{-8}$
	>C=O	1	6.45	$6.7 \times 10^{-2}$	$-3.57 \times 10^{-5}$	$2.86 \times 10^{-9}$

## Partie 2 : Conception moléculaire des nouveaux absorbants

Tableau **AI.17** Group volume and surface area parameters

Group	$n_j^{(i)}$	$R_j$	$Q_j$
CF <sub>2</sub>	1	1.0105	0.92
CF	1	0.615	0.460
CH <sub>3</sub>	3	0.9011	0.848
CH <sub>2</sub>	1	0.6744	0.54
H <sub>2</sub> O	1	0.920	1.4

Tableau **AI.18** Interaction parameters

(i / j)	CF <sub>2</sub>	CF	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
CF <sub>2</sub>	0.00	/	147.30	147.30	0.00
CF	/	0.00	147.30	/	0.00
CH <sub>3</sub>	-2.859	-2.859	0	0.00	1318.00
CH <sub>2</sub>	-2.859	/	0.00	0.00	1318.00
H <sub>2</sub> O	0.00	0.00	300.00	300.00	0.00

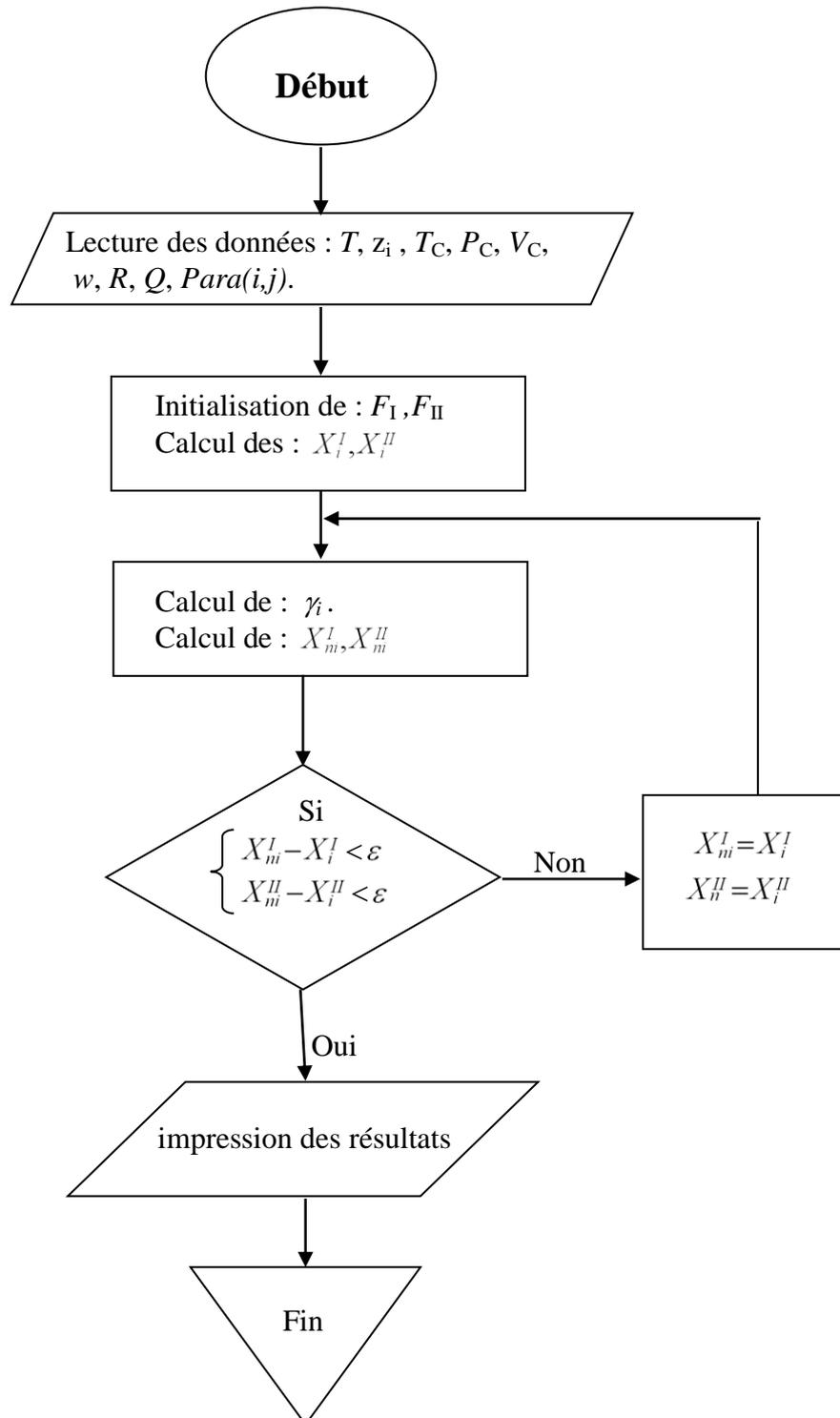
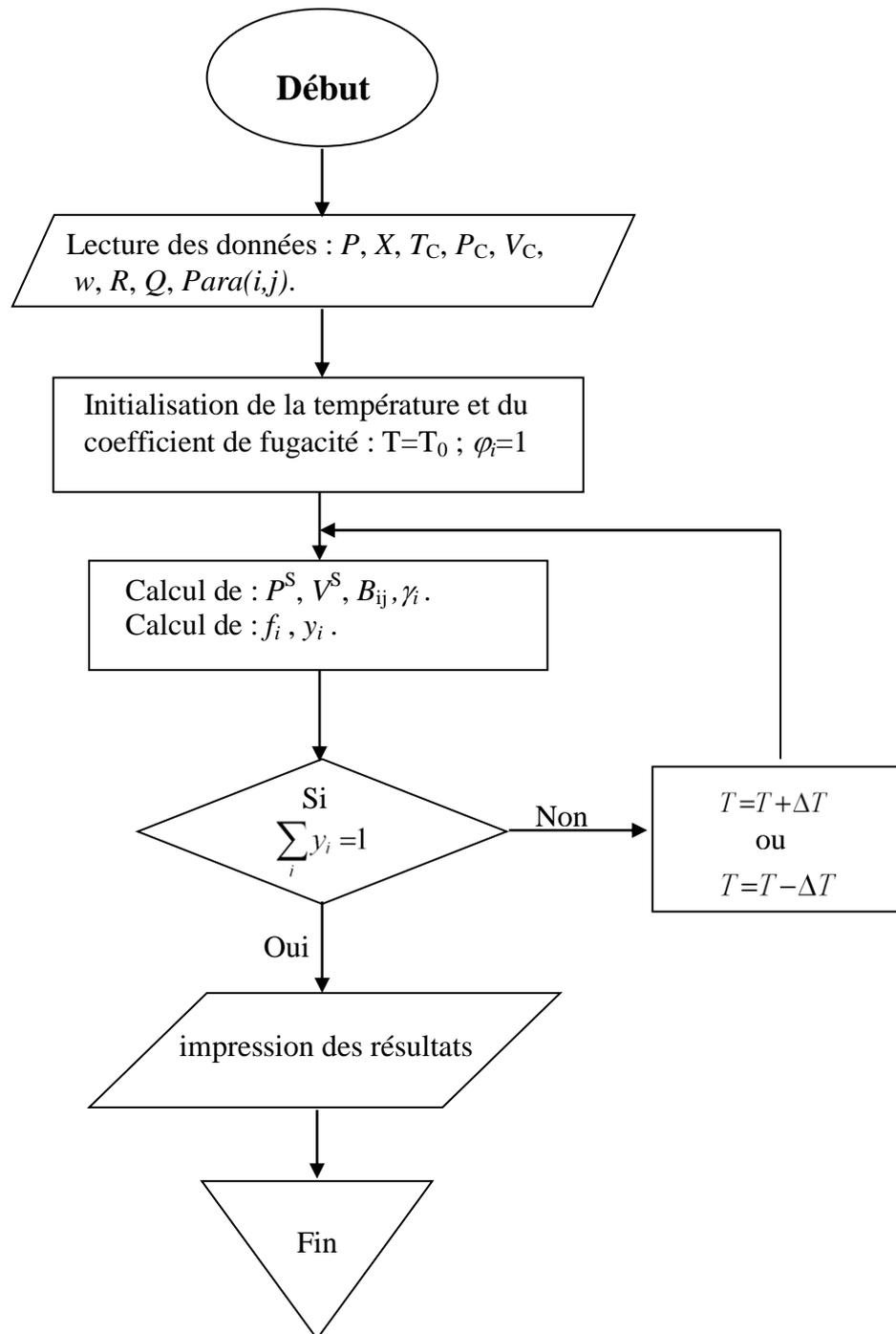
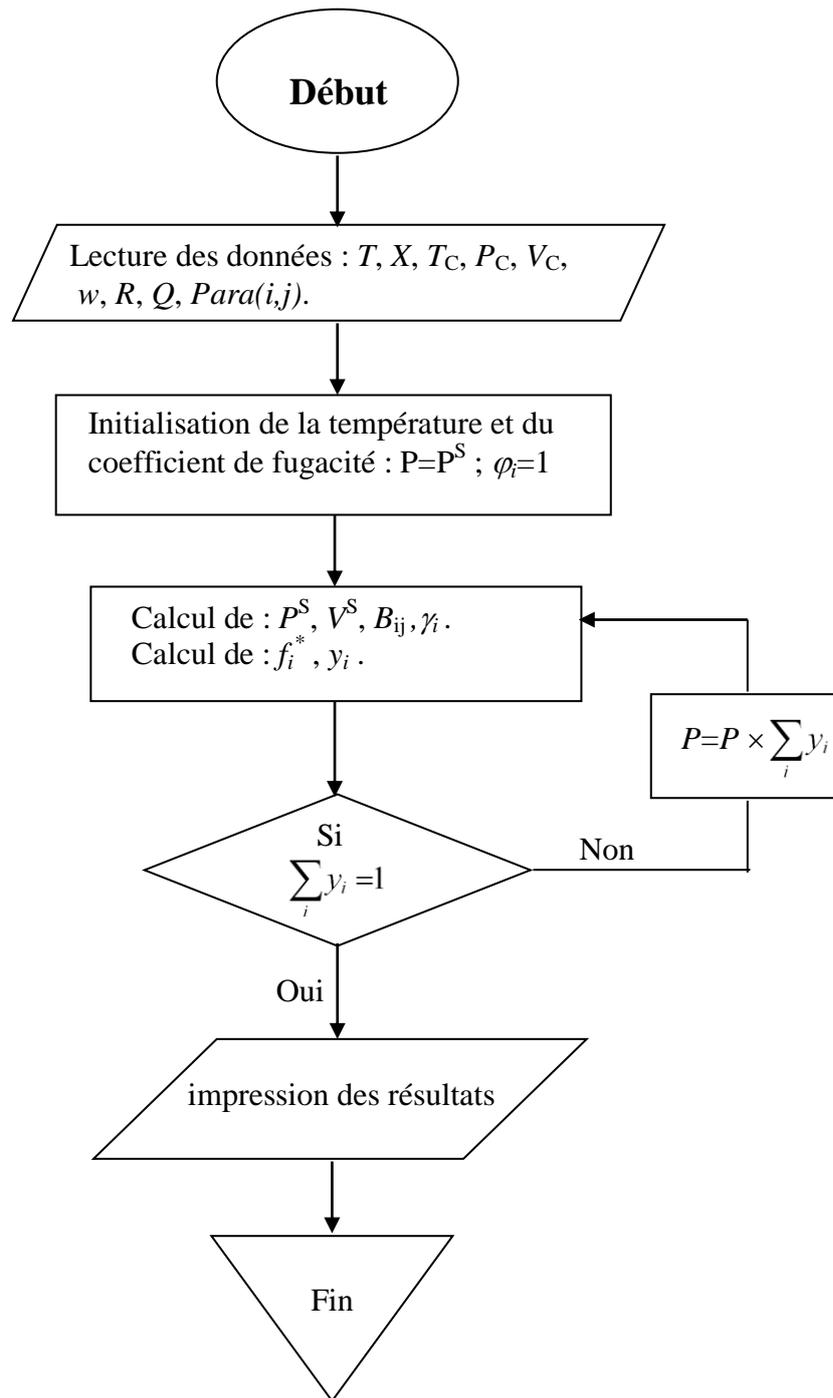


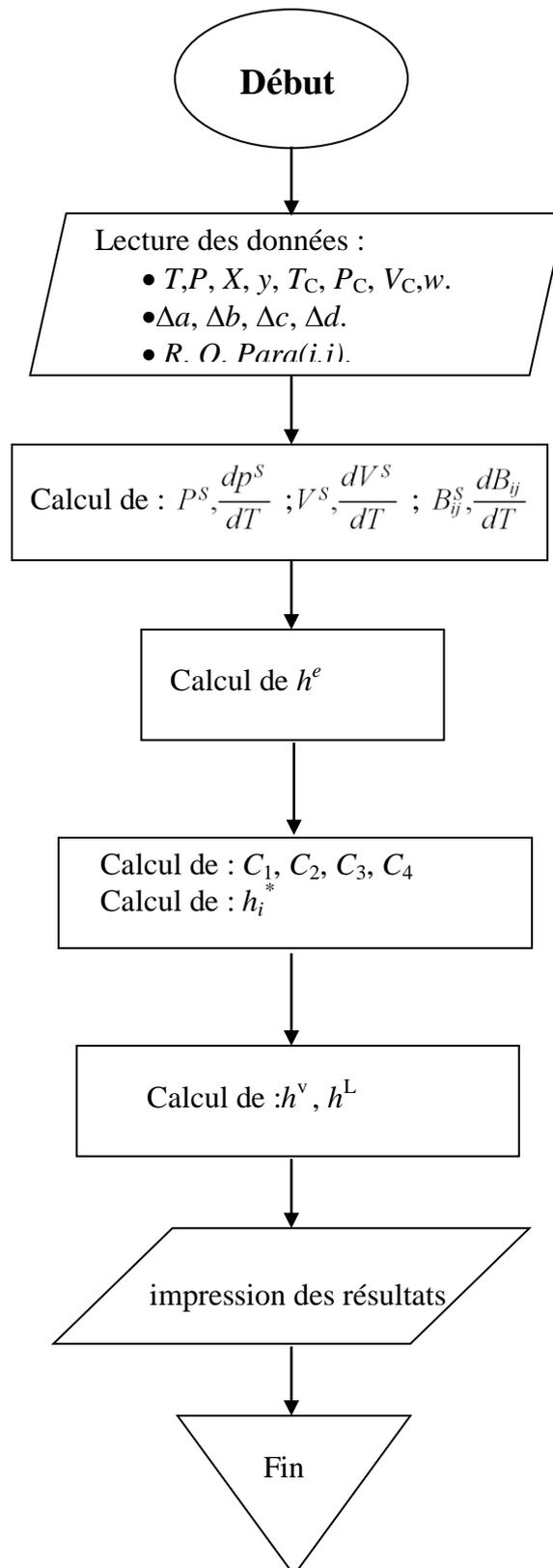
Figure A.II.1 Organigramme de calcul des équilibre liquide- liquide



**Figure A.II.2** Organigramme de calcul des équilibre liquide vapeur à température constante.



**Figure A.II.3** Organigramme de calcul des équilibre liquide vapeur à pression constante.



FigureA.II.4 Organigramme de calcul des enthalpies du mélange.

# **TRAVAUX PUBLIES**

✚ **O. Larkeche**<sup>a</sup>, A-H. Meniai<sup>a,\*</sup>, T .Cachot<sup>b</sup>

Modeling of absorption refrigeration cycle using partially miscible working fluids by group contribution methods,

**Molecular physics Journal, 110 (2012), 11-12, pp1305 – 1316**

✚ **Larkeche Ouassila**<sup>a\*</sup>, Meniai Abedeslam-Hassan<sup>a</sup>, Zermane Ahmed<sup>a</sup>, Khatib Yacine<sup>b</sup>  
Cachot Thierry<sup>c</sup>

Study of new absorption refrigeration cycle operating with partially miscible fluids pairs,

**Energy Procedia Journal 18 ( 2012 ), pp1013 – 1022**

## ملخص

تضمن هذا العمل دراسة صورة جديد لجهاز التبريد بالامتصاص يعتمد على مبدأ فصل الاطوار حيث تركزت الدراسة على اختيار الأفراد الكيميائية الملائمة للاستعمال في هذا الجهاز هذه الأخيرة التي تشكل موضوع بحث العديد من الباحثين لاعتبارات خاصة بالمحيط . من هذا المنطلق عمدنا الى اعداد طريقة حساب ترتكز على (UNIFAC et NRTL) في حساب الاطوار الكيميائية. تم تطبيق هذه الطريقة بهدف تقييم فعالية الجهاز من خلال فحص أمزجة كيميائية جديدة بعضها اقترحت في مراجع واخرى استخرجت من بنك للمعطيات التجريبية فيما تم استحداث امزجة ثنائية مع الماء باستعمال طرق مساهمة الأفواج كوسيلة هامة في الحساب حيث أظهرت قدرة لباس بها .النتائج المحصل عليها كانت معقولة في بعض الحالات أين سجلنا قيم جيدة لفعالية الجهاز ويمكن ان نعتبرها مشجعة لتطوير هذا الجهاز الجديد الذي يعد بان يكون بديل فعال و اقتصادي في مجال الطاقة و المحيط .

### الكلمات المفتاحية

جهاز تبريد بالامتصاص- مبرد- ممتص- معامل الفعالية.

---

## RESUME

Le présent travail concerne la modélisation de la performance d'une nouvelle configuration de la machine frigorifique à absorption basée sur la séparation de phases, utilisant les modèles *UNIFAC* et *NRTL* pour le calcul des équilibres de phases tels que les équilibres liquide/liquide, liquide/vapeur dans les différents compartiments de la machine. Le modèle élaboré a été testé en utilisant différentes paires de fluides absorbant/réfrigérant dont certaines sont rapportées dans la littérature ou extraites de bases de données expérimentales et d'autres générées par une stratégie de conception moléculaire avec l'eau comme réfrigérant. Les résultats obtenus montrent des bonnes valeurs du coefficient de performance (*COP*) de cette nouvelle configuration de la machine frigorifique à absorption, qui promet d'être assez performante point de vue économique et énergétique. Cependant beaucoup d'autres fluides de travail doivent être explorés.

### Mots clés

Machine à absorption; *COP*; réfrigérant; absorbant; modélisation thermodynamique

---

## ABSTRACT

The present study concerns the cycle performance modelling of a particular configuration of absorption refrigeration machine based on phase separation as well as the development of a strategy for computer aided design of absorbents. The model uses *UNIFAC* or *NRTL* for the computation of the thermodynamic phase equilibria involved such as liquid–liquid and vapour–liquid. This model was tested on four different absorbent–refrigerant pairs reported in the literature, as well as on pairs where the absorbent compound is generated by the proposed absorbent design strategy and the refrigerant is water, and on explored binary systems extracted from experimental data base. The results show that quite good values of the coefficient of performance. (*COP*) can be obtained, indicating that this cycle configuration is promising and energetically efficient, mainly due to hardware savings, i.e. absence of condenser. However, a far more working fluid combinations have to be tested using the proposed model.

### Keywords

Absorption machine; *COP*; refrigerant; absorbent; thermodynamic modelling

---