
**UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE
L'ADOUR**



**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES
EXACTES
ET LEURS APPLICATIONS**

UNIVERSITE DE MONASTIR



**ECOLE NATIONALE D'INGENIEURS DE
MONASTIR**

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE D'INGENIEURS DE MONASTIR

Spécialité : Génie énergétique

Et

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

Spécialité : Génie des procédés

Par

Houda DARDOUR

Ingénieur en Génie Energétique

ETUDE DES MACHINES FRIGORIFIQUES A ABSORPTION ET A ABSORPTION-DIFFUSION UTILISANT UN MELANGE D'ALCANES : ETUDE SYSTEMIQUE ET MODELISATION RIGOUREUSE DE L'ABSORBEUR

Soutenue le 03 Juillet 2012 devant le jury composé de :

Pr. H. MHIRI

Pr. S. GABSI

Pr. P. FLOQUET

Pr. P. CEZAC

Pr. J.-M. RENEAUME

Pr. A. BELLAGI

ENIM, Université de Monastir, Tunisie

ENIS, Université de Sfax, Tunisie

Université INP-ENSIACET, Toulouse, France

ENSGTI, UPPA, Pau, France

ENSGTI, UPPA, Pau, France

ENIM, Université de Monastir, Tunisie

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Directeur de thèse

Directeur de thèse

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale	1
1 Machines frigorifiques : de la technique de la compression de vapeur à l'absorption-diffusion	9
1.1 Systèmes à compression de vapeur	9
1.2 Systèmes frigorifiques à absorption	12
1.3 Systèmes frigorifiques à absorption-diffusion	14
1.4 Performances des machines à absorption	17
1.5 Autres configurations du cycle à absorption	18
1.6 Machines à absorption commerciales	19
1.7 Mise en œuvre de la technique d'absorption	20
1.7.1 Réfrigérant	23
1.7.2 Absorbant	24
1.7.3 Mélange	24
1.8 Recherche des nouveaux fluides de travail	26
2 Machines à absorption aux alcanes : Etude de faisabilité thermodynamique	29
2.1 Introduction	29
2.2 Modèles thermodynamiques	30
2.2.1 Equilibre liquide-vapeur	30
2.2.2 Modèle de CHAO-SEADER	34
2.2.3 Modèle de PENG-ROBINSON	36
2.2.4 Comparaison des modèles	37
2.3 Description de la machine	51
2.4 Conditions opératoires et tracé du cycle	53
2.5 Faisabilité de refroidissement à l'air	56
2.5.1 Le propane comme frigorigène	57

2.5.2	Le butane comme frigorigène	59
2.5.3	Le pentane comme frigorigène	61
2.6	Faisabilité de refroidissement à l'eau	64
2.6.1	Le propane comme frigorigène	64
2.6.2	Le butane comme frigorigène	64
2.7	Conclusion	67
3	Modélisation et simulations sur Aspen Plus des machines à absorption aux alcanes	69
3.1	Introduction	69
3.2	Modèle de la machine sur Aspen Plus	69
3.3	Simulations : résultats et discussion	72
3.3.1	Conditions opératoires	72
3.3.2	Machine refroidie à l'air	74
3.3.3	Machine refroidie à l'eau	75
3.3.4	Machine fonctionnant au C ₃ /n-C ₉ refroidie à l'eau	82
3.4	Conclusion	87
4	Modélisation et simulation d'un absorbeur à film tombant	88
4.1	Introduction	88
4.1.1	Absorption dans un film tombant	89
4.1.2	Absorption en présence d'un gaz inerte	91
4.2	Transferts massiques en milieu complexe : diffusion moléculaire	92
4.2.1	Loi de Fick	92
4.2.2	Equations de Stefan-Maxwell : Diffusion dans un mélange gazeux idéal	95
4.2.3	Coefficients de diffusion	97
4.3	Modèle de l'absorbeur	100
4.4	Modélisation du processus d'absorption	100
4.4.1	Transferts et équilibre thermodynamique à l'interface liquide-vapeur	100
4.4.2	Coefficients de transferts	104
4.4.3	Modèle mathématique complet	108
4.5	Résolution numérique et résultats	113
4.6	Conclusion	129
5	Machine à absorption-diffusion utilisant le mélange C₃/n-C₉	130
5.1	Introduction	130
5.2	Evaporation en présence d'un gaz inerte	131
5.3	Description de la machine	141
5.4	Modèle Aspen de la machine	143
5.5	Résultats et discussion	145
5.6	Etudes paramétriques	147

5.6.1	Effet de la température motrice	147
5.6.2	Effet des pincements thermiques	148
5.6.3	Effet de la température d'évaporation	149
5.7	Conclusion	154
Conclusion générale		155
A Méthodes de calcul annexes aux modèles de Peng-Robinson et Chao-Seader		159
B Equation d'état de Peng-Robinson		162
C Propriétés des corps purs étudiés		165

TABLE DES FIGURES

1	Capacités électriques Cumulées nouvellement installées en raison des unités de climatisation individuelle [4].	3
2	Production électrique mondiale par combustible [5].	4
3	Evolutions de l'épaisseur et la superficie minimales du trou de la couche d'ozone entre 1979 et 2009 [6].	4
4	Evolution de la température globale de l'atmosphère terrestre [6].	5
5	Emissions du CO ₂ dues à la production d'électricité et de chaleur en fonction du combustible utilisé [7].	6
1.1	Systèmes thermo-frigorifiques à compression de vapeur	11
1.2	Systèmes thermo-frigorifiques à absorption	13
1.3	Schéma d'un système frigorifique à absorption-diffusion	16
1.4	Machines industrialisées au H ₂ O/LiBr	21
1.5	Machine industrialisées au NH ₃ /H ₂ O	22
2.1	Diagramme $P - x - y$ du C ₃ /n-C ₄ ($T = 373,15$ K)	38
2.2	Isothermes de partage à 273,15 et 303,15 K du système C ₃ /n-C ₄	39
2.3	Diagramme $P - x - y$ du C ₃ /n-C ₅ ($T = 360,93$ K)	40
2.4	Diagramme $P - x - y$ du C ₃ /n-C ₆ ($T = 393,15$ K)	41
2.5	Diagramme $P - x - y$ du C ₃ /n-C ₇ ($T = 373,15$ K)	42
2.6	Déviations des valeurs des pressions calculées par rapport aux valeurs expérimentales du C ₃ /n-C ₈ ($x = 0,214$)	43
2.7	Diagramme P-x-y du C ₃ /n-C ₁₀ ($T = 377,59$ K)	44
2.8	Diagramme $P - x - y$ du n-C ₄ /n-C ₅ ($T = 298,15$ K)	45
2.9	Diagramme $T - x - y$ du n-C ₄ /n-C ₆ ($P = 10,132$ bar)	46
2.10	Diagramme $P - x - y$ du n-C ₄ /n-C ₇ ($T = 405,37$ K)	47
2.11	Déviations des valeurs des pressions calculées par rapport aux valeurs expérimentales du n-C ₄ /n-C ₈ ($x = 0,182$)	48
2.12	Diagramme $P - x - y$ du n-C ₄ /n-C ₁₀ ($T = 377,59$ K)	49

2.13	Schéma d'une machine à absorption	52
2.14	Diagramme d'Oldham du système $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	54
2.15	Tracé du cycle à absorption (représentation complète)	55
2.16	Traçage du cycle à absorption du $n\text{-C}_4/n\text{-C}_6$ dans le diagramme d'Oldham	57
2.17	Diagramme d'Oldham relatif au couple $\text{C}_3/n\text{-C}_4$	58
2.18	Diagramme d'Oldham relatif au couple $\text{C}_3/n\text{-C}_5$	59
2.19	Diagramme d'Oldham relatif au couple $n\text{-C}_4/n\text{-C}_5$	60
2.20	Diagramme d'Oldham relatif au couple $n\text{-C}_4/n\text{-C}_6$	62
2.21	Diagramme d'Oldham relatif au couple $n\text{-C}_5/n\text{-C}_6$	63
2.22	Diagramme d'Oldham relatif au couple $n\text{-C}_4/n\text{-C}_5$ (Refroidissement à l'eau)	66
3.1	Modèle de l'échangeur thermique	70
3.2	Modèle ASPEN de la machine à absorption	73
3.3	Variations du COP en fonction de la pression d'évaporation ($n\text{-C}_4/n\text{-C}_6$, refroidissement à l'air)	76
3.4	Variations du COP en fonction de la température motrice ($n\text{-C}_4/n\text{-C}_6$, refroidissement à l'air)	77
3.5	Variations du COP en fonction de la pression d'évaporation, $\text{C}_3/n\text{-C}_4$; $\text{C}_3/n\text{-C}_5$; $\text{C}_3/n\text{-C}_6$	79
3.6	Variations du COP en fonction de la pression d'évaporation, $\text{C}_3/n\text{-C}_7$; $\text{C}_3/n\text{-C}_8$; $\text{C}_3/n\text{-C}_9$	79
3.7	Variations du COP en fonction de la pression d'évaporation, $n\text{-C}_4/n\text{-C}_5$, $n\text{-C}_4/n\text{-C}_6$; $n\text{-C}_4/n\text{-C}_7$; $n\text{-C}_4/n\text{-C}_8$; $n\text{-C}_4/n\text{-C}_9$	80
3.8	Variations du COP en fonction de la température motrice, $\text{C}_3/n\text{-C}_4$; $\text{C}_3/n\text{-C}_5$; $\text{C}_3/n\text{-C}_6$	80
3.9	Variations du COP en fonction de la température motrice, $\text{C}_3/n\text{-C}_7$; $\text{C}_3/n\text{-C}_8$; $\text{C}_3/n\text{-C}_9$	81
3.10	Variations du COP en fonction de la température motrice, $n\text{-C}_4/n\text{-C}_6$; $n\text{-C}_4/n\text{-C}_7$; $n\text{-C}_4/n\text{-C}_8$; $n\text{-C}_4/n\text{-C}_9$	81
3.11	COP maximal atteint selon le binaire utilisé	83
3.12	Température motrice optimale selon le binaire utilisé	83
3.13	Variations du COP en fonction de la pression d'évaporation dans une machine fonctionnant au $\text{C}_3/n\text{-C}_9$	85
3.14	Variations du COP en fonction de la température motrice dans une machine fonctionnant au $\text{C}_3/n\text{-C}_9$	86
4.1	Schématisation d'un absorbeur à plaques à film tombant	90
4.2	Profils transversaux typiques des températures et des concentrations dans un absorbeur à film tombant	91
4.3	Schéma simplifié de l'absorbeur	101
4.4	Schéma d'un volume de contrôle	109

4.5	Section élémentaire de l'absorbeur.	111
4.6	Organigramme de résolution.	116
4.7	Profils des concentrations vapeur le long de l'absorbeur	120
4.8	Profils des concentrations liquide le long de l'absorbeur	121
4.9	Profils des températures le long de l'absorbeur	122
4.10	Variations des densités des flux massiques transférés du propane et du nonane le long de l'absorbeur	123
4.11	Variations des débits molaires du liquide et de la vapeur le long de l'absorbeur	124
4.12	Variations de la température de la solution liquide le long de l'ab- sorbeur pour différentes valeurs de la température d'entrée	125
4.13	Variations du débit de la solution liquide le long de l'absorbeur pour différentes valeurs de sa température d'entrée	126
4.14	Variations de la température de la solution liquide le long de l'ab- sorbeur pour différentes valeurs de la température d'entrée du liquide de refroidissement	127
4.15	Variations du débit de la solution liquide le long de l'absorbeur pour différentes valeurs de la température d'entrée du liquide de refroidissement	128
5.1	Représentation schématique de l'ensemble condenseur-évaporateur- échangeur gaz/gaz d'une machine à absorption-diffusion	132
5.2	Température atteinte au premier contact de deux flux entrant dans l'évaporateur en fonction du débit du mélange gazeux	134
5.3	Température atteinte au premier contact de deux flux entrant dans l'évaporateur en fonction du débit du mélange gazeux (dans un intervalle plus grand)	135
5.4	Pression partielle du propane à la sortie de l'évaporateur en fonc- tion du débit du mélange gazeux	137
5.5	Taux d'évaporation du propane dans l'évaporateur en fonction du débit du mélange gazeux	138
5.6	Ecart entre les deux taux d'évaporation dans l'évaporateur en fonction du débit du mélange gazeux	139
5.7	Puissance thermique échangée au niveau de l'évaporateur en fonc- tion du débit du mélange gazeux	140
5.8	Température obtenue au premier contact de deux flux entrant dans l'évaporateur en fonction du débit et de la composition du mélange gazeux	142
5.9	Représentation schématique d'une machine à absorption-diffusion	144
5.10	Représentation schématique de la machine à absorption-diffusion dans ASPEN Plus	146
5.11	Variation du COP en fonction de la température motrice	148

5.12	Variation du COP en fonction du pincement thermique de l'échangeur HX1, ΔT_{1-4}	150
5.13	Variation du COP en fonction du pincement thermique de l'échangeur HX1, ΔT_{7-8}	151
5.14	Variation du COP en fonction du pincement thermique de l'échangeur HX1, ΔT_{8-11}	152
5.15	COP en fonction de la température motrice pour différentes températures de sortie évaporateur	153

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Systèmes à compression de vapeur : dates importantes	10
1.2	Systèmes à absorption et à absorption diffusion : dates importantes	13
2.1	Couples d'alcanes étudiés	29
2.2	Erreurs de la pression, la température et la composition en phase vapeur	50
2.3	Conditions opératoires et hypothèses	53
2.4	Limites de fonctionnement d'une machine au C3/n-C5	58
2.5	Limites de fonctionnement d'une machine aux C3/n-C6, C3/n-C7, C3/n-C8 et C3/n-C9	60
2.6	Limites de fonctionnement d'une machine au n-C4/n-C6	61
2.7	Limites de fonctionnement d'une machine au n-C4/n-C7, n-C4/n- C8 et n-C4/n-C9	61
2.8	Limites de fonctionnement d'une machine à absorption selon le couple d'alcanes considéré-Refroidissement à l'air	64
2.9	Limites de fonctionnement d'une machine aux C3/n-C6, C3/n-C7, C3/n-C8 et C3/n-C9	65
2.10	Limites de fonctionnement d'une machine au n-C4/n-C5	65
2.11	Limites de fonctionnement d'une machine aux C3/n-C6, C3/n-C7, C3/n-C8 et C3/n-C9	67
2.12	Limites de fonctionnement d'une machine à absorption selon le couple d'alcanes considéré-Refroidissement à l'eau	68
3.1	Résultats de la simulation	84
3.2	Performances de la machine	85
4.1	Conditions opératoires de l'absorbeur	117
4.2	Résultats de la simulation (en sortie de l'absorbeur)	117

5.1	Conditions opératoires et données de simulation	132
5.2	Conditions opératoires et hypothèses	145
5.3	Puissances thermiques échangées	146
5.4	Résultats de simulation	147
C.1	Propriétés des corps purs utilisés	166
C.2	Propriétés des corps purs utilisés (suite)	166
C.3	Propriétés des corps purs utilisés (suite)	167

INTRODUCTION GENERALE

Les tunisiens ne cessent de battre leur record en matière de consommation électrique. L'été dernier, le mercredi 13 Juillet 2011 à 13H, on a enregistré un pic de la demande en électricité de 3023 MW suite à une vague de chaleur qui avait envahi le pays pendant plusieurs jours, poussant les ménages à une utilisation continue de leurs appareils de climatisation pour faire face à cette situation [1]. Le courant électrique a dû être coupé dans plusieurs zones de la capitale. La Société Tunisienne de l'Electricité et du Gaz (STEG) avait pourtant mobilisé tous les moyens de production pour éviter une telle situation : toutes les 35 unités de production électrique, la centrale hydraulique de NEBEUR et le parc éolien de SIDI DAOUD. Les responsables de la STEG, dans une telle situation, n'avaient pu qu'appeler à une utilisation "raisonnable" des climatiseurs. C'est dans ce contexte, illustré ici sur un plan local mais transposable à l'échelle mondiale, que se font aujourd'hui les recherches scientifiques dans le domaine de la climatisation et de la réfrigération.

Alliant utilité et confort, ce secteur a toujours revêtu une importance primordiale pour notre confort et notre bien être : la réfrigération nous permet de satisfaire un impératif sanitaire dont actuellement personne ne peut se passer, la climatisation répond quant à elle à un besoin de confort devenu de nos jours également incontournable.

En 2010, le marché mondial des systèmes de conditionnement d'air a connu une reprise remarquable enregistrant une forte augmentation du volume des ventes après une période d'incertitude, 2008–2009, principalement causée par une crise économique mondiale et des hausses de coût de fabrication. Le marché a été évalué à 78 milliards de dollars américains en 2010 et à 82.2 milliards en 2011, soit une augmentation de 13% [2] et est attendu à encore mieux se remettre de la récession et réaliser des ventes allant jusqu'à 144 300 000 unités d'ici 2017 [3]. Cette reprise de croissance est principalement provoquée par l'amélioration des revenus des consommateurs et le pouvoir accru d'achat et d'activités de construction dans les secteurs résidentiels et commerciaux [3].

Les appareils de climatisation et/ou réfrigération commercialisées sont pour la plupart des machines à compression de vapeur et, bien que leurs performances frigorifiques soient toujours en nette amélioration, ils consomment pour leur fonctionnement, à cause de leur nombre important, des grandes quantités d'énergie électrique. Sur le graphe 1 est illustrée l'augmentation continue depuis 1998 de la surcapacité électrique installée, de part le monde, en raison de la climatisation individuelle seule. Ceci fait inéluctablement penser à l'effet de cette augmentation de la consommation électrique sur l'environnement, le charbon, la tourbe et le gaz naturel étant les principaux combustibles utilisés pour la production d'électricité dans le monde (figure 2). Sur le graphe 5 sont dépeintes les émissions du CO₂, principal gaz responsable de l'effet de serre, en fonction du combustible utilisé pour la production d'électricité et de chaleur au cours de deux années 2008 – 2009.

L'impact des machines frigorifiques à compression de vapeur sur l'environnement peut être évalué de façon directe. En effet, ces appareils utilisent comme fluides frigorigènes des gaz nocifs à l'environnement tels que les CFCs (chlorofluorocarbones), les HCFCs (hydro chlorofluorocarbones) et les HFCs (hydro fluorocarbures). Chacun de ces gaz contribue, soit à l'appauvrissement de la couche d'ozone, soit à l'effet de serre ou pour la plupart d'entre eux aux deux à la fois. L'impact de leur utilisation est aujourd'hui mesurable. La figure 3 illustre la destruction de la couche d'ozone entre 1979 et 2007. Pour la même période sont illustrées dans la figure 4 les variations de la température moyenne de la planète qui attestent sans équivoque le réchauffement planétaire. Suite à ces changements environnementaux majeurs une mobilisation internationale a lieu.

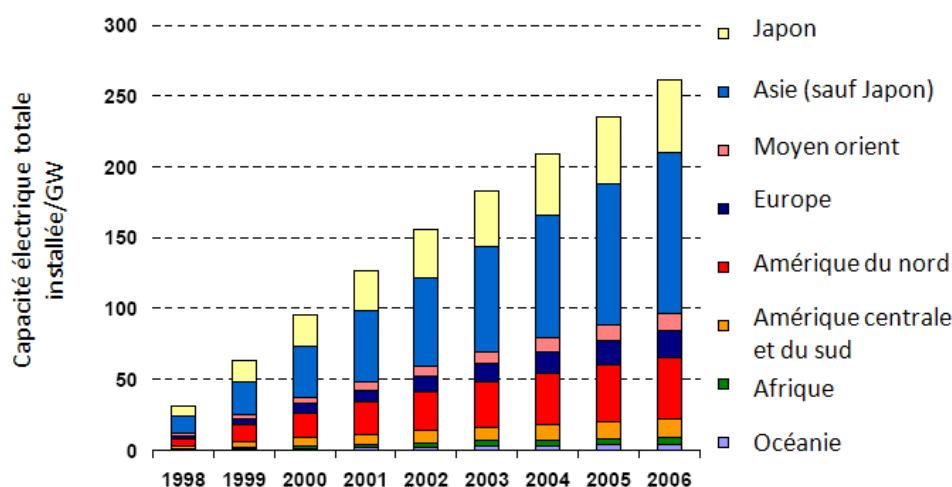


FIG. 1 – Capacités électriques Cumulées nouvellement installées en raison des unités de climatisation individuelle [4].

Le protocole de MONTREAL du 16 septembre 1987 celui de KYOTO du 16 mars 1998 ainsi que leurs nombreux amendements ratifiés entre temps par plus de 190 pays ont pour principale vocation l'incitation à l'interdiction progressive de la production et de l'utilisation des substances présentant un potentiel appauvrissant de la couche d'ozone et la réduction et/ou la stabilisation des concentrations des gaz à effet de serre dans l'atmosphère à un niveau qui empêche toute perturbation anthropique irréversible du système climatique. En particulier, les CFC, les HCFC et les HFC (souvent utilisés pour remplacer les CFC et les HCFC) dont le potentiel de destruction de la couche d'ozone est avéré en plus de leur contribution à l'effet de serre, seront à terme interdits d'utilisation et de production.

Dans cette conjoncture environnementale sans précédent et ce contexte législatif, pour le moins moralement contraignant, et à un moment où une crise financière et économique totalement inédite frappe de plein fouet les économies du monde entier, les grands inconvénients des machines à compression de vapeur liés principalement, comme l'on vient de montrer, à une utilisation trop importante de l'énergie électrique, et une contribution effective à la dégradation environnementale, prennent aujourd'hui plus que jamais de l'ampleur.

Les efforts déployés en recherche scientifique, théorique et expérimentale pour

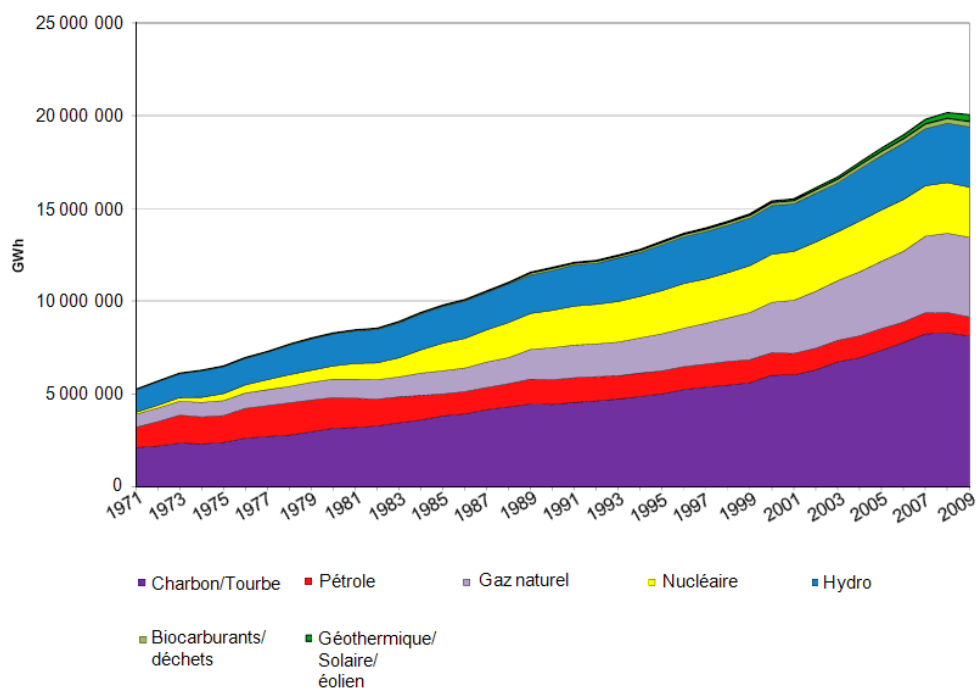


FIG. 2 – Production électrique mondiale par combustible [5].

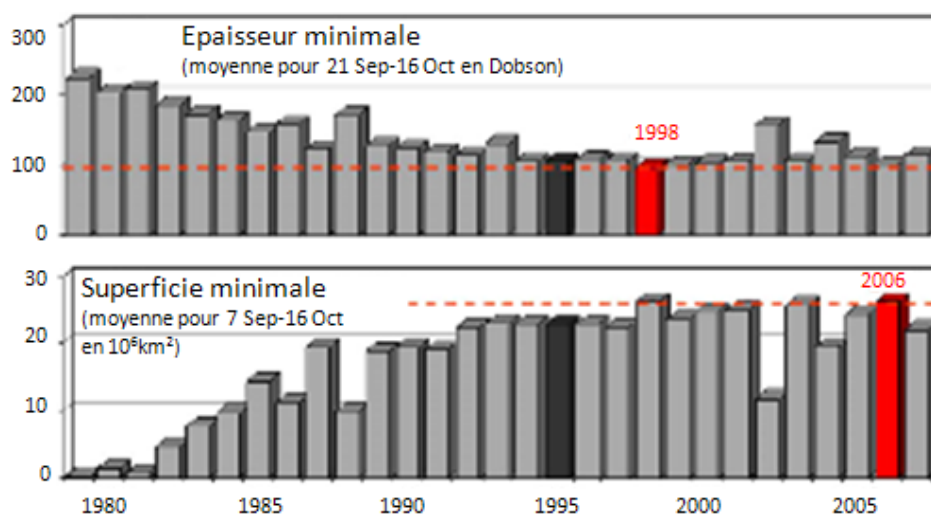


FIG. 3 – Evolutions de l'épaisseur et la superficie minimales du trou de la couche d'ozone entre 1979 et 2009 [6].

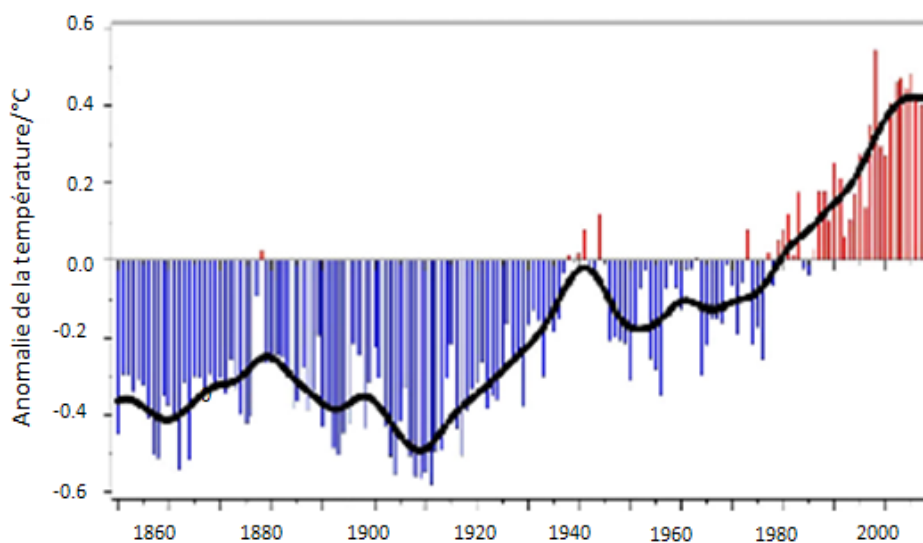


FIG. 4 – Evolution de la température globale de l’atmosphère terrestre [6].

résoudre les problèmes liés aux machines à compression de vapeur portent sur deux axes. Le premier vise l’amélioration des performances énergétiques des tels systèmes en minimisant la quantité du fluide frigorigène utilisé d’une part et de prospecter l’usage des nouveaux fluides à faible impact environnemental de l’autre. Le deuxième axe se concentre sur l’investigation des technologies alternatives de production du froid, à adsorption et à absorption. Cette dernière, abandonnée suite à la découverte des fréons qu’on croyait sans risque en 1937, retrouvent depuis quelques années un regain d’intérêt et leurs maints avantages sont remis en valeur.

En effet, ce type de machines, opérant sur la base de l’absorption d’un réfrigérant dans un solvant utilise paradoxalement de la chaleur pour produire du froid et ne requiert qu’une faible puissance mécanique. A noter également, que les machines à absorption qui ont commercialement percé ne mettent en jeu que des fluides de travail dont l’impact sur le réchauffement climatique et sur la couche d’ozone est soit nul soit minime. A cet égard, ces machines jouissent actuellement de l’intérêt de la communauté du froid et constituent un objet de recherches intensives et de développements incessants. Quelques uns des ces développements ont mûri dans des produits commercialisés assez compétitifs dans le marché.

Les chercheurs dans ce domaine s’intéressent également à une variante fort in-

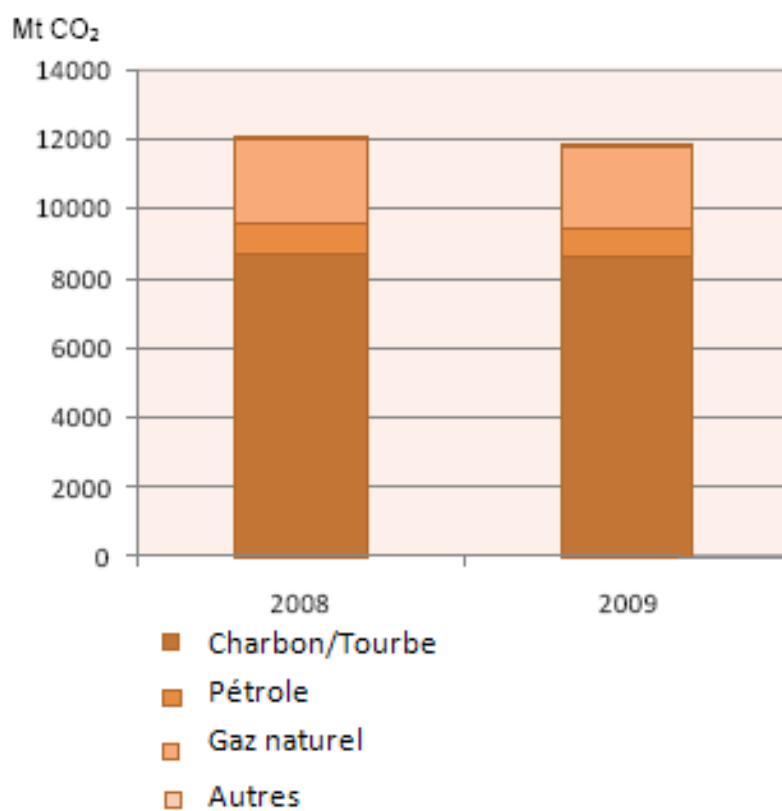


FIG. 5 – Emissions du CO₂ dues à la production d'électricité et de chaleur en fonction du combustible utilisé [7].

intéressante de ces appareils, la machine à absorption-diffusion. Cette dernière a l'aptitude de fonctionner sans élément mobile tel que la pompe utilisée pour la circulation de la solution liquide dans une machine à absorption. Produire du froid grâce à des machines ne requérant ni compresseur ni pompe constitue un véritable enjeu économique, énergétique et environnemental et fait continuellement inciter les innovations et les rénovations dans cet axe de recherche.

Aujourd'hui la recherche scientifique porte sur les machines, à absorption et à absorption-diffusion [8, 9, 10, 11], se développe selon deux grands axes. En premier lieu, il y a les travaux visant l'amélioration des performances des machines utilisant les systèmes classiques $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$. En second lieu, il y a les travaux portant sur l'investigation des nouveaux systèmes susceptibles d'être utilisés comme fluides de travail dans des telles machines.

Il importe de signaler enfin que les machines frigorifiques à absorption et à absorption-diffusion présentent des performances directement et étroitement liées à celles de l'absorbeur. L'impact de ce dernier est manifeste et explicite sur l'efficacité, la taille et les coûts de fabrication et de maintien de ces appareils. Bien que cet organe ait fait pour plusieurs décennies l'objet des recherches intensives [12, 13] en vue d'élaborer et d'établir des modèles d'analyse qui lui sont adaptées [14, 15], son fonctionnement est encore loin d'être complètement appréhendé ou exhaustivement analysé. Le degré de complexité des phénomènes des transferts couplés de chaleur et de masse y ayant lieu est important. Pour la conception d'absorbeurs plus performants, une compréhension plus poussée et plus détaillée de ces processus est nécessaire.

C'est dans ce cadre que sont effectués les travaux de recherche réalisés lors de l'élaboration de la présente thèse et ayant pour objectifs :

- L'étude des performances des machines à absorption utilisant des nouveaux fluides de travail,
- L'investigation des processus de transferts couplés de chaleur et de matière ayant lieu dans l'absorbeur en présence d'un gaz inerte,
- La simulation et l'investigation du fonctionnement et des performances d'une machine à absorption-diffusion mettant en œuvre un mélange d'alcanes légers comme fluide de travail.

Le présent mémoire est organisé de manière à refléter la démarche suivie pour

la réalisation de l'ensemble de ces travaux.

Nous commencerons dans le premier chapitre par une étude des différents systèmes frigorifiques. On met en exergue les principaux avantages et inconvénients de chaque type en expliquant à chaque fois les raisons qui sont à l'origine de la migration industrielle d'un type à un autre. Les différentes techniques et les divers modes de fonctionnement associés à chaque type de ces machines sont également décrits. Les fluides de travail, utilisés et mis en œuvre dans les systèmes frigorifiques à absorption et à absorption-diffusion, sont présentés en décrivant les principales propriétés requises dans le solvant et l'absorbant pour qu'ils soient adaptés à la technique d'absorption. Le deuxième chapitre de ce mémoire est consacré à l'étude de la faisabilité thermodynamique du cycle à absorption lorsque des mélanges d'alcanes sont utilisés comme fluides de travail en considérant deux modes alternatifs de refroidissement, à l'air et à l'eau. L'étude est menée sous diverses conditions opératoires et en spécifiant principalement une température de la chaleur motrice modérée ($<130^{\circ}\text{C}$).

Le troisième chapitre est dédié à l'analyse et l'évaluation, après une modélisation et des simulations à l'aide du logiciel de flowsheeting Aspen Plus, des performances des machines à absorption utilisant les mélanges d'alcanes sélectionnés d'après les résultats de l'étude menée dans le chapitre précédent. L'étude reportée dans le quatrième chapitre du mémoire porte sur l'analyse du processus d'absorption en présence d'un gaz inerte dans un absorbeur à film tombant d'une machine à absorption-diffusion. Le dernier chapitre est consacré à l'étude et l'analyse des performances d'une machine à absorption diffusion utilisant le mélange propane/n-nonane comme fluide de travail et l'hydrogène comme gaz inerte. Ce mémoire se termine par une conclusion générale et des perspectives.

CHAPITRE 1

Machines frigorifiques : de la technique de la compression de vapeur à l'absorption-diffusion

Une investigation dans l'histoire des systèmes frigorifiques entre inventions et évolutions permet de les classer en deux principales catégories. En premier lieu, il y a ceux, les plus connus, qui fonctionnent grâce à l'énergie mécanique : au fil des années plusieurs modèles et technologies ont été présentés dans cette première catégorie mais les systèmes frigorifiques à compression de vapeur sont ceux qui gardent le haut de pavé et ont le plus d'essor et de succès.

En second lieu, il y a les machines frigorifiques qui sont actionnées principalement à l'énergie thermique d'où leur dénomination de systèmes thermo-frigorifiques. Dans cette deuxième catégorie, les machines à absorption ou absorption-diffusion sont les plus connues. Nous expliquons dans ce qui suit le principe de fonctionnement de divers types de machines frigorifiques en énumérant les principales dates dans l'histoire de chaque type et en mettant ainsi en exergue les mobiles de la migration d'un modèle à un autre.

1.1 Systèmes à compression de vapeur

Le principe de fonctionnement des systèmes frigorifiques à compression de vapeur peut être expliqué à l'aide du schéma simplifié de la figure 1.1. Le fluide frigorifique à l'état de vapeur est aspiré puis refoulé à une pression élevée par un compresseur mécanique. L'élévation de la pression est réalisée de manière à

Événements	Dates et précurseurs
1 ^{ère} description du cycle	Oliver Evans, 1805
1 ^{er} brevet. et 1 ^{er} modèle	Jacob Perkins, 1835
1 ^{er} succès industriel	James Harrison, brevets en 1855-56-57
Succession des frigorigènes	
L'éther diméthylque	Charles Tellier (1828-1913)
Le dioxyde de carbone CO ₂	Thaddeus Lowe (1832-1913)
L'ammoniac NH ₃	Tellier (en 1862)
L'ammoniac NH ₃	David Boyle (1837-1891)
L'ammoniac NH ₃	Carl von Linde
Le dioxyde de soufre SO ₂	Raoul Pierre Pictet (1846-1929)
Le chlorure de méthyle CH ₃ Cl	C. Vincent
Les hydrocarbures fluorés	
Le 1 ^{er} CFC, R12 (CF ₂ Cl ₂) en 1931	
Le 1 ^{er} HCFC, R22 (CHF ₂ Cl) en 1934	
Le 1 ^{er} mélange azéotropique R502 en 1961	

TAB. 1.1 – Systèmes à compression de vapeur : dates importantes

permettre au gaz de se liquéfier à la température du médium de refroidissement, en général l'air ambiant, lors de son passage dans le condenseur. Le détendeur, ensuite, ramène le liquide quittant le condenseur à une pression suffisamment basse permettant son évaporation à la température désirée et produisant le froid utile. La vapeur générée quitte l'évaporateur et est de nouveau aspirée par le compresseur et le cycle recommence.

Le procédé de production de froid selon le principe de compression de vapeur est très ancien. Deux siècles sont déjà passés et ce procédé ne cesse de subir une continuelle évolution (tableau 1.1) [16]. Comme déjà souligné dans l'introduction générale de ce mémoire, l'industrie des machines frigorifiques à compression de vapeur subit depuis la ratification du protocole de Montréal un véritable bouleversement déclenché par la publication des travaux de recherche couronnés d'un prix Nobel en 1974 de F.S. Rowland et M.J. Molina. Ces travaux ont dévoilé au monde l'effet pernicieux des frigorigènes chlorés sur la couche stratosphérique d'ozone. Dès lors, des essais sur d'autres fluides frigorigènes s'enchaînent cherchant à réaliser le compromis entre l'efficacité énergétique et le respect de l'environnement. Une des voies explorées pour la production du froid est l'utilisation de la technique d'absorption.

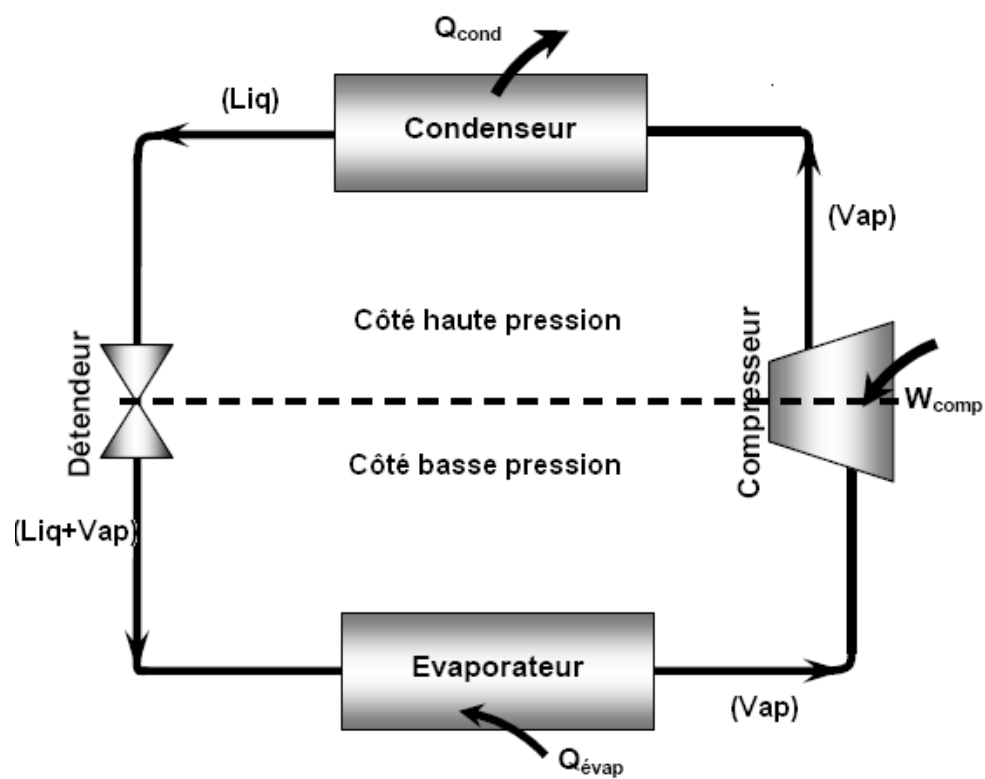


FIG. 1.1 – Systèmes thermo-frigorifiques à compression de vapeur

1.2 Systèmes frigorifiques à absorption

Dans les systèmes frigorifiques à absorption l'extraction de la vapeur formée dans l'évaporateur, n'est plus réalisée par une méthode mécanique. La mise de la vapeur frigorifique en contact avec une solution liquide absorbante provoque l'effet d'aspiration. L'effet de refoulement dans ce cas est retrouvé grâce à un mécanisme de génération de vapeur dans un bouilleur. La figure 1.2 donne une schématisation simplifiée d'un système frigorifique à absorption suivant le cycle fondamental de Carré. Le liquide frigorifique provenant du condenseur se vaporise dans l'évaporateur en produisant le froid utile. Le frigorigène à l'état vapeur entre dans l'absorbeur où il est mis en contact avec une solution liquide présentant avec une grande affinité pour le soluté (solution pauvre). Une solution liquide enrichie en fluide frigorigène quitte l'absorbeur et est envoyée à l'aide d'une pompe vers le générateur de vapeur frigorifique. Au niveau de ce dernier se produit la séparation du frigorigène qui s'évapore et de la solution liquide appauvrie qui est reconduite vers l'absorbeur. La vapeur frigorifique générée se dirige vers le condenseur où elle se liquéfie. Le liquide subit un abaissement de pression dans un détendeur puis est introduit dans l'évaporateur et le cycle recommence.

Les performances des machines à absorption sont moins élevées que celles des machines à compression de vapeur. L'ajout d'un échangeur de chaleur à contre-courant sur le circuit de la solution absorbante, permettant un transfert régénératif interne de chaleur entre la solution pauvre quittant le générateur et la solution riche qui l'alimente, permet d'augmenter l'efficacité de ces machines. Cette efficacité peut être encore améliorée par l'ajout d'un deuxième échangeur de chaleur entre le liquide quittant le condenseur et la vapeur frigorifique sortant de l'évaporateur. Cet échangeur sous-refroidisseur du condensat permet d'augmenter la production de froid par unité de masse de fluide frigorigène. Il est toutefois important de signaler que l'amélioration des performances de ces machines est nettement plus remarquée par l'ajout de l'échangeur de solution (HX2 sur la figure 1.2).

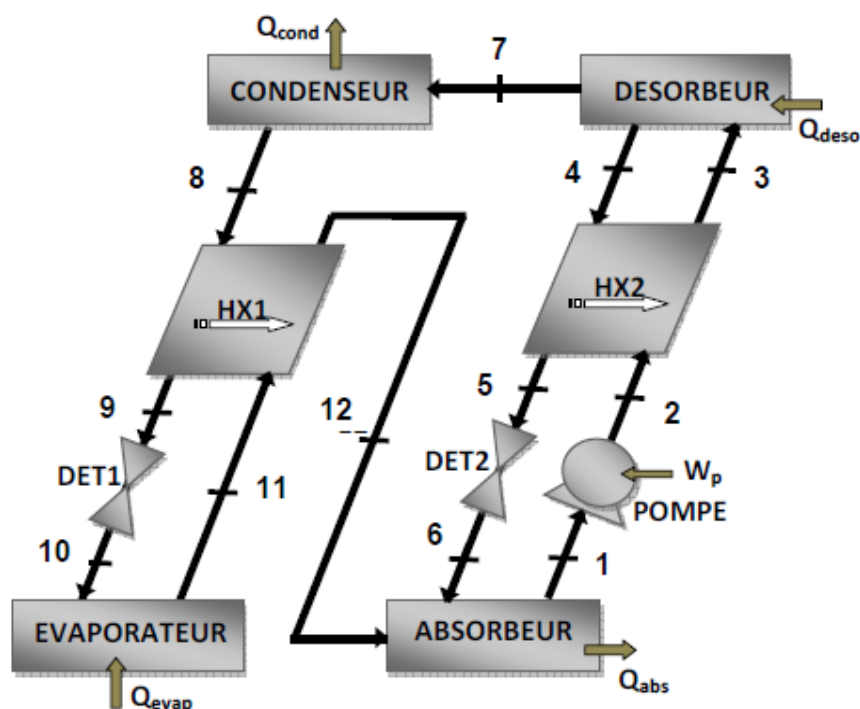


FIG. 1.2 – Systèmes thermo-frigorifiques à absorption

Événements	Dates et précurseurs
1 ^{er} brevet avec le système NH ₃ /H ₂ O	FERDINAND CARRE en 1859
1 ^{ère} étude thermodynamique	EDMUND ALTENKIRCH en 1913
1 ^{er} brevet sur le cycle à absorption-diffusion	PLATEN et MUNTERS en 1920
Adaptation du cycle au système H ₂ O/LiBr	ETATS-UNIS, années 40

TAB. 1.2 – Systèmes à absorption et à absorption diffusion : dates importantes

1.3 Systèmes frigorifiques à absorption-diffusion

La substitution des machines frigorifiques à compression de vapeur par celles à absorption réduit fortement l'énergie mécanique et/ou électrique requise. En effet, la consommation mécanique de la pompe est minime et est de loin inférieure à celle du compresseur. Les machines frigorifiques à absorption-diffusion sont encore plus avantageuses de ce point de vue car leur consommation énergétique est exclusivement thermique : il n'y a pas lieu ni à un compresseur ni à une pompe.

En effet, une idée ingénieuse qui consiste à introduire un troisième gaz inerte, égaliseur de pression, permet de se passer éventuellement de cette pompe. Les deux ingénieurs suédois PLATEN et MUTERS, en 1928, ont appliqué cette idée et conçu la machine de réfrigération à absorption-diffusion. Dans leur modèle, ils utilisent l'ammoniac comme réfrigérant et l'eau comme absorbant, le gaz inerte étant l'hydrogène. Sur la figure 1.3 est illustrée une schématisation de ces machines fonctionnant sans compresseur ni pompe.

Le principe de fonctionnement de ces machines est en grande partie semblable à celui des machines à absorption simple. La solution riche en ammoniac (1) est chauffée dans le générateur (partie inférieure de la pompe à bulles) à la température de la source de chaleur motrice. Cet apport d'énergie thermique, déclencheur du processus, permet l'évaporation de l'ammoniac, le composé plus volatil, avec des faibles quantités d'eau. En montant, les bulles de vapeur qui se forment poussent devant elles le liquide. Cela se passe dans un tube vertical de faible diamètre dans la pompe à bulles. A l'extrémité haute de ce tube, le liquide, à faible concentration en ammoniac, se déverse sur les parois externes du tube et se dirige par suite, sous l'effet de la gravité, vers l'absorbeur après être passé à travers un échangeur de récupération. La vapeur de son côté continue son chemin vers le rectifieur où les faibles quantités d'eau qu'elle contient se condensent et vont rejoindre la solution liquide pauvre en NH_3 se dirigeant vers l'absorbeur (5). La vapeur d'ammoniac purifiée (3) se liquéfie par suite dans un condenseur refroidi à l'air. Dans les conditions opératoires normales, la pression de condensation est, de ce fait, de l'ordre de 25 bar. Le liquide provenant du condenseur (4) se dirige vers l'évaporateur chargé en hydrogène. La pression partielle de l'ammoniac dans le mélange gazeux ammoniac/hydrogène au début de l'évaporation est de 1 bar. Au fur et à mesure que l'ammoniac s'évapore en s'acheminant vers

la sortie de l'évaporateur, sa pression partielle s'élève jusqu'à atteindre 3 bar, correspondant à une température d'évaporation de -5°C . La vapeur frigorifique quittant l'évaporateur (9) passe par suite dans l'absorbeur refroidi à l'air, lui aussi, où elle est mise en contact avec la solution liquide pauvre en ammoniac. Le liquide s'enrichit en NH_3 et reprend chemin vers le générateur via l'échangeur de solutions. L'hydrogène, étant un gaz inerte, n'est pas absorbé et sort du haut de l'absorbeur se dirigeant vers l'évaporateur.

Pour mieux expliquer le principe de fonctionnement des machines frigorifiques à absorption-diffusion il convient de clarifier encore quelques points.

- Le circuit du gaz auxiliaire (hydrogène) passe uniquement par l'évaporateur, l'absorbeur et l'échangeur thermique gaz-gaz.
- La circulation du mélange ammoniac/hydrogène entre l'évaporateur et l'absorbeur est réalisée par convection naturelle. En effet, la densité d'ammoniac étant de loin supérieure à celle de l'hydrogène, le mélange gazeux NH_3/H_2 devient de plus en plus lourd au fur et à mesure que l'ammoniac s'évapore. C'est cet effet qui permet la circulation de la vapeur d'ammoniac vers le bas de l'évaporateur puis vers l'absorbeur. Dans l'absorbeur, l'ammoniac est absorbée par la solution liquide, la vapeur devient plus légère et monte vers le haut.

La circulation d'hydrogène dans le circuit gaz est fondamentale pour le fonctionnement des machines frigorifiques à absorption-diffusion. Cependant, elle a des méfaits sur les processus d'absorption et d'évaporation. En effet, elle affecte la densité des flux de transferts massiques au niveau de l'absorbeur et la capacité frigorifique au niveau de l'évaporateur. La température relativement élevée du gaz quittant l'absorbeur est défavorable au processus d'évaporation. C'est pourquoi un échangeur entre la vapeur quittant l'évaporateur et celle qui y entre est nécessaire. La comparaison des systèmes frigorifiques à absorption-diffusion à ceux à absorption simple met en évidence les principaux avantages des premiers qui se résument en :

- Une extrême compacité et un mode de fonctionnement silencieux (grands avantages des minibars dans les chambres d'hôtel et les bureaux).
- Une grande fiabilité (aucune pièce en mouvement ; ces machines ne nécessitent pas d'entretien).
- Une totale liberté d'utilisation (à part l'électricité ces machines pourraient utiliser n'importe quelle source d'énergie thermique, kérosène ou un gaz pétrolier liquide) et donc pourraient opérer partout même dans des pays où l'on manque

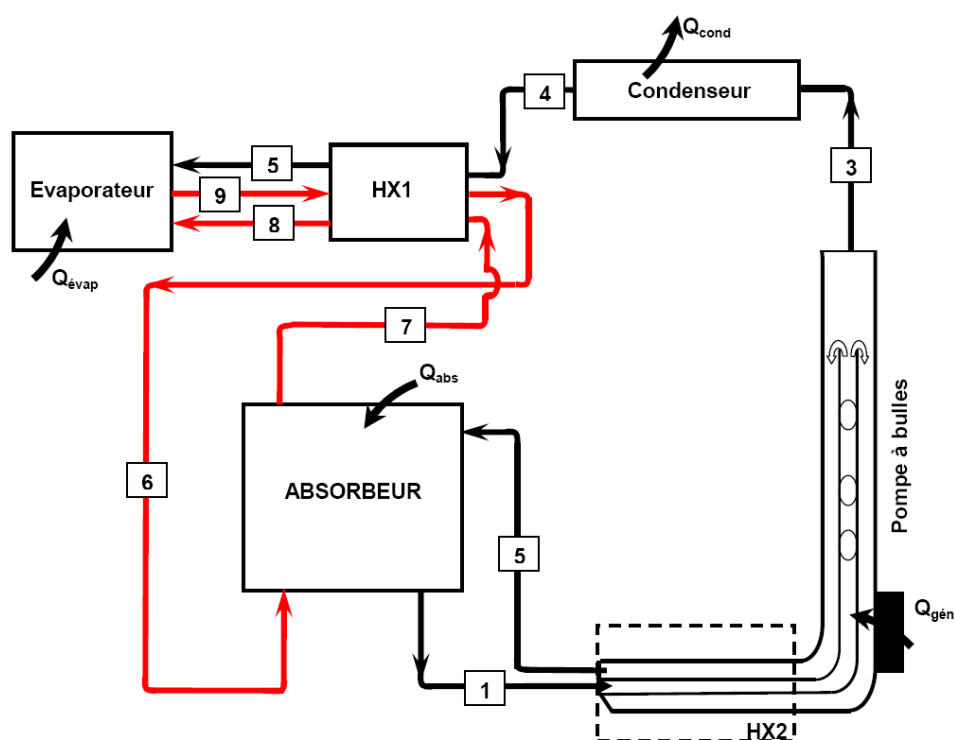


FIG. 1.3 – Schéma d'un système frigorifique à absorption-diffusion

d'infrastructure électrique. Ces réfrigérateurs équipent depuis leur invention les caravanes et les campings. Le principal inconvénient de ces machines est qu'elles ne sont adaptées qu'à des puissances frigorifiques assez faibles.

1.4 Performances des machines à absorption

Le COP maximal susceptible d'être atteint par un système frigorifique actionné à l'aide d'une source thermique peut être déterminé en supposant que le système entier est réversible.

La machine frigorifique à absorption échange de la chaleur avec trois sources de chaleur à trois niveaux de température, T_0 , T_1 et T_2 .

T_0 : température de l'évaporateur

T_1 : température du medium de refroidissement

T_2 : température de la source de chaleur motrice

L'application du Premier et du Deuxième principe de la thermodynamique donne en négligeant la puissance de la pompe :

$$\begin{aligned}\dot{Q}_0 + \dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 &= 0 \\ \frac{\dot{Q}_0}{T_0} + \frac{\dot{Q}_1}{T_1} + \frac{\dot{Q}_2}{T_2} &= 0\end{aligned}\tag{1.1}$$

où $\dot{Q}_0$, $\dot{Q}_1$ et $\dot{Q}_2$ sont respectivement les puissances thermiques échangées avec les trois sources de chaleur

Le coefficient de performance frigorifique est défini comme étant le rapport de la puissance frigorifique produite par la machine et de la puissance qu'elle consomme :

$$COP = \frac{\dot{Q}_0}{\dot{Q}_2}\tag{1.2}$$

ce qui se ramène d'après (1.1) en prenant en considération les équations (1.1) dans le cas de la réversibilité à :

$$COP_{rev} = \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) \left(\frac{T_0}{T_1 - T_0}\right)\tag{1.3}$$

On remarque que l'équation 1.3 fait apparaître l'expression du rendement thermique d'un cycle moteur de Carnot fonctionnant entre T_1 et T_2 , $\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)$ et

celle du COP d'un réfrigérateur de Carnot produisant le froid utile à T_0 et rejetant la chaleur à T_1 , $\left(\frac{T_0}{T_1 - T_0}\right)$.

$$COP_{rév} = \eta_c COP_c \quad (1.4)$$

A titre d'exemple, dans le cas où T_0 , T_1 , T_2 sont respectivement de 0°C , 60°C et 180°C , le COP maximal serait alors :

$$COP_{\max} = \left(1 - \frac{60 + 273.15}{180 + 273.15}\right) \left(\frac{0 + 273.15}{60 - 0}\right) = 1.2 \quad (1.5)$$

1.5 Autres configurations du cycle à absorption

Comparées à celles des machines frigorifiques à compression de vapeur, les performances des machines frigorifiques à absorption à simple effet (type standard que l'on vient de décrire) sont plus faibles. Diverses configurations du cycle à absorption sont alors étudiées et testées pour améliorer les performances de ces systèmes. Ces configurations, bien compliquées, ont pour principal objectif une exploitation maximale des sources de chaleur motrice lorsqu'elles sont disponibles à des hautes températures. Egalement, certaines autres configurations sont conçues pour permettre d'atteindre des températures d'évaporation plus basses que l'on pourrait atteindre dans des machines à simple effet.

Alors que dans une machine frigorifique à absorption à simple effet, les chaleurs libérées lors des processus d'absorption et de condensation sont entièrement rejetées à l'environnement, dans les machines à multiple effet des fractions de ces quantités de chaleur sont utilisées pour contribuer à la chaleur motrice qu'on fournit au système. Ceci fait, bien évidemment, améliorer les performances globales de la machine.

Une machine à absorption à double effet utilise deux générateurs, un condenseur, un absorbeur et un évaporateur. Elle nécessite une chaleur motrice à une température plus élevée. Les machines à absorption à triple effet permettent d'améliorer davantage les performances mais nécessitent des chaleurs motrices à des températures encore plus élevées. Ceci cause des limitations en termes de choix des matériaux et des fluides de travail. En raison des problèmes de corrosion et de cristallisation, l'utilisation du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ n'est pas envisageable dans le cas d'une machine à absorption à triple effet. Une description plus détaillée des diverses configurations du cycle à absorption sont disponibles dans la

littérature [17]-[18]-[19].

L'objectif principal de notre travail étant l'étude des machines frigorifiques à absorption actionnées à des sources de chaleur à températures modérées, c'est donc le cycle à absorption à simple effet qui sera exclusivement traité dans tout ce qui suit.

1.6 Machines à absorption commerciales

Qu'ils soient destinés à la réfrigération ou à la climatisation, les équipements frigorifiques fonctionnant selon le principe de l'absorption ont été, depuis plusieurs décennies, assez largement industrialisés et commercialisés. La plupart de ces équipements sont actionnés au gaz, cependant des machines actionnées à l'eau chaude ou à la vapeur sont également disponibles. Les machines frigorifiques à absorption qui ont été le plus largement industrialisées sont celles utilisant le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ comme fluide de travail. Elles sont généralement refroidies à l'eau et destinées au conditionnement d'air. Il y a les machines à simple effet qui, actionnées à des chaleurs motrices de température modérée [$75 - 80^\circ\text{C}$], permettent d'atteindre un COP de l'ordre de 0.7. Le deuxième modèle des machines à $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ sont celles à double effet : elles nécessitent des plus hautes températures motrices ($> 180^\circ\text{C}$) et permettent d'atteindre un COP allant jusqu'à 1.2.

Le deuxième type des machines frigorifiques à absorption largement commercialisées est celui des machines fonctionnant avec le couple $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ comme fluide de travail. Il y a les machines à simple effet avec un coefficient de performance allant jusqu'à 0.7 et les machines avec un échange de chaleur interne entre les composants comme par exemple les machines à cycle GAX (generator-absorber heat exchanger), ces machines permettent d'atteindre un COP allant jusqu'à 1. Les principaux fabricants et fournisseurs des équipements frigorifiques à absorption utilisant le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ sont : Carrier (USA), YORK (USA), TRANE (USA), McQuay (USA), Yazaki (Japan), Sanyo (Japan), Ebara (Japan), Mitsubishi Heavy Industries (Japan), Toshiba (Japan), Hitachi (Japan), Kawasaki Heavy Industries (Japan), Thermax (Inde), Entropie (France/Allemagne), LG Machinery (Corée), Kyung Won Century (Corée)...etc [20]. Alors que la grande majorité de ces fabricants ne s'est intéressées qu'aux systèmes de fortes puissances ($> 100\text{ kW}$), d'autres (Yazaki, SonnenKlima, Broad, ROTARTICA, EAW,

Climatewell, Sor Tech, Invesnsor, Thermax, Solar Next) ont récemment commercialisé des unités d'absorption de petites et moyennes puissance [21]. La liste de ces fabricants est assez exhaustive mais une mise à jour continue est toujours nécessaire.

Yazaki [22] offre depuis 1977 des climatiseurs à absorption utilisant le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ avec des capacités frigorifiques de 35 et 105 kW. La machine à 35.7 kW est le refroidisseur à absorption qui a été le plus utilisé dans le monde dans le secteur de la climatisation solaire. Depuis 2008, des nouveaux climatiseurs à 17.5 kW sont offerts en Europe [23]. Sur la figure 1.4 sont données les photos de quelques machines à absorption commercialisées utilisant le binaire $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$.

La liste des fabricants des équipement frigorifiques à absorption utilisant le couple $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ est beaucoup plus réduite. Hans Güntner GmbH Absorptionskälte KG (Allemagne), Pink (Australie), Aosol (Portugal), Colibri-Stork (Pays-bas), ROBUR (Italie) et Electrolux (Suède) sont les principaux fabricants et fournisseurs de ces machines. La plupart des machines frigorifiques à absorption fonctionnant avec le couple $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$, actuellement en vente dans le marché, sont refroidies à l'air. Robur [24] commercialise un climatiseur à gaz refroidi à l'air fonctionnant au $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ et permettant d'atteindre un COP de l'ordre de 0.5. La puissance frigorifique minimale offerte pour ce type des machines est de 10 kW. Electrolux [25] et Taver [26] commercialisent quant à eux des machines frigorifiques à absorption-diffusion utilisant le couple $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ comme fluide de travail et l'hydrogène comme gaz inerte [27]. L'absorbeur et le condenseur de ces machines sont refroidis à l'air par convection naturelle. Le COP atteint est de l'ordre de 0.2. La nécessité d'utiliser des sources de chaleur motrice à températures élevées est un point commun à toutes les machines frigorifiques à absorption fonctionnant au $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$. Sur la figure 1.5 sont données les photos de quelques machines à absorption commercialisées utilisant le couple $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$.

1.7 Mise en œuvre de la technique d'absorption

Depuis 1850 jusqu'à nos jours, maintes circonstances et conjonctures économiques, socio-économiques, politiques et environnementales ont implicitement et explicitement poussé soit à l'interdiction soit à l'adoption des différents réfrigérants. C'est l'éther éthylique qui, en 1850, fût le premier réfrigérant à être utilisé dans les premières machines frigorifiques à compression de vapeur commercia-



FIG. 1.4 – Machines industrialisées au $H_2O/LiBr$



FIG. 1.5 – Machine industrialisées au $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$

lisées. Depuis, l'ammoniac, le dioxyde de carbone, le chlorure de méthylène, le dioxyde de soufre, le butane, l'éthane, le propane, l'isobutane et les chlorofluorocarbures parmi autres se sont succédés. Malgré sa notable toxicité c'est l'ammoniac qui a connu le plus d'essor et qui a été le plus repris par les industriels de la réfrigération.

Vu la grande similarité de deux systèmes, un grand nombre des caractéristiques et critères requis pour les réfrigérants des machines à compression de vapeur sont également exigés pour les réfrigérants des machines à absorption.

Dans les machines frigorifiques à absorption ce sont les deux mélanges ammoniac/eau et eau/bromure de lithium qui ont été les plus couramment mis en œuvre et les seuls commercialisés. Dans le premier mélange l'ammoniac est le réfrigérant, l'eau est l'absorbant. Dans le second l'eau est le réfrigérant et la solution aqueuse de bromure de lithium est l'absorbant. Depuis plusieurs décennies, les recherches scientifiques visant à améliorer davantage encore les performances des machines à absorption, industrialisées et commercialisées avec les deux couples $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$, n'ont pas cessé.

1.7.1 Réfrigérant

Le réfrigérant doit être caractérisé par une grande volatilité, une chaleur latente élevée et un point d'ébullition assez bas. Dans les deux phases liquide et vapeur, le réfrigérant doit se distinguer par une conductivité thermique élevée ce qui donnera lieu à des coefficients d'échange thermiques assez élevés dans le condenseur et l'évaporateur. Egalement dans les deux phases une viscosité et une capacité spécifique aussi basses que possibles sont souhaitables. La température critique du réfrigérant doit être très supérieure à la température de condensation exigée pour s'assurer un bon effet frigorifique. La température de congélation du réfrigérant est également à vérifier. Il faut qu'elle soit nettement inférieure à la température la plus basse du cycle. Egalement les niveaux de pression dans la machine à absorption sont des paramètres caractéristiques du réfrigérant. Il faut que sa pression de vapeur à la température avec laquelle il quitte le générateur soit suffisamment faible ce qui permettra d'éviter les équipements coûteux à parois et tuyauterie épaisses. Inversement, la pression de vapeur du réfrigérant à la température la plus basse du cycle doit être au moins égale à la pression atmosphérique pour éviter l'infiltration d'air dans le système en cas de perforation des parois. Evidemment, le réfrigérant doit également être non toxique et non

corrosif et ne pas présenter des risques pour l'environnement.

1.7.2 Absorbant

L'absorbant doit présenter une forte affinité pour le réfrigérant. Il doit également présenter une tension de vapeur faible devant celle du réfrigérant à la température du générateur pour permettre une séparation facile. L'absorbant doit être chimiquement et thermiquement stable, non corrosif et rester toujours à l'état de liquide dans les conditions d'exploitation. Une viscosité, une tension superficielle et une capacité thermique spécifique faibles et une conductivité thermique élevée sont également souhaitables. Ces caractéristiques vont permettre entre autres de réduire l'énergie nécessaire pour la mise en circulation des solutions liquides et favoriser les transferts de chaleur et de matière.

1.7.3 Mélange

Les principales caractéristiques à vérifier dans le mélange sont une séparation facile entre le réfrigérant et l'absorbant au niveau du générateur et une solubilité importante de ces deux constituants à la température et la pression de l'absorbeur. Un mélange à haute miscibilité permet de réaliser un grand écart entre la composition de la solution riche quittant l'absorbeur et la celle de la solution pauvre provenant du générateur ce qui se traduit par un faible taux de circulation et une nette réduction de la chaleur motrice. Le mélange réfrigérant/absorbant doit se caractériser également par une bonne stabilité chimique pour éliminer les risques des réactions irréversibles et de formation des composés toxiques ou corrosifs.

Egalement, une faible capacité thermique, une faible viscosité, une forte diffusivité thermique et massique sont souhaitables pour s'assurer des bons transferts de matière et de chaleur. Le mélange doit respecter les législations environnementales et les réglementations en vigueur en matière des produits toxiques et dangereux.

H₂O/LiBr

Les solutions eau/bromure de lithium présentent l'avantage d'être utilisées dans des systèmes de climatisation actionnés par des sources de chaleur à température modérée. La séparation eau/bromure de lithium est facile et ne nécessite pas d'appareillages particuliers (colonne de distillation). La basse tension de vapeur

de l'eau permet de travailler avec une assez basse pression dans le condenseur. La haute chaleur latente de vaporisation de l'eau permet de réaliser des puissances frigorifiques importantes avec des faibles débits.

Le mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ malgré ses nombreux avantages présente des sérieux inconvénients limitant son application. La température de congélation de l'eau limite l'usage de la solution $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ dans des systèmes frigorifiques à des températures supérieures à 0°C . L'application de ce mélange est limitée aux systèmes de production d'eau glacée pour la climatisation. D'une autre part, ce mélange présente un inconvénient majeur concernant son domaine de solubilité. A des hautes températures et/ou importantes concentrations la solution de bromure de lithium fait face à un problème de cristallisation ce qui rend nécessaire le contrôle continu de la température du circuit de refroidissement. Un autre problème majeur lié à ce mélange concerne les bas niveaux de pressions utilisées. La pression au niveau de l'évaporateur étant inférieure à la pression atmosphérique cause problème d'étanchéité et de choix de matériau.

$\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$

Le mélange frigorifique ammoniac/eau est le plus adapté à la production de froid de basses températures. Le mélange présente des nombreux avantages : des bonnes propriétés thermodynamiques et de transport permettant d'avoir lieu à des bons coefficients d'échange de chaleur et de masse, des bons coefficients de performances sont réalisés dans les machines utilisant ce couple ce qui augmente la compétitivité des machines.

Comme on peut descendre jusqu'à des très faibles températures d'évaporation (jusqu'à -60°C) le mélange peut être utilisé aussi bien dans les systèmes frigorifiques que dans les systèmes de climatisation.

Le principal inconvénient de ce mélange est la séparation difficile du couple réfrigérant/absorbant à cause des volatilités comparable de l'eau et de l'ammoniac. Pour purifier la vapeur frigorifique l'ajout d'une colonne de rectification est nécessaire. Une température de la source de chaleur motrice élevée est indispensable ce qui fait que l'utilisation de ce mélange n'est pas possible quand on ne dispose que de sources de chaleur à températures modérées. Un autre inconvénient de ce mélange se pose au niveau de la pression de vapeur élevée de l'ammoniac qui nécessite d'utiliser des matériaux à des parois épaisses. Un autre inconvénient est lié au caractère corrosif de l'ammoniac avec le cuivre, le matériau qui assure le meilleur rendement énergétique en favorisant les transferts thermiques. La toxi-

En énumérant les inconvénients des ces mélanges qui sont les plus utilisés en froid par absorption on se rend aisément compte de la nécessité de ne pas interrompre les investigations pour la recherche des nouveaux fluides de travail.

Les performances des systèmes frigorifiques à absorption et leurs limites de fonctionnement sont étroitement liés aux mélanges (frigorigène /absorbant) utilisés. Les fluides de travail les plus utilisés sont les couples ammoniac-eau et eau-bromure de lithium. Malgré leurs nombreux avantages, ces binaires présentent des inconvénients majeurs et/ou se heurtent à des limites contraignantes concernant leur domaine et conditions d'application. L'eau ne peut pas être utilisée comme réfrigérant lorsqu'on veut atteindre des températures d'évaporation inférieures à 0 °C. Cette contrainte fait que l'utilisation du couple H₂O/LiBr est uniquement possible dans des machines à absorption conçues à des fins de climatisation. A des températures élevées et /ou des concentrations importantes, la solution H₂O/LiBr présente des problèmes de corrosion et de cristallisation qui ne seraient évitables que par un contrôle continu de la température du circuit de refroidissement.

L'ensemble de tous ces inconvénients et limitations n'ont fait qu'inciter à la recherche des nouveaux fluides de travail pour des machines frigorifiques à absorption encore plus fiables, économiques et performantes. Les hydrocarbures parmi autres substances n'ont pas fini de susciter l'intérêt des chercheurs bien que leur utilisation comme réfrigérants a été déjà entreprise pendant plusieurs

années dans l'industrie pétrochimique où l'on a coutume à manipuler des fluides inflammables. De point de vue thermodynamique les hydrocarbures se caractérisent par des excellentes caractéristiques : une faible viscosité, une conductivité thermique élevée ce qui résulte en des bonnes performances du condenseur et de l'évaporateur ; ils sont chimiquement stable dans un large domaine de température ; ils sont non toxiques et environnementalement acceptables avec un potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone nul et un très faible potentiel de réchauffement global. Ils se caractérisent également par une bonne compatibilité avec le matériau courant des équipements frigorifique (le cuivre). La confrontation des caractéristiques de deux mélanges frigorifiques ammoniac/eau et eau/bromure de Lithium et celles des hydrocarbures nous illumine sur le grand intérêt qu'on a à apporter à l'idée d'investiguer sur les performances que pourraient réaliser des machines à absorption utilisant des mélanges d'hydrocarbures comme fluides de travail.

Le seul véritable problème lié à l'application des hydrocarbures comme réfrigérants dans les équipements de réfrigération et de conditionnement d'air est leur inflammabilité. Un problème qui peut être résolu par la mise en œuvre de quelques précautions particulières lors de l'installation et la manutention. Rien qu'à regarder les bouteilles de 13 kg de GPL dont presque aucune cuisine tunisienne n'est épargnée, on se rend rapidement compte que le problème n'est pas aussi grave qu'il en a l'air. Néanmoins, des recherches devraient être effectuées afin de minimiser tout risque éventuel. Réduire la quantité des fluides frigorifiques dans les machines à absorption utilisant un mélange d'hydrocarbures sans affecter les performances de la machine peut constituer un important axe de recherche. Un travail de ce genre a été consacré aux pompes à chaleurs fonctionnant au propane [28].

L'utilisation d'hydrocarbures et des mélanges d'alcanes comme fluides de travail dans des machines frigorifiques à compression de vapeur et dans des pompes à chaleur ont été largement étudiée et abordée dans la littérature [29]-[30] mais des recherches concernant leur utilisation dans les machines d'absorption sont malheureusement rares, des investigations plus poussées sont encore nécessaires. On peut cependant citer deux travaux qui se sont intéressés à ce sujet. Dans le premier les auteurs présentent les résultats d'une étude théorique basée sur l'application des équations de conservation de matière et d'énergie sur chaque élément d'une machine à absorption fonctionnant avec des mélanges d'alcanes

[31]. La simulation numérique de la machine considérée donne les propriétés thermodynamiques aux différents points de l'appareil et permet d'évaluer ses performances. Des analyses poussées tentant d'identifier et réduire les irréversibilités dans la machine ont également été menées. Dans le deuxième travail de recherche consacré à ce sujet, les auteurs analysent les performances des thermo-frigo-pompes à absorption utilisant des couples d'hydrocarbures [32]. Les résultats de leur étude ont montré que les meilleures performances sont réalisées avec les couples présentant les compositions chimiques les plus proches.

Dans la présente étude, nous analysons le comportement global et les performances d'un système d'absorption utilisant des mélanges d'alcanes légers comme fluides de travail. Toutes les combinaisons de C_3H_8 et $n-C_4H_{10}$ comme réfrigérants et $n-C_4H_{10}$, $n-C_5H_{12}$, $n-C_6H_{14}$, $n-C_7H_{16}$, $n-C_8H_{18}$ et $n-C_9H_{20}$ comme absorbants sont considérés.

CHAPITRE 2

Machines à absorption aux alcanes : Etude de faisabilité thermodynamique

2.1 Introduction

Les investigations reportées dans ce chapitre ont pour objectif d'étudier la possibilité d'utilisation de mélanges d'alcanes légers (C_3 - n - C_9) comme fluides de travail dans les machines frigorifiques à absorption. Toutes les combinaisons de systèmes fluides formées par les couples fluide frigorigène/absorbant du tableau 2.1 sont considérés. L'étude est faite en deux étapes : on traite en premier le cas de machines dont l'absorbeur et le condenseur sont refroidis à l'air puis celui des machines refroidies à l'eau. L'étude de l'équilibre liquide-vapeur du mélange, représenté dans le diagramme d'Oldham, constituant le fluide de travail considéré est à la base des discussions qui vont suivre.

L'examen du ce diagramme permet en effet, à températures d'évaporation et du médium de refroidissement fixées, de déterminer l'intervalle des températures motrices dans lequel le fonctionnement de la machine est possible.

	n-C ₄ H ₁₀	n-C ₅ H ₁₂	n-C ₆ H ₁₄	n-C ₇ H ₁₆	n-C ₈ H ₁₈	n-C ₉ H ₂₀
C ₃ H ₈	✓	✓	✓	✓	✓	✓
n-C ₄ H ₁₀		✓	✓	✓	✓	✓
n-C ₅ H ₁₂			✓	✓	✓	✓

TAB. 2.1 – Couples d'alcanes étudiés

Comme nous ciblons l'actionnement de l'appareil à l'aide de l'énergie solaire thermique collectée à l'aide de capteurs sous-vide usuels, la température de la chaleur motrice est supposée ne pas dépasser 130 °C.

2.2 Modèles thermodynamiques

Le choix de la méthode thermodynamique adéquate pour le calcul et/ou la prédiction des propriétés des mélanges frigorigènes est d'une importance cruciale pour la fiabilité des résultats. Pour les systèmes à basses pressions les deux approches $(\phi - \phi)$ et $(\gamma - \phi)$ permettent d'effectuer ce genre de calcul avec une bonne précision. Pour les systèmes à haute pression la méthode symétrique est recommandée.

Pour les systèmes qui nous intéressent dans le cadre du présent travail les modèles de PENG-ROBINSON et celui de CHAO-SEADER sont recommandés [33, 34]. Dans un travail de recherche antérieur [35], les prédictions de plusieurs modèles à savoir, NRTL (Non Random Two Liquids), l'équation de SRK (SOAVE-REDLICH-KWONG) et celle de PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory) ont été comparées avec les données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur de plusieurs mélanges d'hydrocarbures. Cette étude a montré que, à basse pression, les trois modèles reproduisent assez bien les données expérimentales. Lorsque la pression ou la température augmente il a été cependant montré que l'équation de PC-SAFT est la seule qui maintient une assez bonne concordance avec les données. La bibliothèque thermodynamique du logiciel de flowsheeting, dans sa version utilisée dans ce travail, ne contient pas cette équation. Il a été de ce fait décidé de restreindre l'étude du choix de la méthode de calcul aux deux modèles, PENG-ROBINSON et CHAO-SEADER.

2.2.1 Equilibre liquide-vapeur

Pour un système fluide biphasique, liquide-vapeur, à n constituants on a pour chaque phase :

$$d(nG)^L = -(nS)^L dT + (nV)^L dP + \sum_i \mu_i^L dn_i^L \quad (2.1)$$

$$d(nG)^V = -(nS)^V dT + (nV)^V dP + \sum_i \mu_i^V dn_i^V \quad (2.2)$$

S , V et μ étant l'entropie molaire, le volume molaire et le potentiel chimique. Les exposants (L) et (V) font référence respectivement à la phase liquide et vapeur. La variation de l'enthalpie libre du système biphasique est alors :

$$d(nG) = d(nG)^L + d(nG)^V \quad (2.3)$$

Il s'en suit :

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i^L dn_i^L + \sum_i \mu_i^V dn_i^V \quad (2.4)$$

Le critère de l'équilibre de phase du système est, à P et T fixées, donné par :

$$d(nG) = 0 \quad (2.5)$$

Soit,

$$\sum_i \mu_i^L dn_i^L + \sum_i \mu_i^V dn_i^V = 0 \quad (2.6)$$

Pour un système fermé et en absence de réactions chimiques on a : $dn_i^L = -dn_i^V$. L'équation 2.6 devient :

$$\sum_i (\mu_i^L - \mu_i^V) dn_i^L = 0 \quad (2.7)$$

d'où finalement

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (2.8)$$

En introduisant la définition de la fugacité f et utilisant le même état standard pour les deux phases, l'équation 2.8 devient :

$$\mu_i^\circ + RT \ln \frac{f_i^L}{f_i^\circ} = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{f_i^V}{f_i^\circ} \quad (2.9)$$

d'où

$$f_i^L = f_i^V \quad (2.10)$$

Selon la règle des phases de Gibbs, le système binaire en équilibre liquide-vapeur est bivariant :

$$v = c + 2 - \varphi = 2 + 2 - 2 = 2 \quad (2.11)$$

c et φ sont respectivement le nombre des constituants et des phases.

Pour caractériser l'état d'un tel système il suffit de fixer donc les valeurs de deux de ses paramètres intensifs. En effet, pour un tel système on peut écrire successivement :

$$\left\{ \begin{array}{l} f_1^L(T, P, x_1, x_2) = f_1^V(T, P, y_1, y_2) \\ f_2^L(T, P, x_1, x_2) = f_2^V(T, P, y_1, y_2) \\ y_1 + y_2 = 1 \\ x_1 + x_2 = 1 \end{array} \right.$$

A T et P fixées le système est de 4 équations à 4 inconnues : y_1, y_2, x_1, x_2 . Il suffit donc de connaître deux de ces inconnues pour pouvoir résoudre le système et déterminer le reste des variables d'état inconnues. Pour effectuer le calcul de l'équilibre, on passera par le calcul des fugacités liquides et vapeur des espèces présentes. Pour ce faire, il existe deux méthodes, l'une, appelée $(\phi - \phi)$ est symétrique, l'autre, appelée $(\gamma - \phi)$ est dite dissymétrique.

Approche $(\phi - \phi)$

L'approche symétrique de calcul de l'équilibre thermodynamique utilise une équation d'état décrivant les deux phases liquide et vapeur du fluide et à l'aide de laquelle les fugacités peuvent être calculées.

$$f_i^L = \phi_i^L x_i P \quad (2.12)$$

$$f_i^V = \phi_i^V y_i P \quad (2.13)$$

ϕ_i^L et ϕ_i^V sont respectivement les coefficients de fugacité du constituant i en phase liquide et vapeur. Ils dépendent de la température, la pression et les compositions.

L'équilibre de phases s'écrit alors :

$$\phi_i^L x_i = \phi_i^V y_i \quad (2.14)$$

Approche $(\gamma - \phi)$

Cette méthode de calcul, dite classique, utilise une équation d'état pour la phase vapeur et un modèle souvent empirique des coefficients d'activité dans le liquide. Les fugacités des espèces en phase vapeur sont exprimées comme déjà décrites plus haut (2.13) :

$$f_i^V = \phi_i^V y_i P \quad (2.15)$$

et celles en phase liquide sont données par :

$$f_i^L = \gamma_i^L x_i f_i^{*L} \quad (2.16)$$

γ_i^L étant le coefficient d'activité de l'espèce i en phase liquide, f_i^{*L} , est la fugacité liquide de l'espèce i à la pression et la température du mélange.

$$f_i^{*L}(T, P) = P_i^{sat} \phi_i^*(T, P_i^{sat}) \exp \left(\frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right) \quad (2.17)$$

V_i^L étant le volume molaire de l'espèce i en phase liquide à l'état de saturation.

L'équation 2.10 devient :

$$\gamma_i^L x_i f_i^{*L} = \phi_i^V y_i P \quad (2.18)$$

Avantages et inconvénients de chaque approche

– **Approche** $(\phi - \phi)$: le calcul thermodynamique selon l'approche symétrique $(\phi - \phi)$ est fiable dans des larges plages de pression et de température, y compris les régions sous-critiques et supercritiques. Pour les systèmes idéaux ou présentant une légère non idéalité les propriétés thermodynamiques, que ce soit en phase vapeur ou liquide, peuvent être déterminées avec un minimum des données sur les constituants. Pour une correcte et bonne représentation des systèmes non idéaux il est recommandé de commencer par déterminer les paramètres d'interactions binaires par régression des données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur. L'utilisation des équations d'état de type cubique ne permet en général pas de calculer les densités liquides avec une assez bonne précision. Il est dans ce cas recommandé de joindre à l'équation d'état un modèle de calcul supplémentaire spécifique à cette application.

– **Approche** $(\gamma - \phi)$: la méthode dissymétrique $(\gamma - \phi)$ est la meilleure méthode à adopter pour décrire les mélanges liquides à non idéalité très prononcée. La détermination des paramètres binaires à partir des données expérimentales est cependant nécessaire. La méthode dissymétrique devrait être utilisée uniquement pour les systèmes à basses pressions (< 10 atm).

Constantes d'équilibre

Leurs valeurs mesurent les proportions auxquelles une espèce i est partagée entre les deux phases liquide et vapeur en équilibre thermodynamique. Pour chaque espèce la constante d'équilibre s'écrit :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (2.19)$$

lorsque la méthode symétrique ($\phi - \phi$) est utilisée et par :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L f_i^{*L}}{\phi_i^V} \quad (2.20)$$

lorsque on adopte la méthode dissymétrique ($\gamma - \phi$).

2.2.2 Modèle de Chao-Seader

Le modèle thermodynamique de CHAO-SEADER est de type dissymétrique ($\gamma - \phi$). Plusieurs méthodes y sont mises à profit [36] :

- CHAO-SEADER pour le calcul des coefficients de fugacité à l'état liquide,
- SCATCHARD-HILDEBRAND pour le calcul des coefficients d'activité liquide,
- REDLICH-KWONG pour le calcul des propriétés de la phase vapeur,
- LEE-KESLER [37] pour le calcul des enthalpies liquide et vapeur.

L'utilisation de cette méthode se limite aux conditions suivantes :

$$200 < T < 533 \text{ K} \quad (2.21)$$

$$0.5 < T_{ri} < 1.3$$

$$T_{rm} < 0.93$$

$$P < 140 \text{ atm}$$

où T_{ri} et T_{rm} sont respectivement les températures réduites d'un constituant et du mélange.

On notera toutefois que cette méthode ne décrit pas correctement le voisinage du point critique de mélange. La corrélation de CHAO-SEADER [38, 39] permet de déduire des données des corps purs, les coefficients de partage liquide-vapeur des constituants [40].

– Phase liquide

Dans ce modèle le coefficient d'activité liquide d'un constituant i de fraction molaire liquide x_i et de volume molaire V_i est calculé à partir de l'équation de HILDEBRAND [41] :

$$\ln \gamma_i = \frac{V_i(\delta_i - \bar{\delta})^2}{RT} \quad (2.22)$$

où

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta H_i^{vap} - RT}{V_i} \right)^{0.5} \quad (2.23)$$

et

$$\bar{\delta} = \frac{\sum x_i V_i \delta_i}{\sum x_i V_i} \quad (2.24)$$

$\bar{\delta}$ est le paramètre de solubilité moyen de mélange. ΔH_i^{vap} est l'enthalpie de vaporisation de i .

Les coefficients de fugacité des constituants purs à l'état liquide sont calculés à partir de la corrélation de CHAO-SEADER. C'est un modèle empirique de type CURL-PITZER [42] :

$$\log f_i^{*L} = \log f_i^{*(0)} + \omega_i \log f_i^{*(1)} \quad (2.25)$$

où

$$f_i^{*(0)}, f_i^{*(1)} = f(T, T_{ci}, P, P_{ci}) \quad (2.26)$$

Le facteur acentrique est défini à partir de l'expression suivante :

$$\omega_i \equiv -\log P_{ri}(\text{à } T_{ri} = 0.7) - 1 \quad (2.27)$$

– Phase vapeur

L'état de la phase vapeur est décrite à l'aide de l'équation d'état de REDLICH-KWONG [43] :

$$z = \frac{1}{1-h} - \frac{A^2}{B} \left(\frac{h}{1+h} \right) \quad (2.28)$$

$$h = \frac{BP}{z} \quad (2.29)$$

Le coefficient de fugacité Φ_i est calculé à partir de la compressibilité Z d'après la relation :

$$\ln(\Phi_i) = (Z-1) \frac{B_i}{B} - \ln(Z-BP) - \frac{A^2}{B} \left(2 \frac{A_i}{A} - \frac{B_i}{B} \right) \ln \left(1 + \frac{BP}{Z} \right) \quad (2.30)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \sum A_i y_i, \quad B = \sum B_i y_i \\ A_i = 0.4278 \left(\frac{T_{ci}}{P_{ci} T^{2.5}} \right)^{0.5} \\ B_i = 0.0867 \frac{T_{ci}}{P_{ci} T} \end{array} \right.$$

Une description plus détaillée des divers modèles et méthodes de calcul annexes utilisés dans les deux modèles de CHAO-SEADER et celui de PENG-ROBINSON (présenté dans le paragraphe suivant) est donnée en annexe A.

2.2.3 Modèle de Peng-Robinson

Le modèle thermodynamique de PENG-ROBINSON utilise [36] :

- L'équation d'état cubique de PENG-ROBINSON [44] pour toutes les propriétés thermodynamiques sauf le volume molaire liquide.
- La méthode API pour le calcul du volume molaire liquide des pseudo composés et le modèle de Rackett pour les composés réels.

L'équation d'état cubique de PENG-ROBINSON [41, 45, 46], reliant la température, la pression et le volume molaire (P, v, T) d'un corps pur s'écrit :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + 2vb - b^2} \quad (2.31)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \left[1 + (0.37464 + 1.54226\omega + 0.26992\omega^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \\ b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \end{array} \right.$$

T_c , P_c et ω sont respectivement la température critique, la pression critique et le facteur acentrique du fluide. ($\omega_i \equiv -\log P_{ri}$ (à $T_{ri} = 0.7$) $- 1$)

La méthode de PENG-ROBINSON permet d'obtenir des résultats satisfaisants quelles que soient les valeurs de la température et de la pression. La méthode est consistante dans la région critique : elle n'affiche pas un comportement anormal

comme les méthodes utilisant des coefficients d'activités. Les résultats restent donc corrects et précis au voisinage du point critique de mélange [36].

Un développement plus détaillé et général de l'équation d'état de PENG-ROBINSON et de son application pour le calcul des équilibres liquide-vapeur est donné à l'annexe B.

2.2.4 Comparaison des modèles

Les figures (2.1-2.12) présentent une confrontation des données d'équilibre liquide-vapeur prédites par chacune de deux méthodes et les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature [47, 57] pour divers mélanges d'alcanes.

Une première analyse des courbes de ces figures permet de directement conclure à la meilleure concordance entre les données expérimentales et le modèle thermodynamique de PENG-ROBINSON. En effet, sur toutes les courbes, isothermes et isobares, présentant l'équilibre liquide-vapeur des mélanges d'alcanes considérés, on remarque que, comparé au modèle de CHAO-SEADER, celui de PENG-ROBINSON représente plus fidèlement les propriétés thermodynamiques de ces mélanges et notamment au niveau des courbes d'ébullition.

Les données prédites par le modèle de CHAO-SEADER s'écartent le plus des données expérimentales pour les couple $C_3/n-C_6$, $C_3/n-C_8$, $C_3/n-C_{10}$, $n-C_4/n-C_5$ et le $n-C_4/n-C_8$.

Dans le tableau 2.2, sont résumées les erreurs relatives de chaque modèle, sur la composition en phase vapeur, la pression ou la température. Pour le modèle de CHAO-SEADER, le couple $C_3/n-C_8$ présente la plus grande erreur sur la pression ; En reprenant les données de base, on remarque un écart de plus de 10 bar entre une valeur prédite par le modèle et la donnée expérimentale qui lui correspond. L'erreur maximale sur la composition en phase vapeur est également observée pour ce modèle et c'est au niveau du $n-C_4/n-C_5$.

Le tableau 2.2 remontre, bien évidemment, la restitution la plus fidèle des données expérimentales qu'offre le modèle de PENG-ROBINSON comparé à celui de CHAO-SEADER. Ceci étant, le choix du modèle thermodynamique à utiliser est bel et bien justifié. Dans ce qui suit toutes les simulations sur Aspen des cycles à absorption avec les mélanges d'alcanes comme fluides de travail vont être réalisées en utilisant le modèle thermodynamiques de PENG-ROBINSON.

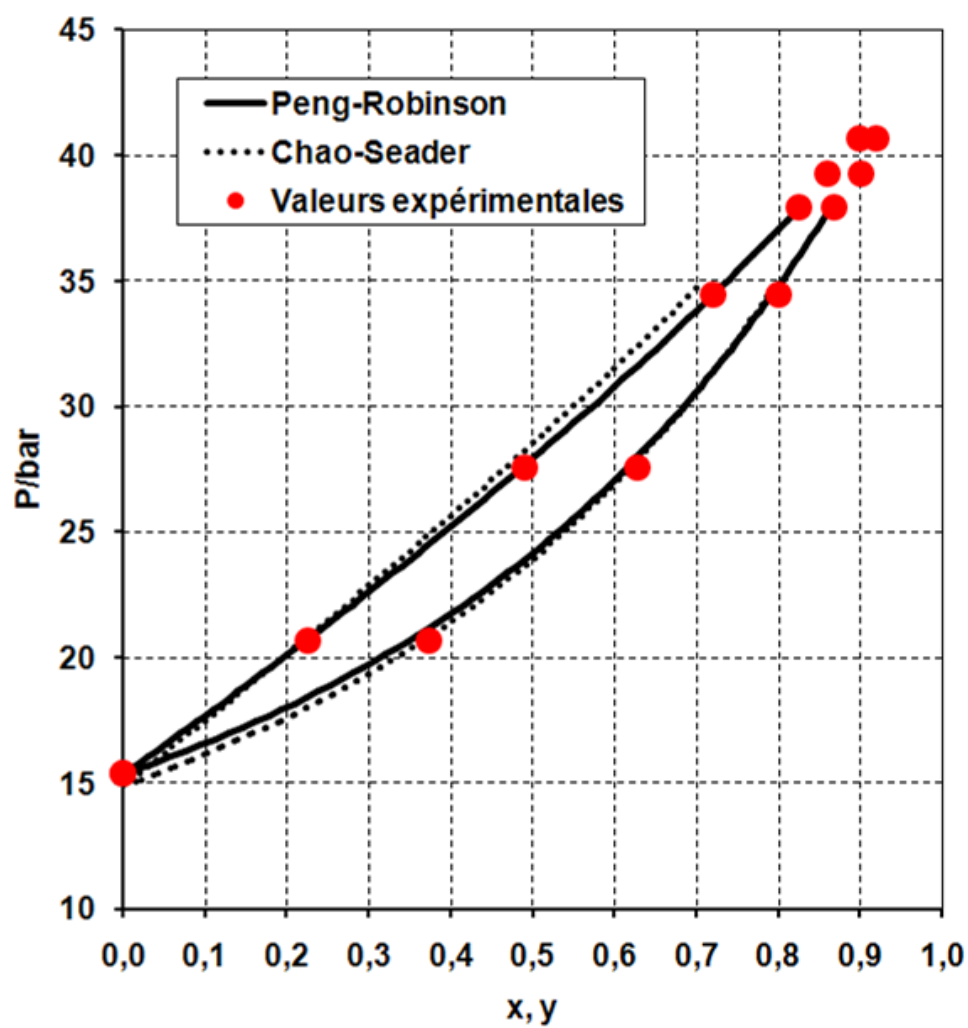


FIG. 2.1 – Diagramme $P - x - y$ du $C_3/n-C_4$ ($T = 373,15 \text{ K}$)

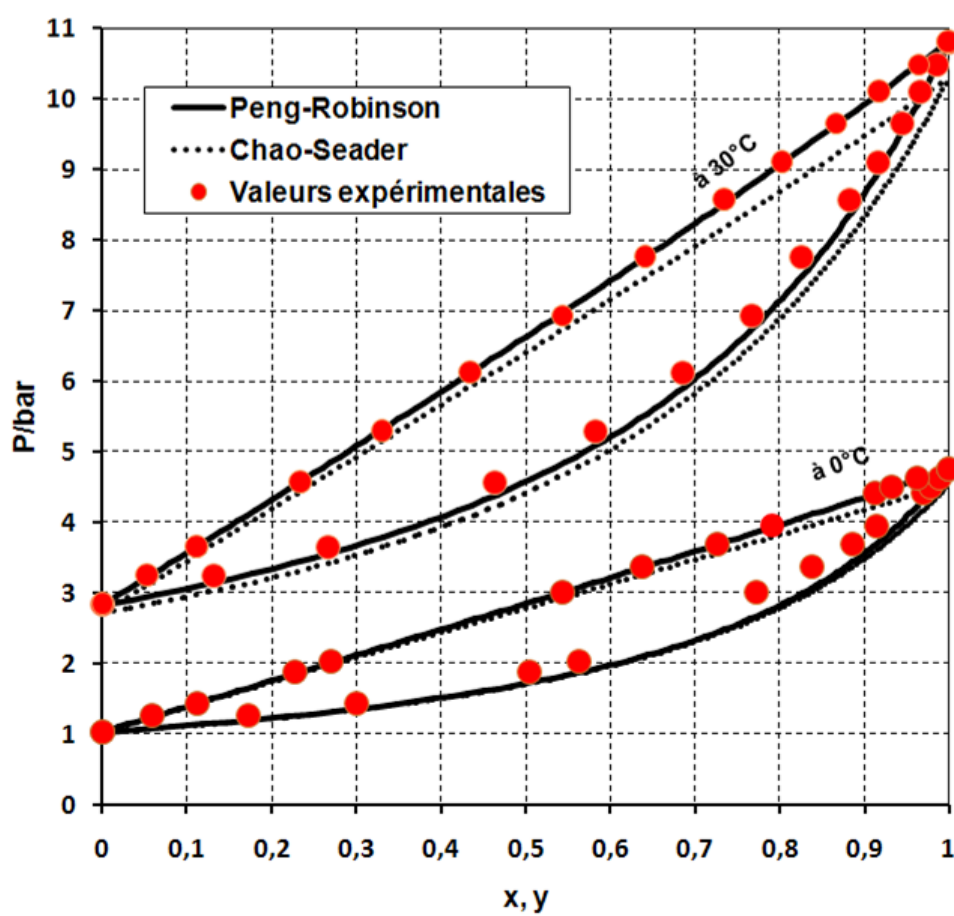


FIG. 2.2 – Isothermes de partage à 273,15 et 303,15 K du système $C_3/n-C_4$

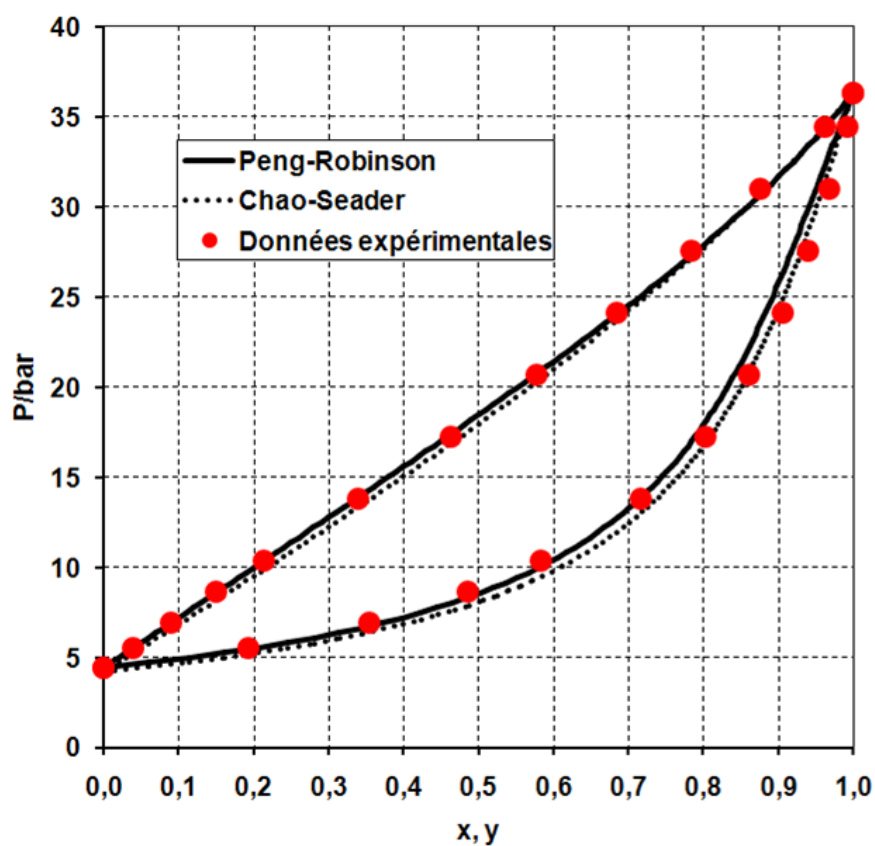


FIG. 2.3 – Diagramme $P - x - y$ du C₃/n-C₅ ($T = 360,93$ K)

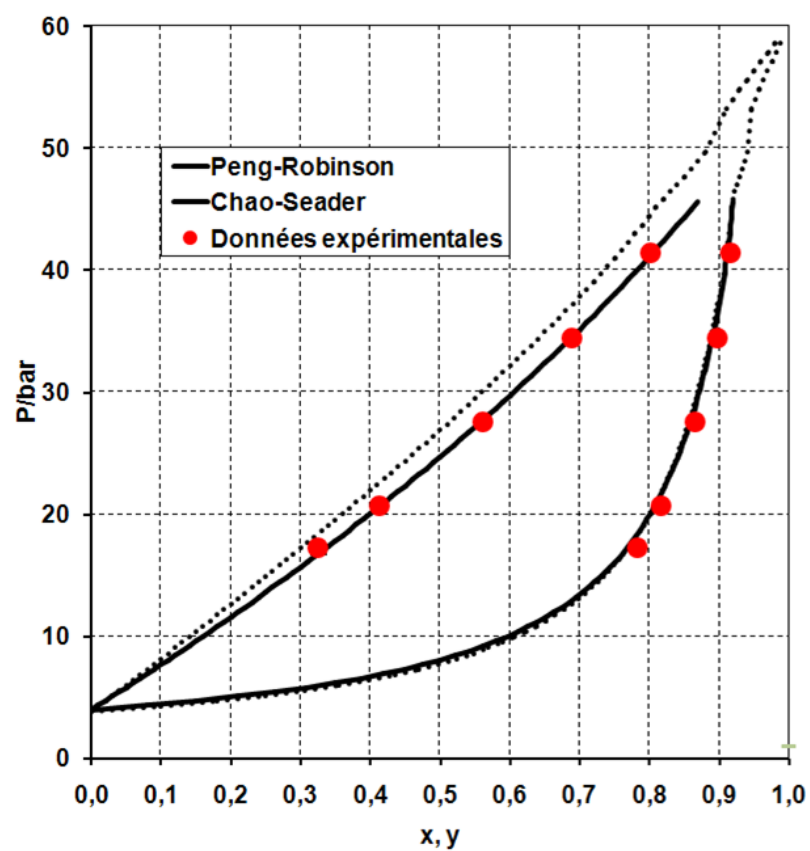


FIG. 2.4 – Diagramme $P - x - y$ du C₃/n-C₆ ($T = 393,15$ K)

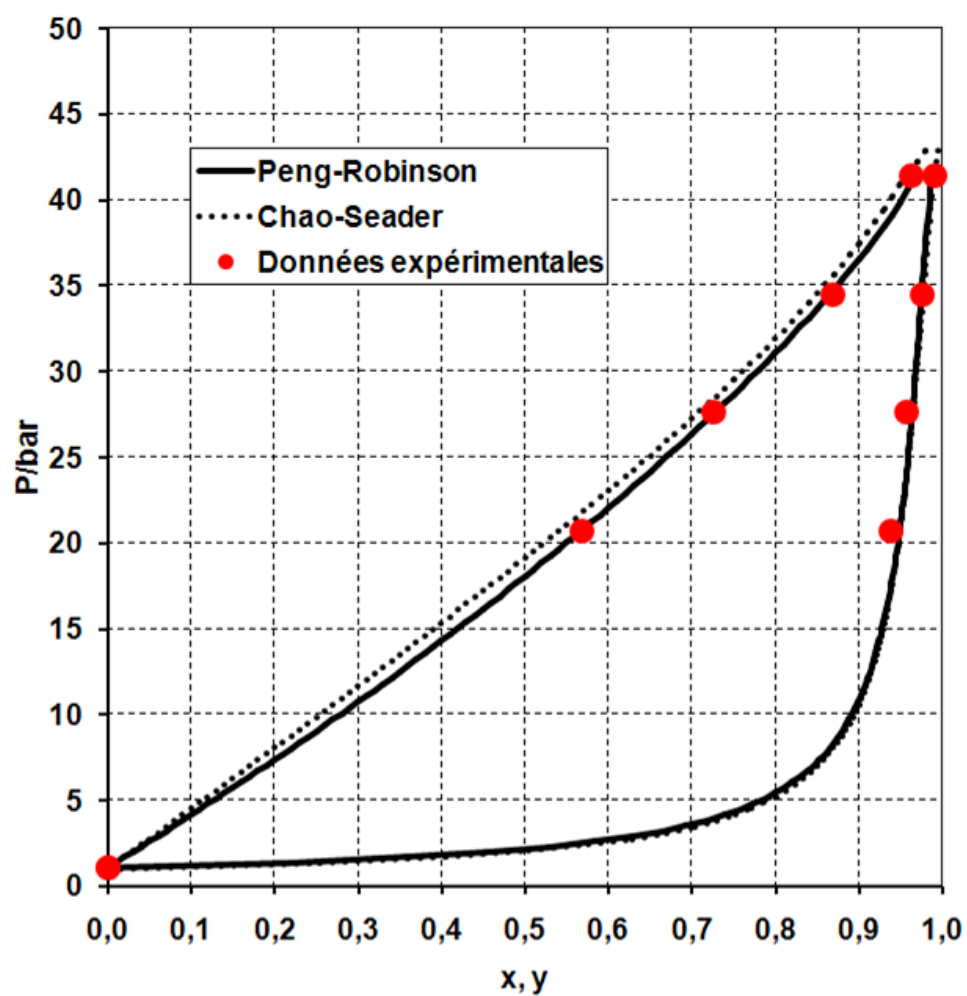


FIG. 2.5 – Diagramme $P - x - y$ du $C_3/n-C_7$ ($T = 373,15 \text{ K}$)

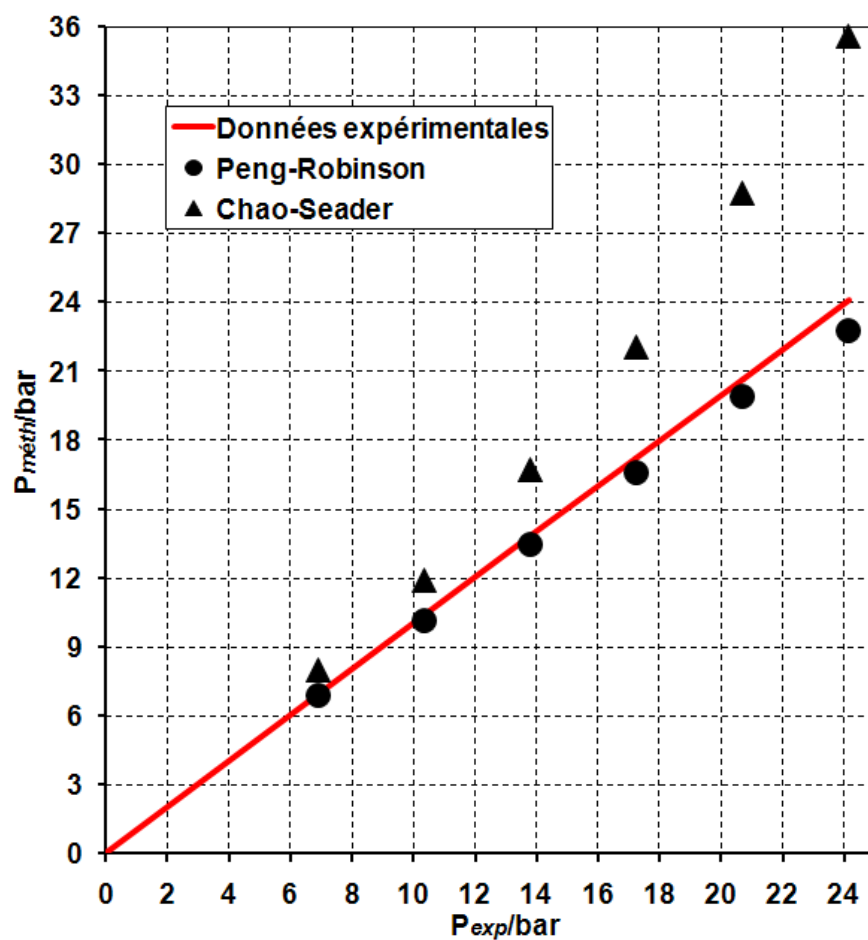


FIG. 2.6 – D eviations des valeurs des pressions calcul ees par rapport aux valeurs exp erimentales du $C_3/n-C_8$ ($x = 0,214$)

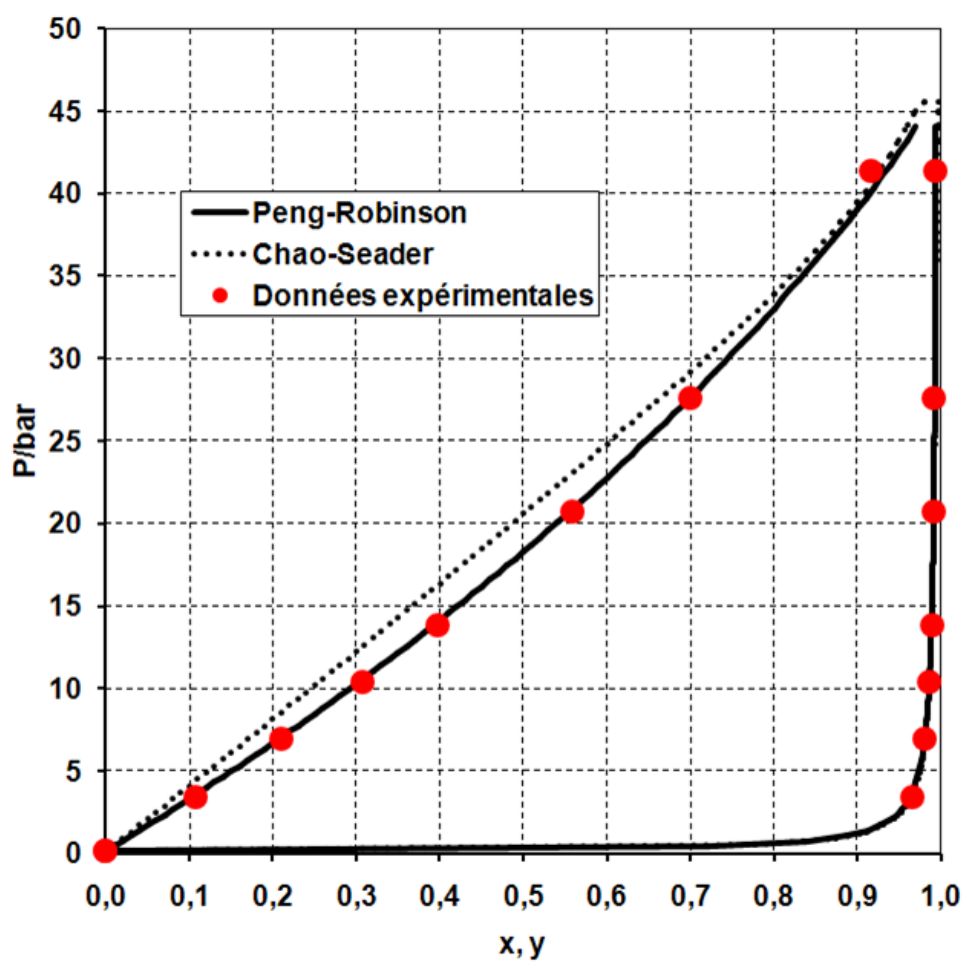


FIG. 2.7 – Diagramme P-x-y du C₃/n-C₁₀ (T = 377,59 K)

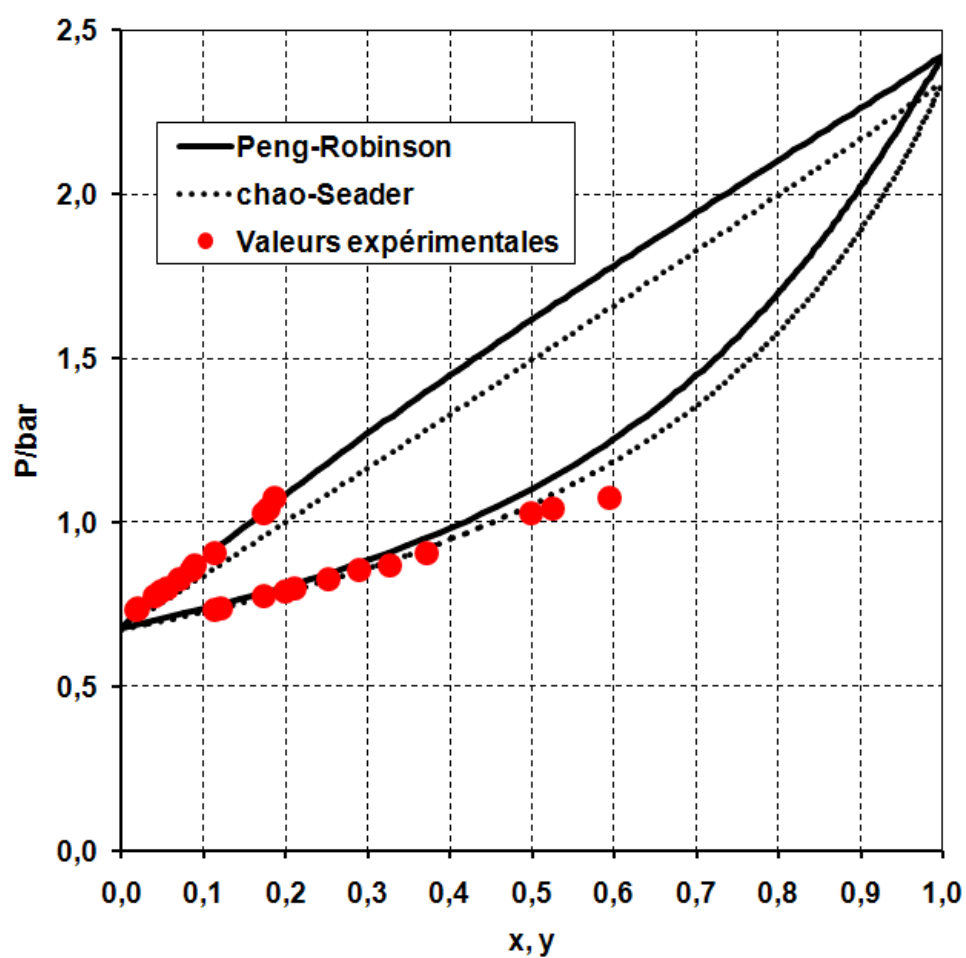


FIG. 2.8 – Diagramme $P - x - y$ du $n\text{-C}_4/n\text{-C}_5$ ($T = 298,15 \text{ K}$)

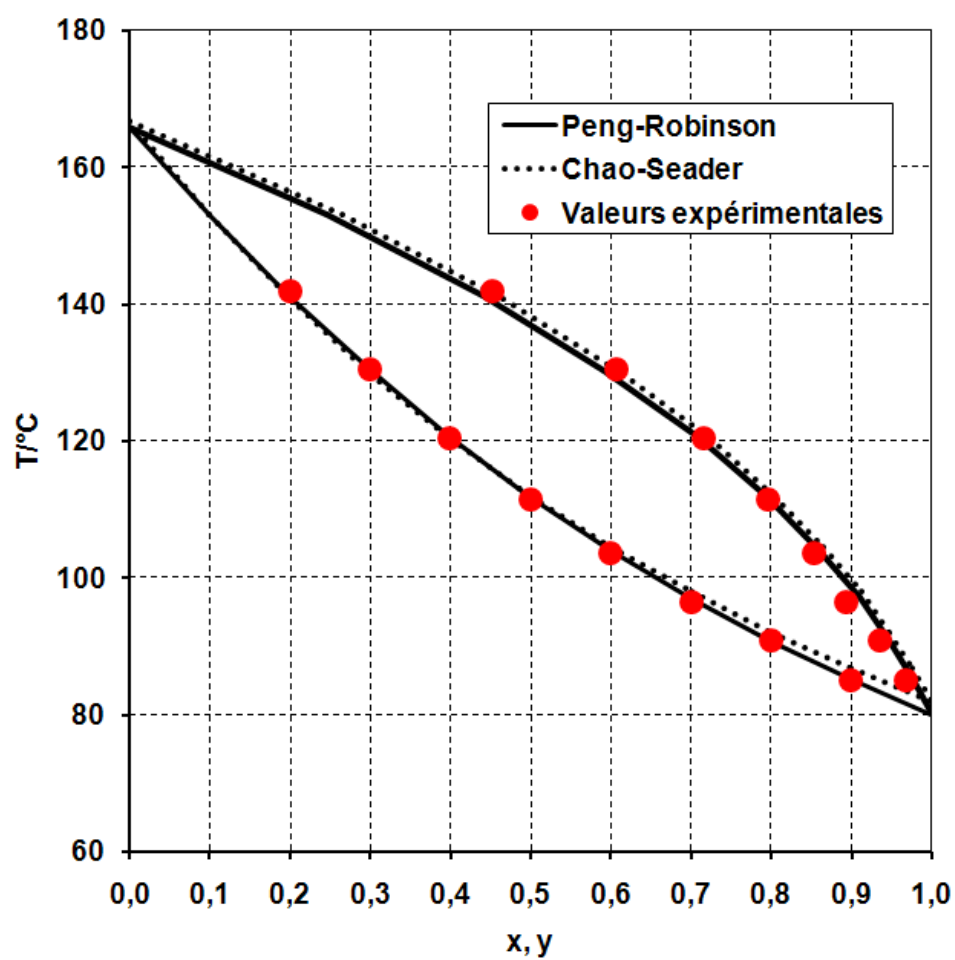


FIG. 2.9 – Diagramme $T - x - y$ du $n\text{-C}_4/n\text{-C}_6$ ($P = 10,132 \text{ bar}$)

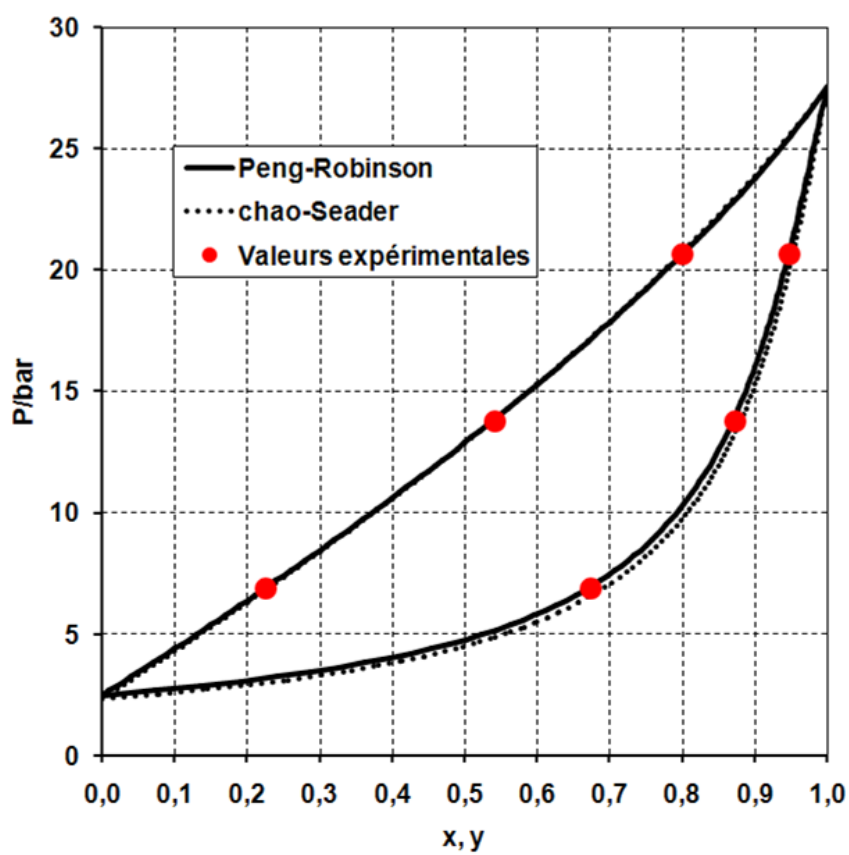


FIG. 2.10 – Diagramme $P - x - y$ du $n\text{-C}_4/n\text{-C}_7$ ($T = 405,37 \text{ K}$)

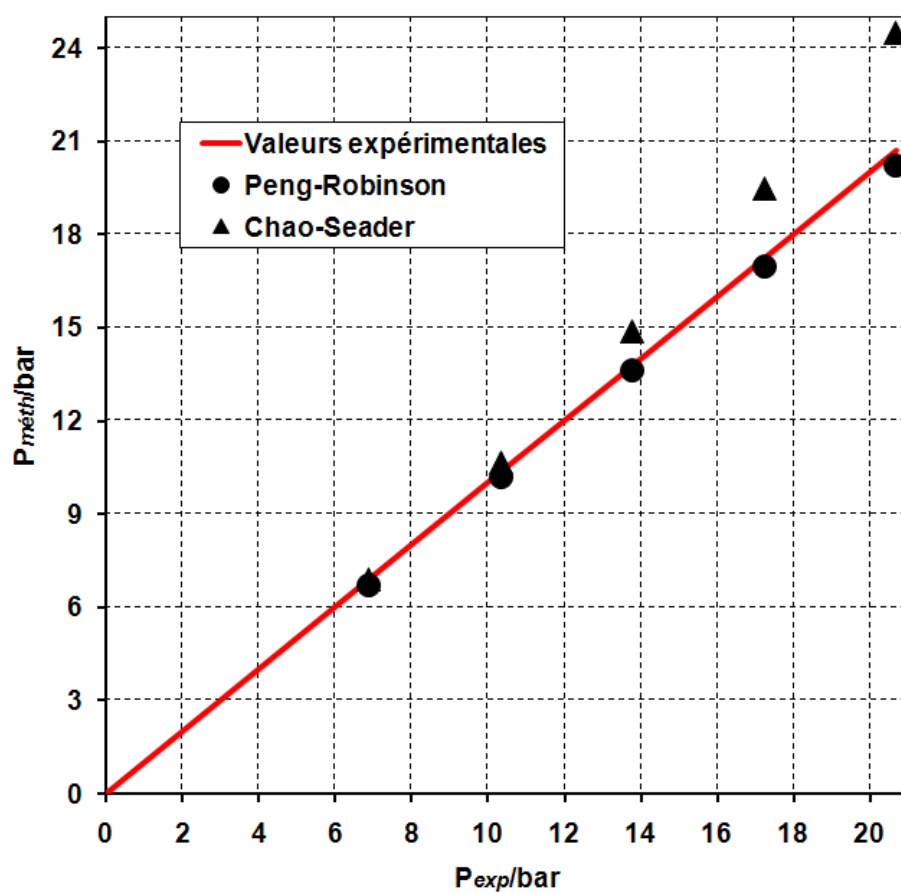


FIG. 2.11 – D viations des valeurs des pressions calcul es par rapport aux valeurs exp rimentales du n-C₄/n-C₈ ($x = 0,182$)

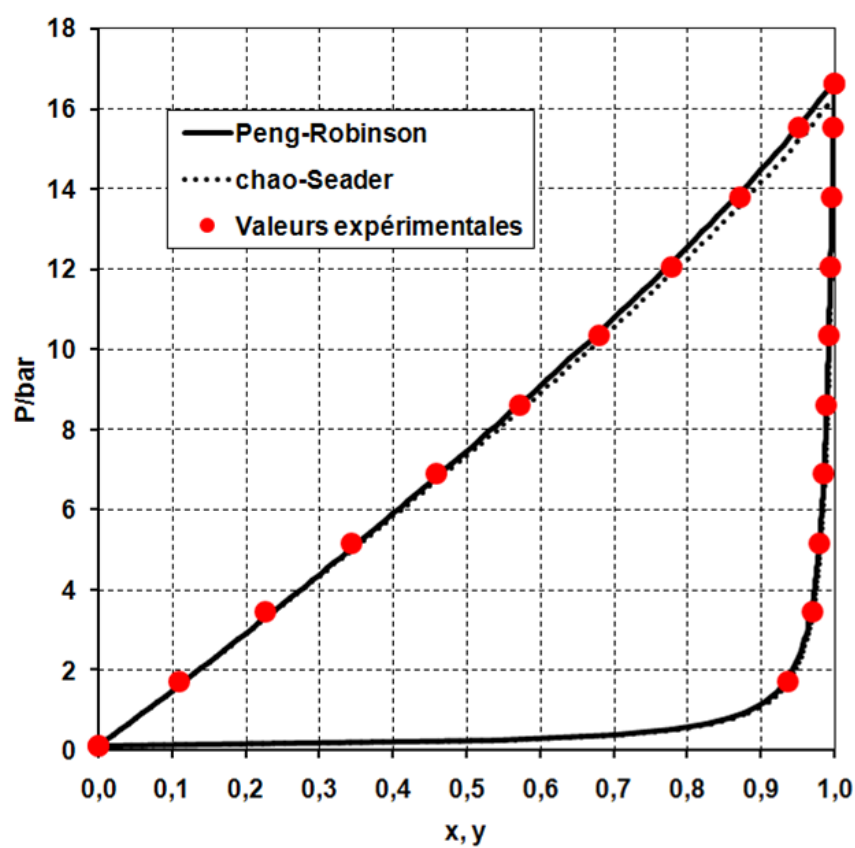


FIG. 2.12 – Diagramme $P-x-y$ du $n\text{-C}_4/n\text{-C}_{10}$ ($T = 377,59 \text{ K}$)

Fluide de travail	Err ^a sur P (bar)		Err ^b sur y		Err ^c sur T (K)	
	P-R	C-S	P-R	C-S	P-R	C-S
C ₃ /n-C ₄	0.02	0.11	0.03	0.03	à T = 273.15	
C ₃ /n-C ₅	0.09	0.32	0.01	0.01	à T = 360.93	
C ₃ /n-C ₆	0.18	2.29	0.01	0.00	à T = 393.15	
C ₃ /n-C ₇	0.20	0.72	0.00	0.01	à T = 373.15	
C ₃ /n-C ₈	0.56	5.33	—	—	pour x = 0.214	
C ₃ /n-C ₁₀	0.27	1.5	0.00	0.00	à T = 377.59	
n-C ₄ /n-C ₅	0.01	0.05	0.05	0.07	à T = 298.15	
n-C ₄ /n-C ₆	à P = 10.132 bar		0.01	0.01	0.31	0.93
n-C ₄ /n-C ₇	0.05	0.06	0.00	0.01	à T = 405.37	
n-C ₄ /n-C ₈	0.26	1.49	—	—	pour x = 0.182	
n-C ₄ /n-C ₁₀	0.08	0.17	0.00	0.00	à T = 377.59	
a L'erreur sur la pression est calculée par :						
$ErrP = \frac{\sum P_{exp}-P_{méth} }{nbre\ des\ points}$						
b L'erreur sur la composition de la vapeur est calculée par :						
$Erry = \frac{\sum y_{exp}-y_{méth} }{nbredespoints}$						
c L'erreur sur la température est calculée par :						
$ErrT = \frac{\sum T_{exp}-T_{méth} }{nbre\ des\ points}$						

TAB. 2.2 – Erreurs de la pression, la température et la composition en phase vapeur

2.3 Description de la machine

La machine frigorifique à absorption objet de nos études est schématiquement représentée dans la figure 2.13. Les principaux éléments de l'appareil sont : un générateur, un condenseur, un évaporateur, un absorbeur, deux détendeurs, une pompe et deux échangeurs de chaleur. La vapeur frigorifique quitte le générateur en 7 à l'état de vapeur saturante. Elle est introduite dans le condenseur où elle est refroidie et condensée. Le liquide sortant en 8 est soit à l'état saturé soit sous-refroidi dans l'échangeur de chaleur (**HX1**) par les vapeurs froides issues de l'évaporateur. La détente adiabatique du liquide sortant du condenseur est effectuée de manière à aboutir en sortie (10) à un mélange liquide-vapeur. L'évaporation continue dans l'évaporateur de 10 à 11. Le glissement de température qu'on estime dans l'évaporateur fixe la fraction de liquide qui va accompagner la vapeur frigorifique à la sortie de l'évaporateur. Cette dernière passe de 11 à 12 à travers l'échangeur de chaleur liquide-vapeur avant d'être introduite dans l'absorbeur où elle sera absorbée par la solution liquide pauvre provenant du générateur.

La solution liquide quitte l'absorbeur en 1 enrichie en fluide frigorigène. Elle est par la suite envoyée à l'aide d'une pompe vers le générateur où elle pénètre en 3. Un échangeur de récupération (**HX2**) permet de préchauffer la solution riche par la solution pauvre qui quitte le générateur. La séparation du frigorigène de la solution riche s'effectue dans le générateur par apport d'une puissance thermique motrice. La solution appauvrie quitte le générateur en 4 à l'état de liquide saturé, subit une détente dans le détendeur qui en abaisse la pression (5 à 6) avant de rejoindre l'absorbeur pour dissoudre de nouveau de la vapeur frigorifique et le cycle recommence. Les opérations de condensation et d'absorption étant toutes deux exothermiques, nécessitent l'évacuation des puissances thermiques correspondantes, $\dot{Q}_{cond}$ et $\dot{Q}_{abs}$, vers le milieu ambiant. La puissance frigorifique produite lors de l'évaporation du fluide frigorigène et la puissance thermique motrice utilisée pour sa séparation sont respectivement notées $\dot{Q}_{évap}$ et $\dot{Q}_{gén}$. $\dot{Q}_{rec}$ représente la puissance thermique évacuée au niveau du rectifieur. Pour la mise en circulation de la solution liquide et la régénération de la pression, la pompe consomme une puissance mécanique $\dot{W}_p$.

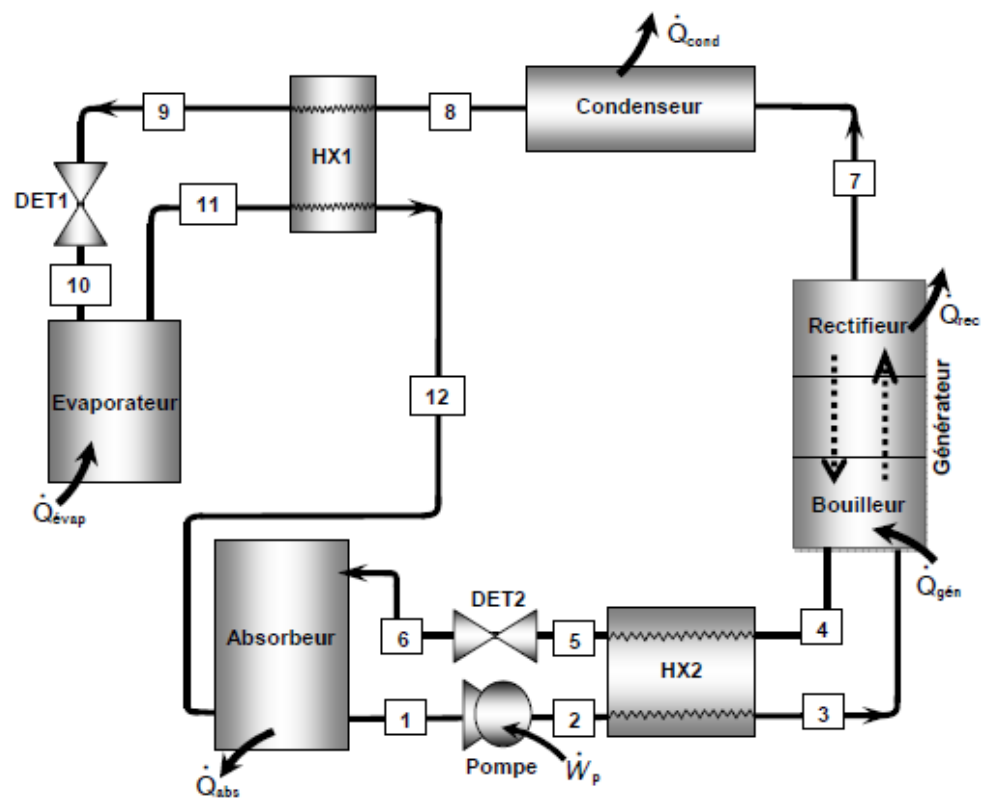


FIG. 2.13 – Schéma d'une machine à absorption

Conditions opératoires et hypothèses	Repères
Solution liquide quittant le générateur saturée	4
Vapeur frigorigène quittant le générateur saturée	7
Teneur en frigorigène de la vapeur, 99%	7
Solutions liquides sortant du condenseur et de l'absorbeur sous-refroidies de 4 °C	8 et 1
Température en sortie de l'évaporateur, 2 °C	11
Pincements thermiques dans les échangeurs HX2 et HX1 , 5 et 10 °C	-
Puissance frigorigène fixée à 17.5 kW	-
Température motrice ≤ 130 °C	4

TAB. 2.3 – Conditions opératoires et hypothèses

2.4 Conditions opératoires et tracé du cycle

Dans tout ce qui suit, la machine à absorption est supposée fonctionner selon les conditions opératoires et hypothèses données dans le tableau 2.3.

Deux modes de refroidissement de l'absorbeur et du condenseur vont être considérés : le refroidissement à l'air supposé à 35 °C puis à l'eau, à 25 °C. Les pincements thermiques au niveau du condenseur et de l'absorbeur vont être pris de telle façon que les températures à la sortie de ces deux éléments sont égales à 50 °C dans le cas d'un refroidissement à l'air et 30 °C dans le cas d'un refroidissement à l'eau.

Diagramme d'Oldham

Sur la figure 2.14 est tracé le diagramme d'Oldham relatif au couple $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$. L'axe des abscisses est gradué en (T) et l'axe des ordonnées en (P) en échelle logarithmique. Les courbes du diagramme représentent l'équilibre liquide-vapeur du mélange pour une fraction molaire constante du n -butane en phase liquide. La courbe de teneur 100% correspond à l'équilibre liquide-vapeur du n -butane pur et celle de teneur 0% à l'équilibre liquide-vapeur du n -hexane pur.

Tracé du cycle

Compte tenu des conditions opératoires fixées (tableau 2.3), les températures

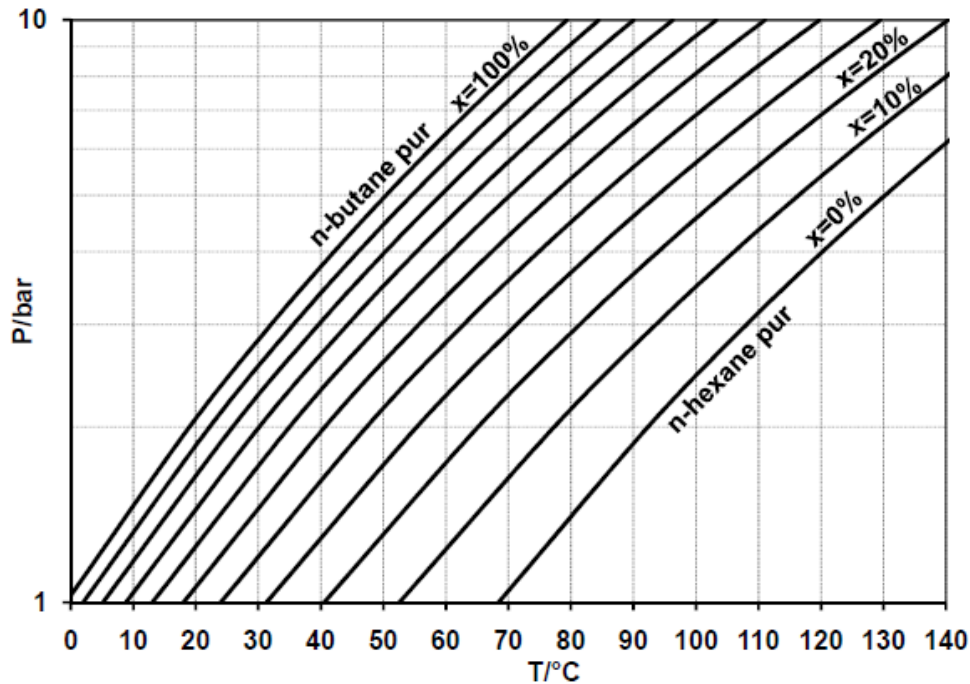


FIG. 2.14 – Diagramme d'Oldham du système $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$

d'évaporation et de condensation sont respectivement égales à 0°C et 54°C (cas d'un refroidissement à l'air). Ces deux températures avec la pureté du frigorigène (égale à 99%) fixent la pression de condensation et d'évaporation de celui-ci. Les étapes du traçage du cycle de la machine dans le diagramme d'Oldham relatif au couple n-butane/n-hexane (figure 2.16) suivent la démarche suivante :

On repère les deux températures, d'évaporation et de condensation, dans le diagramme. On élève les verticales jusqu'à l'intersection avec les courbes iso-titres correspondantes à 99% du n-butane. Les points d'intersection représentent l'évaporateur et le condenseur et permettent de lire directement sur le diagramme les valeurs de la haute et de la basse pression ($P_{\text{évap}} = 1.02 \text{ bar}$, $P_{\text{cond}} = 5.43 \text{ bar}$).

Le générateur fonctionne à la même pression que le condenseur. Connaissant la température du générateur, dans cet exemple elle est prise égale à 130°C , on procède de la même manière en élevant la verticale jusqu'à l'intersection avec la haute pression (P_{cond}) déjà connue. Le point d'intersection représente donc la sortie du générateur. Ce point appartient à la courbe iso-titre ($x = x_p = 0,029$), x_p étant la composition de la solution pauvre quittant le générateur.

L'absorbeur fonctionne à la même pression que l'évaporateur. En élevant la droite

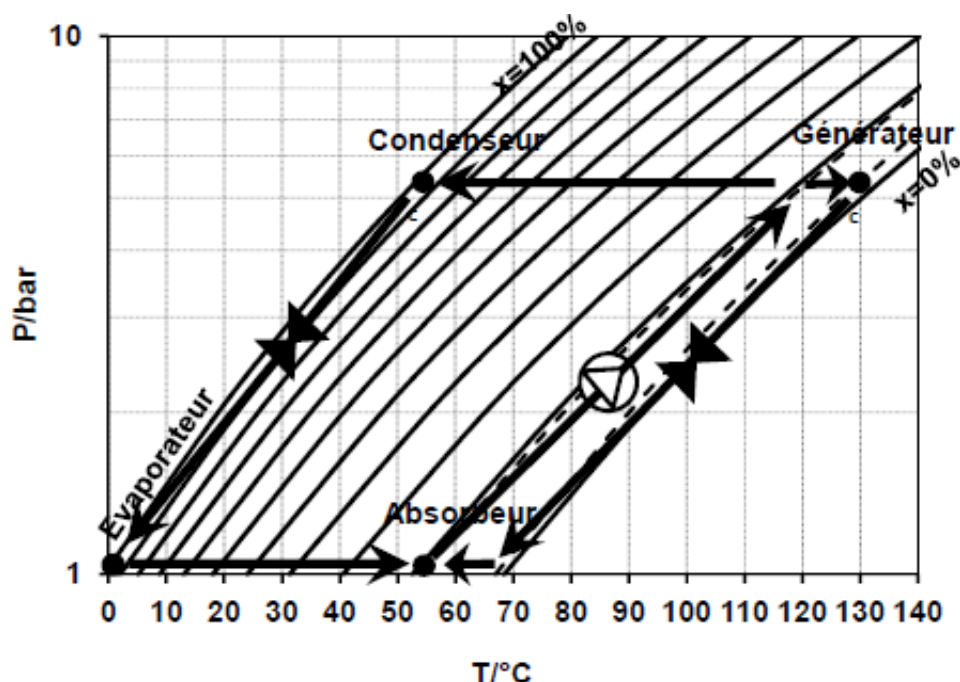


FIG. 2.15 – Tracé du cycle à absorption (représentation complète)

verticale correspondant à la température d'absorption ($T = 54^{\circ}\text{C}$), le point d'intersection obtenu caractérisant donc l'absorbeur permet de lire sur le diagramme la composition ($x_r = 0,094$) de la solution riche.

Dans la figure 2.15 on donne une représentation schématique du cycle de la machine relatif au couple n-butane/n-hexane.

Limites de fonctionnement

Pour le choix de la température du générateur, assimilée égale à la température de la chaleur motrice, pour le reste des conditions opératoires fixées, on constate qu'il existe une valeur minimale au-dessous de laquelle la machine ne fonctionnerait pas. En effet, en examinant de nouveau la figure 2.16 on peut lire sur le diagramme que si on se fixe la température du générateur à 110°C par exemple, la composition de la solution pauvre (x_p) serait égale à 0.185. La composition de la solution riche (x_r) est déjà fixée par la température et la pression à la sortie de l'absorbeur et est égale à 0.094.

On a alors dans ce cas $x_p > x_r$, c'est donc un phénomène de désorption et non pas d'absorption qui va avoir lieu dans l'absorbeur. Dans les conditions et avec

les hypothèses qu'on se fixe il n'est pas donc possible de faire fonctionner une telle machine à une température motrice égale à 110 °C. La valeur minimale théorique de cette température correspond au point d'équilibre liquide-vapeur ($P = P_{cond} = 5.43$ bar, $x = x_r = 0.094$). Elle est égale à 121 °C (figure 2.16).

Egalement, on peut parler d'une limite supérieure de la température de la chaleur motrice, une température qu'il serait inutile de dépasser pour réaliser la séparation voulue. En effet, dans le cas idéal, la séparation est complète pour $x_p = 0$. La limite supérieure de la température motrice peut être donc lue sur le diagramme d'Oldham à partir du point d'équilibre liquide-vapeur correspondant à ($P = P_{cond} = 5.43$ bar, $x = x_p = 0$). Elle est dans notre cas égale à 134 °C (figure 2.16). Cette analyse préliminaire des possibilités de fonctionnement d'une machine à absorption est refaite pour tous les mélanges d'alcanes considérés pour la présente étude.

Sur un autre plan, le fait qu'on s'impose une pression d'évaporation positive (> 1 atm) pour éviter tous les problèmes liés aux infiltrations d'air dans la machine nous montrera que l'utilisation de certains mélanges d'alcanes n'est pas possible dans des machines à absorption vérifiant les hypothèses et sous les conditions opératoires précédemment spécifiées. Les détails de cette analyse seront décrits dans une section ultérieure.

2.5 Faisabilité de refroidissement à l'air

Cette partie est consacrée à l'étude et l'analyse des limites de fonctionnement d'une machine frigorifique à absorption fonctionnant avec des mélanges d'alcanes et refroidie à l'air. La machine frigorifique est conçue dans cette étude pour refroidir, par la puissance frigorifique produite, un fluide frigoporteur. On se fixe une température égale à 2 °C à la sortie de l'évaporateur.

Compte tenu de l'hypothèse précédemment citée, les températures à la sortie de l'absorbeur et du condenseur sont toutes deux égales à 50 °C. Pour déterminer l'intervalle de la température motrice dans lequel il est possible d'effectuer la séparation voulue (pureté de la vapeur frigorifique quittant le générateur égale à 99%), on a recours au diagramme d'Oldham de chaque couple d'alcanes considéré. Dans ce qui suit, on reprend le tableau 2.1, donné au début de ce chapitre, regroupant l'ensemble des fluides de travail sujets de cette étude.

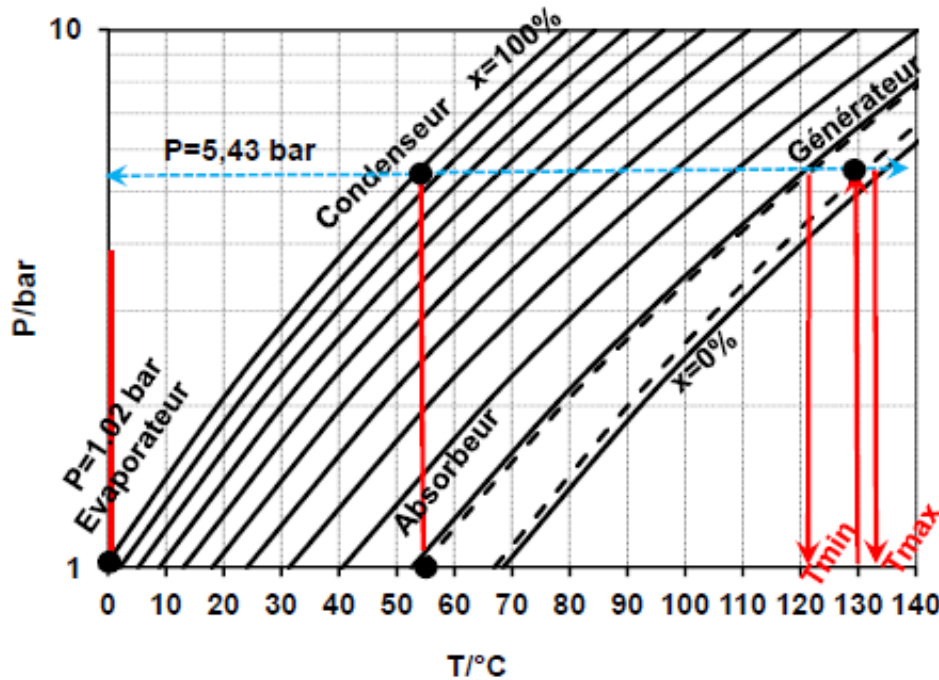


FIG. 2.16 – Traçage du cycle à absorption du $n\text{-C}_4/n\text{-C}_6$ dans le diagramme d'Oldham

2.5.1 Le propane comme frigorigène

- $\text{C}_3\text{H}_8/n\text{-C}_4\text{H}_{10}$

Une température de fin de condensation de 54°C correspond à une pression de 18,6 bar. Le diagramme d'Oldham du binaire (figure 2.17) montre qu'à cette pression une température de séparation supérieure à 110°C n'est pas nécessaire. A 54°C à la sortie de l'absorbeur, la pression régnant dans ce dernier ne doit pas descendre au-dessous de 5,48 bar : à des pressions inférieures à cette valeur, la vapeur du frigorigène ne peut être absorbée dans la solution liquide.

Une température d'évaporation de 0°C correspond à une pression de 4,7 bar, une valeur donc inférieure à la minimale permettant de donner lieu à une absorption. Le processus d'absorption dans ce cas ne peut avoir lieu que si la température à la sortie de l'évaporateur est au moins de 7°C (température en sortie de détendeur de 5°C). On conclut donc qu'il n'est pas possible de mettre en œuvre ce mélange comme fluide de travail sous les conditions opératoires fixées.

- $\text{C}_3\text{H}_8/n\text{-C}_5\text{H}_{12}$

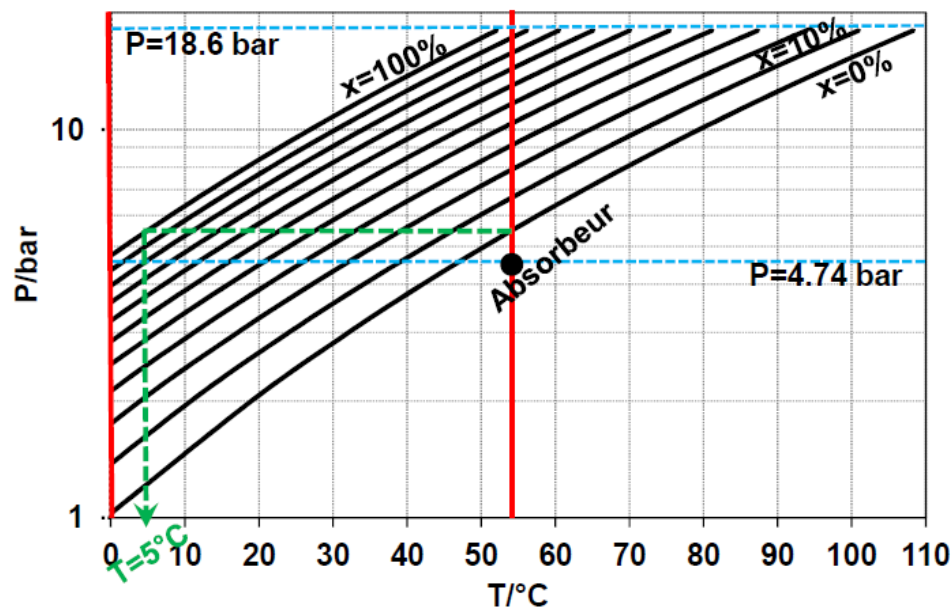


FIG. 2.17 – Diagramme d'Oldham relatif au couple $C_3/n-C_4$

Le diagramme d'Oldham (figure 2.18) indique que la limite inférieure de la température de séparation est de 129°C et que la limite supérieure est de 159°C (tableau 2.4).

- $C_3H_8/n-C_6H_{14}$, $C_3H_8/n-C_7H_{16}$, $C_3H_8/n-C_8H_{18}$ et $C_3H_8/n-C_9H_{20}$

L'examen des diagrammes d'Oldham relatifs aux couples $C_3H_8/n-C_6H_{14}$, $C_3H_8/n-C_7H_{16}$, $C_3H_8/n-C_8H_{18}$ et $C_3H_8/n-C_9H_{20}$ montre que ces mélanges ne peuvent pas être utilisés comme fluides de travail dans des machines à absorption refroidies à l'air et actionnées avec des puissances thermiques à des températures

Température motrice ($^\circ\text{C}$)		Enrichissement possible	
		Composition solution pauvre	Composition solution riche
Limite inférieure (au-dessous de cette valeur une absorption pourrait pas avoir lieu)	129	0.174	0.174
Limite supérieure (La séparation ne requiert pas une température supérieure à cette valeur)	159	0	0.174

TAB. 2.4 – Limites de fonctionnement d'une machine au $C_3/n-C_5$

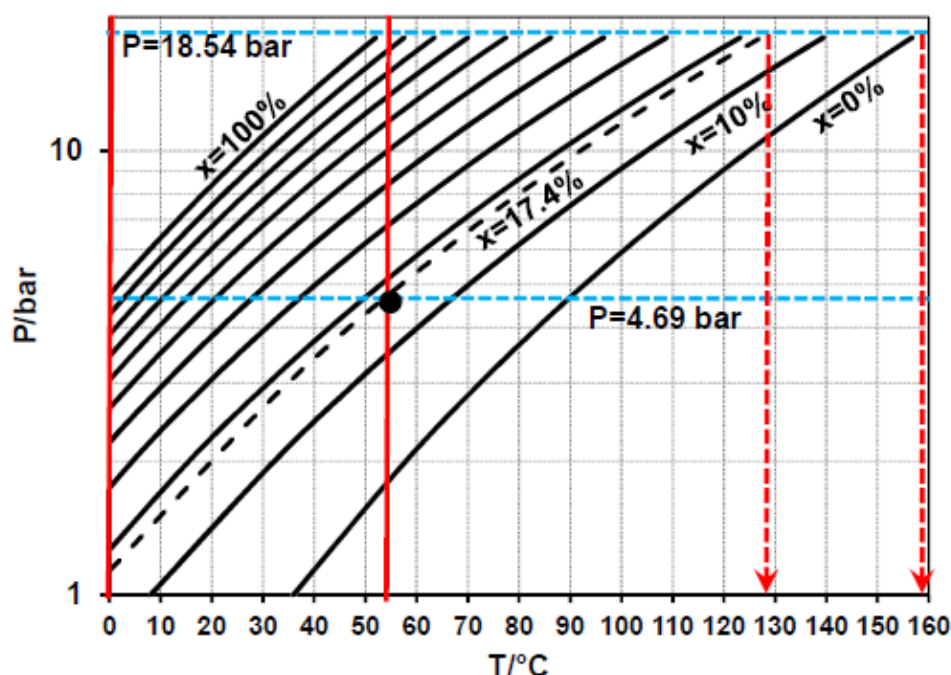


FIG. 2.18 – Diagramme d'Oldham relatif au couple $C_3/n-C_5$

inférieures à 130 °C (tableau 2.5).

2.5.2 Le butane comme frigorigène

- $n-C_4H_{10}/n-C_5H_{12}$

Sur la figure 2.19 est illustré le diagramme d'Oldham du binaire $n-C_4H_{10}/n-C_5H_{12}$. Les isothermes de 0 et 54 °C sont tracées en rouge continu. Pour une pureté de fluide frigorigère égale à 99% la haute et la basse pression sont respectivement de 5,45 bar et 1,02 bar.

L'examen de ce diagramme montre que pour réaliser l'absorption du $n-C_4H_{10}$ il faut que la température dans l'absorbeur soit au plus égale à 36,5 °C, ce qui exclut le mode de refroidissement à l'air. IL s'en suit que l'usage de ce couple comme fluide de travail dans des machines frigorigères à absorption sous les conditions opératoires adoptées n'est pas possible.

- $n-C_4H_{10}/n-C_6H_{14}$

Le diagramme d'Oldham de ce couple (figure 2.20) révèle qu'il est possible de l'utiliser comme fluide de travail associé à un refroidissement à l'air, qu'il est

Température motrice (°C)			Enrichissement possible	
			Composition de solution pauvre	Composition solution riche
C ₃ /n-C ₆	T_{min}	139	0.268	0.268
	T_{max}	201	0	0.268
C ₃ /n-C ₇	T_{min}	149	0.281	0.281
	T_{max}	240	0	0.281
C ₃ /n-C ₈	T_{min}	155	0.295	0.295
	T_{max}	274	0	0.295
C ₃ /n-C ₉	T_{min}	159	0.297	0.297
	T_{max}	350	0	0.297

TAB. 2.5 – Limites de fonctionnement d’une machine aux C₃/n-C₆, C₃/n-C₇, C₃/n-C₈ et C₃/n-C₉

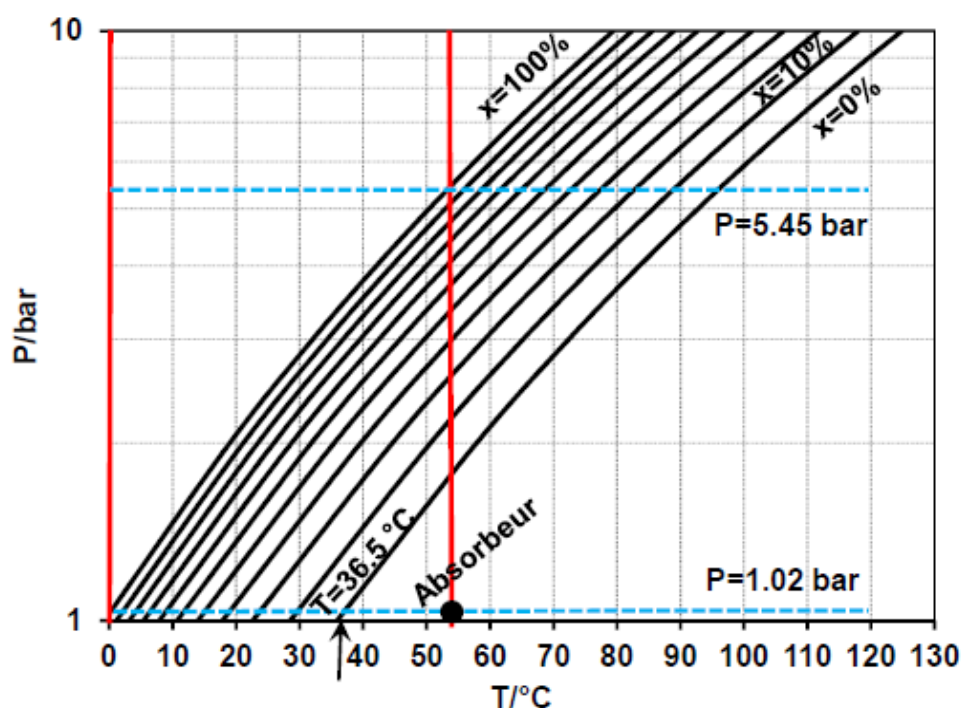


FIG. 2.19 – Diagramme d’Oldham relatif au couple n-C₄/n-C₅

Température motrice (°C)		Enrichissement possible	
		Composition solution pauvre	Composition solution riche
Limite inférieure (au-dessous de cette valeur une absorption ne pourrait pas avoir lieu)	121	0.094	0.094
Limite supérieure (La séparation ne requiert pas une température supérieure à cette valeur)	134	0	0.094

TAB. 2.6 – Limites de fonctionnement d’une machine au n-C₄/n-C₆

Température motrice (°C)			Enrichissement possible	
			Composition de solution pauvre	Composition solution riche
n-C ₄ /n-C ₇	T_{min}	130	0.162	0.162
	T_{max}	168	0	0.162
n-C ₄ /n-C ₈	T_{min}	138	0.191	0.191
	T_{max}	199	0	0.191
n-C ₄ /n-C ₉	T_{min}	143	0.199	0.199
	T_{max}	227	0	0.199

TAB. 2.7 – Limites de fonctionnement d’une machine au n-C₄/n-C₇, n-C₄/n-C₈ et n-C₄/n-C₉

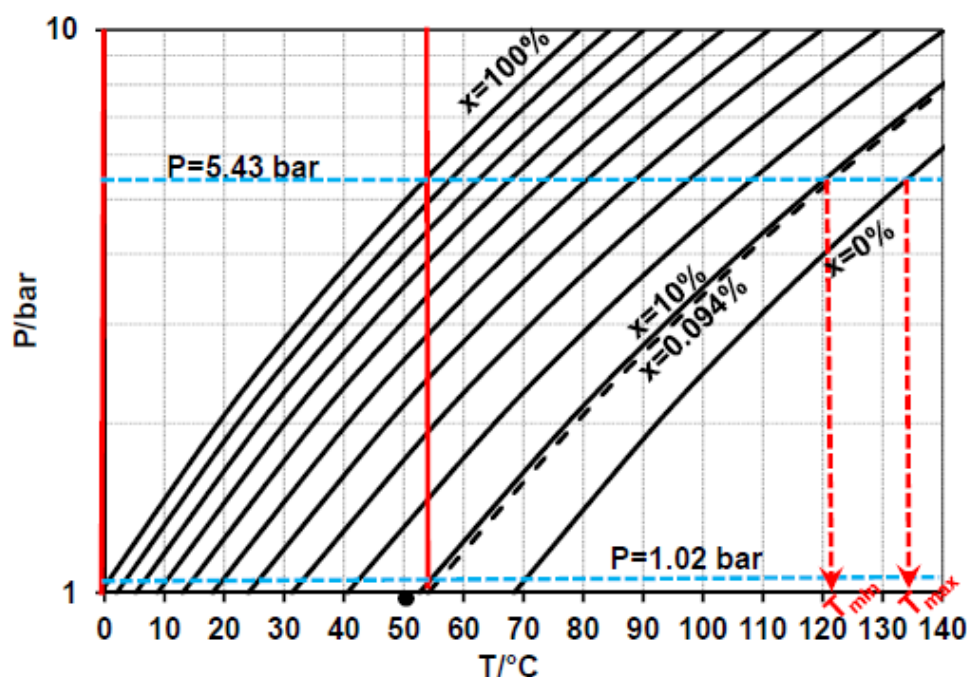
inutile de chauffer le générateur à une température supérieure à 134 °C et que la limite inférieure de cette température est de 121 °C (tableau 2.6).

• **n-C₄H₁₀/n-C₇H₁₆, n-C₄H₁₀/n-C₈H₁₈ et n-C₄H₁₀/n-C₉H₂₀**

En appliquant la même démarche aux trois binaires suivant : n-C₄/n-C₇, n-C₄/n-C₈ et n-C₄/n-C₉, il s’avère qu’il est impossible d’utiliser ces mélanges dans des machines frigorifiques à absorption fonctionnant à une chaleur motrice de température inférieure à 130 °C comme le montre clairement le tableau 2.7. on donne les limites de fonctionnement en termes de température motrice d’une machine à absorption relativement à chaque couple envisagé.

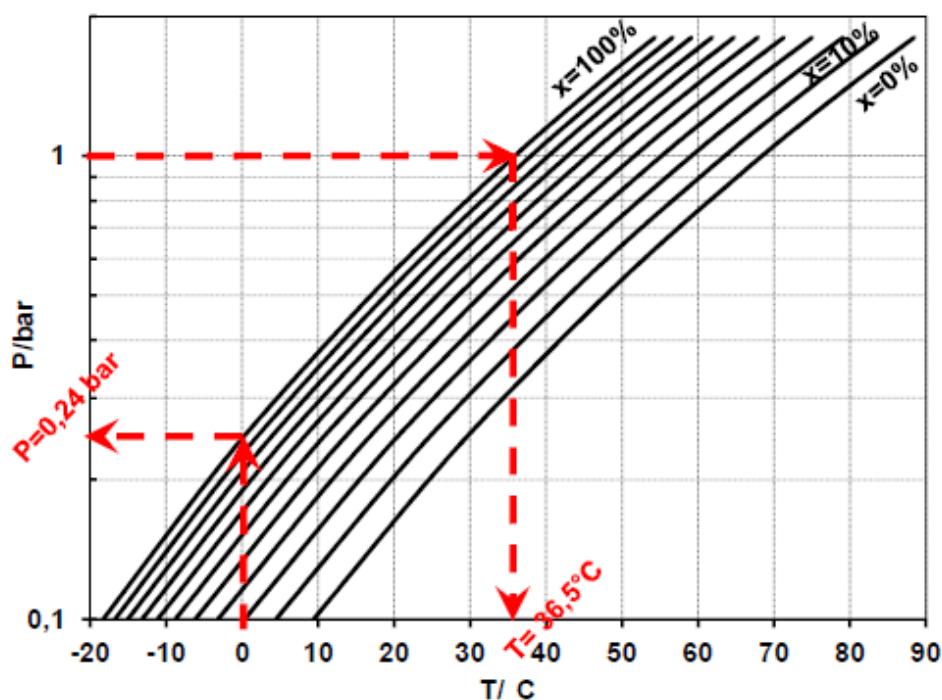
2.5.3 Le pentane comme frigorigène

Les couples d’alcanes possibles sont alors : n-C₅H₁₂/n-C₆H₁₄, n-C₅H₁₂/n-C₇H₁₆, n-C₅H₁₂/n-C₈H₁₈ et le n-C₅H₁₂/n-C₉H₂₀. Une première lecture dans le diagramme d’Oldham du couple n-C₅H₁₂/n-C₆H₁₄ (figure 2.21) permet de conclure

FIG. 2.20 – Diagramme d'Oldham relatif au couple $n\text{-C}_4/n\text{-C}_6$

que son utilisation comme fluide de travail dans les machines frigorifiques à absorption n'est pas possible lorsque l'on impose une pression d'évaporation au moins égale à 1 atm. A cette pression la température à la sortie de l'évaporateur serait de 35.5°C . La même figure montre que pour une température d'évaporation de 0°C (ce qui donnera le 2°C à la sortie de l'évaporateur compte tenu du glissement de température au niveau de ce dernier) il faut qu'y règne une pression inférieure ou égale à 0,24 bar.

Notre sélection des couples d'alcanes pouvant être utilisés comme fluides de travail dans les machines frigorifiques à absorption est dictée par plusieurs contraintes. L'une d'entre elles consiste à écarter tout couple conduisant à une pression d'évaporation inférieure à 1 atm. Nous exigeons que la plus basse pression d'évaporation soit égale à la pression atmosphérique et ce dans un souci d'éviter toute éventuelle rentrée d'air dans le circuit. Nous concluons que tous les couples formés en associant le pentane comme fluide frigorigène sont à écarter et ce quel que soit le mode de refroidissement envisagé (à l'air ou à l'eau). Cette partie a été consacrée à déterminer les limites de fonctionnement des machines frigorifiques à absorption avec divers mélanges d'alcanes en respectant les conditions opé-


FIG. 2.21 – Diagramme d'Oldham relatif au couple $n\text{-C}_5/n\text{-C}_6$

ratoires fixées. Les résultats permettent de mettre en évidence que l'utilisation des couples d'alcanes où le pentane forme le fluide frigorigène n'est pas possible lorsqu'on refroidit à l'air et qu'on exige une pression d'évaporation supérieure ou égale à la pression atmosphérique. De même on a également pu montrer que l'usage du $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ n'est absolument pas possible lorsqu'on refroidit à l'air et qu'on tient compte des hypothèses citées au début de cette étude. Les résultats ont en fait montré que parmi les mélanges d'alcanes dont le $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ est le réfrigérant, c'est uniquement le couple $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ qui pourrait être utilisé comme fluide de travail dans des machines actionnées à une chaleur motrice dont la température ne dépasse pas le 130°C . L'utilisation du $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/n\text{-C}_8\text{H}_{18}$ et du $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/n\text{-C}_9\text{H}_{20}$ ne serait envisageable qu'avec des températures supérieures à cette limite maximale qu'on s'est imposé.

En ce qui concerne les couples d'alcanes dont le C_3H_8 forme le fluide frigorigène, le $\text{C}_3\text{H}_8/n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ s'est avéré inadapté aux conditions opératoires et hypothèses de notre étude. Pour les autres mélanges, on a déterminé en se basant toujours sur les diagrammes d'Oldham, les limites de leur utilisation en termes de température de chaleur motrice. A une température inférieure à 130°C , tous ces

Refroidissement à l'air		
Couple d'alcanes	Température motrice	
	$T_{\min}$	$T_{\max}$
n-C ₅ /n-C ₆ , n-C ₇ , n-C ₈ , n-C ₉	L'utilisation de ces couples n'est pas possible	
n-C ₄ /n-C ₅	L'utilisation de ce couple n'est pas possible	
n-C₄/n-C₆	121	134
n-C ₄ /n-C ₇	130	168
n-C ₄ /n-C ₈	138	199
n-C ₄ /n-C ₉	143	227
C ₃ /n-C ₄	L'utilisation de ce couple n'est pas possible	
C ₃ /n-C ₅	129	159
C ₃ /n-C ₆	139	201
C ₃ /n-C ₇	149	240
C ₃ /n-C ₈	155	274
C ₃ /n-C ₉	159	305

TAB. 2.8 – Limites de fonctionnement d'une machine à absorption selon le couple d'alcanes considéré-Refroidissement à l'air

mélanges sont écartés. Un récapitulatif de tous ces résultats est donné dans le tableau 2.8. C'est uniquement le n-C₄H₁₀/n-C₆H₁₄ qui va être retenu dans ce premier cas d'un refroidissement à l'air.

2.6 Faisabilité de refroidissement à l'eau

2.6.1 Le propane comme frigorigène

L'examen des diagrammes d'Oldham relatifs à tous les couples d'alcanes dont propane représente le réfrigérant a montré que tous ces couples sont adaptés à des machines à absorption actionnées à une chaleur motrice de température inférieure à 130 °C. Les limites de leur utilisation sont données dans le tableau 2.9.

2.6.2 Le butane comme frigorigène

- n-C₄H₁₀/n-C₅H₁₂

Sur la figure 2.22 est illustré le diagramme d'Oldham du binaire n-C₄H₁₀/n-C₅H₁₂. Les isothermes de 0 et 34 °C sont tracées en rouge continu. Pour une pureté de fluide frigorigère égale à 99% la haute et la basse pression sont res-

Température motrice (°C)			Enrichissement possible	
			Composition de solution pauvre	Composition solution riche
C ₃ /n-C ₄	T_{min}	73	0.188	0.188
	T_{max}	87	0	0.188
C ₃ /n-C ₅	T_{min}	79	0.334	0.334
	T_{max}	133	0	0.334
C ₃ /n-C ₆	T_{min}	81	0.42	0.42
	T_{max}	174	0	0.42
C ₃ /n-C ₇	T_{min}	83	0.422	0.422
	T_{max}	210	0	0.422
C ₃ /n-C ₈	T_{min}	84	0.435	0.435
	T_{max}	244	0	0, 435
C ₃ /n-C ₉	T_{min}	84	0.436	0.436
	T_{max}	274	0	0.436

TAB. 2.9 – Limites de fonctionnement d’une machine aux C₃/n-C₆, C₃/n-C₇, C₃/n-C₈ et C₃/n-C₉

Température motrice (°C)		Enrichissement possible	
		Composition solution pauvre	Composition solution riche
Limite inférieure (au-dessous de cette valeur une absorption ne pourrait pas avoir lieu)	72	0.031	0.031
Limite supérieure (La séparation ne requiert pas une température supérieure à cette valeur)	74	0	0.031

TAB. 2.10 – Limites de fonctionnement d’une machine au n-C₄/n-C₅

pectivement égales à 3,16 bar et 1,02 bar.

La courbe en trait interrompu correspond à la courbe à composition constante égale à la composition de la solution riche quittant l’absorbeur dans les conditions considérées ($x = 0.031$).

L’examen de la figure 2.22 montre qu’il est bien possible d’utiliser le couple n-C₄H₁₀/n-C₅H₁₂ comme fluide de travail lorsqu’on refroidit à l’eau, qu’il est inutile d’utiliser une température motrice supérieure à 72 °C et que la limite inférieure de cette température est égale à 74 °C (tableau 2.10).

- n-C₄H₁₀/n-C₆H₁₄, n-C₄H₁₀/n-C₇H₁₆, n-C₄H₁₀/n-C₈H₁₈ et n-C₄H₁₀/n-C₉H₂₀

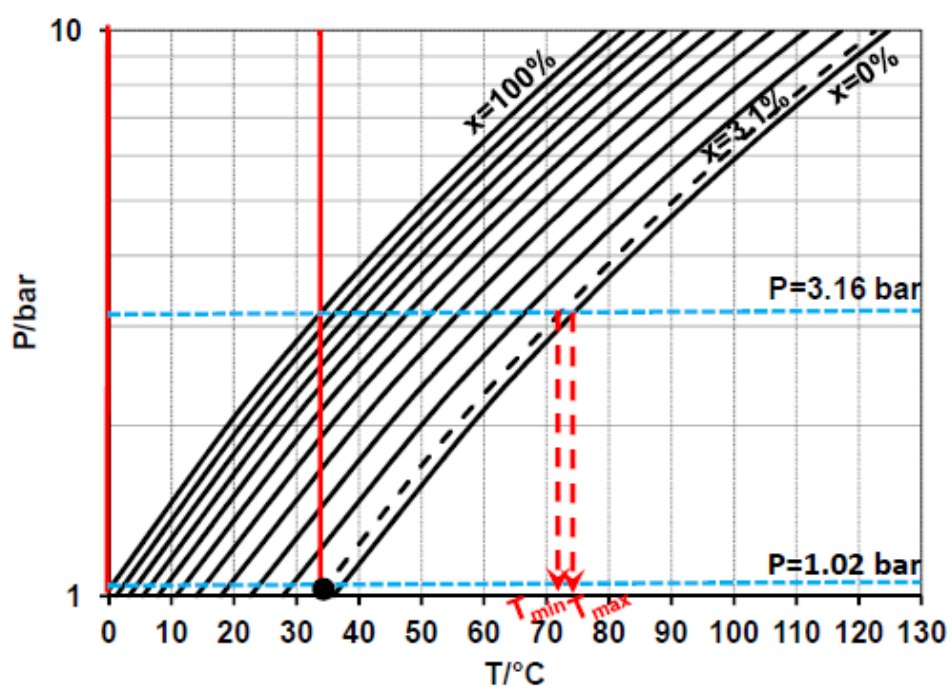


FIG. 2.22 – Diagramme d'Oldham relatif au couple $n\text{-C}_4/n\text{-C}_5$ (Refroidissement à l'eau)

Température motrice (°C)			Enrichissement possible	
			Composition de solution pauvre	Composition solution riche
n-C ₄ /n-C ₆	T_{min}	75	0.276	0.276
	T_{max}	110	0	0.276
n-C ₄ /n-C ₇	T_{min}	79	0.31	0.31
	T_{max}	142	0	0.31
n-C ₄ /n-C ₈	T_{min}	80	0.331	0.331
	T_{max}	172	0	0.331
n-C ₄ /n-C ₉	T_{min}	81	0.336	0.336
	T_{max}	199	0	0.336

TAB. 2.11 – Limites de fonctionnement d’une machine aux C3/n-C6, C3/n-C7, C3/n-C8 et C3/n-C9

L’analyse des diagrammes d’Oldham relatifs aux couples n-C₄H₁₀/n-C₆H₁₄, n-C₄H₁₀/n-C₇H₁₆, n-C₄H₁₀/n-C₈H₁₈ et n-C₄H₁₀/n-C₉H₂₀ montre que tous ces couples pourraient être utilisés comme fluides de travail dans des machines à absorption actionnées à une chaleur motrice de température inférieure à 130 °C. Les limites de leur utilisation sont données dans le tableau 2.11. Compte tenu des hypothèses et des conditions opératoires prises en considération dans cette étude, lorsqu’on refroidit à l’eau il n’y a que les mélanges d’alcanes dont le n-C₅H₁₂ est le fluide frigorigène qui vont être écartés. Tous les autres couples d’alcanes peuvent être utilisés dans des machines à absorption actionnées à une température motrice qui ne dépasse pas le 130 °C. Les intervalles de la température motrice qui peut être utilisée pour chaque couple sont mentionnés dans le tableau 2.12.

2.7 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à sélectionner les couples d’alcanes susceptibles d’être utilisés comme fluides de travail dans les machines frigorifiques à absorption dans les cas d’un refroidissement à l’air et à l’eau. Dans les deux cas, la température à la sortie de l’évaporateur a été fixée à 2°C. On a déterminé l’intervalle de la température motrice pour chaque couple considéré. Au terme de cette étude, on conclut que tous les mélanges d’alcanes où le pentane forme le fluide frigorigène ne peuvent pas être utilisés dans les conditions opératoires considérées et ce, quel que soit le mode de refroidissement.

Refroidissement à l'eau		
Couple d'alcanes	Température motrice	
	$T_{\min}$	$T_{\max}$
n-C ₅ /n-C ₆ , n-C ₇ , n-C ₈ , n-C ₉	L'utilisation de ces couples n'est pas possible	
n-C ₄ /n-C ₅	72	74
n-C ₄ /n-C ₆	75	110
n-C ₄ /n-C ₇	79	142
n-C ₄ /n-C ₈	80	172
n-C ₄ /n-C ₉	81	199
C ₃ /n-C ₄	73	87
C ₃ /n-C ₅	79	133
C ₃ /n-C ₆	81	174
C ₃ /n-C ₇	83	210
C ₃ /n-C ₈	84	244
C ₃ /n-C ₉	84	274

TAB. 2.12 – Limites de fonctionnement d'une machine à absorption selon le couple d'alcanes considéré-Refroidissement à l'eau

En refroidissant à l'eau, tous les couples dont le n-C₄H₁₀ et le C₃H₈ sont les fluides frigorigènes peuvent être utilisés avec une température motrice qui ne dépasse pas le 130 °C. En refroidissant à l'air, il s'est avéré que seul le couple n-C₄H₁₀/n-C₆H₁₄ pourrait être utilisés comme fluide de travail avec une température motrice inférieure à 130 °C. Dans le chapitre suivant on se penchera sur l'évaluation et l'analyse des performances que pourraient réaliser des machines à absorption utilisant ces mélanges et ce pour les deux modes de refroidissement, à l'air et à l'eau.

CHAPITRE 3

Modélisation et simulations sur Aspen Plus des machines à absorption aux alcanes

3.1 Introduction

L'étude thermodynamique préliminaire du chapitre précédent a permis de sélectionner les mélanges binaires d'alcanes candidats à une mise en œuvre dans des machines frigorifiques à absorption pour les deux modes de refroidissement, à air et à eau. Dans ce chapitre nous évaluons théoriquement les performances que pourrait réaliser une machine à absorption utilisant ces couples. Cette étude est basée de ses résultats est basé sur la modélisation et la simulation de la machine à l'aide du logiciel de flowsheeting Aspen Plus.

3.2 Modèle de la machine sur Aspen Plus

Aspen Plus est un outil avancé de flowsheeting pour la simulation des divers procédés. Il dispose d'une bibliothèque riche de modèles de calcul des propriétés thermodynamiques et de transport des corps purs et des mélanges. La machine a été décrite sur ce logiciel à l'aide des modèles d'opérations unitaires disponibles dans sa bibliothèque. Dans ce qui suit nous passons en revue le modèle choisi pour représenter chacun des éléments de la machine.

Pompe

La pompe de mise en circulation des solutions liquides entre l'absorbeur et le

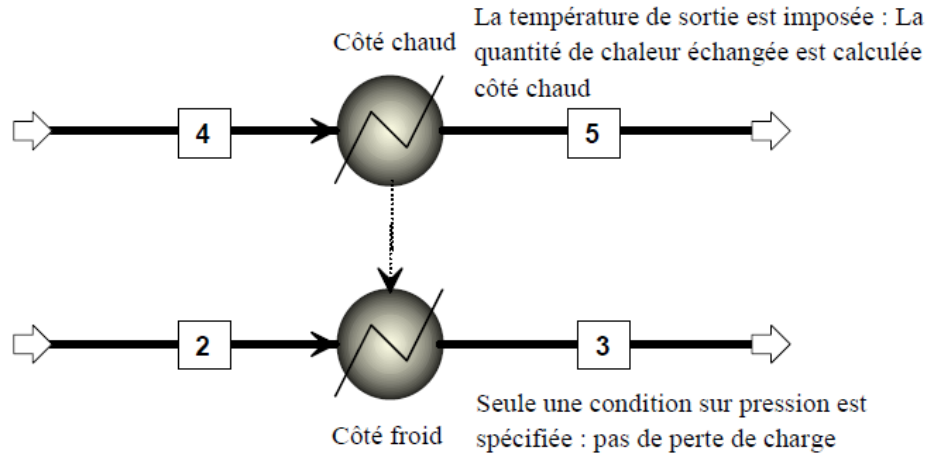


FIG. 3.1 – Modèle de l'échangeur thermique

générateur a été représentée dans Aspen par son modèle équivalent (PUMP). La pression de sortie de la pompe est la seule variable qu'on a à spécifier. Par contre on a dû procéder à une spécification de design pour lui assurer un fonctionnement isentropique ($S_{out}=S_{in}$), l'efficacité de la pompe étant la variable manipulée.

Détendeurs

Deux détendeurs sont implantés dans la machine. Ils sont représentés dans Aspen par le modèle (VALVE) figurant dans la liste des appareils de changement de pression. Le fonctionnement de l'appareil est supposé adiabatique. Seule la pression de sortie est à spécifier chaque fois.

Echangeurs de chaleur

Les deux échangeurs de chaleur de la machine (**HX1**) et (**HX2**) ont été représentés dans Aspen par le couplage par un débit de chaleur de deux blocks de type HEATER (figure 3.1). Le débit de chaleur reliant les deux blocks indique que la chaleur dégagée par le côté chaud est absorbée par le côté froid. Un CALCULATOR block écrit en FORTRAN est utilisé pour spécifier le pincement thermique au niveau de chaque échangeur. Il est à souligner que l'utilisation d'une spécification de design basée sur un calcul itératif au lieu d'un CALCULATOR block est également possible.

Condenseur

Le condenseur est modélisé en tant qu'échangeur de chaleur par le block (HEA-

TER). Conformément aux conditions opératoires discutées au début de cette étude, un sous refroidissement de 4 °C du liquide frigorigène en sortie est spécifié. Une autre spécification indique une perte de charge nulle.

Évaporateur

L'évaporateur est également modélisé en tant qu'échangeur de chaleur à l'aide du block (HEATER). La température à la sortie de l'évaporateur et une perte de charge nulle sont spécifiées.

Absorbeur

L'absorbeur est assimilé dans une première approche à un échangeur de chaleur et modélisé par un block (HEATER). Les débits massiques d'entrée sont ceux de la vapeur frigorigène issue de l'évaporateur et de la solution liquide provenant du détendeur de solution (DET2). Le débit massique de sortie est celui la solution liquide enrichie en fluide frigorigène. Un sous refroidissement de 4 °C de la solution liquide quittant l'absorbeur et une perte de charge nulle dans l'appareil sont spécifiés.

Générateur

Le générateur est représenté dans Aspen par le model RADFRAC qui permet de modéliser, d'une manière rigoureuse, les colonnes de distillation. Celle-ci est alimentée par la solution préchauffée provenant de l'absorbeur. Les deux sorties correspondent aux deux courants de la vapeur et du liquide quittant le générateur. Des spécifications de design ont été imposées pour que les variables de sortie du système, notamment la pureté de la vapeur frigorigène et la température de la solution liquide soient conformes aux conditions opératoires préfixées. Les variables manipulées et ajustées sont respectivement le taux de reflux et le débit de la vapeur de réfrigérant. Ces contraintes peuvent être imposées lors de la définition du modèle de l'appareil ou à l'aide de spécifications de design externes.

Le nombre d'étages théoriques spécifié dans le modèle RADFRAC du générateur est choisi dans le cas de l'utilisation de chaque mélange selon une même règle heuristique d'optimisation selon laquelle le nombre d'étages optimale est égale à deux fois le nombre minimal d'étages [34]. Ce dernier correspond au nombre d'étage à partir duquel le taux de reflux devient très grand. Il est déterminé dans Aspen par des analyses de sensibilité. Des analyses de sensibilité sont également menées pour déterminer l'emplacement optimal de l'étage d'alimentation. Ceci correspond à une puissance thermique minimale consommée au niveau du

bouilleur.

Spécifications de design, courants coupés et convergence

Une spécification de design a été utilisée pour ajuster le débit molaire de la solution liquide riche (sortie absorbeur, entrée pompe) à la valeur de la capacité frigorifique fixée et spécifiée parmi des conditions opératoires.

Aspen Plus, utilisé en mode séquentiel-modulaire (SM), réalise le calcul du procédé après avoir déterminé les boucles de recyclage et la séquence de calcul des opérations unitaires. La résolution des systèmes présentant des boucles de recyclage et/ou des spécifications de design se fait de manière itérative. La résolution nécessite la définition dans chaque boucle d'un "courant coupé". Un processus de convergence itératif est par suite établi sur les variables de ce courant. La convergence est mieux assurée par une bonne initialisation d'où l'utilité de spécifier un courant coupé là où l'on a une meilleure connaissance des valeurs des variables.

Dans notre cas, un courant coupé a été spécifié entre la sortie de l'absorbeur et l'entrée de la pompe. Une estimation de la température, la pression, le flux molaire total et les fractions molaires des constituants a été donnée en ce point. La convergence d'un courant coupé est réalisée lorsque toutes les variables de ce courant vérifient :

$$-tol < \frac{X_{calculée} - X_{estimée}}{X_{estimée}} < tol$$

tol : tolérance de convergence. La valeur par défaut est 0.001.

Modèle complet

Le modèle complet de la machine à absorption comme présentée dans l'interface d'Aspen Plus est donnée dans la figure 3.2.

3.3 Simulations : résultats et discussion

3.3.1 Conditions opératoires

Pression d'évaporation

Les conditions opératoires et les diverses hypothèses quant aux caractéristiques des différents échangeurs de la machine sont rassemblées dans le tableau 2.3 déjà discuté. On remarque toutefois que la pression d'évaporation ne figure pas dans ce tableau.

En fait, celle-ci varie entre une limite supérieure correspondant à la pression de

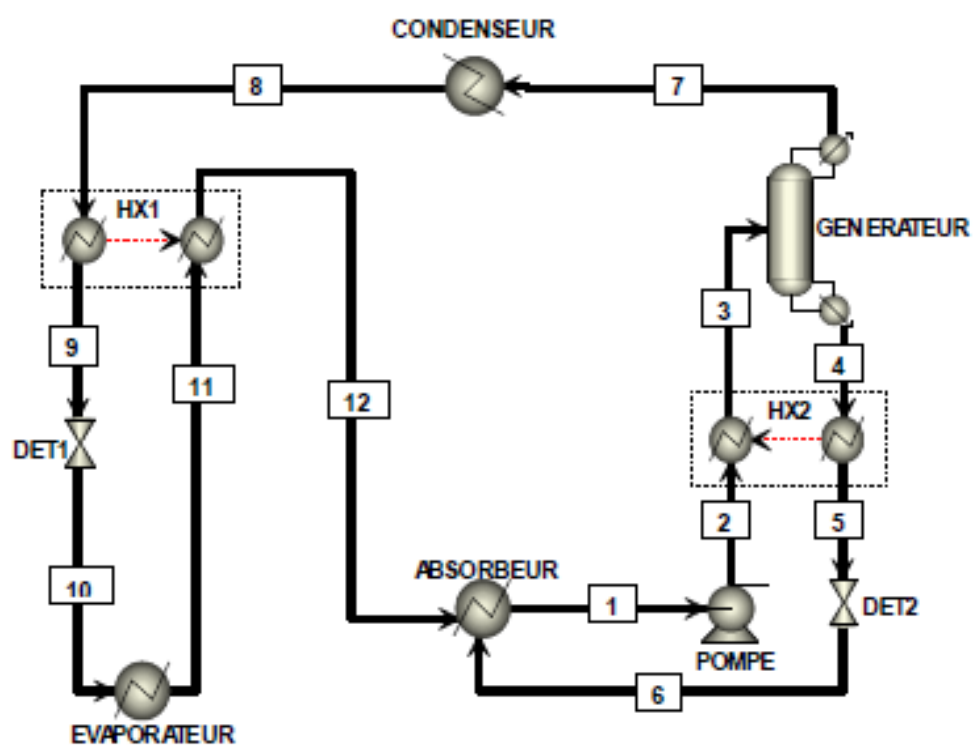


FIG. 3.2 – Modèle ASPEN de la machine à absorption

saturation du liquide frigorigène à la température de sortie de l'évaporateur et une limite inférieure correspondant à la pression de saturation de la solution à une température égale à celle régnant dans l'absorbeur et de composition égale à celle de la solution pauvre [31]. Au-dessus de la limite supérieure de la pression le frigorigène ne s'évapore plus, en dessous de la limite inférieure, la vapeur frigorigène ne peut pas être absorbée.

Température motrice

Dans la chapitre précédent nous avons déterminés grâce aux diagrammes d'Oldham des mélanges étudiés les limites de faisabilité du cycle en fonction de la température motrice. La limite supérieure de cette dernière est la valeur de la température qu'il serait inutile de dépasser pour réaliser la séparation voulue. D'autre part, la limite inférieure correspond à la valeur de la température en dessous de laquelle il n'y aura plus d'absorption du frigorigène dans l'absorbant. Nous passons maintenant à l'étude de l'évolution du *COP* de la machine en fonction de la pression d'évaporation, de la température de la source chaude et de la nature du mélange frigorigène pour les conditions opératoires données dans la tableau 2.3.

3.3.2 Machine refroidie à l'air

Le seul couple d'alcanes retenu pour ce mode de refroidissement est le $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$. Les premières simulations sont faites pour évaluer l'effet de variation de la pression d'évaporation, entre ses deux limites supérieure et inférieure, sur les performances de la machine. Cette première analyse permet de déterminer la valeur de la pression qui permet de réaliser le *COP* maximal. Cette valeur est par suite utilisée dans les simulations suivantes visant à évaluer l'effet de la température de la chaleur motrice sur les performances de la machine. On s'est fixé une limite supérieure pour la température motrice égale à 130 °C : on s'intéresse en fait aux machines frigorifiques à absorption qui pourraient être actionnées à l'énergie solaire ou à n'importe quelle autre source de chaleur dont la température ne dépasse pas le 130 °C. Cette démarche sera également appliquée dans le cas d'un refroidissement à l'eau.

Dans la figure 3.3 sont représentées les variations du *COP* de la machine en fonction de la pression d'évaporation. On constate que le *COP* augmente d'abord

légèrement avec la pression, passe par un maximum de l'ordre de 0.11 pour chuter après assez rapidement. Il est à noter que la plage de pressions est très étroite, de 1 bar à 1.1 bar, ce qui pose quelques problèmes pratiques. Par ailleurs la valeur du *COP*, même à son maximum, est très faible ce qui interdit la mise en œuvre pratique du système sauf si la chaleur motrice est gratuite.

Dans la figure 3.4 sont tracées les variations du *COP* en fonction de la température motrice. L'examen de ces deux courbes montre que même si l'utilisation de ce couple d'alcane est théoriquement possible elle reste cependant sans le moindre intérêt. Le *COP* maximal atteint est de l'ordre de 0.11. Une valeur nettement inférieure à celles mesurées sur les machines à absorption fonctionnant avec d'autres fluides de travail comme ROBUR qui utilise le couple $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ et réalise un *COP* de l'ordre de 0.6. On en conclut que refroidissant à l'air n'aboutit pas à des résultats satisfaisants lorsqu'on l'on veut mettre en œuvre des machines frigorifiques à absorption fonctionnant avec des mélanges d'alcanes.

3.3.3 Machine refroidie à l'eau

Nous avons déterminé, dans le chapitre précédent, les limites de fonctionnement en termes de température motrice d'une machine frigorifique à absorption fonctionnant avec des mélanges d'alcanes. Par visualisation directe sur les diagrammes d'Oldham il s'est avéré que tous les mélanges d'alcanes considérés sans exception ($\text{C}_3\text{H}_8/\text{n-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{n-C}_9\text{H}_{20}$ et $\text{n-C}_4\text{H}_{10}/\text{n-C}_5\text{H}_{12} \rightarrow \text{n-C}_9\text{H}_{20}$) pourraient être utilisés comme fluides de travail dans des machines frigorifiques à absorption refroidies à l'eau. Toutefois, les résultats des simulations vont montrer qu'on aura lieu à des *COP* plus ou moins acceptables selon le couple utilisé et/ou la température motrice choisie.

Les figures 3.5, 3.6 et 3.7 représentent les variations du *COP* en fonction de la pression d'évaporation pour tous les mélanges d'alcanes considérés. On retrouve sur toutes les courbes l'aspect parabolique qu'évoque Chekir et al. [31]. Cet aspect est plus ou moins prononcé. Pour quelques courbes on ne présente que la partie descendante de la parabole. En effet, pour les mélanges dont le fluide frigorigène est le $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$, la limite inférieure de la pression d'évaporation est négative (< 1 bar) mais les simulations ne sont faites que pour des pressions d'évaporation supérieures à 1 bar. On ne descend pas en dessous de cette valeur. On fait varier la pression de 1 bar à la limite supérieure de chaque couple. Le *COP* maximal dans cet intervalle de pression est atteint à 1 bar. Un *COP*

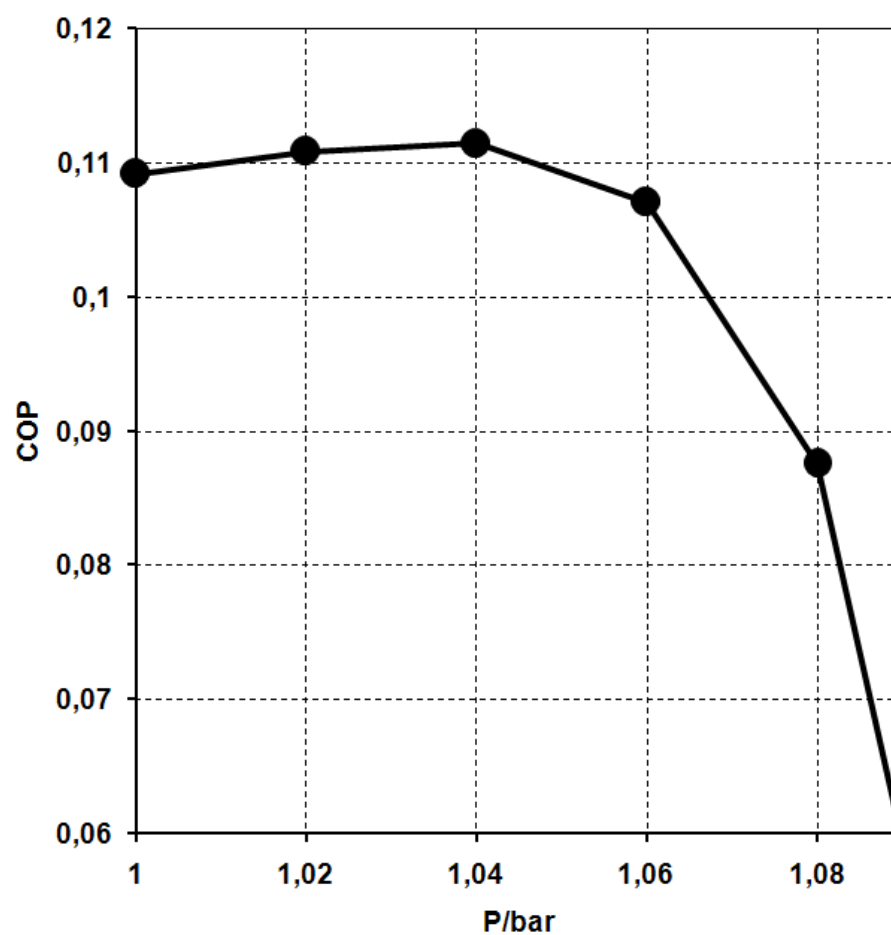


FIG. 3.3 – Variations du COP en fonction de la pression d'évaporation (n-C₄/n-C₆, refroidissement à l'air)

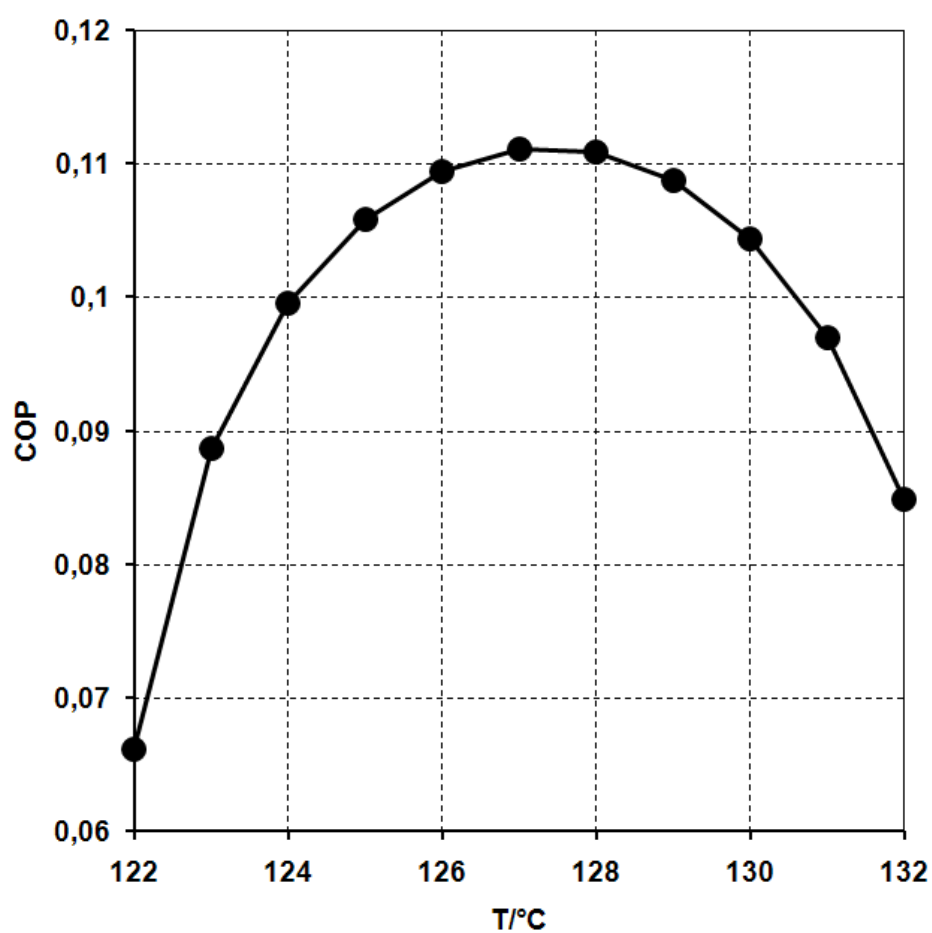


FIG. 3.4 – Variations du COP en fonction de la température motrice ($n\text{-C}_4/n\text{-C}_6$, refroidissement à l'air)

meilleur serait probablement atteint pour une pression d'évaporation inférieure. On ne s'y intéresse pas pour des raisons pratiques déjà évoquées au début de ce chapitre.

Les variations du COP en fonction de la température motrice pour les couples $C_3H_8/n-C_7H_{16}$, $C_3H_8/n-C_8H_{18}$ et $C_3H_8/n-C_9H_{20}$ sont représentées dans la figure 3.9. On fait varier la température dans l'intervalle allant de la limite inférieure à 130 °C. Pour les trois couples le COP chute et atteint une valeur minimale lorsque l'on s'approche de la limite inférieure et est quasiment stable dans le domaine de température allant de 100 à 130 °C. Dans cet intervalle le COP maximal réalisé par une machine fonctionnant au $C_3H_8/n-C_8H_{18}$ est supérieure à celui d'une machine fonctionnant au $C_3H_8/n-C_7H_{16}$. Celle qui fonctionne au $C_3H_8/n-C_9H_{20}$ offre un COP encore meilleur, égal à 0.51.

Les variations du COP en fonction de la température motrice pour les couples $C_3H_8/n-C_4H_{10}$, $C_3H_8/n-C_5H_{12}$ et $C_3H_8/n-C_6H_{14}$ sont tracées dans la figure 3.8. Le couple $C_3H_8/n-C_6H_{14}$ offre le COP maximal dans ces cas et reste toutefois inférieure à celui réalisé avec le $C_3H_8/n-C_9H_{20}$.

Sur la figure 3.10 sont tracées les variations du COP en utilisant tous les couples dont le $n-C_4H_{10}$ forme le fluide frigorigène. Le COP maximal est réalisé avec le couple $n-C_4H_{10}/n-C_9H_{20}$.

L'ensemble des ces résultats a permis de montrer que les coefficients de performance que pourraient réaliser des machines frigorifiques à absorption utilisant le $C_3H_8/n-C_8H_{18}$, le $C_3H_8/n-C_9H_{20}$, le $n-C_4H_{10}/n-C_8H_{18}$ ou le $n-C_4H_{10}/n-C_9H_{20}$ sont les meilleurs et sont très proches. Dans ce qui suit on s'intéressera particulièrement au $n-C_3/n-C_9$. Sur la figure 3.11 sont tracées les variations du COP maximal réalisé par la machine selon le couple utilisé. La figure montre que le binaire $C_3H_8/n-C_9H_{20}$ est celui qui permet d'atteindre les meilleures performances (COP de l'ordre de 0.51) avec une légère supériorité par rapport au $n-C_4H_{10}/n-C_9H_{20}$. Les $COPs$ réalisés en utilisant le $C_3/n-C_5$, $C_3/n-C_6$, et le $C_3/n-C_7$ sont proches mais bien inférieurs à ceux du $C_3/n-C_8$ et $C_3/n-C_9$. Avec le binaire $C_3/n-C_5$, la machine réalise un COP nettement plus faible de l'ordre de 0.2.

Contrairement aux deux binaires $C_3/n-C_9$ et $C_3/n-C_8$, les $C_4/n-C_9$ et $n-C_4/n-C_8$ présentent des $COPs$ assez différents. Le coefficient de performance de la machine fonctionnant au $C_4/n-C_9$ est de l'ordre de 0.5, il passe à 0.45 dans le cas de l'utilisation du $n-C_4/n-C_8$, soit une chute de 10%. D'après les deux courbes de la figure on peut aisément conclure que le COP , pour un frigorigène donnée,

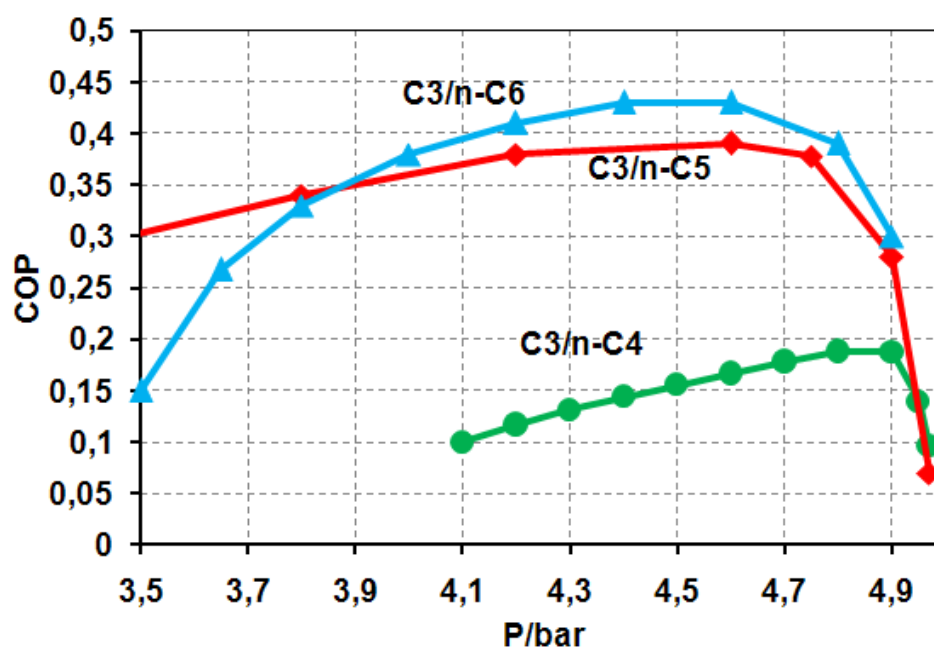


FIG. 3.5 – Variations du COP en fonction de la pression d'évaporation, $C_3/n-C_4$; $C_3/n-C_5$; $C_3/n-C_6$

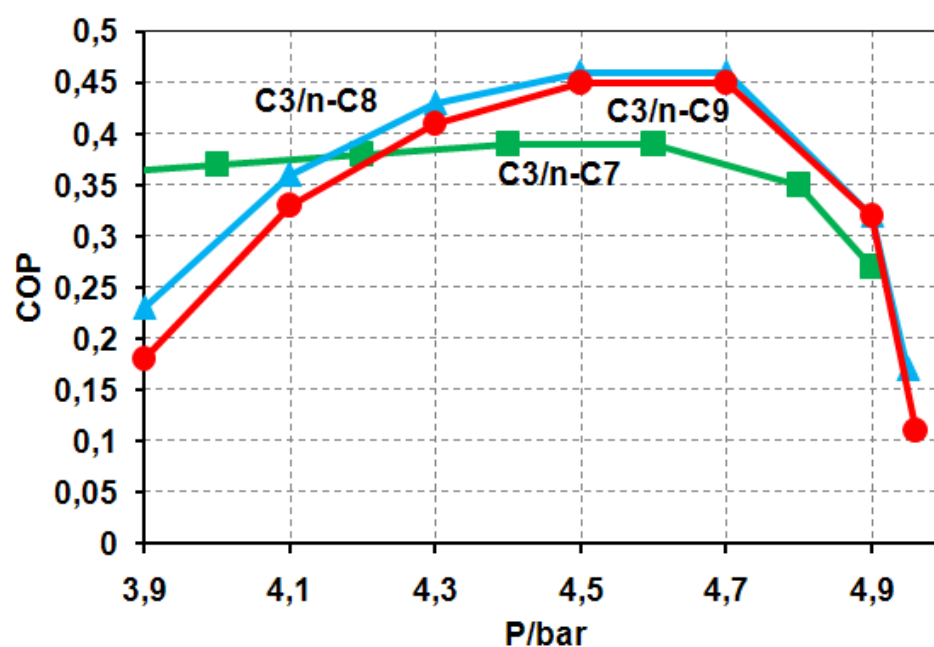


FIG. 3.6 – Variations du COP en fonction de la pression d'évaporation, $C_3/n-C_7$; $C_3/n-C_8$; $C_3/n-C_9$

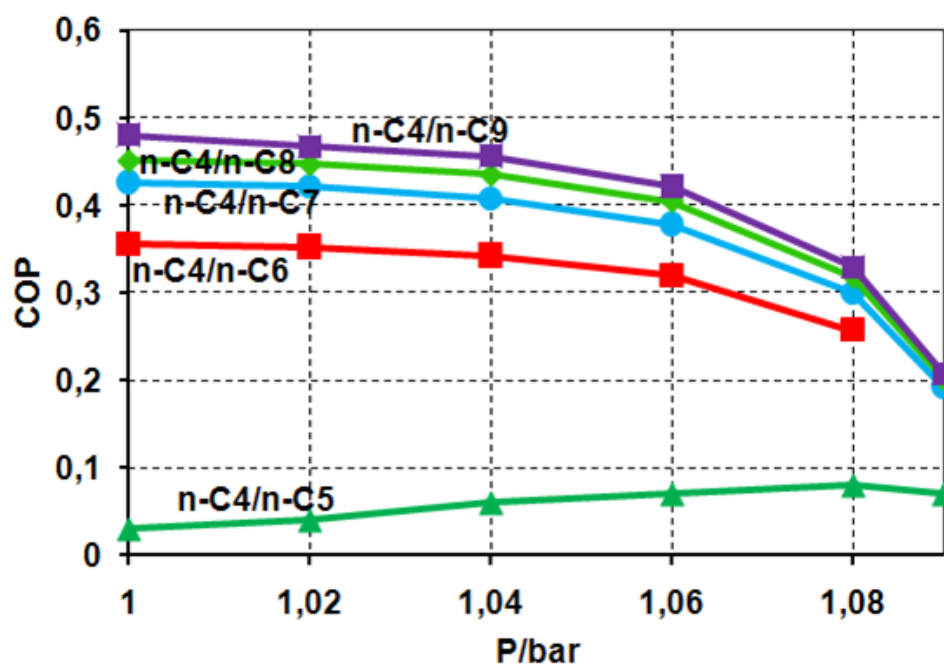


FIG. 3.7 – Variations du COP en fonction de la pression d'évaporation, n-C₄/n-C₅, n-C₄/n-C₆ ; n-C₄/n-C₇ ; n-C₄/n-C₈ ; n-C₄/n-C₉

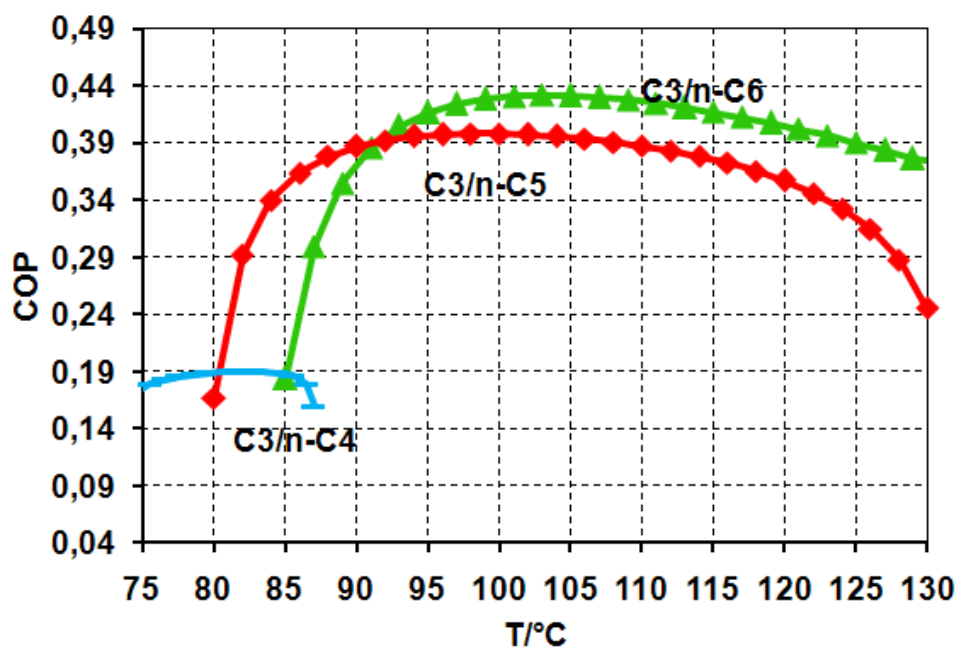


FIG. 3.8 – Variations du COP en fonction de la température motrice, C₃/n-C₄ ; C₃/n-C₅ ; C₃/n-C₆

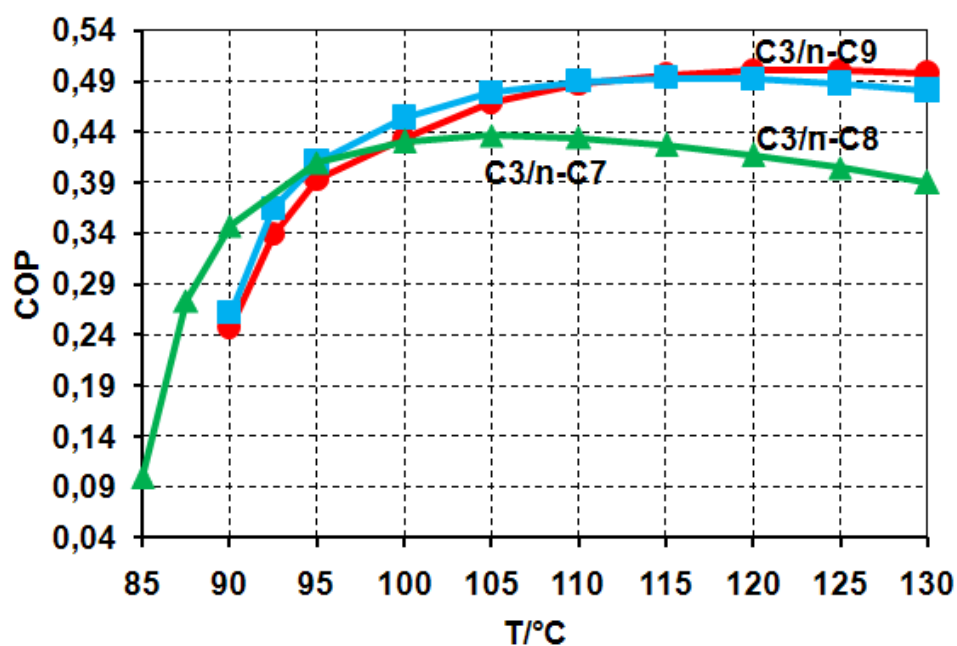


FIG. 3.9 – Variations du COP en fonction de la température motrice, $C_3/n-C_7$; $C_3/n-C_8$; $C_3/n-C_9$

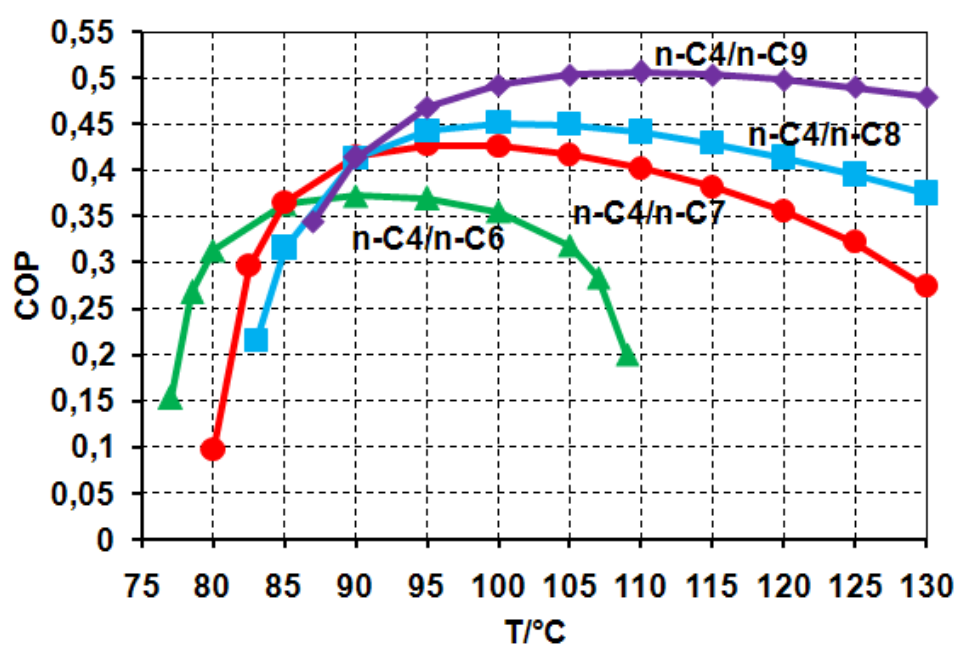


FIG. 3.10 – Variations du COP en fonction de la température motrice, $n-C_4/n-C_6$; $n-C_4/n-C_7$; $n-C_4/n-C_8$; $n-C_4/n-C_9$

augmente avec le nombre d'atomes de carbone de l'absorbant. Cela s'explique par le fait que la séparation frigorigène/absorbant est d'autant plus facile que la différence entre les nombres de leurs atomes de carbone est grande.

Sur la figure 3.12 sont illustrées les variations de la température motrice permettant d'atteindre le meilleur *COP* selon le mélange d'alcanes utilisé. On remarque que, que ce soit avec le propane ou le n-butane comme frigorigène, cette température augmente avec le nombre d'atomes de carbone de l'absorbant. Il est important de noter ici que la température la plus élevée est de l'ordre de 123 °C. La restriction qu'on a faite de la température motrice pour qu'elle ne dépasse pas 130 °C est donc bien justifiée pour autre raison que celle de juste vouloir actionner des machines à absorption à basses températures. Les résultats de l'étude montre en fait que même si on dispose des sources de chaleur motrice à des températures élevées il serait, dans le cas de l'utilisation des mélanges d'alcanes considérés dans cette étude, inutile d'utiliser des températures supérieures à 123 °C.

Les résultats des simulations permettent également d'analyser les variations des plusieurs paramètres relatifs à chaque élément Aspen utilisé pour la modélisation de la machine. Dans le block RADFRAC choisi pour modéliser le générateur, le nombre d'étages théoriques, le taux de reflux, le débit de la vapeur et sa pureté, la puissance thermique du bouilleur et la température de la solution liquide en sortie sont les principaux paramètres fixés et/ou manipulés.

Les résultats ont montré que la valeur du taux de reflux, paramètre ajusté par une spécification de design pour assurer la pureté désirée en tête de la colonne, varie selon le mélange d'alcanes utilisé. Pour les mélanges présentant le propane comme réfrigérant, le taux de reflux est de l'ordre de 4.23 dans le cas du C₃/n-C₄ et diminue jusqu'à 0.03 avec le C₃/n-C₉. Les résultats montrent clairement qu'il est bien relié au *COP* maximal atteint par la machine. Ce dernier est d'autant plus important que le taux de reflux est petit.

3.3.4 Machine fonctionnant au C₃/n-C₉ refroidie à l'eau

Sur la figure 3.13 est illustré le profil des variations du *COP* en fonction de la pression d'évaporation d'une machine frigorifique absorption utilisant le C₃H₈/n-C₉H₂₀. L'aspect parabolique de cette courbe est nettement prononcé. Le *COP* est maximale dans l'intervalle [4.5 – 4.7 bar] de la basse pression du système.

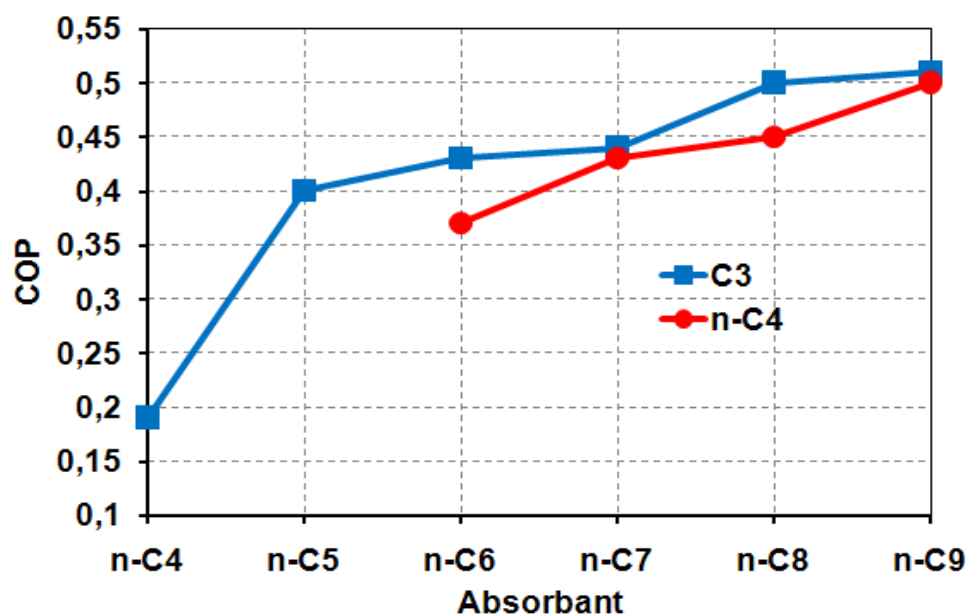


FIG. 3.11 – COP maximal atteint selon le binaire utilisé

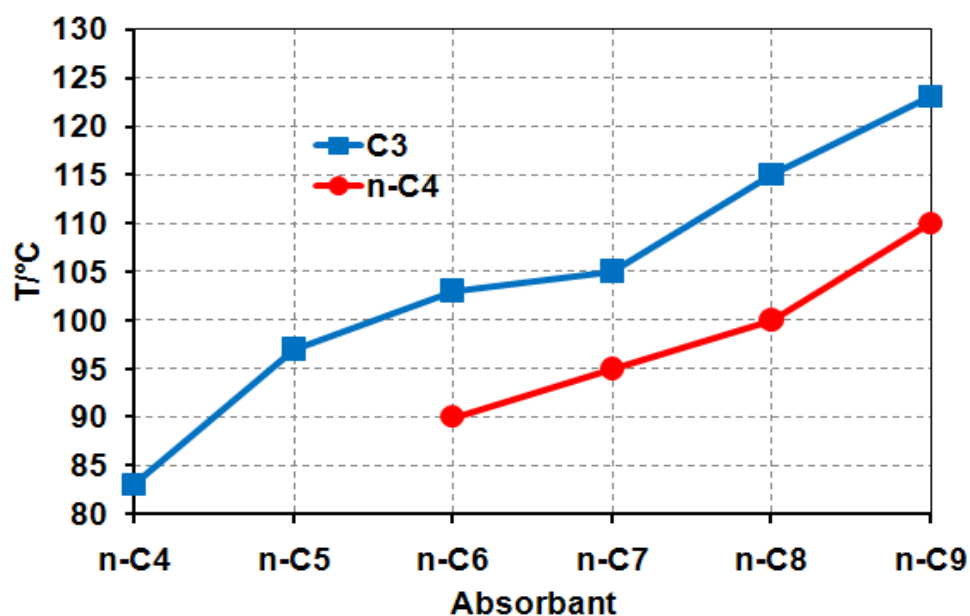


FIG. 3.12 – Température motrice optimale selon le binaire utilisé

Point	$T(^{\circ}\text{C})$	$P(\text{bar})$	x, y	$\dot{n}(\text{kmol/h})$
1	30	4.5	0.42	23.6
2	30	11.76	0.42	23.6
3	101	11.76	0.42	23.6
4	120	11.76	0.28	19
5	35	11.76	0.28	19
6	36	4.5	0.28	19
7	82	11.76	0.99	4.6
8	30	11.76	0.99	4.6
9	12	11.76	0.99	4.6
10	0	4.5	0.99	4.6
11	2	4.5	0.99	4.6
12	14	4.5	0.99	4.6

TAB. 3.1 – Résultats de la simulation

Sur la figure 3.14 est illustré le profil des variations du COP en fonction de la température motrice. Selon les hypothèses et les conditions opératoires spécifiées pour ce système, la température limite théorique inférieure de la source de chaleur motrice est de l'ordre de 84°C . En diminuant la température et la rapprochant de cette limite, le titre en propane de la solution pauvre augmente et l'écart entre ce dernier et celui de la solution riche diminue. La machine cesse théoriquement de fonctionner lorsque la limite inférieure de la température motrice est atteinte et que le titre de la solution pauvre en frigorigène égale celui de la solution riche. Une machine à absorption réelle cesse de fonctionner bien avant cela [58].

On observe sur la figure qu'en augmentant la température motrice, le COP augmente jusqu'à atteindre un maximum puis commence à décroître. Comme on a limité les calculs à une température motrice égale à 130°C , la température maximale avec laquelle la séparation pourrait être effectuée étant égale à 274°C , la branche descendante de la courbe n'a pas été tracée en entier. Les résultats détaillés de la simulation sont donnés dans les tableaux 3.1 et 3.2. Les propriétés thermodynamiques (température, pression, compositions) du mélange mis en jeu sont déterminées en tout point du cycle. Egalement, les débits et les puissances thermiques échangées au niveau des divers organes de la machine figurent parmi les résultats de la simulation.

Le COP frigorifique de la machine est de 0.51, une valeur qui la rend compétitive vis-à-vis les machines frigorifiques à absorption fonctionnant avec les mélanges frigorifiques habituels notamment le $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ utilisé à large échelle.

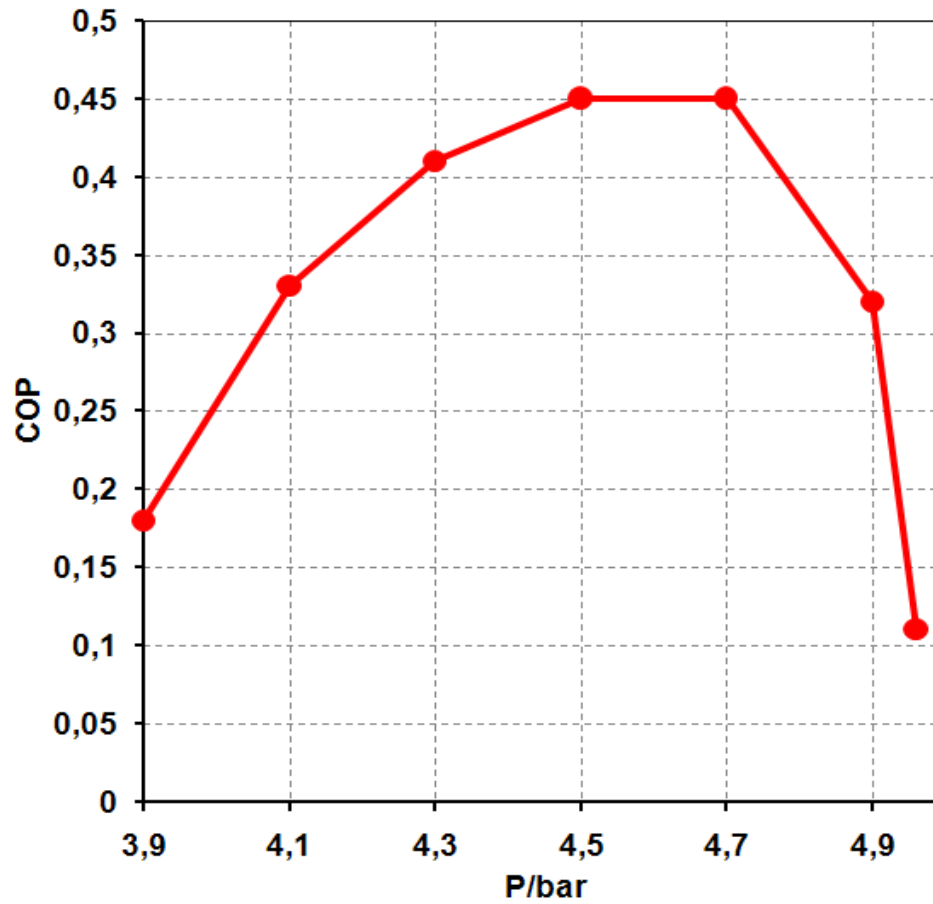


FIG. 3.13 – Variations du COP en fonction de la pression d'évaporation dans une machine fonctionnant au $C_3/n-C_9$

Puissance thermique au bouilleur (kW)	34.5
Puissance thermique au rectifieur (kW)	-3.2
Puissance thermique au condenseur (kW)	-24.6
Puissance frigorifique (kW)	17.5
Puissance à l'absorbeur (kW)	-24.9
Travail à la pompe (kW)	0.7
Bilan énergétique total : $\dot{Q}_{reb} + \dot{Q}_{rec} + \dot{Q}_{con} + \dot{Q}_{eva} + \dot{Q}_{abs} + \dot{W}_p \simeq -0,00 \text{ kW}$	
Coefficient de performance frigorifique : $COP \simeq 0,51$	

TAB. 3.2 – Performances de la machine

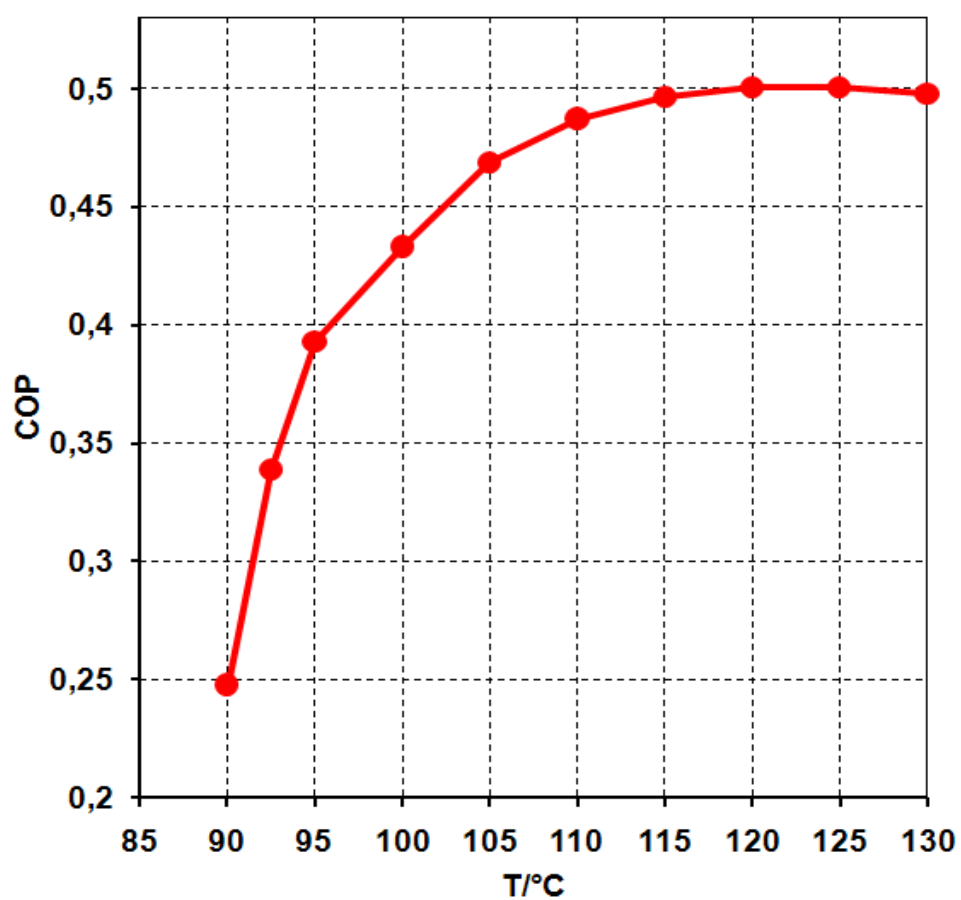


FIG. 3.14 – Variations du COP en fonction de la température motrice dans une machine fonctionnant au $C_3/n-C_9$

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, on a étudié et analysé les performances d'une machine frigorifique à absorption fonctionnant avec des mélanges d'alcanes légers comme fluides de travail. L'étude est faite en considérant deux modes de refroidissement de la machine, à l'air puis à l'eau.

Nous avons commencé par décrire la manière dont on a modélisé la machine en détaillant le modèle Aspen utilisé pour représenter chacun de ses organes. La deuxième partie de ce chapitre a été consacrée à présenter les résultats des simulations numériques menées pour chaque couple d'alcanes étudié.

Les résultats ont permis de montrer, entre autres, l'effet des plus influents paramètres sur les performances de la machine. Au terme de cette étude, on a pu conclure que les couples $C_3H_8/n-C_8H_{18}$, $C_3H_8/n-C_9H_{20}$, $n-C_4H_{10}/n-C_8H_{18}$ et $n-C_4H_{10}/n-C_9H_{20}$ utilisés comme fluides de travail dans une machine frigorifique à absorption refroidie à l'eau permettent de réaliser des performances comparables à celles des machines couramment commercialisées, notamment celles fonctionnant au NH_3/H_2O .

Le chapitre prochain de ce mémoire traite de l'absorption de la vapeur du propane dans une solution de propane/n-nonane en présence d'un gaz inerte. Une étude approfondie de ce processus va être menée pour un absorbeur à film tombant.

CHAPITRE 4

Modélisation et simulation d'un absorbeur à film tombant

4.1 Introduction

Comme tout phénomène exothermique, l'opération d'absorption est favorisée par les basses températures. Une évacuation efficace de la chaleur d'absorption s'avère donc indispensable pour assurer et améliorer les performances d'un absorbeur d'une machine à absorption. Une attention toute particulière doit être alors portée au modèle de l'absorbeur notamment en tenant compte rigoureusement des échanges thermiques entre ce dernier et son médium de refroidissement.

L'utilisation des échangeurs thermiques à plaques à film tombant est une idée attractive pour les machines frigorifiques à absorption de petite capacité. En fait, ce type d'échangeur offre une meilleure compacité, sont plus légers et avec un coût plus attractif comparé aux échangeurs thermiques conventionnels de type tubes et calandre [59, 61]. Néanmoins, les échangeurs à plaques, exhaustivement explorés dans les cadre des analyses des transferts thermiques [62, 63], sont beaucoup moins étudiés dans le contexte de la réfrigération à absorption. Les données expérimentales sont rares surtout dans le cas où de faibles débits sont mis en jeu, le cas où l'utilisation des échangeurs à plaques à film tombant est essentiellement recommandée. Dans de tels appareils, pour des raisons de symétrie, l'étude de l'absorption se ramène à l'étude de l'absorption dans un film tombant (figure 4.1).

Les absorbeurs dans les machines frigorifiques à absorption-diffusion sont en général des absorbeurs à film tombant. Dans ce chapitre nous traitons de l'absorption le long d'un film tombant du frigorigène (C_3H_8) dans une solution binaire ($C_3H_8/n-C_9H_{20}$) en présence d'hydrogène (H_2). Le choix de ce mélange de travail repose sur l'hypothèse que les résultats de l'étude des performances des machines à absorption fonctionnant aux alcanes sont transposables aux machines à absorption-diffusion. L'hydrogène a été choisi comme gaz inerte pour garder une certaine cohérence entre cette étude et le modèle du cycle à absorption-diffusion de base, tel que conçu et développé par PLATEN et MUNTERS, et les principaux travaux effectués dans ce domaine.

Comparé à celui d'une machine à absorption, le fonctionnement d'une machine à absorption-diffusion est encore plus complexe. Ceci est lié principalement à l'uniformité de la pression dans l'ensemble de l'appareil. Pour permettre l'évaporation et l'absorption un troisième fluide, gaz inerte égaliseur de pression, est ajouté. La circulation de la solution liquide est ainsi réalisée par gravité à l'aide d'une pompe à bulles thermique et celle du gaz dans la boucle gazeuse entre l'évaporateur et l'absorbeur par différence de densité. La modélisation des processus d'absorption et d'évaporation en présence d'un gaz inerte est toujours peu étudiée et manque essentiellement d'une exhaustive référence expérimentale permettant la validation des modèles établis. La circulation des fluides dans la boucle gazeuse dans la machine à absorption-diffusion ainsi que celle de la solution liquide à l'aide de la pompe à bulles constituent également deux éléments majeurs caractérisant le fonctionnement complexe de la machine. Le présent chapitre est dédié à l'étude détaillée du processus d'absorption en présence du gaz inerte, qui détermine les performances de toute la machine. L'analyse du processus d'évaporation en présence d'un gaz inerte sera traitée au début du chapitre suivant.

4.1.1 Absorption dans un film tombant

Le modèle de film tombant est souvent utilisé pour décrire les absorbeurs des machines à absorption [64, 65]. On a généralement affaire à une solution absorbante qui coule sous forme d'un film liquide tombant et de la vapeur qui entre en contact avec ce liquide soit dans un mouvement ascendant, cas de l'écoulement à contre-courant, soit en mouvement descendant, écoulement à co-courant. Les absorbeurs ainsi que divers appareils d'échange thermique et massique dans les

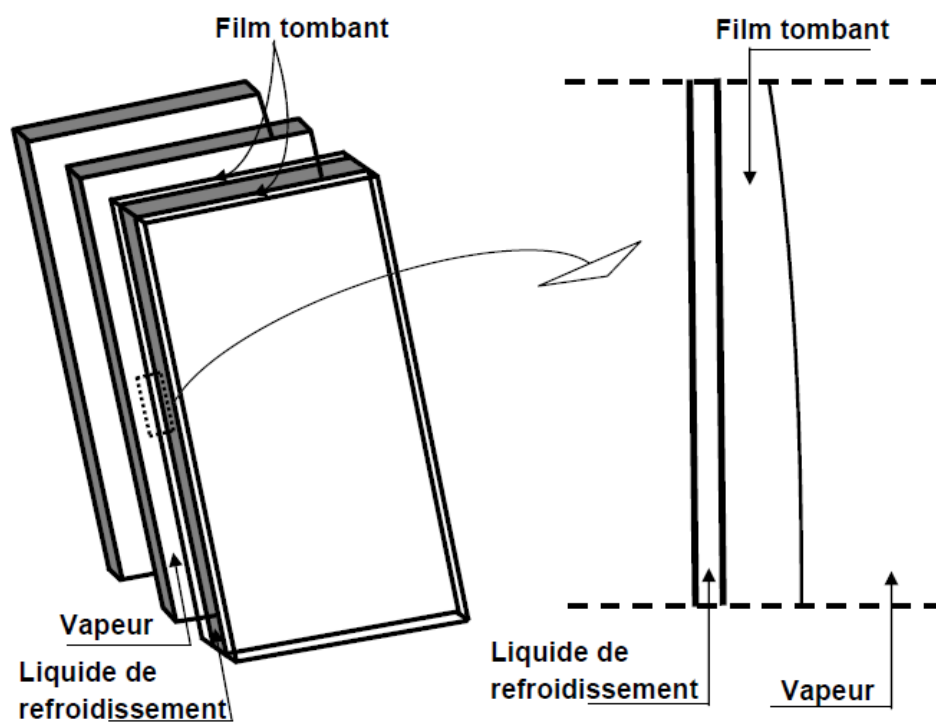


FIG. 4.1 – Schématisation d'un absorbeur à plaques à film tombant

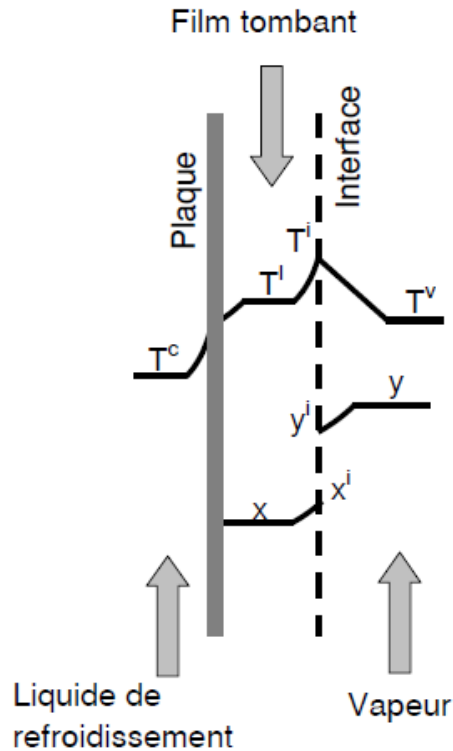


FIG. 4.2 – Profils transversaux typiques des températures et des concentrations dans un absorbeur à film tombant

machines à absorption sont généralement de forme tubulaire. Le liquide coule soit sur les parois internes des tubes soit sur les leurs parois externes ce qui nous ramène également au modèle du film liquide tombant. Le modèle de double film est utilisé pour modéliser les transferts de matière et de chaleur au niveau de l'interface liquide-vapeur. Sur la figure 4.2 sont illustrés les profils typiques de température (T) et de concentrations en phases liquide et vapeur (x, y) dans un absorbeur à film tombant. Les exposants (l), (v) et (i) se réfèrent respectivement aux phases liquide et vapeur et à l'interface.

4.1.2 Absorption en présence d'un gaz inerte

Rares sont les études expérimentales et théoriques qui ont été menées pour traiter de l'absorption en présence d'un gaz inerte et les rares travaux effectués n'ont pas abordé le problème dans le contexte d'un absorbeur pour machines à absorption-diffusion où la présence d'un gaz inerte est indispensable pour le

fonctionnement de la machine. Ils ont plutôt étudié le cas de l'existence des gaz non condensables dans un absorbeur pour machines à absorption qui n'est en fait qu'un problème d'infiltration non souhaitée d'air ou une conséquence d'un phénomène de corrosion [66, 67, 68, 69]. Il a été observé que mêmes des petites quantités de ces gaz ralentissent de manière significative les transferts de matière et font diminuer par suite les performances des machines. Ces gaz ont tendance à s'accumuler au niveau de l'interface augmentant ainsi la résistance au transfert massique à laquelle doit faire face le réfrigérant pour se dissoudre dans le liquide. Bien que les objectifs soient différents, la manière de traiter et d'analyser l'ensemble des transferts couplés de chaleur et de matière en présence d'un gaz inerte dans l'ensemble des travaux précédemment cités reste néanmoins proche de la manière par laquelle on procède dans cette étude.

4.2 Transferts massiques en milieu complexe : diffusion moléculaire

La modélisation du processus d'absorption nécessite en premier lieu l'étude de la cinétique de transfert de matière à l'interface de deux phases liquide et vapeur. Ceci est étroitement lié à la modélisation du processus de transport moléculaire au sein de chaque phase par les différentes lois qui le régissent. L'étude théorique qui va suivre est inspirée des travaux de Taylor et Krishna [70].

4.2.1 Loi de Fick

Diffusion dans un mélange binaire

Dans un mélange binaire composé de deux constituants (1) et (2) de fractions molaires respectives x_1 et x_2 , la loi de Fick reliant les flux diffusifs (J_1 , J_2) aux gradients des concentrations (∇x_1 , ∇x_2) s'écrit pour les deux constituants :

$$J_1 = c_1(u_1 - u) = -c_t D_{12} \nabla x_1 \quad (4.1)$$

$$J_2 = c_2(u_2 - u) = -c_t D_{21} \nabla x_2 \quad (4.2)$$

avec :

c_1 , c_2 et c_t : les concentrations molaires respectives du constituant (1), (2) et du

mélange,

u_1 et u_2 : les vitesses de diffusion respectives de (1) et de (2),

$u = x_1 u_1 + x_2 u_2$: la vitesse molaire moyenne de mélange,

D_{12} et D_{21} sont les coefficients de diffusion de (1) dans (2) et de (2) dans (1).

Comme $J_1 + J_2 = 0$ et $x_1 + x_2 = 1$, il en découle que : $D_{12} = D_{21} = D$. Ainsi, l'équation (4.1) sert à définir le coefficient d'interdiffusion moléculaire de (1) et (2) dans un mélange binaire.

Cas généralisé

Pour un mélange binaire, l'équation (4.1) établit une relation linéaire entre les deux variables indépendants J_1 et ∇x_1 . Dans le cas d'un mélange ternaire, on a deux flux indépendants (J_1, J_2) et deux gradients de fractions molaires indépendants ($\nabla x_1, \nabla x_2$). En supposant une relation linéaire entre les flux et les gradients de fractions molaires nous pouvons écrire donc pour un système ternaire :

$$J_1 = -c_t D_{11} \nabla x_1 - c_t D_{12} \nabla x_2 \quad (4.3)$$

$$J_2 = -c_t D_{21} \nabla x_1 - c_t D_{22} \nabla x_2 \quad (4.4)$$

D'après les équations (4.3) et (4.4), J_1 et J_2 dépendent à la fois de ∇x_1 et ∇x_2 . Les coefficients D_{ij} dans les deux équations sont les coefficients de diffusion multiconstituants. Ils sont différents de coefficients de diffusion binaire, ne représentent pas les interaction ($i - j$) et sont en général non symétriques ($D_{ij} \neq D_{ji}$). Quatre coefficients de diffusion multiconstituants sont nécessaires pour caractériser la diffusion dans un mélange ternaire.

Pour décrire la diffusion dans un système à n constituants, seules $(n - 1)$ équations

tions sont nécessaires $\left(\nabla x_n = 1 - \sum_{k=1}^{n-1} \nabla x_k \text{ et } J_{n-1} = -\sum_{k=1}^{n-1} J_k \right)$ et on a :

$$\begin{aligned}
 J_1 &= -c_t D_{11} \nabla x_1 - c_t D_{12} \nabla x_2 - \dots - c_t D_{1,n-1} \nabla x_{n-1} \\
 J_2 &= -c_t D_{21} \nabla x_1 - c_t D_{22} \nabla x_2 - \dots - c_t D_{2,n-1} \nabla x_{n-1} \\
 &\vdots \\
 J_i &= -c_t D_{i1} \nabla x_1 - c_t D_{i2} \nabla x_2 - \dots - c_t D_{i,n-1} \nabla x_{n-1} \\
 &\vdots \\
 J_{n-1} &= -c_t D_{n-1,1} \nabla x_1 - c_t D_{n-1,2} \nabla x_2 - \dots - c_t D_{n-1,n-1} \nabla x_{n-1}
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

soit,

$$J_i = -c_t \sum_{k=1}^{n-1} D_{ik} \nabla x_k \tag{4.6}$$

Représentation matricielle. Les $(n-1)$ équations (Eqs. 4.5) décrivant la loi de Fick généralisée peuvent être mises sous forme matricielle :

$$(J) = -c_t [D] (\nabla x) \tag{4.7}$$

où

(J) est le vecteur de flux molaires diffusifs

$$(J) = \begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \\ \vdots \\ J_{n-1} \end{pmatrix} \tag{4.8}$$

(∇x) est le vecteur de gradients de concentrations molaires

$$(\nabla x) = \begin{pmatrix} \nabla x_1 \\ \nabla x_2 \\ \vdots \\ \nabla x_{n-1} \end{pmatrix} \tag{4.9}$$

$[D]$ est la matrice carrée $(n-1) \times (n-1)$

$$D = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} & \cdot & \cdot & \cdot & D_{1,n-1} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} & \cdot & \cdot & \cdot & D_{2,n-1} \\ \cdot & & & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & & \cdot \\ D_{n-1,1} & D_{n-1,2} & D_{n-1,3} & \cdot & \cdot & \cdot & D_{n-1,n-1} \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

Passage d'un référentiel molaire à un référentiel massique. On a utilisé, dans l'outil de simulation qu'on a développé, la relation (4.11) pour transformer la matrice de coefficients de diffusion de Fick exprimée dans un référentiel molaire en termes de fractions molaires $[D]$ en une matrice exprimée dans un référentiel massique en termes de fractions massiques $[D^\circ]$.

$$\begin{aligned} [D^\circ] &= [B^{uo}]^{-1} [\omega] [x]^{-1} [D] [x] [\omega]^{-1} [B^{uo}] \\ &= [B^{ou}] [\omega] [x]^{-1} [D] [x] [\omega]^{-1} [B^{ou}]^{-1} \end{aligned} \quad (4.11)$$

$[x]$: matrice diagonale dont les éléments non nuls sont les fractions molaires x_i
 $[\omega]$: matrice diagonale dont les éléments non nuls sont les fractions massiques ω_i
 Les éléments des matrices $[B^{uo}]$ et $[B^{ou}]$ sont respectivement définis par les équation (4.12) et (4.13).

$$B_{ik}^{uo} = \delta_{ik} - \omega_i \left(\frac{x_k}{\omega_k} - \frac{x_n}{\omega_n} \right) \quad (4.12)$$

$$B_{ik}^{ou} = \delta_{ik} - \omega_i \left(1 - \frac{\omega_n x_k}{x_n \omega_k} \right) \quad (4.13)$$

Il est à noter que $[B^{ou}]$ est la matrice inverse de $[B^{uo}]$: $[B^{ou}] = [B^{uo}]^{-1}$

4.2.2 Equations de Stefan-Maxwell : Diffusion dans un mélange gazeux idéal

Pour traiter de la diffusion dans un mélange multiconstituant on introduit la matrice de diffusion généralisée de Fick. Les coefficients de cette matrice sont évalués à l'aide de l'approche de Stefan-Maxwell qui permet de décrire la diffusion de chaque espèce dans un mélange multiconstituant à partir des coefficients de diffusion binaires.

Equations de Stefan-Maxwell dans un mélange multiconstituant

Pour un système multiconstituant, la forme usuelle des équations de Stefan-Maxwell est la suivante :

$$\nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j (u_j - u_i)}{\mathbb{D}_{ij}} \quad (4.14)$$

avec

x_i, x_j : fractions molaires des espèces i et j

u_j, u_i : vitesses molaires moyennes des espèces i et j

$\mathbb{D}_{ij}$: coefficients de diffusion de Stefan-Maxwell

En introduisant la relation ($J_i = c_i u_i$), l'équation (4.14) s'écrit en termes de flux diffusifs comme suit :

$$\nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{(x_i J_j - x_j J_i)}{c_t \mathbb{D}_{ij}} \quad (4.15)$$

avec

c_t : concentration molaire du mélange

J_i, J_j : flux diffusifs des espèces i et j

Formulation matricielle des équations de Stefan-Maxwell

Les équations de Stefan-Maxwell, sous leur forme matricielle, s'écrivent :

$$(J) = -c_t [B]^{-1} (\nabla x) \quad (4.16)$$

(J) et (∇x) ont les mêmes définitions et expressions utilisées dans le paragraphe consacré à la loi de Fick généralisée. Les éléments de $[B]$ (matrice de diffusion de Stefan-Maxwell) sont donnés par les équations (4.17) et (4.18).

$$B_{ii} = \frac{x_i}{\mathbb{D}_{in}} + \sum_{\substack{k=1 \\ i \neq k}}^n \frac{x_k}{\mathbb{D}_{ik}} \quad (4.17)$$

$$B_{ij} = -x_i \left(\frac{1}{\mathbb{D}_{ij}} - \frac{1}{\mathbb{D}_{in}} \right) \quad (4.18)$$

4.2.3 Coefficients de diffusion

Coefficients de diffusion dans un mélange binaire

Relation entre coefficients de diffusion de Fick et coefficients de diffusion de Stefan-Maxwell. Pour un système binaire, l'équation de Stefan-Maxwell pour la diffusion s'écrit :

$$J_1 = -c_t \mathbb{D} \Gamma \nabla x_1 \quad (4.19)$$

Γ est le facteur de correction thermodynamique traduisant le comportement thermodynamique du système (pour un système idéal Γ se réduit à l'unité)

La loi de Fick s'écrit :

$$J_1 = -c_t D \nabla x_1 \quad (4.20)$$

En comparant les deux expressions on trouve que, pour un système binaire, les coefficients de diffusion de Fick et ceux de Stefan-Maxwell sont reliés par la relation suivante :

$$D = \mathbb{D} \Gamma \quad (4.21)$$

Pour un système idéal ($\Gamma = 1$) on a $D = \mathbb{D}$. Les coefficients de diffusion de Fick et ceux de Stefan-Maxwell sont identiques :

$$D = \mathbb{D} \quad (4.22)$$

Estimation des coefficients de diffusion binaire dans un mélange gazeux. Les coefficients de diffusion binaires en phase gazeuse ont été évalués à partir d'une approche théorique basée sur la théorie cinétique des gaz. L'équation de Chapman-Enskog a été utilisée pour calculer ces coefficients [75] :

$$D_{ij} = \frac{0.0026 T^{3/2}}{P M_{ij}^{1/2} \sigma_{ij}^2 \Omega_D} \quad (4.23)$$

avec

D_{ij} : coefficient de diffusion pour un mélange binaire i - j , cm^2/s

T : température du mélange, K

P : pression du mélange, bar

Ω_D : intégrale de collision

$$M_{ij} = 2 \left[\left(\frac{1}{M_i} \right) + \left(\frac{1}{M_j} \right) \right]^{-1}$$

M_i, M_j : masses molaires des espèces i, j , respectivement (g/mol)

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$$

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)}$$

où

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon_{ij}}; A = 1.06036; B = 0.15610; C = 0.19300; D = 0.47635$$

$$E = 1.03587; F = 1.52996; G = 1.76474; H = 3.89411$$

k : constante de Boltzmann,

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2}$$

σ_{ij} et ϵ_{ij} sont calculés à l'aide des potentiels de Lennard-Jones $\sigma_i, \sigma_j, \epsilon_i$ et ϵ_j des constituants i et j .

Estimation des coefficients de diffusion binaire dans un mélange liquide. Pour la diffusivité en phase liquide, on a commencé par calculer les valeurs des coefficients de diffusion en cas d'un mélange à dilution infinie en utilisant la corrélation de Wilke-Chang [76].

$$D_{ij}^\circ = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} (\Phi M_j)^{1/2} T}{\eta_j V_i^{0.6}} \quad (4.24)$$

avec

D_{ij}° : coefficient de diffusion du soluté i à très faible concentration dans le solvant j , cm^2/s

M_j : masse molaire de j , g/mol

T : température, K

η_j : viscosité de j , cP

V_i : volume molaire de i à sa température d'ébullition normale, cm^3/mol

Φ : facteur d'association de j

Par suite, pour relier diffusivité et concentrations on a eu recours à la méthode de Vignes [77].

$$D_{ij} = (D_{ij}^\circ)^{x_j} (D_{ji}^\circ)^{x_i} \quad (4.25)$$

avec

D_{ij} : coefficient de diffusion de i dans j , cm^2/s

D_{ij}° : coefficient de diffusion du soluté i à très faible concentration dans le solvant j , cm^2/s

D_{ji}° : coefficient de diffusion du soluté j à très faible concentration dans le solvant i , cm^2/s

x_i, x_j : fractions molaires respectives de i et j

Coefficients de diffusion dans un mélange gazeux à multiconstituant

La comparaison de la formulation matricielle des équations de Stefan-Maxwell :

$$(J) = -c_t [B]^{-1} [\Gamma] (\nabla x) \quad (4.26)$$

et celle de la loi de Fick généralisée :

$$(J) = -c_t [D] (\nabla x) \quad (4.27)$$

montre que la matrice $[D]$ et le produit $[B]^{-1} [\Gamma]$ sont équivalents

$$[D] \equiv [B]^{-1} [\Gamma] \quad (4.28)$$

L'égalité $[D] = [B]^{-1} [\Gamma]$ est utilisée pour calculer les éléments de la matrice de diffusion de Fick à partir de coefficients de diffusion binaires de Stefan-Maxwell $\mathfrak{D}_{ij}$ et de coefficients d'activité. Dans un mélange gazeux idéal, la matrice thermodynamique $[\Gamma]$ est égale la matrice Identité, l'égalité devient :

$$[D] = [B]^{-1} \quad (4.29)$$

Pour un mélange ternaire $[B]$ est une matrice carrée d'ordre 2 dont les éléments sont donnés par :

$$\begin{aligned} B_{11} &= \frac{x_1}{\mathfrak{D}_{13}} + \frac{x_2}{\mathfrak{D}_{12}} + \frac{x_3}{\mathfrak{D}_{13}} \\ B_{12} &= -x_1 \left(\frac{1}{\mathfrak{D}_{12}} - \frac{1}{\mathfrak{D}_{13}} \right) \\ B_{21} &= -x_2 \left(\frac{1}{\mathfrak{D}_{12}} - \frac{1}{\mathfrak{D}_{23}} \right) \\ B_{22} &= \frac{x_1}{\mathfrak{D}_{12}} + \frac{x_2}{\mathfrak{D}_{23}} + \frac{x_3}{\mathfrak{D}_{23}} \end{aligned} \quad (4.30)$$

Tout calcul fait, les éléments de $[D]$ sont donnés par :

$$\begin{aligned} D_{11} &= \mathfrak{D}_{13} (x_1 \mathfrak{D}_{23} + (1 - x_1) \mathfrak{D}_{12}) / S \\ D_{12} &= x_1 \mathfrak{D}_{23} (\mathfrak{D}_{13} - \mathfrak{D}_{12}) / S \\ D_{21} &= x_2 \mathfrak{D}_{13} (\mathfrak{D}_{23} - \mathfrak{D}_{12}) / S \\ D_{22} &= \mathfrak{D}_{23} (x_2 \mathfrak{D}_{13} + (1 - x_2) \mathfrak{D}_{12}) / S \end{aligned} \quad (4.31)$$

avec $S = x_1\mathcal{D}_{23} + x_2\mathcal{D}_{13} + x_3\mathcal{D}_{12}$.

4.3 Modèle de l'absorbeur

Sur la figure 4.3 est illustrée une représentation schématique simplifiée d'un absorbeur à film tombant. Il s'agit d'une plaque verticale sur laquelle s'écoule sous l'effet de la pesanteur une solution liquide (propane+n-nonane). Le mélange gazeux provenant de l'évaporateur est constitué d'hydrogène, de la vapeur du propane et de traces du n-nonane. Il pénètre dans l'absorbeur par le bas et circule en contre-courant du liquide. L'opération d'absorption est exothermique, elle s'accompagne d'un fort dégagement de chaleur qui fait augmenter les températures du système. Le film liquide tombant est refroidi par de l'eau de refroidissement circulant le long de la plaque.

La modélisation et l'analyse du procédé d'absorption-diffusion dans un absorbeur à film tombant revient à l'étude du procédé sur une section élémentaire comme le montre la figure 4.5.

4.4 Modélisation du processus d'absorption

Dans tout ce qui suit, les flux transférés de matière et de chaleur sont exprimés par unité de surface. Nous supposons positif tout transfert de la phase vapeur à la phase liquide. Les indices (1), (2) et (3) représentent respectivement le propane, C_3H_8 , le n-nonane, $\text{n-C}_9\text{H}_{20}$ et l'hydrogène, H_2 . Les exposants (L), (V) et (I) se réfèrent aux deux phases liquide et vapeur et à l'interface.

4.4.1 Transferts et équilibre thermodynamique à l'interface liquide-vapeur

Transferts massiques

Côté liquide. La densité du flux molaire de (1) dans la phase liquide est donnée par l'équation :

$$N_1 = c_t^L k^L (x_1^I - x_1^L) + x_1^I (N_1 + N_2) \quad (4.32)$$

avec

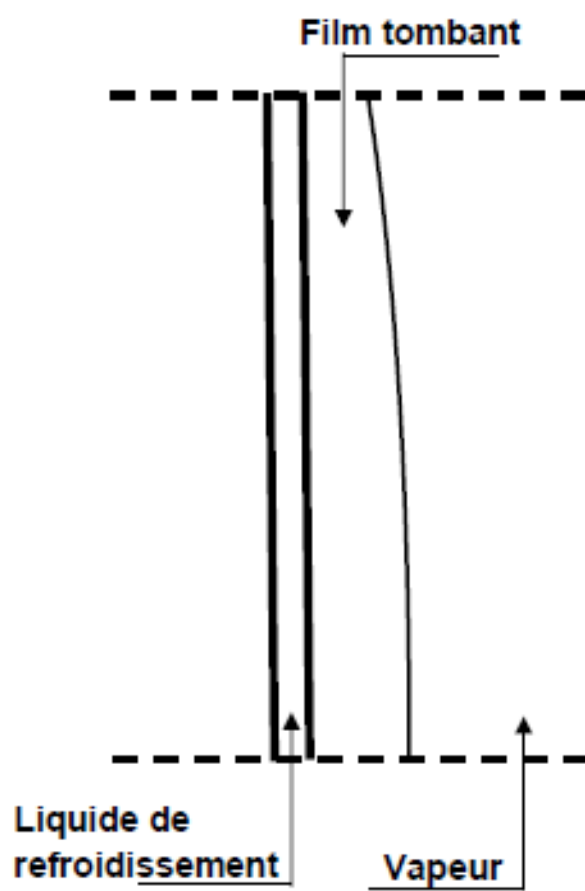


FIG. 4.3 – Schéma simplifié de l'absorbeur

N : densité du flux molaire, mol/m² s

c_t : concentration totale, mol/m²

x : fraction molaire

k : coefficient de transfert massique, m/s

Le liquide étant un mélange binaire, il n'est donc pas nécessaire d'ajouter une équation similaire pour exprimer le flux de (2).

Côté vapeur. Les densités des flux massiques de (1) et (2), n_1 et n_2 , s'expriment comme suit [70] :

$$n_1 = j_1 + \omega_1^I(n_1 + n_2) \quad (4.33)$$

$$n_2 = j_2 + \omega_2^I(n_1 + n_2) \quad (4.34)$$

avec

n : densité du flux massique, kg/m² s

ω : fraction massique

(j_1) et (j_2) représentent les densités des flux diffusifs massiques de (1) et de (2) et sont exprimés par :

$$j_1 = \rho_t^V k_{11}(\omega_1^V - \omega_1^I) + \rho_t^V k_{12}(\omega_2^V - \omega_2^I) \quad (4.35)$$

$$j_2 = \rho_t^V k_{21}(\omega_1^V - \omega_1^I) + \rho_t^V k_{22}(\omega_2^V - \omega_2^I) \quad (4.36)$$

avec

ρ_t : masse volumique totale, kg/m³

ω : fraction massique

k_{11} , k_{12} , k_{21} et k_{22} : éléments de la matrice des coefficients de transfert massique

Contrairement à (n_1) et (n_2) le flux d'hydrogène (n_3) est nul et ne contribue donc pas au transport convectif.

Transferts thermiques

Côté liquide. La densité du flux de chaleur échangé entre l'interface et le sein de la phase liquide s'écrit :

$$\varphi_L^I = h^L(T^I - T^L) \quad (4.37)$$

avec

φ : densité du flux de chaleur, W/m^2
 h : coefficient de transfert thermique, $\text{W}/\text{m}^2\text{K}$
 T : température, K

Côté vapeur. La densité du flux de chaleur transféré entre le sein de la phase vapeur et l'interface est donnée par l'équation :

$$\varphi_I^V = h^V(T^V - T^I) \quad (4.38)$$

avec

φ : densité du flux de chaleur, W/m^2
 h : coefficient de transfert thermique, $\text{W}/\text{m}^2\text{K}$
 T : température, K

Bilan d'énergie

Par un bilan d'énergie effectué sur l'interface on aboutit dans un référentiel massique à :

$$\varphi_L^I + n_1 \overline{H}_1^L + n_2 \overline{H}_2^L = \varphi_I^V + n_1 \overline{H}_1^V + n_2 \overline{H}_2^V \quad (4.39)$$

où

$\overline{H}_1^L$, $\overline{H}_2^L$, $\overline{H}_1^V$ et $\overline{H}_2^V$ sont les enthalpies partielles spécifiques de (1) et de (2) respectivement en phase liquide et en phase vapeur.

Dans le modèle qu'on a établi pour décrire les transferts de matière à travers l'interface liquide-vapeur on a fait simultanément intervenir les flux de matière massiques (n_1) et (n_2) et les flux molaires (N_1) et (N_2). Les compositions sont également exprimées à la fois en fonction des fractions molaires et massiques. Evidemment, il faut remettre le tout dans un seul référentiel. Comme les équations d'équilibre liquide-vapeur sont généralement établies en fonction des fractions molaires des constituants, il serait donc préférable d'utiliser ce référentiel pour les compositions. Le transfert de matière on l'exprimera par contre en fonction des flux massiques.

Equilibre liquide-vapeur

L'hydrogène (3) est inerte par rapport au processus frigorifique et n'intervient donc pas dans l'équilibre liquide-vapeur des deux constituants, propane et n-nonane. L'équilibre à l'interface est décrit en termes de constantes de partage :

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} \quad (4.40)$$

$$K_2 = \frac{y_2}{x_2} \quad (4.41)$$

K_1 et K_2 dépendent en général des compositions x et y en phases liquide et vapeur, de la température et de la pression. Dans le cadre du présent travail K_1 et K_2 sont évaluées à l'aide de l'équation d'état de PENG-ROBINSON. Une présentation détaillée de cette équation d'état et des diverses équations et relations utilisées est donnée en annexe B.

4.4.2 Coefficients de transferts

Coefficients des transferts thermiques

L'absorption est un processus exothermique. Il est donc nécessaire d'évacuer efficacement la chaleur d'absorption pour assurer une bonne performance de l'absorbeur. Dans l'appareil qui fait l'objet de la présente étude cette évacuation de la chaleur est assurée par l'eau circulant dans l'espace formée entre deux plaques adjacentes d'un échangeur à plaques. La chaleur est dégagée au niveau de l'interface où le soluté est dissout dans le liquide. L'élévation de la température qui en résulte à l'interface va induire des flux d'échange aussi bien vers le gaz que vers le liquide. Lors des mécanismes de transferts diffusionnels, le transfert de matière s'accompagne généralement d'un transfert thermique. En effet une quantité de matière qui se déplace fait déplacer avec elle une quantité d'énergie ; un transfert thermique qui prend donc lieu grâce à une raison autre qu'un gradient de températures.

La chaleur est évacuée vers le medium de refroidissement à travers la paroi solide par transfert couplé convectif/conductif. La densité du flux thermique résultant s'écrit :

$$\varphi^C = U (T_L - T_C) \quad (4.42)$$

où U est le coefficient global d'échange thermique obéissant à la relation :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_C} + R_p + \frac{1}{h_{film}} \quad (4.43)$$

où

R_p est la résistance thermique du matériau de la plaque séparant le liquide de refroidissement et le film liquide tombant, $\text{m}^2 \text{K/W}$

h_C et h_{film} , sont respectivement les coefficients de transfert de chaleur côté liquide de refroidissement et côté film liquide tombant. Ils sont évalués à l'aide des corrélations suivantes [71] :

$$h_C = 0.026 \left(\frac{\lambda_C}{t} \right) \text{Re}^{0.82} \text{Pr}^{-0.32} \quad (4.44)$$

$$h_{film} = 1.88 \left(\frac{\lambda_L}{\delta} \right) \quad (4.45)$$

avec

λ : conductivité thermique, W/mK

t : épaisseur de la plaque de refroidissement, m

Re : nombre de Reynolds

Pr : nombre de Prandlt ($\mu C_p / \lambda$)

δ : épaisseur moyenne du film liquide tombant, m

δ est un paramètre qui prend en compte les caractéristiques hydrodynamiques du système. En écoulement laminaire, δ est exprimée par la relation suivante [72] :

$$\delta = 0.91 \text{Re}_{film}^{1/3} \left(\frac{\nu_L^2}{g} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.46)$$

avec

ν : viscosité cinématique, m^2/s

g : accélération de la pesanteur, m/s^2

Le coefficient de transfert thermique côté vapeur est calculé à partir de [70] :

$$h^V = u \rho_t^V C_p^V St \quad (4.47)$$

avec

u : vitesse du mélange gazeux, m/s

ρ_t : masse volumique totale, kg/m^3

C_p : capacité calorifique, J/kgK

et

St est le nombre de Stanton calculé à partir de l'équation suivante :

$$St^{-1} = (2/f) + 5\sqrt{2/f} \left\{ \text{Pr} - 1 + \ln \left(1 + \frac{5}{6}(\text{Pr} - 1) \right) \right\} \quad (4.48)$$

où

f est le facteur de friction calculé à partir de la corrélation :

$$f = 2 \times 0.926 \left(0.0007 + \frac{0.0625}{\text{Re}^{0.32}} \right) \quad (4.49)$$

Coefficients des transferts massiques

Côté liquide. Yih et Chen [73] ont développé des corrélations pour le calcul des coefficients de transfert de matière liquide dans un film tombant laminaire, ondulé ou turbulent. Les valeurs des constantes ont été obtenues par ajustement de leurs données expérimentales avec des données fournies par dix autres chercheurs. La corrélation adoptée dans notre étude s'exprime comme suit :

$$k_L = 1.099 \cdot 10^{-2} \text{Re}^{0.3955} Sc^{\frac{1}{2}} D \left(\frac{g}{\nu^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.50)$$

avec

k : coefficient de transfert massique, m/s

D : coefficient de diffusion, m²/s

g : accélération de la pesanteur, m/s²

ν : viscosité cinématique, m²/s

Sc : nombre de Schmidt, (ν/D)

La corrélation est applicable uniquement dans l'intervalle de température :

$$8.5^\circ\text{C} < T < 50^\circ\text{C}$$

et le domaine de Re :

$$49 < \text{Re} < 300$$

Côté vapeur. La matrice des coefficients de transfert massique côté vapeur $[K]$ a été calculée à partir de l'équation suivante [70] :

$$[K] = \sum_{i=1}^m k_i \left(\frac{\prod_{j=1, j \neq i}^m \left[[D] - \hat{D}_j [I] \right]}{\prod_{j=1, j \neq i}^m \left(\hat{D}_i - \hat{D}_j \right)} \right) \quad (4.51)$$

où m est le nombre des valeurs propres distinctes de la matrice de Fick $[D]$.

Dans notre cas il s'agit d'un mélange gazeux ternaire. L'expression de la matrice devient :

$$[K] = \frac{\hat{k}_1 \left[[D] - \hat{D}_2 [I] \right]}{\hat{D}_1 - \hat{D}_2} + \frac{\hat{k}_2 \left[[D] - \hat{D}_1 [I] \right]}{\hat{D}_2 - \hat{D}_1} \quad (4.52)$$

et ses éléments se calculent par :

$$\begin{aligned} k_{11} &= \frac{\hat{k}_1(D_{11} - \hat{D}_2)}{\hat{D}_1 - \hat{D}_2} + \frac{\hat{k}_2(D_{11} - \hat{D}_1)}{\hat{D}_2 - \hat{D}_1} \\ k_{12} &= \frac{\hat{k}_1 - \hat{k}_2}{\hat{D}_1 - \hat{D}_2} D_{12} \\ k_{21} &= \frac{\hat{k}_1 - \hat{k}_2}{\hat{D}_1 - \hat{D}_2} D_{21} \\ k_{22} &= \frac{\hat{k}_1(D_{22} - \hat{D}_2)}{\hat{D}_1 - \hat{D}_2} + \frac{\hat{k}_2(D_{22} - \hat{D}_1)}{\hat{D}_2 - \hat{D}_1} \end{aligned}$$

Les valeurs propres $\hat{k}_i$ de $[K]$ sont calculées par : $\hat{k}_i = \hat{S}t_i u$

où

u est la vitesse du mélange gazeux

$\hat{S}t_1$ et $\hat{S}t_2$ sont les valeurs propres de la matrice de Stanton calculées à partir de l'équation (4.48).

$\hat{S}c_1$ et $\hat{S}c_2$ sont les valeurs propres de la matrice de Schmidt $[Sc]$ et sont données par :

$$\begin{aligned} \hat{S}c_1 &= \frac{\mu^v}{\rho_t^V \hat{D}_1} \\ \hat{S}c_2 &= \frac{\mu^v}{\rho_t^V \hat{D}_2} \end{aligned}$$

où

$\hat{D}_1$ et $\hat{D}_2$ sont les valeurs propres de la matrice $[D]$.

Analogie de Chilton-Colburn

Dans nos calculs on a eu recours à l'analogie de Chilton-colburn pour estimer le coefficient de transfert thermique interfacial côté liquide à partir du coefficient de transfert massique. L'analogie est exprimée par la relation suivante [74] :

$$h = C_p k \left(\frac{Sc}{Pr} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (4.53)$$

avec

h : coefficient de transfert thermique, $W/m^2 K$

k : coefficient de transfert massique, $mol/m^2 s$

C_p : capacité calorifique, $J/mol K$

4.4.3 Modèle mathématique complet

Sur la figure 4.4 est représenté schématiquement un volume de contrôle de l'absorbeur, d'épaisseur (Δz) et de largeur w . Cet élément de volume est constitué des 4 domaines : liquide de refroidissement, film liquide tombant, interface liquide-vapeur et vapeur ascendante. Ces 4 domaines sont inter liés par l'ensemble des processus des transferts couplés de chaleur et de matière ayant lieu au sein de l'absorbeur. Nous allons dans ce qui suit présenter les équations décrivant ces processus dans les 4 domaines.

Dans les équations qui suivent (M), (L), (V) et (m) représentent respectivement la masse molaire (kg/mol) et les débits molaires (mol/s) du film liquide tombant, du mélange gazeux et du liquide de refroidissement. Les indices (j) et (c) font référence respectivement à la section élémentaire (j) et au liquide de refroidissement. Les désignations de tous les autres symboles sont telles qu'elles ont été définies dans les expressions précédemment présentées dans ce chapitre. Les bilans de conservation de matière et d'énergie peuvent être écrits par le système d'équations différentielles suivant :

Film tombant

Bilan d'énergie

$$-\frac{d}{dz} (LH^L) + \frac{w}{M_1} n_1 \overline{H}_1^L + \frac{w}{M_2} n_2 \overline{H}_2^L + w\varphi^L + w\varphi^C = 0 \quad (4.54)$$

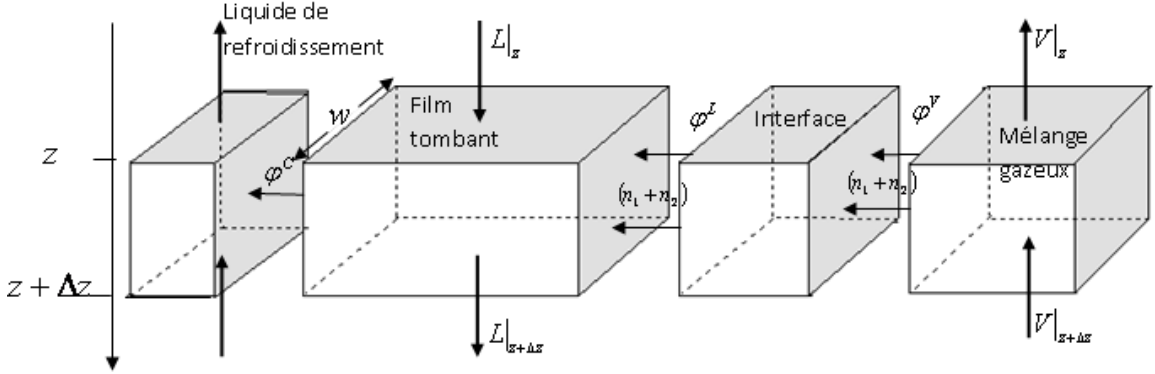


FIG. 4.4 – Schéma d'un volume de contrôle

Bilans de matière partiels

$$-\frac{d}{dz}(x_1 L) + \frac{w}{M_1} n_1 = 0 \quad (4.55)$$

$$-\frac{d}{dz}(x_2 L) + \frac{w}{M_2} n_2 = 0 \quad (4.56)$$

Bilan de matière global

$$-\frac{d}{dz}(L) + \frac{w}{M_1} n_1 + \frac{w}{M_2} n_2 = 0 \quad (4.57)$$

Vapeur

Bilan d'énergie

$$-\frac{d}{dz}(V H^V) + \frac{w}{M_1} n_1 \bar{H}_1^V + \frac{w}{M_2} n_2 \bar{H}_2^V + w \varphi^V = 0 \quad (4.58)$$

Bilans de matière partiels

$$-\frac{d}{dz}(y_1 V) + \frac{w}{M_1} n_1 = 0 \quad (4.59)$$

$$-\frac{d}{dz}(y_2 V) + \frac{w}{M_2} n_2 = 0 \quad (4.60)$$

Bilan de matière global

$$-\frac{d}{dz}(V) + \frac{w}{M_1} n_1 + \frac{w}{M_2} n_2 = 0 \quad (4.61)$$

Liquide de refroidissement

Bilan d'énergie

$$-m_C \frac{d}{dz} (H^C) + w H^C = 0 \quad (4.62)$$

A ces équations différentielles sont associées des conditions aux limites définies aux deux extrémités de l'absorbeur : les conditions caractérisant les grandeurs d'entrée du film liquide tombant par le haut de l'absorbeur et celles caractérisant les grandeurs d'entrée du mélange gazeux et du liquide de refroidissement d'en bas. Pour la résolution numérique de ce système les équations sont discrétisées par un schéma des différences finies. Le problème est ainsi ramené à la résolution d'un système d'équations algébriques non linéaires. Ces équations ainsi que celles décrivant le reste des processus de transfert, l'équilibre liquide-vapeur et les bilans de chaleur et de matière à l'interface sont rassemblés et présentés dans ce qui suit, en se référant à la figure 4.5. Dans toutes les équations suivantes l'indice (j) fait référence à la section élémentaire (j).

• A l'interface

Flux de matière transférée

$$\begin{aligned} n_{1,j} = & \rho_t^V k_{11} \left(\frac{y_{1,j} M_1}{y_{1,j} M_1 + y_{2,j} M_2 + y_{3,j} M_3} - \frac{y_{1,j}^I M_1}{y_{1,j}^I M_1 + y_{2,j}^I M_2 + y_{3,j}^I M_3} \right) \\ & + \rho_t^V k_{12} \left(\frac{y_{2,j} M_2}{y_{1,j} M_1 + y_{2,j} M_2 + y_{3,j} M_3} - \frac{y_{2,j}^I M_2}{y_{1,j}^I M_1 + y_{2,j}^I M_2 + y_{3,j}^I M_3} \right) \\ & + \frac{y_{1,j}^I M_1}{y_{1,j}^I M_1 + y_{2,j}^I M_2 + y_{3,j}^I M_3} (n_{1,j} + n_{2,j}) \end{aligned} \quad (4.63)$$

$$\begin{aligned} n_{2,j} = & \rho_t^V k_{21} \left(\frac{y_{1,j} M_1}{y_{1,j} M_1 + y_{2,j} M_2 + y_{3,j} M_3} - \frac{y_{1,j}^I M_1}{y_{1,j}^I M_1 + y_{2,j}^I M_2 + y_{3,j}^I M_3} \right) \\ & + \rho_t^V k_{22} \left(\frac{y_{2,j} M_2}{y_{1,j} M_1 + y_{2,j} M_2 + y_{3,j} M_3} - \frac{y_{2,j}^I M_2}{y_{1,j}^I M_1 + y_{2,j}^I M_2 + y_{3,j}^I M_3} \right) \\ & + \frac{y_{2,j}^I M_2}{y_{1,j}^I M_1 + y_{2,j}^I M_2 + y_{3,j}^I M_3} (n_{1,j} + n_{2,j}) \end{aligned} \quad (4.64)$$

$$n_{1,j} = M_1 (c_t^L k^L (x_{1,j}^I * x_{1,j}^L) + x_{1,j}^I (\frac{n_{1,j}}{M_1} + \frac{n_{2,j}}{M_2})) \quad (4.65)$$

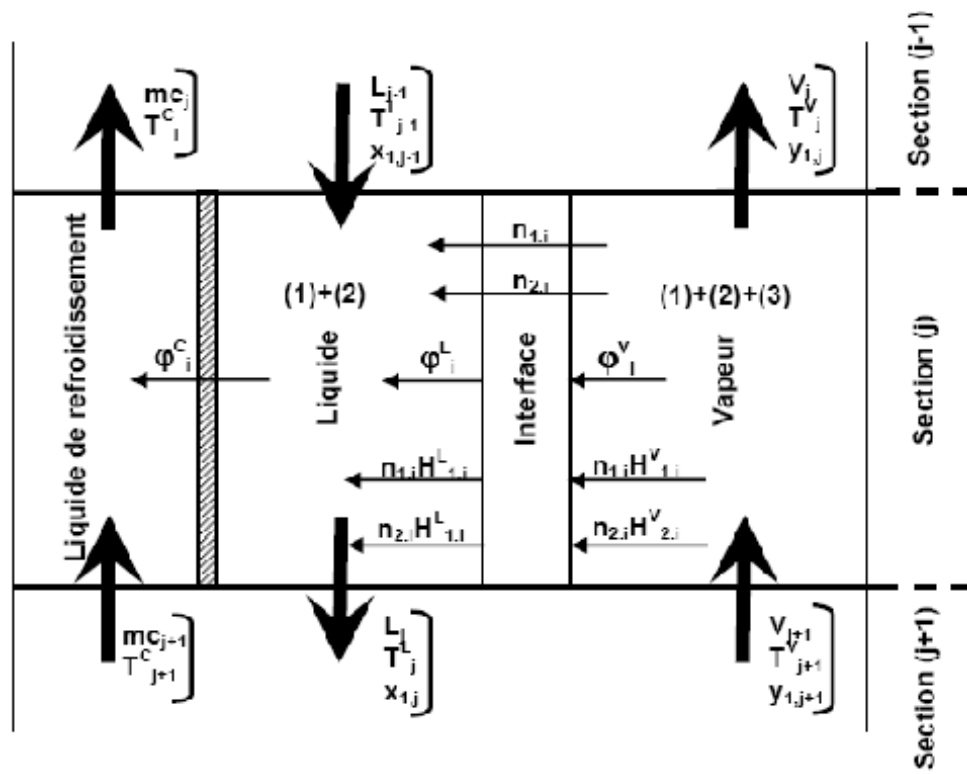


FIG. 4.5 – Section élémentaire de l'absorbeur.

Bilan d'énergie

$$h^L(T_j^I - T_j^L) + \frac{n_{1,j}}{M_1} \overline{H}_{1,j}^L + \frac{n_{2,j}}{M_2} \overline{H}_{2,j}^L = h^V(T_j^V - T_j^I) + \frac{n_{1,j}}{M_1} \overline{H}_{1,j}^V + \frac{n_{2,j}}{M_2} \overline{H}_{2,j}^V \quad (4.66)$$

Equations d'équilibre liquide -vapeur

$$K_{1,j} x_{1,j}^I = y_{1,j}^I \quad (4.67)$$

$$K_{2,j} x_{2,j}^I = y_{2,j}^I \quad (4.68)$$

Sommation des fractions molaires

$$y_{1,j}^I + y_{2,j}^I + y_{3,j}^I = 1 \quad (4.69)$$

$$x_{1,j}^I + x_{2,j}^I = 1 \quad (4.70)$$

• Dans le liquide

Bilan d'énergie

$$L_j H_j^L + h^C(T_j^L - T_j^C) - L_{j-1} H_{j-1}^L - \frac{n_{1,j}}{M_1} \overline{H}_{1,j}^L - \frac{n_{2,j}}{M_2} \overline{H}_{2,j}^L - h^L(T_j^I - T_j^L) = 0 \quad (4.71)$$

Bilan de matière total

$$L_j - L_{j-1} - \frac{n_{1,j}}{M_1} - \frac{n_{2,j}}{M_2} = 0 \quad (4.72)$$

Bilan de matière partiel de (1)

$$x_{1,j} L_j - x_{1,j-1} L_{j-1} - \frac{n_{1,j}}{M_1} = 0 \quad (4.73)$$

Bilan de matière partiel de (2)

$$x_{2,j} L_j - x_{2,j-1} L_{j-1} - \frac{n_{2,j}}{M_2} = 0 \quad (4.74)$$

• Dans la vapeur

Bilan d'énergie

$$V_j H_j^V + \frac{n_{1,j}}{M_1} \overline{H}_{1,j}^V + \frac{n_{2,j}}{M_2} \overline{H}_{2,j}^V + h^V(T_j^V - T_j^I) - V_{j+1} H_{j+1}^V \quad (4.75)$$

Bilan de matière total

$$V_j + \frac{n_{1,j}}{M_1} + \frac{n_{2,j}}{M_2} - V_{j+1} = 0 \quad (4.76)$$

Bilan de matière partiel de (1)

$$y_{1,j}V_j + \frac{n_{1,j}}{M_1} - y_{1,j+1}V_{j+1} = 0 \quad (4.77)$$

Bilan de matière partiel de (2)

$$y_{2,j}V_j + \frac{n_{2,j}}{M_2} - y_{2,j+1}V_{j+1} = 0 \quad (4.78)$$

Sommation des fractions molaires

$$y_{1,j} + y_{2,j} + y_{3,j} = 1 \quad (4.79)$$

- Liquide de refroidissement

Bilan d'énergie

$$U(T_j^L - T_j^C) + m_C H_{j+1}^C - m_C H_j^C = 0 \quad (4.80)$$

4.5 Résolution numérique et résultats

En appliquant séparément les équations de conservation de matière et d'énergie pour chacun des 4 domaines constituant le volume de contrôle élémentaire de l'absorbeur et les équations traduisant l'équilibre thermodynamique supposé établi à l'interface liquide-vapeur on aboutit à un système de 18 équations algébriques non linéaires. Les variables mises en jeu sont également au nombre de 18 : les fractions molaires des corps (1), (2) et (3) à l'interface côté vapeur (y_1^I , y_2^I , y_3^I) et au sein de la phase vapeur (y_1 , y_2 , y_3), les fractions molaire de (1) et (2) à l'interface côté liquide (x_1^I , x_2^I) et au sein de la phase liquide (x_1 , x_2), les températures au sein du liquide de refroidissement, du film liquide tombant, de la vapeur et à l'interface liquide-vapeur (T^C , T^L , T^V , T^I), les flux transférés de (1) et (2) (n_1 , n_2) et les débits du liquide et de la vapeur (L , V).

Un grand nombre des propriétés physiques des trois corps mis en jeu dans l'opération d'absorption-diffusion a été utilisé pour calculer les différentes formes des transferts thermiques et massiques. Dans les tableaux C.1, C.2 et C.3 de l'annexe

C sont regroupées les valeurs de toutes les propriétés utilisées dans la résolution numérique du problème.

Le modèle mathématique décrivant le processus d'absorption-diffusion dans une section élémentaire de l'absorbeur, développé dans la section précédente, a abouti à un système de 18 équations algébriques non linéaires. Le nombre total d'équations et de d'inconnues est égal à $(18 \times N)$ où N est le nombre de sections (subdivisions) de l'absorbeur.

Le problème traité dans la présente étude présente des conditions aux limites définies aux deux extrémités de l'absorbeur. On a un film liquide tombant dont les conditions d'entrée correspondantes sont connues à l'extrémité haute. Le mélange gazeux et le liquide de refroidissement sont introduits en bas de l'absorbeur. Leurs conditions d'entrée sont connues à l'extrémité basse. La résolution du problème est abordée de manière globale sur toute la géométrie de l'absorbeur.

Un code en FORTRAN a été développé. La méthode de NEWTON-RAPHSON constitue le noyau de la procédure de résolution adoptée pour la résolution du problème. Le système d'équations algébriques non linéaires, précédemment établi par la mise en équation de notre procédé, est de type :

$$F(X) = 0 \quad (4.81)$$

où F est une fonction vectorielle de $(18 \times N)$ fonctions et X est le vecteur de $(18 \times N)$ variables.

Le programme développé pour la résolution de ce système est basé sur un algorithme itératif qui minimise la fonction positive G constituée de la somme des résidus quadratiques.

$$G(X) = \sum_{i=1}^{18 \times N} F_i^2(X) \quad (4.82)$$

Dans ce qui suit est illustrée la démarche itérative suivie par le programme.

- Estimation d'un vecteur de valeurs approchées d'une solution du système, vecteur d'initialisation $X(k = 0)$
- Appel de trois fonctions et de trois sous-programmes. Deux fonctions sont établies pour le calcul des enthalpies liquide et vapeur du mélange frigorigère et une pour le calcul de l'enthalpie de l'eau. Deux sous-programmes sont développés pour le calcul des propriétés thermophysiques et des coefficients de transfert de chaleur et de matière côté liquide et côté vapeur. Le

troisième sous-programme est celui permettant de calculer les constantes d'équilibre liquide-vapeur.

- Calcul des résidus et évaluation de la fonction objectif $G(X)$.
- Test de convergence : les itérations sont arrêtées lorsqu'un critère seuil ϵ est atteint selon l'inégalité :

$$\sqrt{G(X)} < \epsilon \quad (4.83)$$

- Appel d'un sous-programme pour le calcul, par perturbations numériques, de la matrice jacobienne J .

$$J_{i,j}^{(k)} = \frac{\partial F_i^{(k)}}{\partial X_j} \quad (4.84)$$

- Résolution du système linéaire.

$$\delta X^{(k)} = - [J^{(k)}]^{-1} F^{(k)} \quad (4.85)$$

δX : vecteur incrément des variables.

- Incrémentation des variables

$$X^{(k+1)} = X^{(k)} + \alpha^{(k)} \delta X^{(k)} \quad (4.86)$$

α : facteur de relaxation.

Sur la figure 4.6 est présenté un organigramme de calcul illustrant la méthode et la démarche adoptées pour la résolution du problème. Les conditions opératoires utilisées dans le code de calcul développé pour la simulation de l'absorbeur ont été fixées en se basant sur les résultats d'une simulation préliminaire d'une machine frigorifique à absorption-diffusion dans le logiciel de flow-sheeting Aspen Plus. Les valeurs des grandeurs intensives ont été maintenues les mêmes. Les valeurs des grandeurs extensives, notamment les débits ont été changées mais en maintenant le même rapport du débit liquide au débit du mélange gazeux. Les conditions opératoires utilisées dans le modèle sont données dans le tableau 4.1. Les valeurs des principales grandeurs à la sortie de l'absorbeur sont données dans le tableau 4.2.

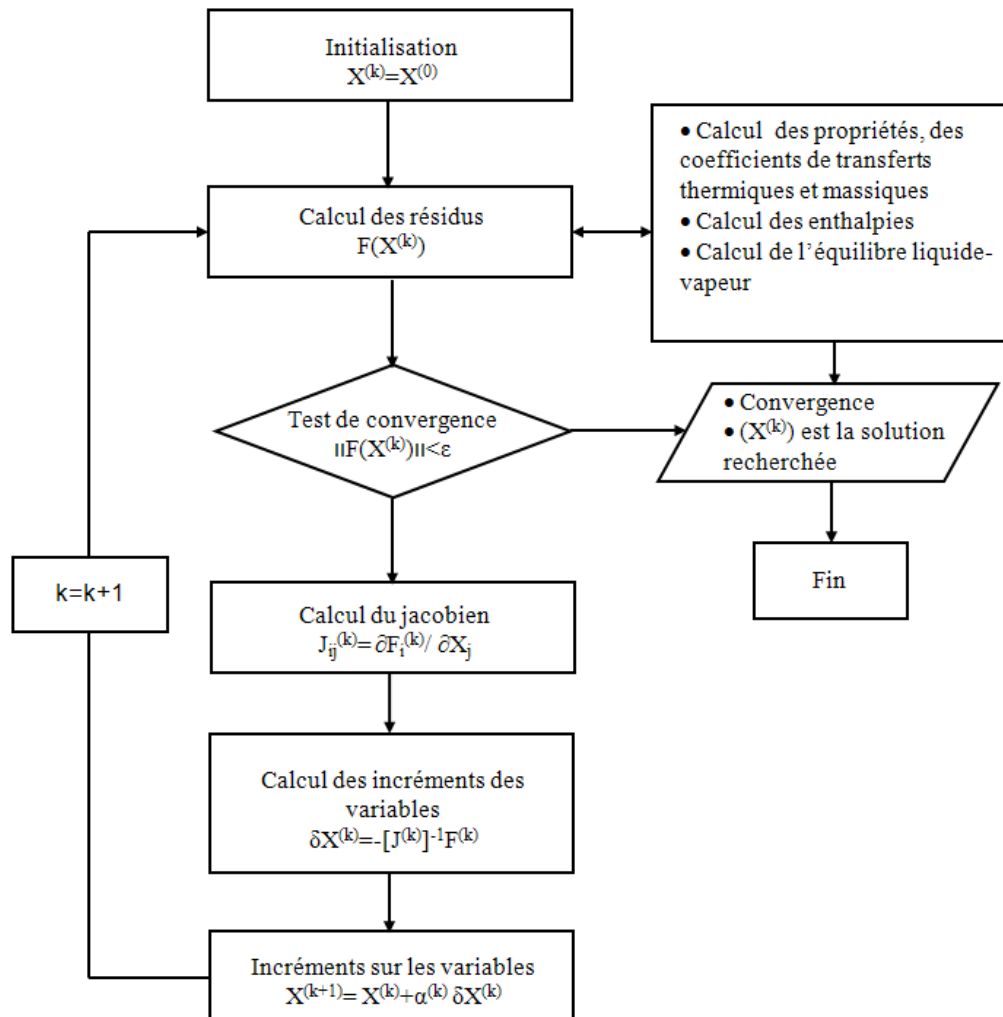


FIG. 4.6 – Organigramme de résolution.

Pression, bar	13.1
Médium de refroidissement	eau
Conditions d'entrée	
Débit du liquide de refroidissement, mol/s	0.7
Débit de la solution liquide, mol/s	0.033
Débit du mélange gazeux, mol/s	0.042
Température du liquide de refroidissement, K	303
Température de la solution liquide, K	310
Température du mélange gazeux, K	296
Composition de la solution liquide	28% C ₃ H ₈ , 72% n-C ₉ H ₂₀
Composition du mélange gazeux	42% C ₃ , 0,08% n-C ₉ , 58% H ₂

TAB. 4.1 – Conditions opératoires de l'absorbeur

Débit de la solution liquide, mol/s	0,04
Débit du mélange gazeux, mol/s	0,03
Température du liquide de refroidissement, K	306
Température de la solution liquide, K	304
Température du mélange gazeux, K	303
Composition de la solution liquide	40% C ₃ H ₈ , 60% n-C ₉ H ₂₀
Composition du mélange gazeux	32% C ₃ , 0,08% n-C ₉ , 68% H ₂

TAB. 4.2 – Résultats de la simulation (en sortie de l'absorbeur)

Sur la figure 4.9 sont illustrées les variations, le long de l'absorbeur, des températures au sein de la solution liquide, au sein du mélange gazeux, au sein du liquide de refroidissement et à l'interface liquide-vapeur. La température de la solution liquide décroît au fur et à mesure que cette dernière s'écoule du haut vers le bas dans l'absorbeur. Ceci est dû à l'échange thermique qu'elle effectue avec le fluide de refroidissement. La température de ce dernier circulant à contre courant que la solution liquide augmente au fur et à mesure qu'il monte le long de l'absorbeur.

On peut également observer sur la figure que la température à l'interface est tout au long de l'absorbeur toujours supérieure à la température de la solution liquide et à celle du mélange gazeux. Ceci est dû au fait que l'opération d'absorption est exothermique et qu'elle s'accompagne d'un dégagement de chaleur (chaleur d'absorption) au niveau de l'interface liquide-vapeur. La température du mélange gazeux augmente au fur et à mesure que ce dernier monte vers le haut de l'absorbeur.

En observant la figure 4.9 on remarque que la résistance thermique est prédominante côté vapeur. Elle est négligeable côté liquide, la température à l'interface liquide-vapeur étant tout légèrement supérieure à celle de la solution liquide.

Sur la figure 4.11 sont illustrées les variations des débits molaires de la solution liquide et du mélange gazeux le long de l'absorbeur. La quantité du propane absorbé, passant du mélange gazeux à la solution liquide, fait augmenter diminuer le débit du premier et augmenter le débit du second.

Les profils des variations de la fraction molaire du propane au sein de la solution liquide et à l'interface liquide-vapeur, côté liquide sont illustrés sur la figure 4.8. Les profils des variations des fractions molaires du propane et d'hydrogène dans le mélange gazeux le long de l'absorbeur sont tracés dans la figure 4.7. Du fait de l'absorption, la composition en propane du mélange gazeux diminue au fur et à mesure que ce dernier circule en sens ascendant dans l'absorbeur. En comparant les gradients des concentrations en phase liquide entre le sein du liquide et l'interface liquide-vapeur, côté liquide et les gradients des concentrations en phase vapeur entre le sein de la vapeur et l'interface liquide-vapeur, côté vapeur, on remarque que ces derniers sont plus importants. Ceci nous conduit à conclure que la résistance au transfert massique est plus grande en phase vapeur qu'en phase liquide. Il s'agit de l'un des conséquences de la présence de l'hydrogène dans le mélange gazeux.

Sur la figure 4.10 sont tracées les variations des densités des flux transférés du propane et du n-nonane. Tout au long de l'absorbeur, la densité du flux transféré du n-nonane avoisine zéro. La densité du flux massique transféré du propane est plus importante dans la partie basse de l'absorbeur. Dans les conditions opératoires utilisées, le taux d'absorption de la vapeur du propane dans le film tombant est évalué à 35.4%.

Une étude paramétrique a également été menée pour évaluer l'effet de variation de certains paramètres et conditions opératoires sur le comportement global de l'appareil et ses performances. Sur les figures 4.12 et 4.13 sont respectivement tracées les variations, le long de l'absorbeur, de la température et du débit de la solution liquide pour différentes valeurs de la température d'entrée de cette dernière. Vu l'aspect exothermique de l'opération d'absorption, le refroidissement de la solution liquide avant son entrée dans l'absorbeur est recommandé pour des meilleures performances de l'appareil. Ceci peut être fait par un échange thermique régénératif entre la solution pauvre entrant dans l'absorbeur et la so-

lution riche qui en sort. Il est montré sur la figure 4.12 que, pour des assez basses températures d'entrée, la température de la solution liquide circulant le long de l'absorbeur subit une augmentation avant de commencer à diminuer progressivement en s'acheminant vers la sortie de l'appareil. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à partir d'une certaine valeur de la température de la solution liquide, dans la partie haute de l'absorbeur, l'effet de la chaleur d'absorption produite au niveau de l'interface liquide-vapeur l'emporte sur l'effet du refroidissement de la solution liquide par le liquide de refroidissement. Sur un autre volet, il est montré que l'effet de variation de ce paramètre sur le taux d'absorption est minime.

Les figures 4.14 et 4.15 illustrent les profils de variations, le long de l'absorbeur, de la température et du débit de la solution liquide pour différentes valeurs de la température d'entrée du liquide de refroidissement. Plus cette dernière est faible, mieux est refroidie la solution liquide. Le taux d'absorption de la vapeur du propane dans le film tombant est d'autant meilleur que la température d'entrée du liquide de refroidissement est faible. Il passe de 29.3% pour une température de 310 K à 39% pour une température de 298 K, soit une augmentation de 33%.

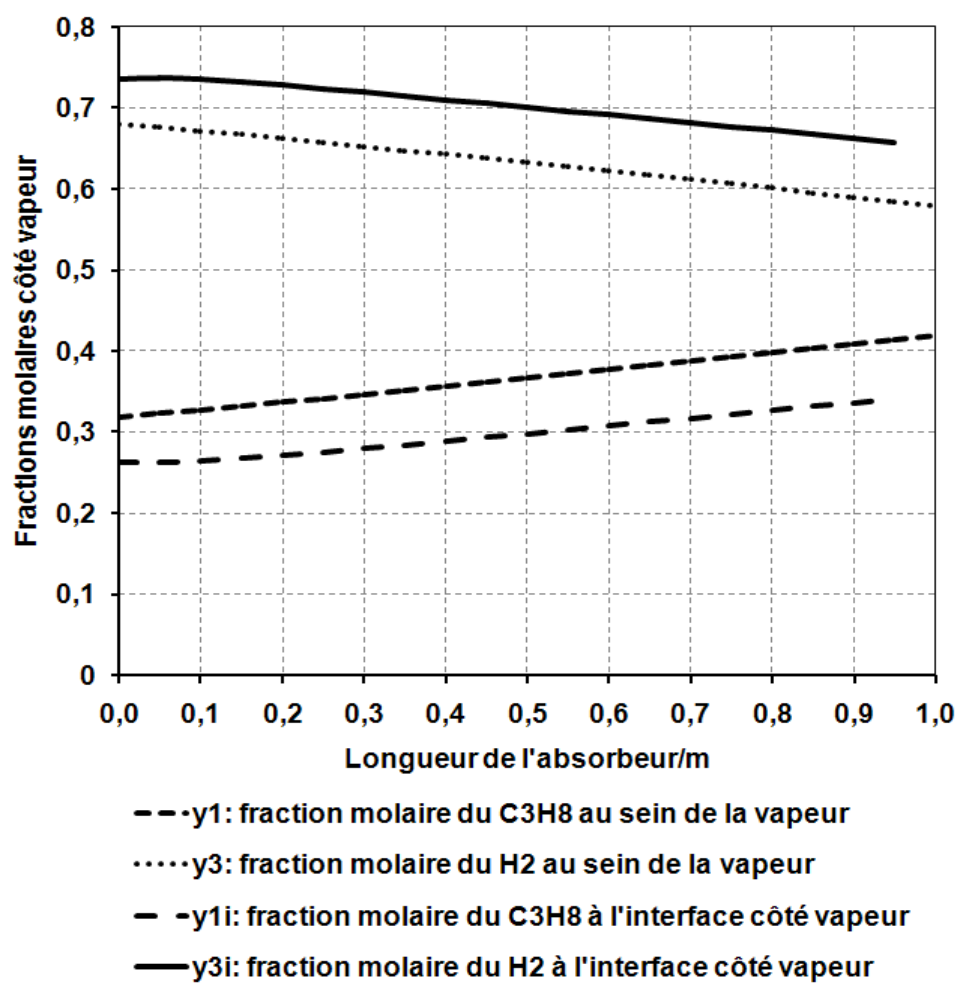


FIG. 4.7 – Profils des concentrations vapeur le long de l'absorbeur

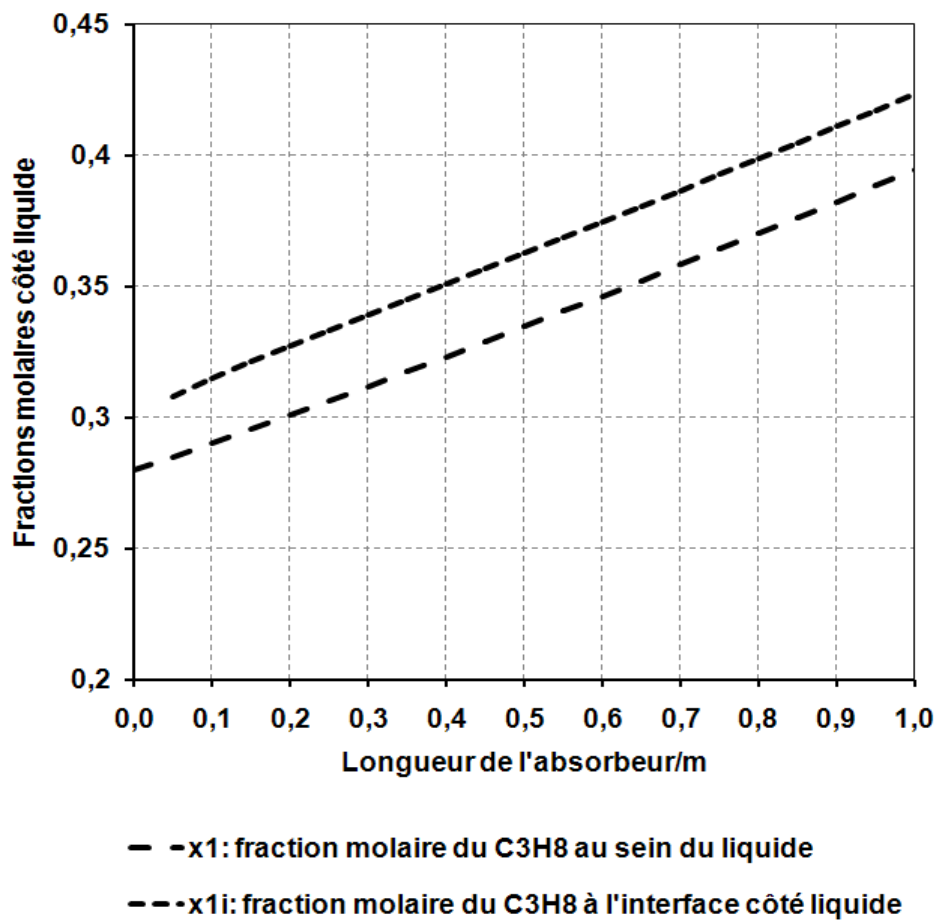


FIG. 4.8 – Profils des concentrations liquide le long de l'absorbeur

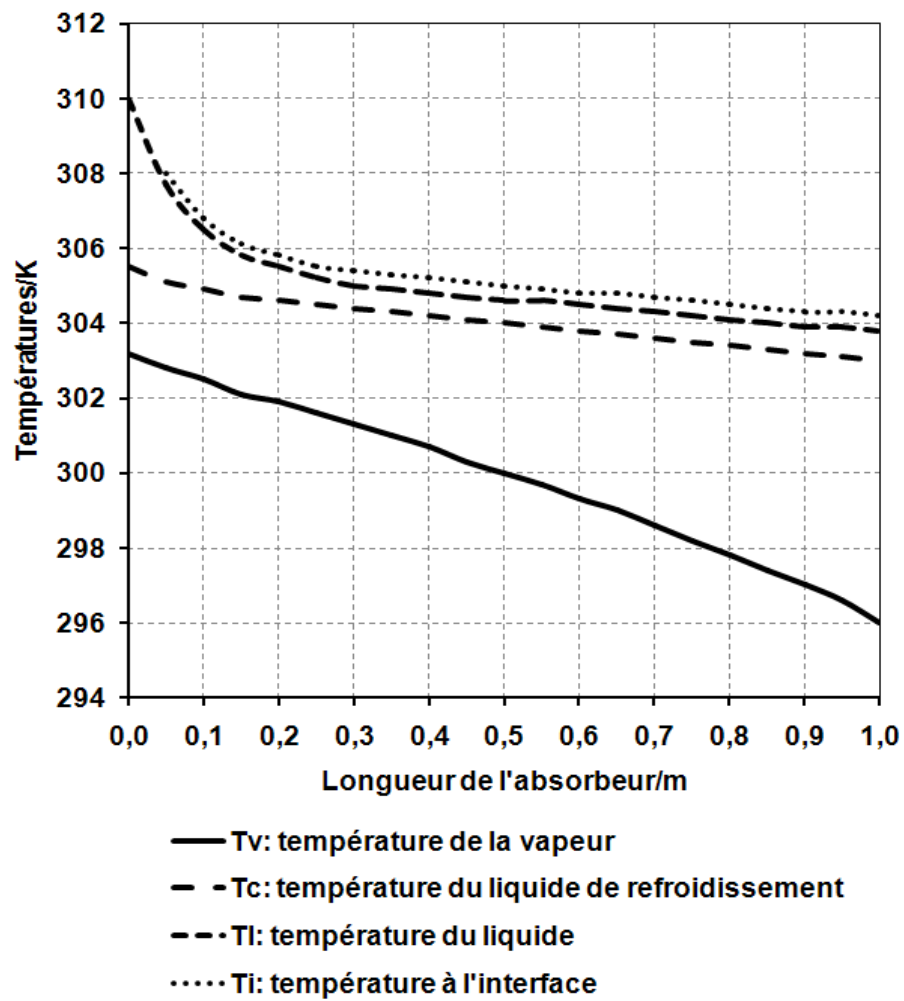


FIG. 4.9 – Profils des températures le long de l'absorbeur

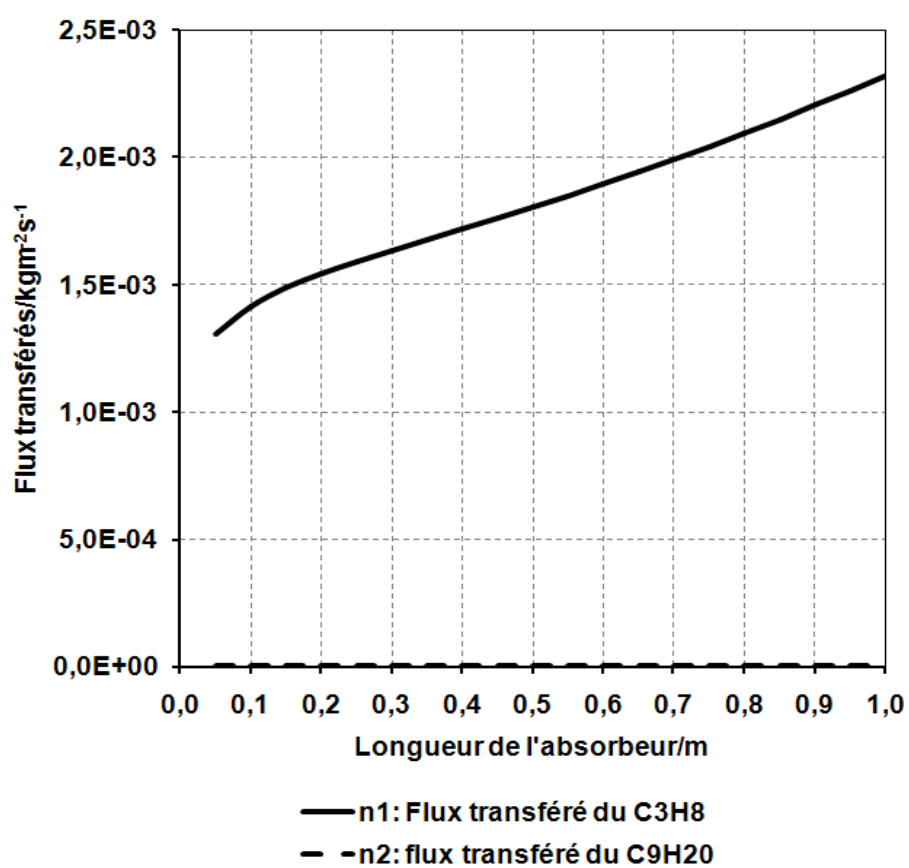


FIG. 4.10 – Variations des densités des flux massiques transférés du propane et du nonane le long de l'absorbeur

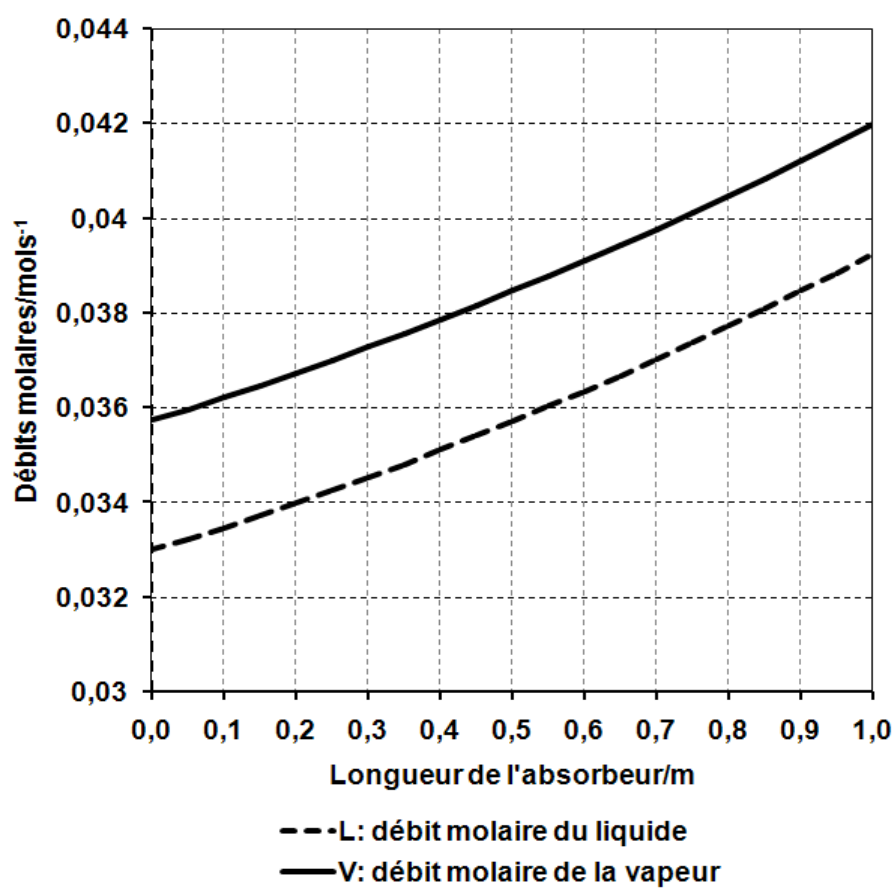


FIG. 4.11 – Variations des débits molaires du liquide et de la vapeur le long de l'absorbeur

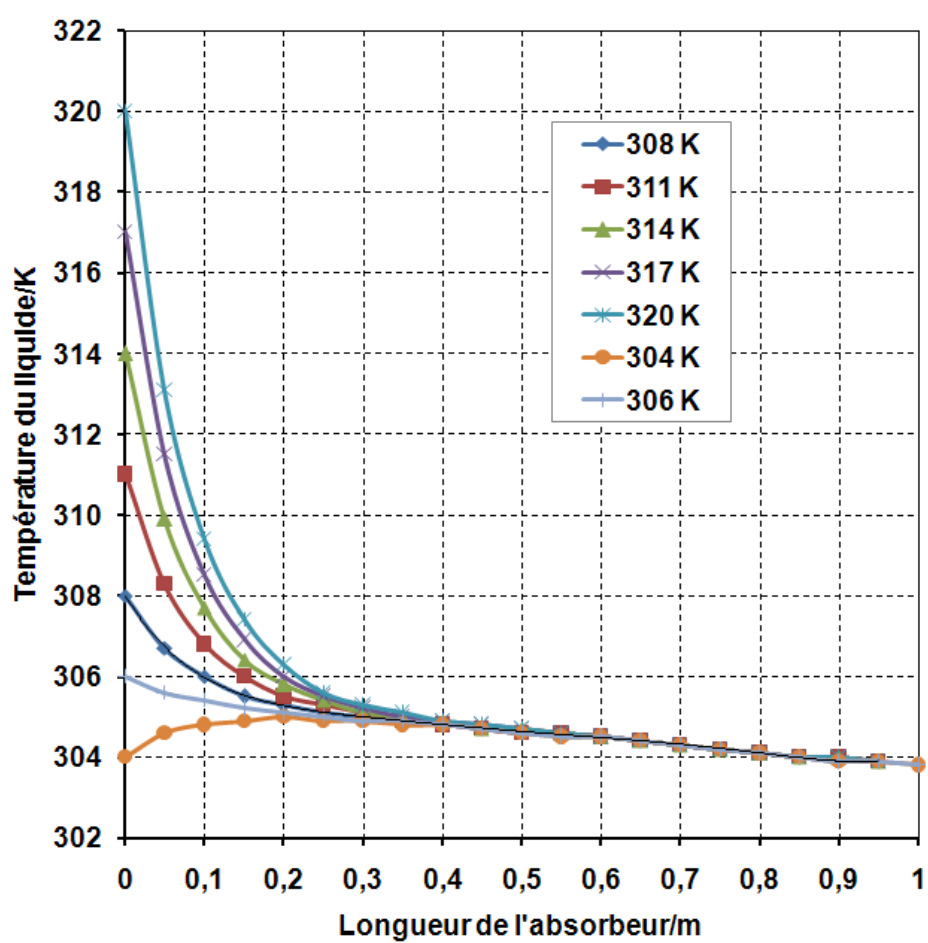


FIG. 4.12 – Variations de la température de la solution liquide le long de l'absorbeur pour différentes valeurs de la température d'entrée

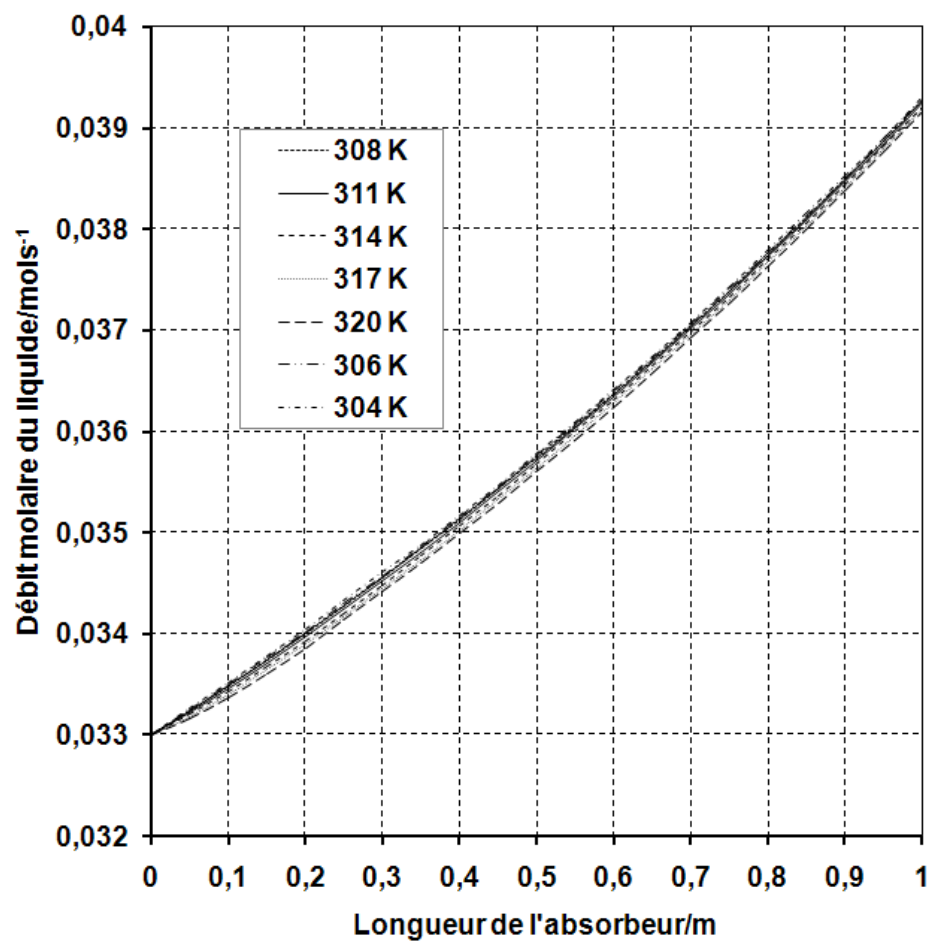


FIG. 4.13 – Variations du débit de la solution liquide le long de l'absorbeur pour différentes valeurs de sa température d'entrée

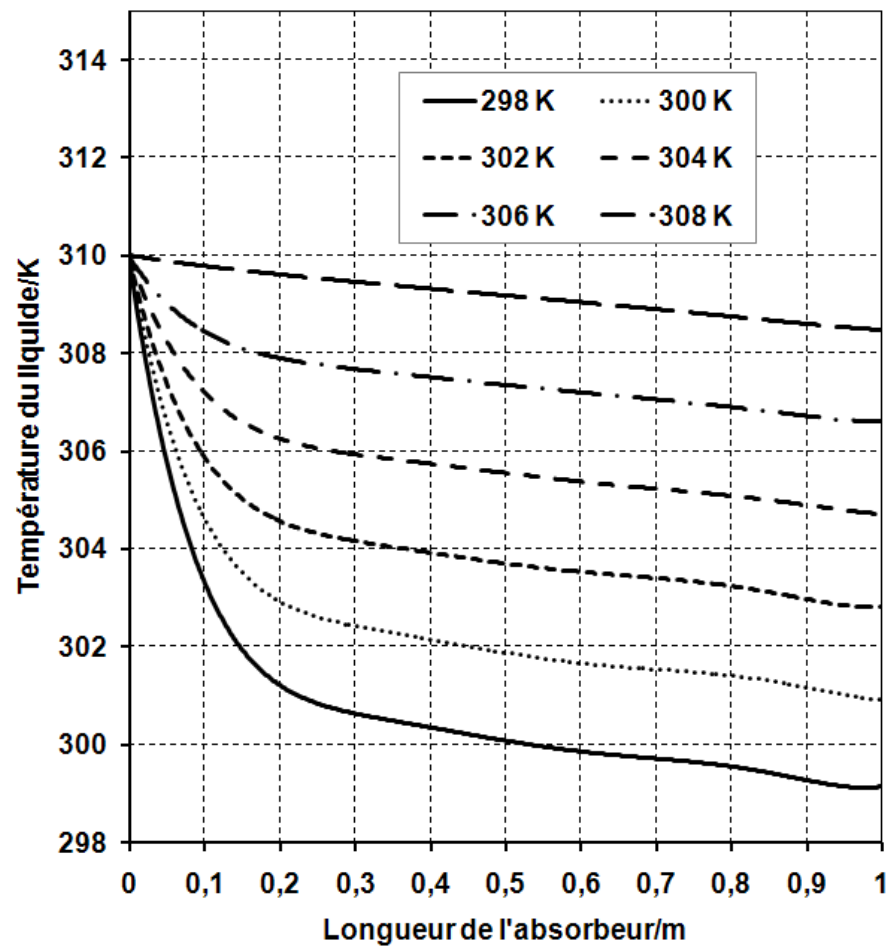


FIG. 4.14 – Variations de la température de la solution liquide le long de l'absorbeur pour différentes valeurs de la température d'entrée du liquide de refroidissement

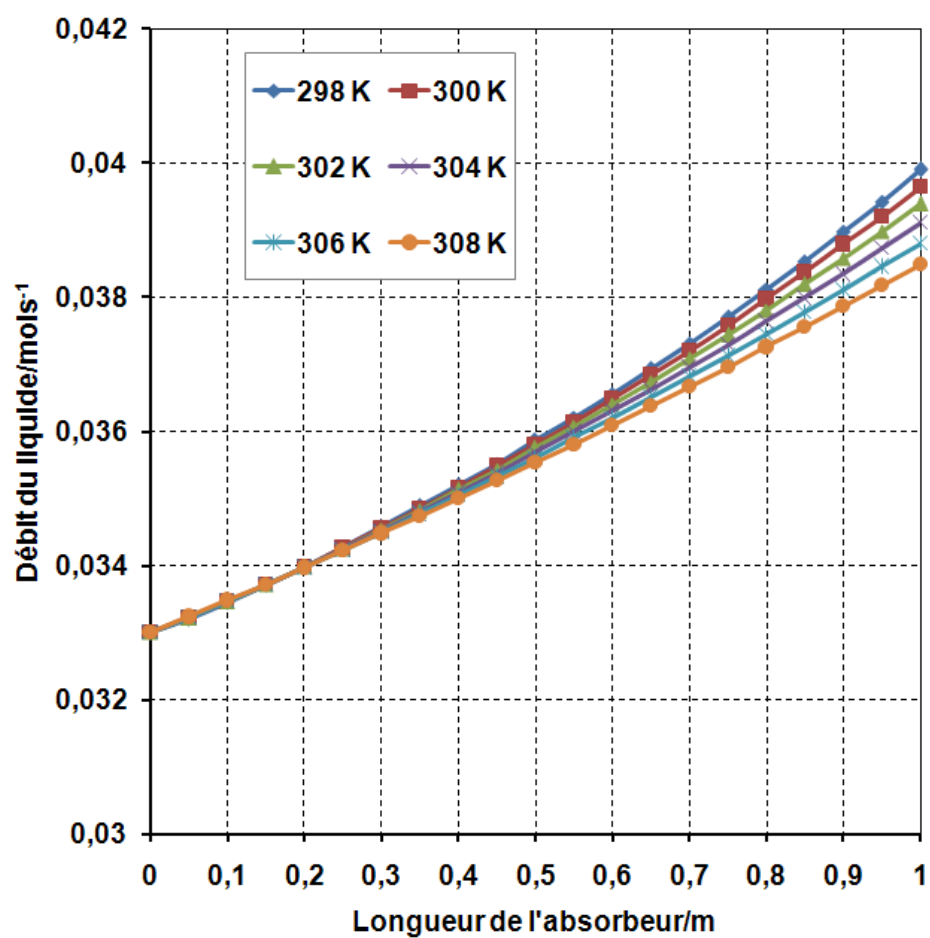


FIG. 4.15 – Variations du débit de la solution liquide le long de l'absorbeur pour différentes valeurs de la température d'entrée du liquide de refroidissement

4.6 Conclusion

Dans cette partie d'étude, une attention toute particulière a été portée à l'élément le plus crucial des machines à absorption et à absorption-diffusion à savoir l'absorbeur. On a traité de l'ensemble des processus des transferts de matière et de chaleur ayant lieu au sein d'un absorbeur à film tombant mettant en jeu le couple propane/n-nonane comme fluide de travail et l'hydrogène comme gaz inerte, égaliseur de pression (l'appareil est censé être un absorbeur dans une machine frigorifique à absorption-diffusion). Un modèle mathématique complet a été développé pour modéliser l'ensemble complexe des phénomènes des transferts de chaleur et de matière se produisant dans l'appareil. Dans la modélisation on a tenu compte de la présence de deux résistances aux transferts massiques et thermique localisées dans la phase liquide et dans la phase vapeur. On a également tenu compte de l'aspect couplé et simultané des processus des transferts. La résolution numérique du problème, formulé en fin par un système d'équations non linéaires, a été effectuée en utilisant la méthode itérative de NEWTON-RAPHSON codée en langage FORTRAN.

Les résultats obtenus, avec les conditions opératoires spécifiées, ont montré entre autres, que les deux résistances aux transferts thermiques et massiques sont toutes les deux prédominantes en phase vapeur. Les résultats des simulations de base ont révélé un taux d'absorption de la vapeur du propane de l'ordre de 34%. Une étude paramétrique a par suite été menée pour évaluer la réponse du système aux variations de certains de ses paramètres caractéristiques. Il est entre autres montré que, d'une part, l'effet de la variation de la température d'entrée de la solution liquide absorbante est minime sur le taux d'absorption. D'une autre part, il est montré que le système est beaucoup plus sensible aux variations de la température d'entrée du liquide de refroidissement. Le taux d'absorption subit une augmentation de 33% lorsque l'on passe d'une température de 310 K à une de 298 K. Dans le chapitre prochain l'étude va porter sur la machine à absorption-diffusion entière en considérant le même mélange et le même gaz inerte.

CHAPITRE 5

Machine à absorption-diffusion utilisant le mélange $C_3/n-C_9$

5.1 Introduction

L'étude menée dans le chapitre 3 pour évaluer les performances des machines utilisant des mélanges d'alcanes comme fluides de travail a permis d'identifier les mélanges qui pourraient être candidats à une mise en œuvre pratique. Il s'est avéré que, pour les conditions opératoires fixées, le binaire $C_3H_8/n-C_9H_{20}$ promet de réaliser les meilleures performances. Nous supposons que ce même mélange, lorsqu'il est mis en jeu dans un système frigorifique à absorption-diffusion peut également réaliser des bonnes performances.

Dans le présent chapitre, on présente les résultats des investigations menées pour étudier et analyser le comportement global et les performances d'une machine à absorption-diffusion utilisant ce même mélange en combinaison avec l'hydrogène comme gaz inerte égaliseur de pression.

Ce travail commence par une étude préliminaire du processus d'évaporation en présence d'un gaz inerte. La modélisation et la simulation du compartiment de la machine à absorption-diffusion siège de ce processus est effectuée sur Aspen Plus. Dans cet organe l'évaporation est réalisée par abaissement de la pression partielle du frigorigène provoquée par sa dilution par un gaz inerte. On commencera par étudier les paramètres dont dépend le fonctionnement de cet appareil. La seconde partie de ce chapitre est consacrée à une description de la machine et

de son modèle Aspen, développé pour permettre sa simulation et l'évaluation de ses performances. Le chapitre se termine par la présentation des principaux résultats de la simulation, la discussion des principaux éléments de l'étude et une conclusion sur la possibilité de la mise en œuvre pratique de la machine à absorption-diffusion étudiée et les limites de ses performances.

5.2 Evaporation en présence d'un gaz inerte

Une grande complexité du fonctionnement de la machine à absorption-diffusion réside dans la boucle gazeuse reliant l'absorbeur et l'évaporateur. Comme l'ensemble du système est à pression quasiment uniforme un gaz, généralement inerte vis-à-vis le comportement thermodynamique de la machine, est introduit pour égaliser la pression entre le condenseur et l'évaporateur. La pression partielle du réfrigérant, le propane, varie tout au long de l'évaporateur et l'absorbeur.

Considérons une machine à absorption-diffusion fonctionnant avec le couple propane/n-nonane comme fluide de travail et l'hydrogène comme gaz inerte. Le mélange gazeux qui est introduit dans l'évaporateur provient de l'absorbeur. Ce gaz contient essentiellement de l'hydrogène avec, en proportions inférieures, de la vapeur du propane et des quantités non importantes de vapeur de solvant. Ce mélange est refroidi dans un échangeur thermique à trois flux avant de pénétrer dans l'évaporateur où il est mis en contact avec du propane liquide. Ce liquide de 99.9% de pureté est sous-refroidi dans le même échangeur. La figure 5.1 illustrant le système objet de la présente étude permet de mieux visualiser son fonctionnement. L'évaporateur est modélisé par la combinaison de deux blocks Aspen, un MIXER et un HEATER. Les données d'entrée et les conditions des simulations sont regroupées dans le tableau 5.1. Ces données sont fixées compte tenu des résultats de simulations préliminaires faites sur la machine à absorption-diffusion entière.

Effet du rapport des débits :

Les simulations sont effectuées en faisant varier le rapport de débit du mélange gazeux au débit de la vapeur frigorigène ($r = \frac{n}{\dot{n}_v}$) tout en maintenant fixes tous les autres paramètres. Sur la figure 5.2 sont illustrées les températures enregistrées juste après le MIXER, correspondant dans une machine à absorption-diffusion réelle aux températures atteintes au premier contact des deux flux

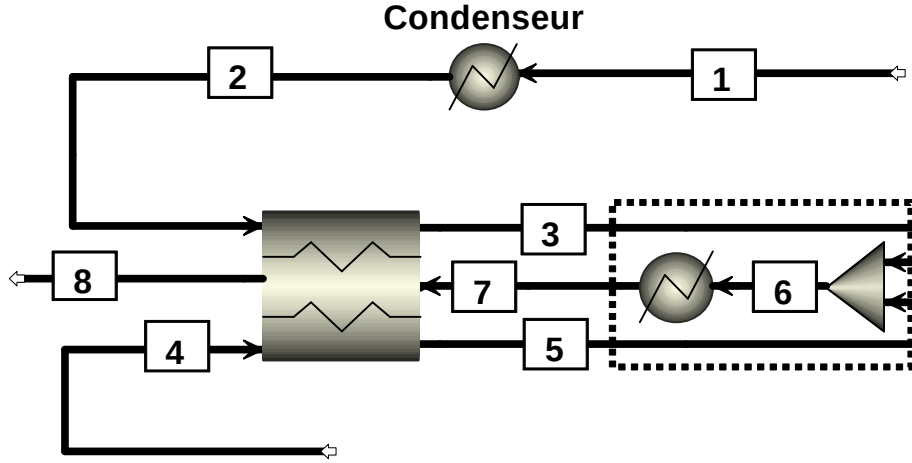


FIG. 5.1 – Représentation schématique de l'ensemble condenseur-évaporateur-échangeur gaz/gaz d'une machine à absorption-diffusion

Paramètres d'entrée

- Pression totale ; $P = 11.9$ bar
- Propriétés du mélange gazeux (4) ;
 - o Température ; $T = 37^\circ\text{C}$
 - o Composition ; $y_{C_3} = 0.288$, $y_{H_2} = 0.711$, $y_{C_9} = 0.001$
 - o Débit ; $n =$ (paramètre à varier)
- Propriétés de la vapeur frigorigère (1) ;
 - o Vapeur saturée
 - o Composition ; $y_{C_3} = 0.999$, $y_{C_9} = 0.001$
 - o Débit ; $\dot{n}_v = 1$ kmol/h

Conditions de la simulation

- Température en sortie de l'évaporateur (7) ; $T = 2^\circ\text{C}$
- Pincements au niveau de l'échangeur :
 $\Delta T_{3-7} = \Delta T_{7-5} = 10^\circ\text{C} \Rightarrow T_3 = T_5 = 12^\circ\text{C}$

TAB. 5.1 – Conditions opératoires et données de simulation

entant dans l'évaporateur. Cette mise en contact correspond au processus de détente du réfrigérant dans une machine à absorption. Il est montré sur la figure que la température du système décroît. Cette baisse de température varie en fonction du rapport des débits utilisés. Pour un rapport des débits r de 0.25 la température est de 2°C puis elle décroît pour atteindre un minimum de -8°C pour un rapport des débits r de 7.45. Pour des débits supérieurs elle croît progressivement de nouveau et atteint environ 2°C pour un rapport des débits r de l'ordre de 34. Sur la figure 5.2 ne sont représentés que les résultats obtenus pour un rapport des débits r variant dans l'intervalle $[0.25 - 34]$. Pour des débits en dehors de cet intervalle les températures obtenues sont supérieures à 2°C , température fixée pour la sortie de l'évaporateur. Les résultats des simulations montrent que, dans les deux cas extrêmes où le rapport des débits d tend vers zéro ou l'infini, la température minimale obtenue tend vers 12°C (figure 5.3), 12°C est la valeur de la température laquelle les deux flux entrent dans le MIXER. Le premier cas limite correspond à un débit de gaz nul : le réfrigérant contenu dans le liquide frigorifique ne subit aucune baisse de pression, ne s'évapore donc pas et la température reste inchangée. Le second cas correspond à une quantité infinie du gaz, l'évaporation du réfrigérant est totale. Le froid produit est maximal mais ne suffit pourtant pas pour abaisser la température d'une si grande quantité de matière : la température reste par conséquent inchangée. Entre les deux cas extrêmes, la courbe traçant l'évolution de la température présente évidemment un minimum.

A ce stade, en sortie du MIXER, L'évaporation n'est que partielle. L'évaporation continue tout au long de l'évaporateur. Le reste des transformations qu'y ont lieu en échange avec le milieu extérieur sont modélisées à l'aide du block HEATER. C'est au niveau de ce dernier que l'appareil est censé fournir le froid utile, la première évaporation partielle du propane, enregistrée dans le MIXER, étant adiabatique.

La pression partielle du propane contenu dans le mélange gazeux introduit dans l'évaporateur est de 3.42 bar alors que la pression de vapeur saturante du liquide entrant dans l'évaporateur ($T = 12^\circ\text{C}$, $x = 0.999$) est de 6.72 bar. Ceci explique l'évaporation du frigorigène à la rencontre de deux flux et la diminution correspondante de la température du système. Sur la figure 5.4 est tracé le profil de la variation de la pression partielle du propane en sortie de l'évaporateur. Dans l'intervalle du rapport r considéré $[0.25 - 34]$ la pression varie

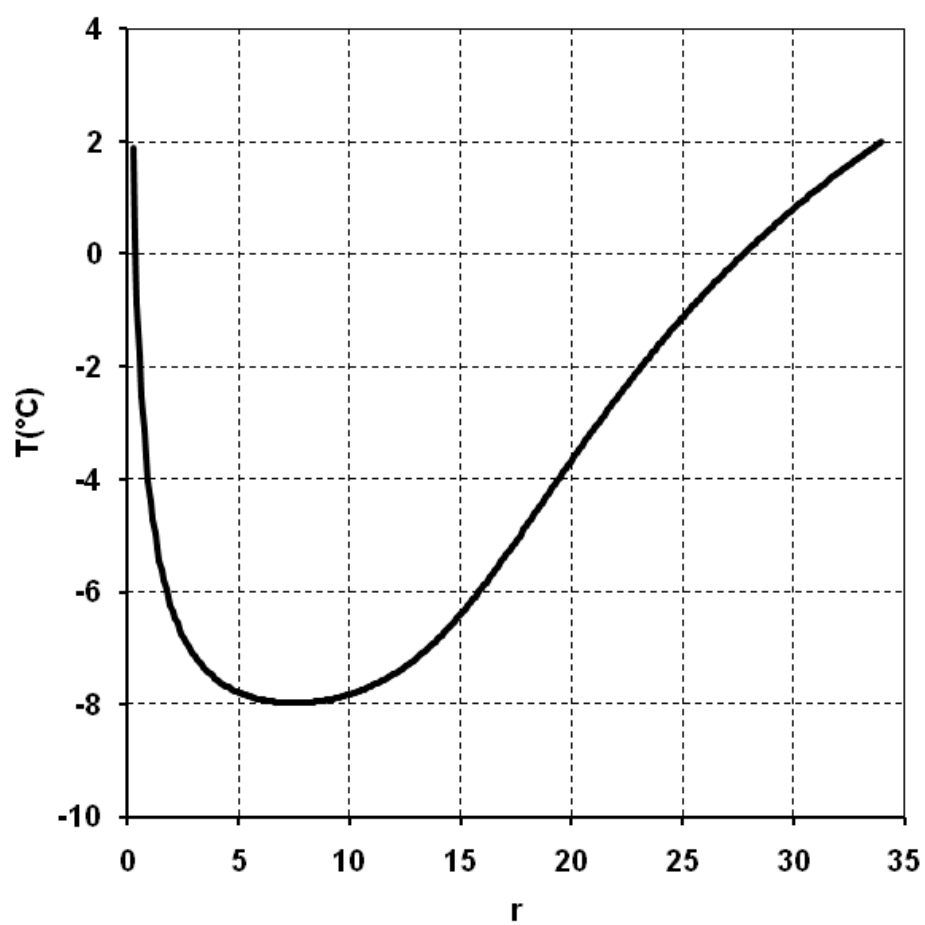


FIG. 5.2 – Température atteinte au premier contact de deux flux entrant dans l'évaporateur en fonction du débit du mélange gazeux

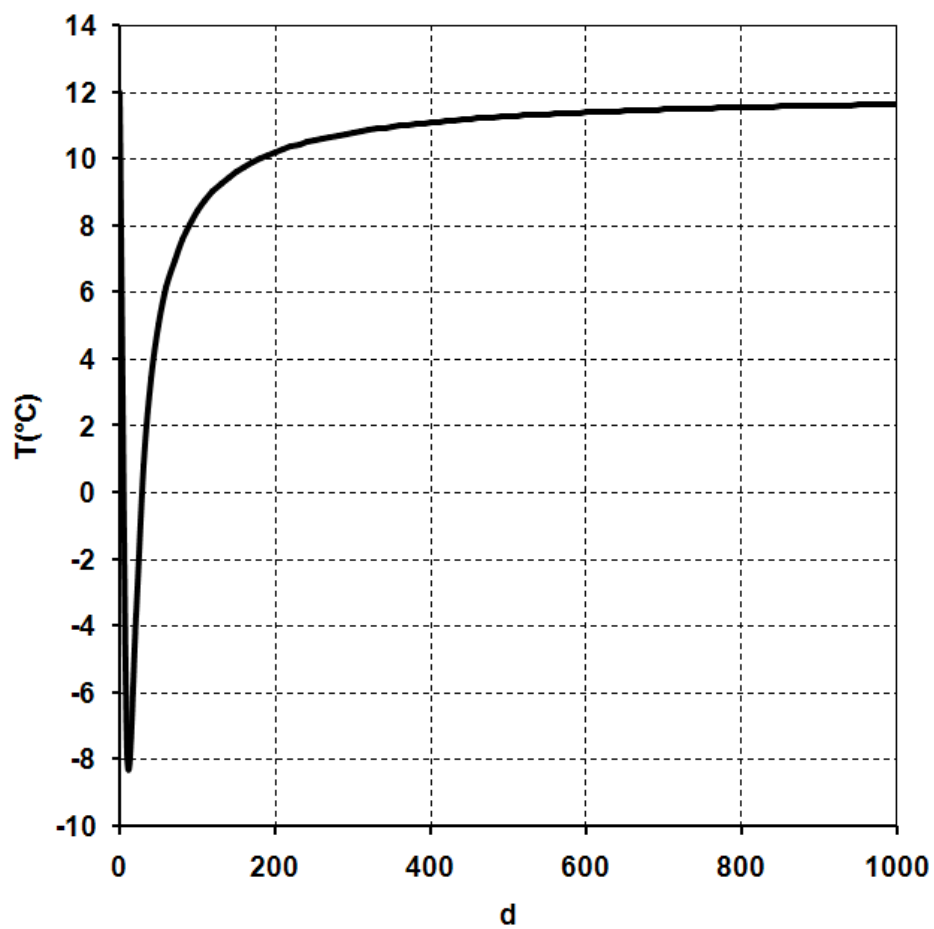


FIG. 5.3 – Température atteinte au premier contact de deux flux entrant dans l'évaporateur en fonction du débit du mélange gazeux (dans un intervalle plus grand)

de 5.5 bar à 3.65 bar. En ces deux points limites la température en sortie du MIXER est de 2 °C. Les deux courbes de la figure 5.5 représentent les variations du taux d'évaporation dans le MIXER et dans l'ensemble de l'évaporateur, après le block MIXER et après le block HEATER, avec le débit du mélange gazeux. La courbe inférieure, correspondant au taux d'évaporation dans le MIXER au premier contact de deux flux entrant dans l'évaporateur, est monotone croissante. Elle montre que cette première évaporation est d'autant plus importante que le débit du mélange gazeux est grand. Par contre, la courbe supérieure représentant le taux total d'évaporation montre que ce dernier est croissant dans un intervalle de r allant de 0.25 à 3.65 et qu'il subit une baisse relativement légère à partir de 6.65 jusqu'à 33.95. Le taux d'évaporation maximal dans l'évaporateur est de l'ordre de 96% et est atteint pour un rapport des débits de l'ordre de 8.05. Le taux d'évaporation n'est pas de 100%, ceci est en général le cas dans tous les évaporateurs des machines à absorption. En effet, une complète évaporation du réfrigérant va donner lieu à des températures trop élevées en sortie de l'évaporateur. Pour assurer alors des températures assez basses le concepteur des telles machines tolère le fait qu'à la sortie de l'évaporateur des faibles quantités de liquide accompagne la vapeur frigorifique.

Pour un rapport des débits donné, la différence entre les deux taux d'évaporation correspond au taux de l'évaporation "utile" produisant le froid utile. Les deux points de rencontre de deux courbes correspondent à une température de 2 °C en sortie du MIXER donc une température égale à la température fixée en sortie de l'évaporateur. En ces deux point toute l'évaporation s'effectue au niveau du MIXER et le passage à travers le HEATER n'apporte plus rien au système. Pour des valeurs du rapport des débits r en dehors de l'intervalle utilisé, la température d'entrée est supérieure ou égale à celle de sortie du HEATER, une condition donc inappropriée au processus d'évaporation. L'écart entre les deux taux d'évaporation, enregistrés à l'entrée et à la sortie de l'évaporateur, est illustré dans la figure 5.6. Il correspond à la quantité du propane évaporé qui a véritablement servi à la production frigorifique. Il est nul pour les deux valeurs limites du rapport des débits. Le pic est observé pour un rapport des débits r de l'ordre de 3.65. Ce pic correspond à une valeur de la température minimale obtenue égale à -7.4 °C (température atteinte au premier contact de deux flux entrant dans l'évaporateur. Sur la figure 5.7 est tracée l'évolution de la puissance frigorifique produite (froid utile) en fonction du rapport r . Comme précédemment évoqué,

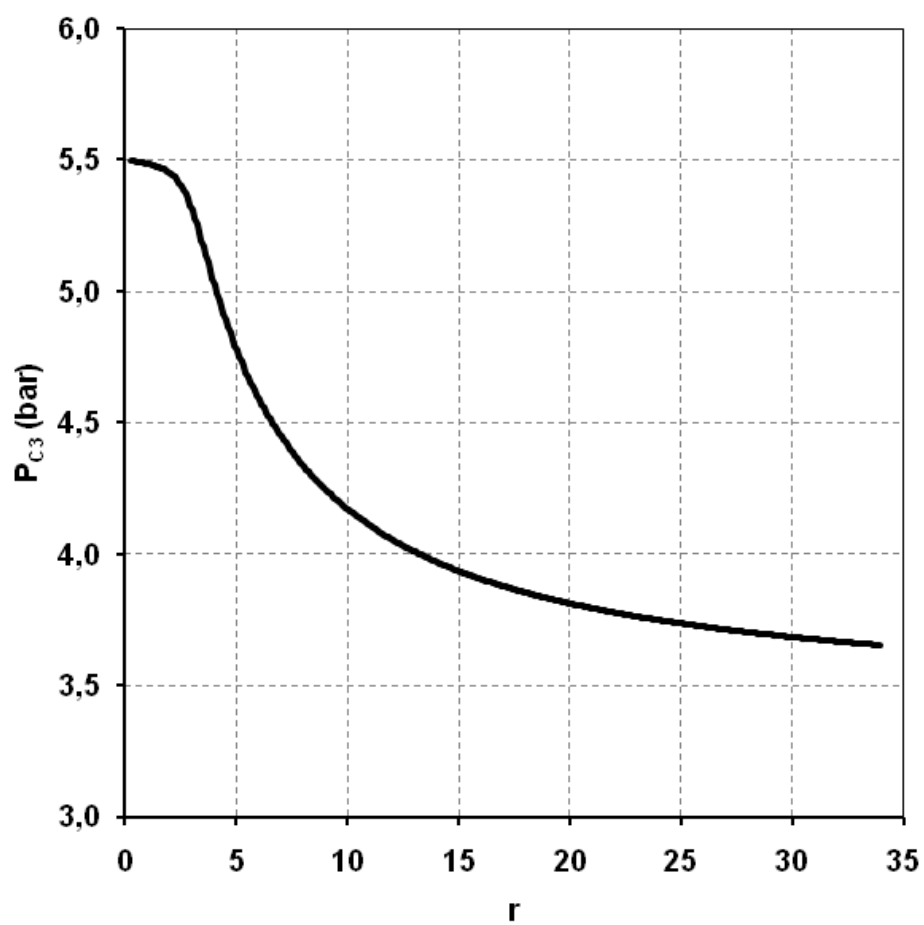


FIG. 5.4 – Pression partielle du propane à la sortie de l'évaporateur en fonction du débit du mélange gazeux

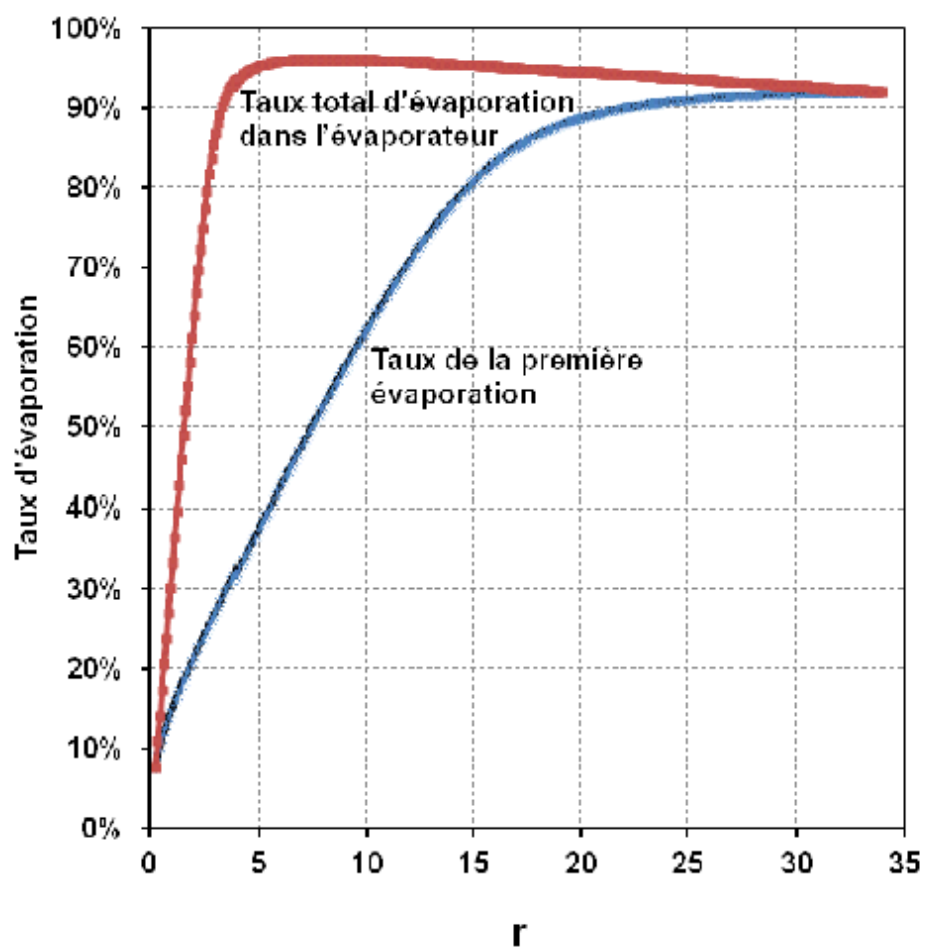


FIG. 5.5 – Taux d'évaporation du propane dans l'évaporateur en fonction du débit du mélange gazeux

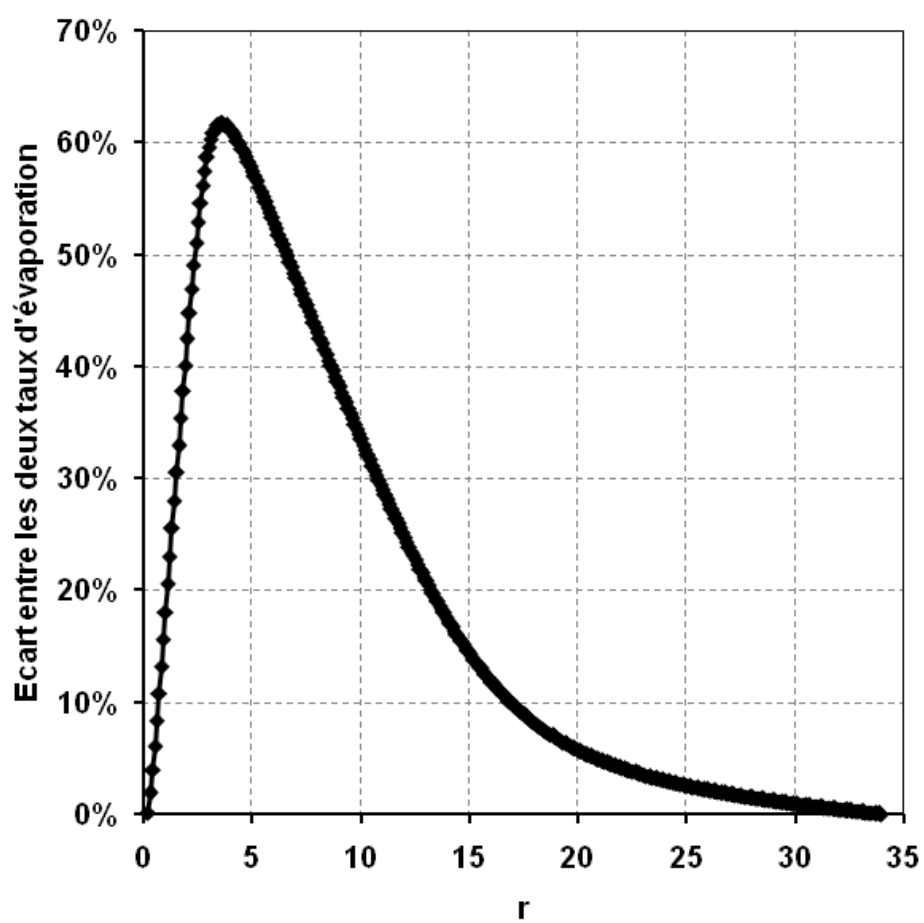


FIG. 5.6 – Ecart entre les deux taux d'évaporation dans l'évaporateur en fonction du débit du mélange gazeux

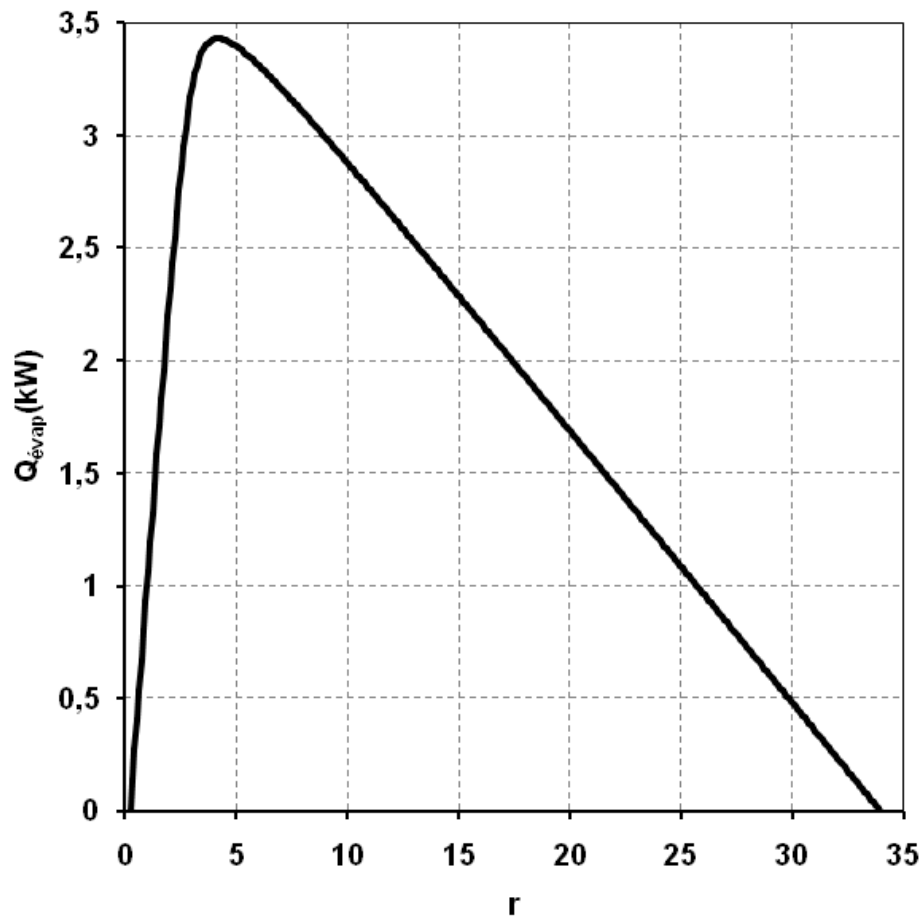


FIG. 5.7 – Puissance thermique échangée au niveau de l'évaporateur en fonction du débit du mélange gazeux

pour un débit très faible du mélange gazeux, l'évaporation ne pourrait pas avoir lieu et par conséquent la production frigorifique tend également vers zéro lorsque le rapport des débits r tend vers zéro. Pour un rapport des débits r élevé, toute l'évaporation s'effectue au premier contact entre le liquide frigorifique et le mélange gazeux dans le MIXER, milieu adiabatique. La production frigorifique est par conséquent nulle. Entre ces deux cas limites, la courbe présente un maximum ($Q = 3.43 \text{ kW}$) atteint pour un rapport des débits r de l'ordre de 4.15. La chaleur échangée avoisine zéro pour les deux valeurs limites du rapport des débits utilisé.

Effet de la composition du mélange gazeux :

Sur la figure 5.8 sont illustrés les profils de température pour différentes compositions du mélange gazeux. On observe que les températures minimales atteintes sont d'autant plus faibles que la fraction molaire du propane dans le mélange l'est aussi. En effet, une fraction molaire du propane plus faible, équivalente à une pression partielle plus faible, conduit à une pression du propane plus faible dans le mélange formé juste à la rencontre de deux flux entrant dans l'évaporateur. Ceci correspond donc à une pression et une température d'évaporation plus faible et un potentiel d'évaporation plus important. Sur le graphe la courbe, tracée en trait interrompu, reliant les points représentant les températures minimales atteintes dans l'appareil pour chaque composition du propane, présente une légère non linéarité.

5.3 Description de la machine

La description détaillée du principe de fonctionnement d'une machine frigorifique à absorption-diffusion a été abordée dans le premier chapitre de la thèse. On reprend ici à titre de rappel mais brièvement les principaux points permettant d'assimiler encore plus le processus et ce dans le cas du mélange de travail sélectionné. Une représentation schématique de ce type de machine fonctionnant selon le cycle de PLATEN-MUNTERS [78] est donnée dans la figure 5.9. L'élément **Générateur** y représente une combinaison des trois composants : bouilleur, pompe à bulles et rectifieur.

En apportant une puissance thermique au générateur, on provoque la désorption du propane. La vapeur formée contient encore de faibles quantités de n-nonane. Elle quitte le générateur en 5 et est liquéfiée dans un condenseur refroidi à l'eau. Le liquide obtenu (6) est refroidi dans l'échangeur gaz-gaz-liquide (**HX1**) avant d'entrer dans l'évaporateur (7) où il est mis en contact avec le mélange gazeux (hydrogène + reste de vapeur du propane non absorbé) provenant de l'absorbeur. Il se met en contact avec le propane liquide issu du condenseur. La pression partielle du propane s'en trouve si réduite que le liquide commence à s'évaporer et sa température décroît. Au cours de l'évolution du mélange gaz-liquide vers la sortie, la pression partielle du frigorigène augmente ainsi que sa température. Suivant les conditions imposées, le propane quitte l'évaporateur (8) à l'état de mélange liquide-vapeur, vapeur saturée ou surchauffée.

Le mélange (H_2 , $C_{3,gaz}$) dans la branche descendante de la boucle est plus lourd

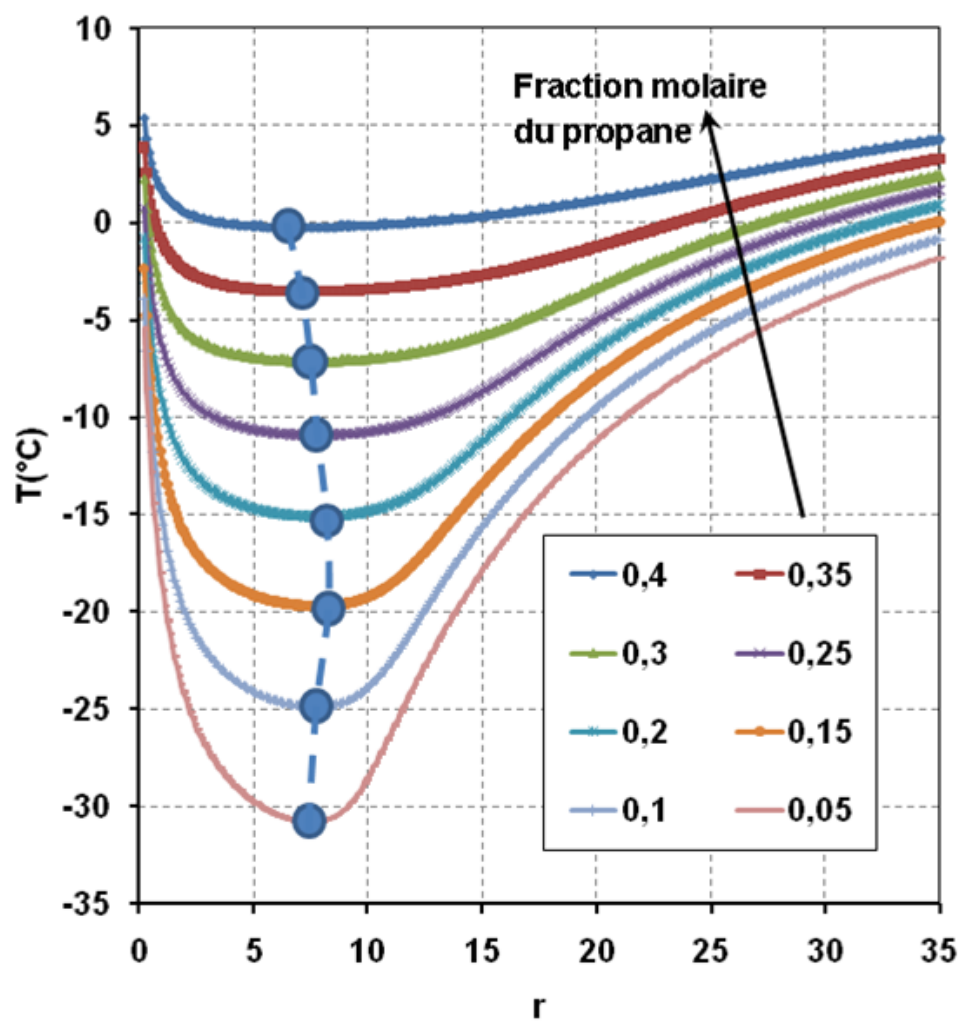


FIG. 5.8 – Température obtenue au premier contact de deux flux entrant dans l'évaporateur en fonction du débit et de la composition du mélange gazeux

que l'hydrogène dans la boucle ascendante. Ceci provoque un mouvement de circulation du gaz de l'évaporateur vers l'absorbeur d'un côté et de l'absorbeur vers l'évaporateur de l'autre. Ce mouvement est renforcé par un gradient favorable de température.

Avant de passer dans l'absorbeur, le mélange gazeux servira, dans l'échangeur à trois flux qu'il traverse (**HX1**), à refroidir le propane liquide provenant du condenseur et le mélange gazeux arrivant de l'absorbeur avant qu'ils ne pénètrent dans l'évaporateur. Cette régénération du froid est extrêmement importante pour les bonnes performances de la machine. Sans cet échange régénératif de chaleur, il ne resterait que peu de froid utile dans l'évaporateur, la plus grande partie étant utilisée pour refroidir le liquide l'hydrogène arrivant dans l'évaporateur.

Un échangeur thermique liquide-liquide (**HX2**), implanté entre l'absorbeur et le générateur permet un échange de chaleur régénératif entre la solution pauvre quittant le générateur vers l'absorbeur (3-4) et la solution riche circulant en sens inverse.

La vapeur du propane est absorbée dans la solution pauvre et le mélange gazeux (hydrogène + propane) devient plus léger et monte donc vers le haut. C'est ainsi que le mécanisme provoquant la circulation de l'hydrogène entre l'évaporateur et l'absorbeur est établi.

5.4 Modèle Aspen de la machine

La machine frigorifique à absorption-diffusion a été modélisée sous Aspen Plus d'une manière similaire à ce qui a été fait dans la section précédente pour la machine à absorption. La représentation schématique de la machine, comme modélisée dans Aspen Plus, est donnée dans la figure 5.10.

Le générateur est représenté par le modèle RADFRAC. La pression du système y est spécifiée. Une spécification de design est faite pour assurer, à la sortie de la vapeur, la pureté voulue du mélange frigorifique. Une autre est faite pour assurer la valeur, fixée par les conditions opératoires, de la température de la solution pauvre quittant le générateur.

Le condenseur de la machine a été représenté par un block HEATER avec spécification d'une perte de charge nulle et d'un sous-refroidissement de 3 °C du liquide en sortie. L'échangeur **HX1** a été modélisé à l'aide d'un block MHEATX destiné généralement à représenter les échangeurs de chaleur à flux multiples.

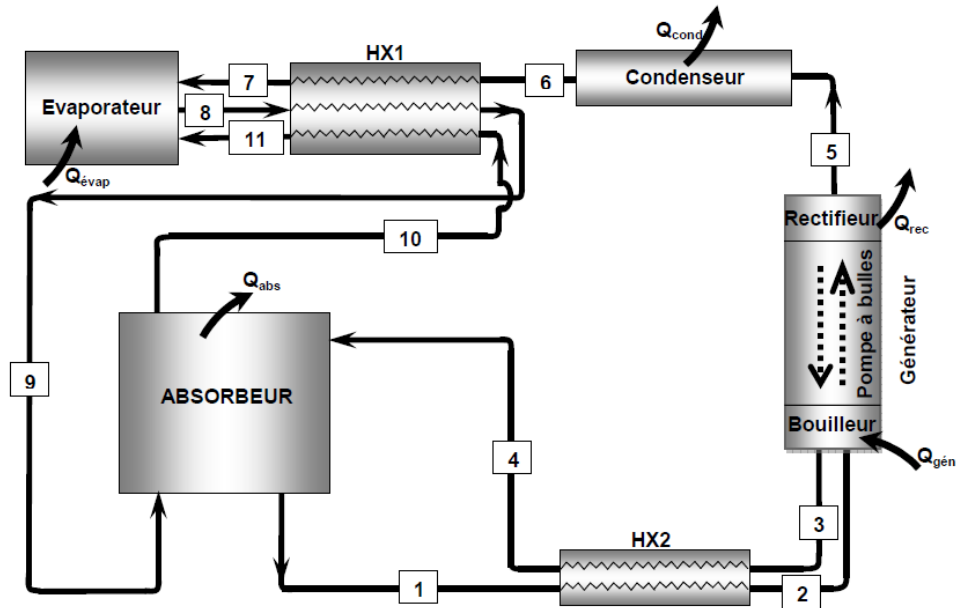


FIG. 5.9 – Représentation schématique d'une machine à absorption-diffusion

Une perte de charge nulle et un pincement thermique de 10°C sont spécifiés. L'évaporateur de la machine a été modélisé quant à lui à l'aide de deux blocks Aspen, un MIXER et un HEATER. Le premier décrit les processus ayant lieu au premier contact entre le liquide frigorigère et le mélange gazeux provenant de l'absorbeur provoquant ainsi une évaporation partielle du frigorigène. C'est à la sortie du MIXER que l'on rencontre la température la plus basse du cycle. Le processus d'évaporation continue après à travers le block HEATER. Une perte de charge nulle et la température en sortie de l'évaporateur sont spécifiées. Identiquement au générateur, l'absorbeur est modélisé dans Aspen par un block RADFRAC mais nécessitant moins de spécifications. En effet, dans ce modèle on ne fait pas des spécifications concernant le condenseur partiel et le bouilleur présents uniquement dans des colonnes de distillation. Par contre, la pression totale du système et le nombre d'étages théoriques ont été spécifiés. Ce dernier a été choisi suite à une analyse de sensibilité qui a permis de déterminer le nombre d'étages à partir duquel l'opération d'absorption du frigorigène pourrait être effectuée avec une condition d'équilibre liquide-vapeur en tête de la colonne. Des spécifications de design ont été faites au niveau de chaque étage pour permettre

Conditions opératoires et hypothèses	Repère
Solution pauvre quittant le générateur saturée	3
Vapeur saturée en sortie du générateur, pureté $\geq 99\%$	5
Liquide en sortie du condenseur sous-refroidi de 4 °C	6
Solution riche en sortie de l'absorbeur sous refroidie de 4 °C	1
Température à la sortie de l'évaporateur de 2 °C	8
Pincements de 5 et 10 °C dans les échangeurs HX2 et HX1	-
Température de la chaleur motrice ≤ 130 °C	3

TAB. 5.2 – Conditions opératoires et hypothèses

d'assurer le refroidissement voulu de la colonne. La température à chaque étage est la variable ajustée, la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur est la variable manipulée.

L'échangeur de solutions **HX2** est représenté, de la même manière que dans le cas d'une machine à absorption, par le couplage par un flux thermique de deux blocks HEATER. La spécification d'un pincement thermique de 5 °C au niveau de cet échangeur est faite par le biais d'un CALCULATOR block. Le modèle thermodynamique de PENG-ROBINSON est adopté pour le calcul des propriétés du mélange frigorigère.

5.5 Résultats et discussion

Les simulations sur Aspen Plus de la machine à absorption-diffusion opérant en régime stationnaire sont réalisées compte tenu des hypothèses et conditions opératoires regroupées dans le tableau 5.2. L'eau à 25 °C est utilisée comme médium de refroidissement de l'absorbeur et du condenseur. La température de fin de condensation est supposée de 34 °C. Dans le condenseur, le sous-refroidissement est pris égal à 4 °C. La pression totale du système est constante et choisie de manière à permettre la condensation des vapeurs frigorigères dans le condenseur.

Dans le tableau 5.3 sont données les puissances thermiques échangées par les différents organes de la machine. Les deux échangeurs de chaleur **HX1** et **HX2** sont adiabatiques. La température de la chaleur motrice est fixée à 130 °C. Les simulations sont faites tout en spécifiant une puissance frigorifique de l'ordre de 1 kW. Les résultats de la simulation de la machine au C₃H₈/n-C₉H₂₀/H₂ notamment, les températures, les compositions et les débits molaires des différents flux,

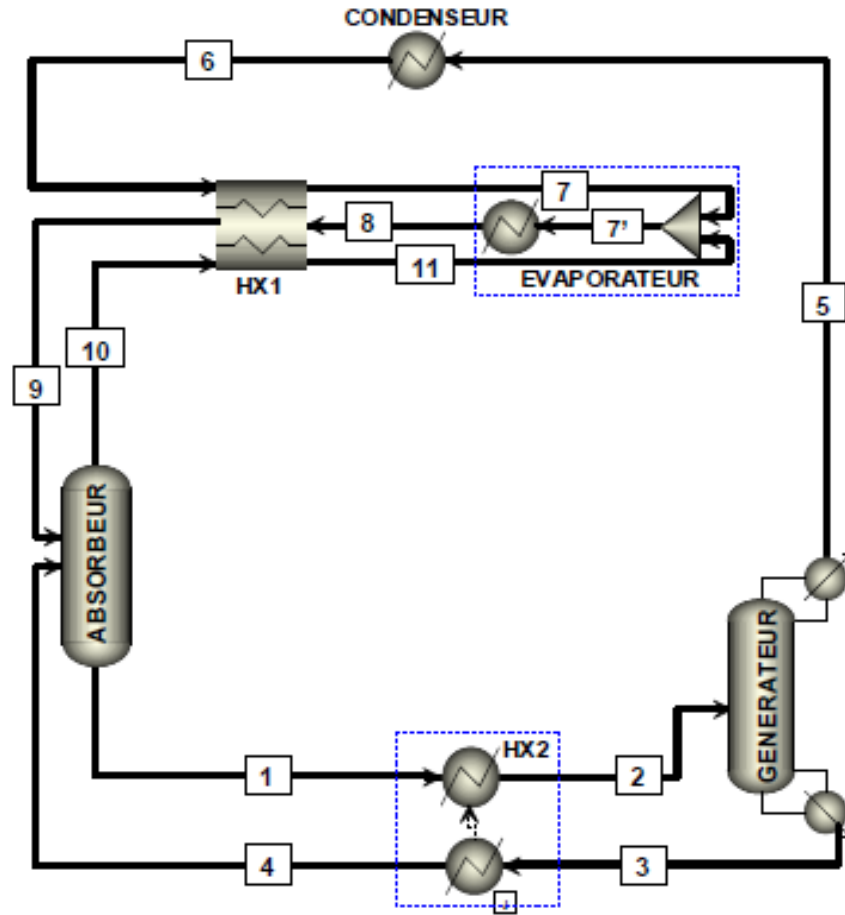


FIG. 5.10 – Représentation schématique de la machine à absorption-diffusion dans ASPEN Plus

	Puissance thermique (kW)
Bouilleur	2.30
Rectifieur	-0.23
Condenseur	-1.76
Evaporateur	1.00
Absorbeur	-1.30
Bilan énergétique total : $\dot{Q}_{reb} + \dot{Q}_{rec} + \dot{Q}_{con} + \dot{Q}_{eva} + \dot{Q}_{abs} \simeq 0,00 \text{ kW}$	
Coefficient de performance frigorifique : $COP \simeq 0,44$	

TAB. 5.3 – Puissances thermiques échangées

Variable	Valeur obtenue
Températures (°C)	
T_1	30
T_2	101
T_3	130
T_4	35
T_5	82
T_6	30
T_7	12
T_8	2
T_9	20
T_{10}	37
T_{11}	12
Fractions molaires	
$x_{C_{3,1}}$	0.47
$x_{C_{3,3}}$	0.25
$y_{C_{3,5}}$	0.99
$y_{H_{2,8}}$	0.44
$y_{H_{2,10}}$	0.70
Débits molaires (mol/s)	
$\dot{n}_1$	0.31
$\dot{n}_3$	0.22
$\dot{n}_5$	0.09
$\dot{n}_{10}$	0.33

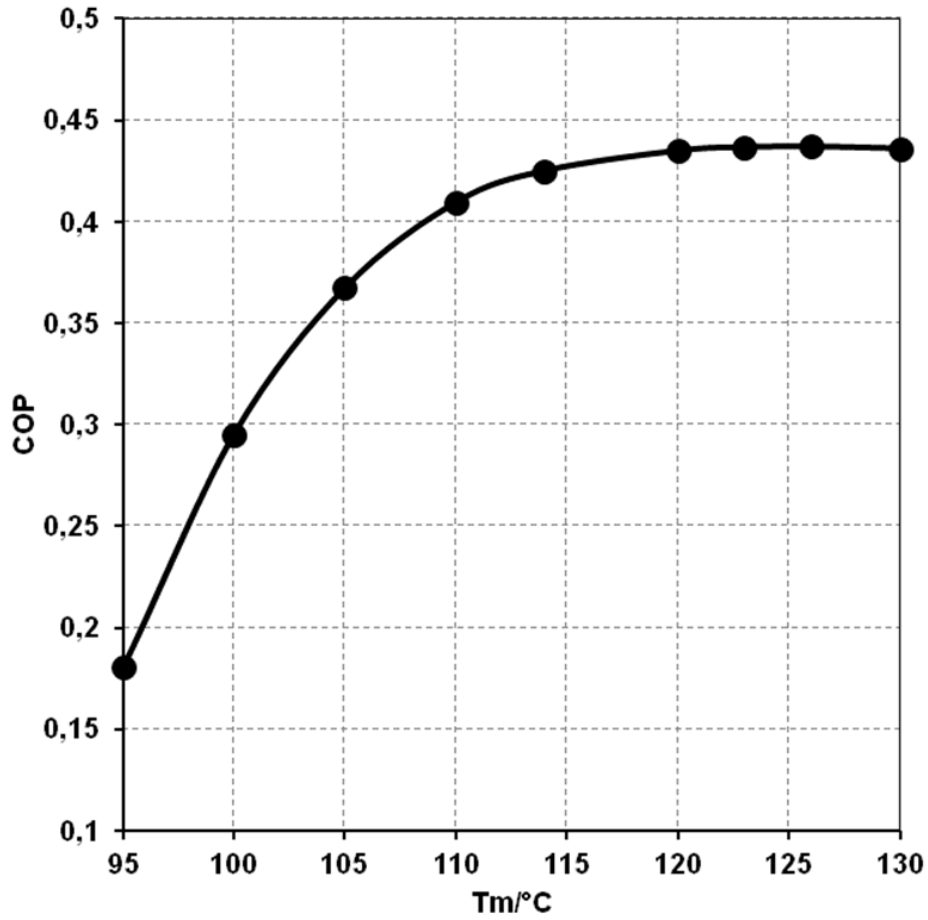
TAB. 5.4 – Résultats de simulation

sont rassemblés dans le tableau 5.4.

5.6 Etudes paramétriques

5.6.1 Effet de la température motrice

Comme on l'a précédemment justifié et fait dans des sections précédentes, on ne s'intéresse qu'aux résultats obtenus avec des températures motrices inférieures à 130 °C. La figure 5.11 illustre les variations du coefficient de performance frigorifique en fonction de la température motrice dans l'intervalle [95 – 130 °C]. L'examen de cette figure permet d'identifier deux domaines : de 95 à 120 °C, la courbe est croissante, le *COP* augmente progressivement à partir de 0.18 à

FIG. 5.11 – Variation du COP en fonction de la température motrice

$T = 95^\circ\text{C}$ et atteint 0.43 à $T = 120^\circ\text{C}$. Dans l'intervalle $[120 - 130^\circ\text{C}]$ le COP est maximal et quasi constant. Il est de l'ordre de 0.44.

5.6.2 Effet des pincements thermiques

Deux pincements thermiques, ΔT_{7-8} et ΔT_{8-11} , sont utilisés pour caractériser l'échangeur à trois flux, **HX2**. **HX1**, l'échangeur inter-solution, est caractérisé par le pincement thermique ΔT_{1-4} . Sur les figures 5.12, 5.13 et 5.14 sont respectivement illustrées les variations du COP en fonction de ΔT_{1-4} , ΔT_{7-8} et ΔT_{8-11} . On remarque qu'en faisant varier le pincement thermique ΔT_{7-8} de 0 à 20°C , le COP de la machine décroît de 0.48 à 0.39, soit une dégradation de l'ordre de 18%. La variation de ΔT_{8-11} dans le même intervalle fait décroître le

COP de 0.49 à 0.37, soit une chute de 25%. L'effet de la variation de ΔT_{1-4} est plus notoire, le COP subit une dégradation de l'ordre de 33%, il passe de 0.49 pour $\Delta T_{1-4} = 0^\circ\text{C}$ à 0.32 pour $\Delta T_{1-4} = 20^\circ\text{C}$. En faisant augmenter la valeur de ce pincement, d'une part, la solution pauvre est de moins en moins refroidie avant son admission dans l'absorbeur et la chaleur dégagée au niveau de ce dernier est donc de plus en plus importante. D'une autre part, le préchauffage de la solution riche est de plus en plus faible et la chaleur motrice nécessaire est de ce fait de plus en plus importante. Le COP est par conséquent décroissant. Pour ce qui est de l'échangeur **HX2** la diminution de deux pincements thermiques qui le caractérisent fait refroidir davantage le liquide frigorigère issu du condenseur et le mélange gazeux provenant de l'absorbeur à température relativement élevée ce qui fait par conséquent diminuer les pertes frigorigères au niveau de l'évaporateur.

5.6.3 Effet de la température d'évaporation

Sur la figure 5.15 sont tracés les profils de variation du COP en fonction de la température motrice pour différentes valeurs de la température de sortie évaporateur ($-5, -2, 0$, et 2°C). Les résultats sont donnés dans les deux cas de l'utilisation de l'hydrogène et de l'hélium comme gaz inertes. Dans les deux cas, il est montré que le COP est une fonction croissante de la température de la chaleur motrice et ce pour toutes les valeurs testées de la température en sortie d'évaporateur et qu'il est d'autant meilleur que cette dernière est élevée. Ceci met en avant le compromis lié au choix de la température de sortie évaporateur désirée : cette température devrait être assez basse pour assurer le refroidissement souhaité mais également elle devrait être assez élevée pour assurer des bonnes performances de la machine. Sur la figure, il est montré que l'utilisation de l'hélium comme gaz inerte permet de réaliser des performances légèrement supérieures à celles obtenues dans le cas de l'utilisation de l'hydrogène. Il est également montré que cette supériorité est de plus en plus notable que la température de sortie évaporateur est faible. En moyenne, elle passe d'environ 1% pour une température de 5°C à plus de 35% pour une température de -5°C . Les meilleures performances obtenues dans le cas de l'utilisation de l'hélium peuvent être expliquées par le fait que, grâce à une chaleur spécifique et une conductivité thermique plus faibles, les pertes thermiques au niveau de l'évaporateur sont plus réduites lorsque ce dernier est utilisé comme gaz inerte. Il est à noter

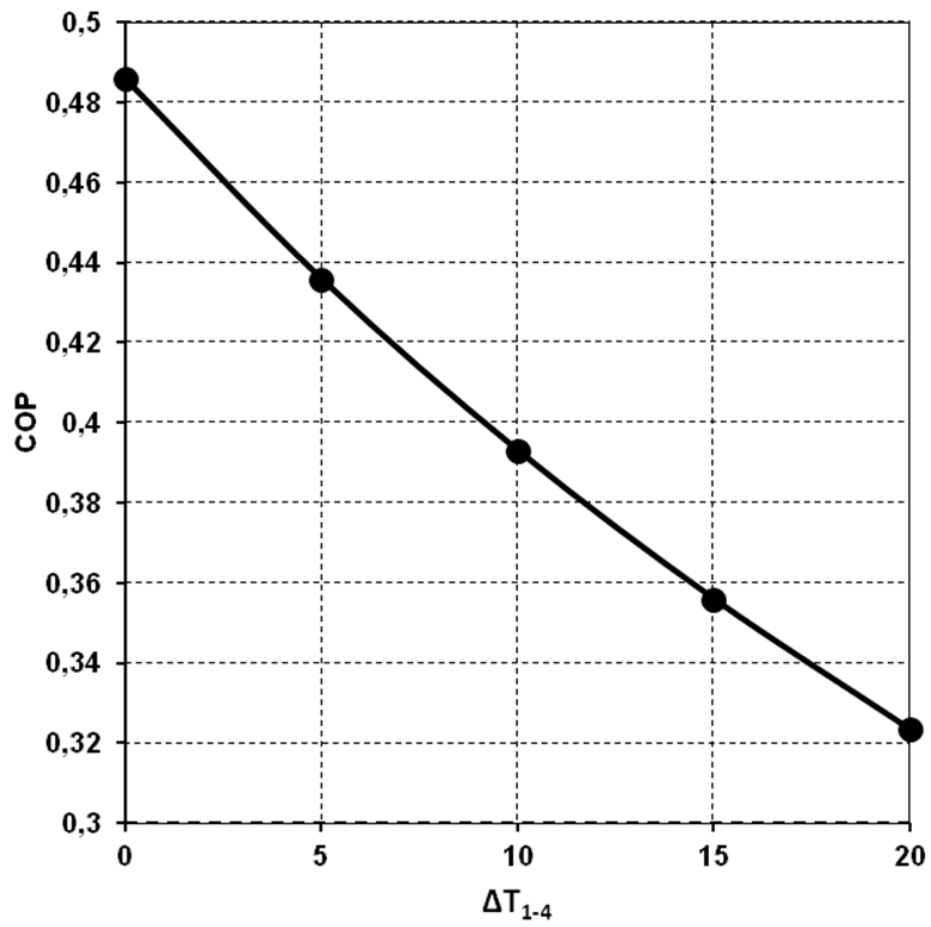


FIG. 5.12 – Variation du COP en fonction du pincement thermique de l'échangeur HX1, ΔT_{1-4}

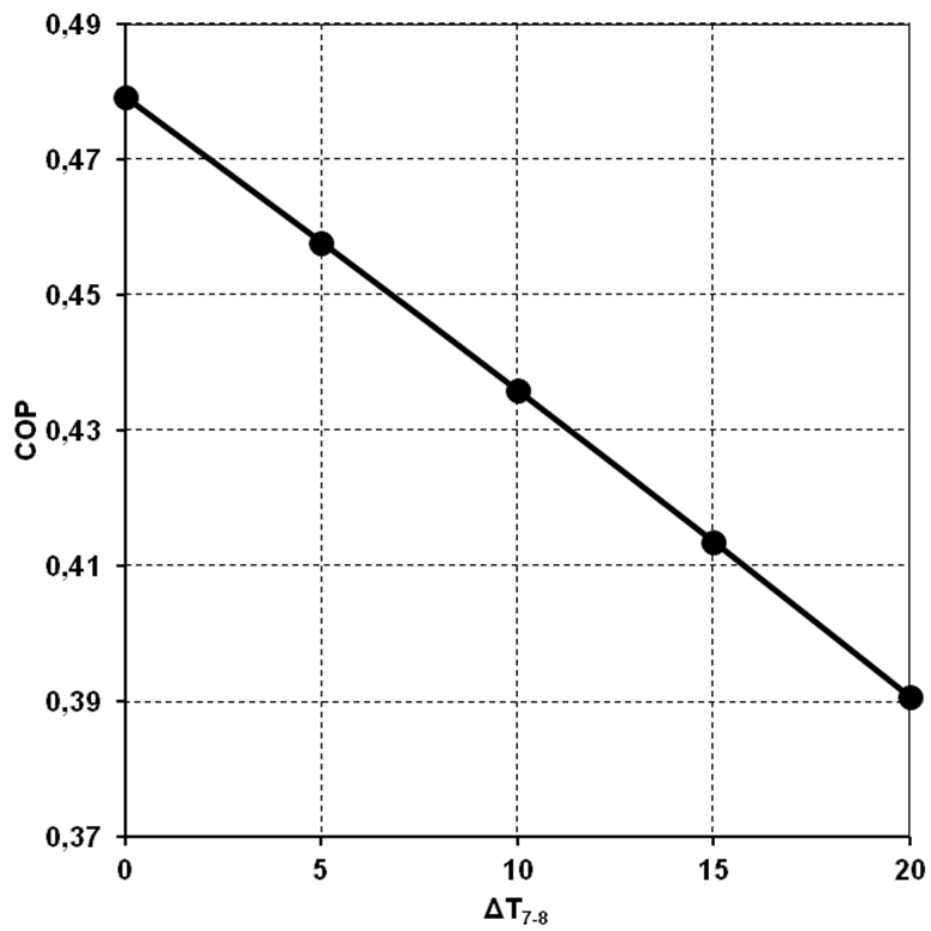


FIG. 5.13 – Variation du COP en fonction du pincement thermique de l'échangeur HX1, ΔT_{7-8}

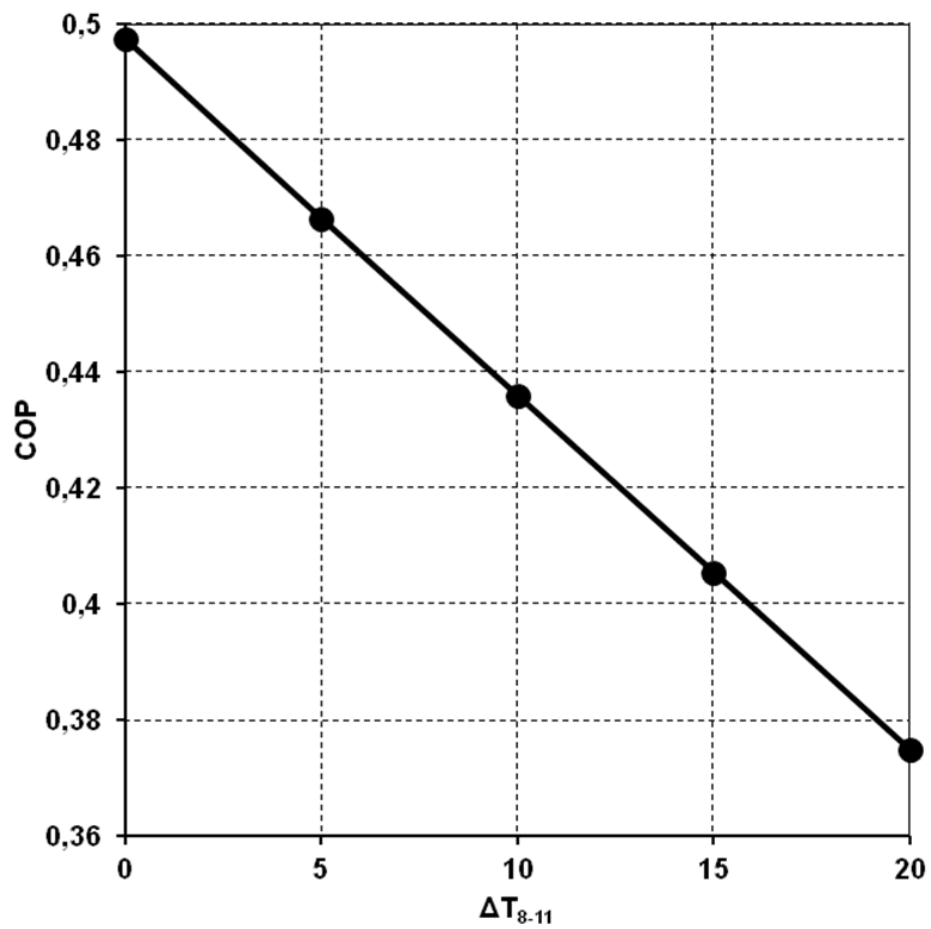


FIG. 5.14 – Variation du COP en fonction du pincement thermique de l'échangeur HX1, ΔT_{8-11}

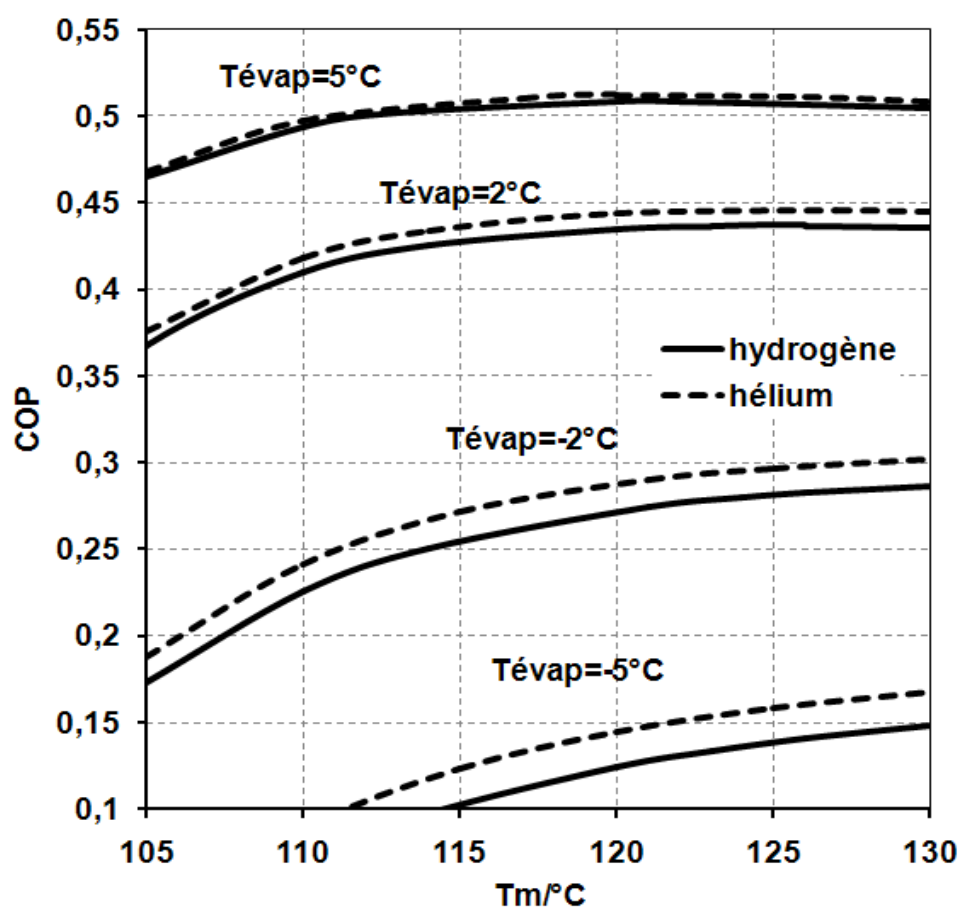


FIG. 5.15 – COP en fonction de la température motrice pour différentes température de sortie évaporateur

cependant que l'hélium, comparé à l'hydrogène, présente une viscosité et une densité plus grandes résultant en des pertes de charge plus élevées et exigeant donc une longueur plus grande du circuit gaz. La comparaison des performances des machines à absorption-diffusion et des principales grandeurs caractérisant le circuit gaz dans ces machines lorsqu'alternativement l'hydrogène et l'hélium sont utilisés comme gaz inertes a été évoqué et présentée dans plusieurs travaux de recherche [79, 80, 81]. L'examen des ces références montre que les résultats de cette étude sont en en bon accord avec les principaux résultats présentés.

5.7 Conclusion

Dans cette partie, nous avons analysé les performances d'une machine frigorifique à absorption-diffusion fonctionnant avec le binaire $C_3H_8/n-C_9H_{20}$ comme fluide de travail et l'hydrogène comme gaz inerte. Nous avons commencé par une étude préliminaire du processus d'évaporation en présence d'un gaz inerte. Cette première étude nous a permis de mettre en évidence l'effet des principaux paramètres caractérisant le processus d'évaporation sur notamment la température minimale obtenue, la pression partielle du réfrigérant et la puissance frigorifique produite. Cette première analyse a servi comme outil d'assimilation prédictive du comportement thermodynamique global de la machine à absorption-diffusion entière. La modélisation et la simulation de cette dernière sur le logiciel de flow-sheeting Aspen Plus ont été le principal objet de la deuxième partie. Les résultats des simulations ont été, en général, en bon accord avec l'ensemble des travaux de recherche consacré à ce type de machines frigorifiques. Les résultats ont montré que, en fonction de la température de sortie évaporateur voulue, des performances assez élevées peuvent être obtenues en utilisant le mélange $C_3/n-C_9$ comme fluide de travail et l'hydrogène ou l'hélium comme gaz inerte. L'étude paramétrique effectuée sur le système a permis d'évaluer l'effet de variation de certains paramètres sur les performances globales de la machine. L'un des principaux résultats est en lien avec l'effet de la température motrice : il est trouvé que le système est de plus performant pour une température de chaleur motrice ne dépassant pas le 130°C . Les meilleures performances sont en effet obtenue à partir d'une température de uniquement 120°C .

CONCLUSION GENERALE

ET

PERSPECTIVES

Les travaux effectués dans le cadre de la présente thèse avaient un triple objectif. Le premier est l'étude de la faisabilité thermodynamique et l'investigation des limites de fonctionnement et de performances des machines frigorifiques à absorption utilisant des mélanges d'alcanes comme fluides de travail. Le second est l'étude et l'analyse du processus d'absorption d'une vapeur frigorifique dans une solution liquide le long d'un absorbeur à film tombant en présence d'un gaz inerte. Le troisième objectif est la simulation et l'investigation du fonctionnement et des performances d'une machine à absorption-diffusion en mettant en œuvre un mélange d'alcanes légers comme fluide de travail.

Nous avons donc commencé par prospecter la possibilité de la mise en œuvre des mélanges binaires (frigorigène/solvant) des alcanes légers suivants : C_3H_8 ; $n-C_4H_{10}$, $n-C_5H_{12}$, $n-C_6H_{14}$, $n-C_7H_{16}$, $n-C_8H_{18}$, $n-C_9H_{20}$ comme fluides de travail dans une machine à absorption à simple effet.

Deux modes alternatifs de refroidissement de l'absorbeur et du condenseur, à l'air (35 °C) et à l'eau (25 °C), ont été considérés. L'étude a été menée compte

tenu des conditions opératoires spécifiques, une température de la chaleur motrice inférieure à 130 °C, valeur fixée en référence à un éventuel actionnement de l'appareil à l'aide de l'énergie solaire thermique collectée à l'aide des capteurs sous-vide usuels. Cette partie des investigations a permis de déterminer les limites de fonctionnement de la machine selon le mélange d'alcane considéré et de sélectionner par suite les binaires dont l'utilisation est possible sous les conditions opératoires fixées.

On a commencé par écarter pour les deux modes de refroidissement envisagés, tous les mélanges d'alcanes dont le pentane forme le fluide frigorigène et ce pour des raisons pratiques ; l'utilisation de tels mélanges nécessiterait, pour atteindre des températures d'évaporation assez basses, de travailler avec des pressions négatives. Il s'est avéré par contre que, *en refroidissant à l'eau*, tous les mélanges dont le C_3H_8 et le $n-C_4H_{10}$ forment les fluides frigorigènes peuvent être retenus comme candidats à une éventuelle utilisation, sous les conditions opératoires spécifiées. *En refroidissant à l'air*, seul le mélange $n-C_4H_{10}/n-C_6H_{14}$ est retenu.

Le travail a par suite porté sur l'évaluation des performances frigorifiques des machines à absorption avec les divers mélanges d'alcanes sélectionnés. La modélisation et la simulation de la machine ont été élaborées à l'aide du logiciel de flowsheeting Aspen Plus. Les résultats de l'étude ont montré qu'en mode de refroidissement à l'air l'utilisation du mélange $n-C_4H_{10}/n-C_6H_{14}$ est sans intérêt puisque le COP maximal est de 0.11, une valeur nettement inférieure à celles mesurées sur les machines à absorption utilisant d'autres fluides de travail. Les résultats dans le cas d'un refroidissement à l'eau ont montré par contre que l'utilisation de certains mélanges notamment les $n-C_4H_{10}/n-C_9H_{20}$, $C_3H_8/n-C_8H_{18}$, $C_3H_8/n-C_9H_{20}$ est prometteuse. Le coefficient de performance frigorifique de la machine est, dans le cas de l'utilisation du $C_3H_8/n-C_9H_{20}$, de l'ordre de 0.51, une valeur qui le rend compétitif par rapport à certains fluides de travail utilisés dans des machines à absorption commercialisées et lui permet de s'y présenter comme un substitut possible. Des analyses paramétriques, également menées dans le cadre de cette étude, ont permis de déterminer les valeurs de la pression d'évaporation et de la température motrice qui permettent de réaliser les meilleures performances. Il a été montré que, dans les conditions opératoires fixées et avec les hypothèses faites, la température de la chaleur motrice qui permet à une machine à absorption utilisant les mélanges d'alcanes proposés de fonctionner

au meilleur de ses performances ne dépasse pas 123 °C. L'évolution du COP en fonction de la température de la chaleur motrice a permis, pour chaque mélange d'alcanes, d'identifier l'intervalle de cette dernière dans lequel une mise en œuvre pratique de la machine est possible. Les meilleures performances réalisées sont celles d'une machine utilisant le binaire $C_3H_8/n-C_9H_{20}$ avec un COP de l'ordre de 0.51 dans l'intervalle de la température de la chaleur motrice [110 – 125 °C]. Ce sera donc ce mélange optimal dont nous allons étudier l'utilisation dans une machine à absorption-diffusion. Comme dans ce type des machines, un gaz inerte est ajouté dans le compartiment frigorifique pour uniformiser la pression dans l'ensemble de l'appareil, l'absorption dans l'absorbeur se fera en présence de cet inerte.

Le quatrième chapitre de ce mémoire a été consacré à l'étude et l'analyse des processus de transferts thermiques et massiques ayant lieu au sein d'un absorbeur à film tombant mettant en jeu le binaire propane/n-nonane comme fluide de travail et l'hydrogène comme gaz inerte. L'étude du cas particulier de ce binaire est justifiée au vu des résultats du chapitre précédent et en prévision de son utilisation dans une machine à absorption-diffusion. Un modèle mathématique, basé sur l'application des équations de conservation de matière et d'énergie, des équations d'équilibre thermodynamique supposé établi à l'interface liquide-vapeur et des équations exprimant les flux des transferts couplés de chaleur et de matière se produisant dans les deux phases, a été établi dans une section élémentaire (subdivision) de l'absorbeur. Cette modélisation mathématique a abouti à un système d'équations algébriques non linéaires. La résolution numérique du problème, présentant des conditions aux limites définies aux deux extrémités de l'absorbeur, conditions d'entrée de la solution liquide en haut et du mélange gazeux et du liquide de refroidissement en bas, a été effectuée par discrétisation sur toute la géométrie de l'absorbeur. Un code de simulation en FORTRAN mettant en œuvre la méthode de NEWTON-RAPHSON a été développé. Les résultats obtenus ont montré entre autres que les deux résistances aux transferts de *chaleur* et de *matière* sont toutes les deux prédominantes en phase vapeur. Les résultats des simulations ont révélé un taux d'absorption de l'ordre de 34% à travers une surface d'échange de 0.15 m². Pour évaluer la réponse du système aux variations de ses principaux paramètres caractéristiques une étude paramétrique a été menée. Ainsi, l'effet des débits et des températures d'entrée de la solution liquide et du liquide de refroidissement a, entre autres, été investigué et

des conclusions pratiques ont en été tirées. Cette étude a permis d'appréhender le comportement complexe du processus d'absorption en présence d'un gaz inerte.

Le dernier chapitre de ce mémoire a été consacré à l'analyse des performances d'une machine frigorifique à absorption-diffusion fonctionnant avec le système $C_3H_8/n-C_9H_{20}/H_2$. Une étude préliminaire du processus d'évaporation, indépendamment du fonctionnement global de la machine, a été faite. Ceci a permis de mettre en évidence l'effet des principaux paramètres caractéristiques de l'opération d'évaporation en présence d'un gaz inerte sur les conditions de sortie du système et a servi ainsi comme un outil de prédiction du comportement global de la machine à absorption-diffusion. Cette dernière a par suite été modélisée et puis simulée à l'aide du même logiciel de flowsheeting utilisé auparavant. Les résultats ont montré que, en fonction de la température du froid voulue, des performances relativement élevées peuvent être atteintes. L'un des principaux résultats, obtenus dans le cadre d'une étude paramétrique, est en lien avec l'effet de la température de la chaleur motrice : il est montré que, dans les conditions opératoires spécifiées, le système est de plus performant avec COP de l'ordre de 0.44 pour une température de la chaleur motrice ne dépassant pas $120^\circ C$. Cette étude a montré que l'utilisation d'un mélange d'alcane comme fluide de travail en combinaison avec un gaz inerte comme l'hydrogène ou l'hélium dans une machine à absorption-diffusion est prometteuse.

Ce travail peut être complété par :

- L'étude de la faisabilité de l'utilisation d'autres mélanges comme fluides de travail dans des machines à absorption fonctionnant avec des chaleur motrices de températures modérées,
- Une étude technico-économique d'une machine à absorption-diffusion fonctionnant avec le mélange $C_3H_8/n-C_9H_{20}$ afin d'évaluer ses réelles performances en comparaison avec les autres fluides de travail utilisés dans les machines commercialisées,
- Une étude expérimentale du processus d'absorption en présence d'un gaz inerte le long d'un absorbeur à film tombant mettant en œuvre le système $C_3H_8/n-C_9H_{20}/H_2$.

ANNEXE A

Méthodes de calcul annexes aux modèles de PENG-ROBINSON et CHAO-SEADER

Modèle empirique de CHAO-SEADER

Le calcul du coefficient de fugacité d'après le modèle empirique de CHAO-SEADER, utilisé dans la méthode thermodynamique portant le nom de ce dernier, repose sur la forme modifiée du principe des états correspondants par PITZER [42] :

$$\log f_i^{*L} = \log f_i^{*(0)} + \omega_i \log f_i^{*(1)} \quad (\text{A.1})$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} f_i^{*(0)} = A_0 + \frac{A_1}{T_r} + A_2 T_r + A_3 T_r^2 + A_4 T_r^3 + (A_5 + A_6 T_r + A_7 T_r^2) P_r \\ \quad + (A_8 + A_9 T_r) P_r^2 - \log P_r \\ f_i^{*(1)} = -4.23893 + 8.65808 T_r - \frac{1.22060}{T_r} - 3.015224 T_r^3 \\ \quad - 0.025(P_r - 0.6) \\ A_0 = 5.75748; A_1 = -3.01761; A_2 = -4.98500 \\ A_3 = 2.02299; A_4 = 0; A_5 = 0.08427 \\ A_6 = 0.26607; A_7 = -0.31138; A_8 = -0.02655 \\ A_9 = 0.02883 \end{array} \right.$$

T_r et P_r étant respectivement la température et la pression réduites

Equation d'état de LEE-KESLER

Cette équation est utilisée pour le calcul des enthalpies liquide et vapeur dans le modèle Aspen de CHAO-SEADER. Elle calcule le volume molaire, l'enthalpie, l'énergie libre de Gibbs et l'entropie résiduelles d'un mélange à température, pression et composition de la phase vapeur ou liquide données [36]. Pour des substances non polaires ou à légère polarité les erreurs de prédiction de cette équation sont inférieures ou égales à 3%. Des erreurs plus importantes sont envisagées pour les substances fortement polaires. L'équation de LEE-KESLER est basée sur le principe des états correspondants à trois paramètres et est applicable dans un large domaine de T_r (0.3 – 4) et P_r (0 – 10) [82]. Le facteur de compressibilité Z ainsi que d'autres fonctions thermodynamiques dérivées pour les substances non polaires ou à légère non linéarité peuvent être correctement représentés, à température et pression réduite constantes, par une fonction linéaire du facteur acentrique :

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)}$$

avec

$$\begin{cases} Z^{(0)} : \text{facteur de compressibilité d'un fluide simple } (\omega = 0). \\ Z^{(1)} : \text{Déviation du facteur de compressibilité d'un fluide réel par rapport à } Z^{(0)}. \\ Z^{(0)} \text{ et } Z^{(1)} \text{ sont des fonctions universelles de la température et la pression réduite.} \end{cases}$$

Méthode d'API et modèle de RACKETT

La méthode d'API est utilisée pour le calcul du volume molaire liquide des pseudo composés V_p^L d'après le relation :

$$V_p^L = f_{cn}(T, T_b, API)$$

avec

$$\begin{cases} f_{cn} \text{ est une corrélation tirée à partir de la figure 6A3.5 de [83].} \\ T_b \text{ est la température d'ébullition normale} \\ API \text{ est la densité du fluide en échelle API} \end{cases}$$

Le modèle de RACKETT est utilisée pour le calcul du volume molaire liquide des

composés réels V_r^L selon la relation [75] :

$$V_r^L = \frac{RT_c}{P_c} Z_{RA}^{[1+(1-Tr)^{2/7}]}$$

Z_{RA} sont des constantes propres à chaque espèce qui peuvent être estimées en fonction du facteur acentrique ω à partir de :

$$Z_{RA} = 0.29056 - 0.08775 \omega$$

T_c et P_c étant respectivement la température et la pression critiques.

ANNEXE B

Equation d'état de PENG-ROBINSON

Au cours de la décennie 70, le doctorant D. PENG et son directeur de thèse le professeur D. B. ROBINSON de l'université d'ALBERTA (EDMONTON, CANADA) développaient l'équation d'état qui porte depuis leurs noms. Les principaux objectifs de leurs travaux étaient d'aboutir à une équation d'état adaptée aux procédés de gaz naturel, dont [84] :

- Les paramètres sont fonctions uniquement des propriétés critiques et du facteur acentrique des constituants,
- L'application reste fiable et valide au voisinage du point critique notamment pour le calcul du facteur de compressibilité et de la densité liquide,
- Les règles de mélange ne nécessitent qu'un seul paramètre d'interaction binaire, indépendant de la température, de la pression et de la composition.

► Cas d'un corps pur

L'équation d'état de PENG-ROBINSON s'écrit pour un corps pur dont l'état est défini par le triplet (P : pression, V : volume molaire, T : température), sous la forme :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (\text{B.1})$$

avec

$$\begin{cases} a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \\ b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \\ \alpha = \left[1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \end{cases}$$

T_c , P_c et w sont respectivement la température critique, la pression critique et le facteur acentrique.

Comme il s'agit d'une équation d'état cubique en volume, le facteur de compressibilité Z est solution de l'équation cubique suivante :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{B.2})$$

avec

$$\begin{cases} A = \frac{A\alpha P}{R^2 T^2} = 0.45724 \frac{\alpha P_r}{T_r^2} \\ B = \frac{bP}{RT} = 0.07780 \frac{P_r}{T_r} \end{cases}$$

T_r et P_r sont respectivement la température réduite et la pression réduite ($T_r = \frac{T}{T_c}$ et $P_r = \frac{P}{P_c}$).

► Cas d'un mélange

L'équation d'état s'écrit dans ce cas pour un système dont l'état est défini par le triplet (P : pression, V : volume molaire, T : température) et de composition globale z , sous la forme :

$$P(T, V, z) = \frac{RT}{V - b_m} - \frac{(a\alpha)_m}{V^2 + 2b_m V - b_m^2} \quad (\text{B.3})$$

$(a\alpha)_m$ et b_m sont estimés à l'aide des règles de mélange de VAN DER WAALS :

$$\begin{cases} (a\alpha)_m = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} z_i z_j (a\alpha)_{ij} \text{ où } (a\alpha)_{ij} = \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j} (1 - k_{ij}) \\ b_m = \sum_{i=1}^{nc} z_i b_i \end{cases}$$

nc est le nombre des constituants du mélange et k_{ij} , le paramètre d'interaction binaire des constituants i et j .

Les paramètres de l'expression cubique de l'équation (B.2) deviennent :

$$\begin{cases} A = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} z_i z_j (1 - k_{ij}) \sqrt{A_i A_j} \\ B = \sum_{i=1}^{nc} z_i B_i \end{cases}$$

Pour tous les binaires on prend : $k_{ij} = k_{ji}$ et $k_{ii} = k_{jj} = 0$

► **Procédure de calcul de l'équilibre liquide-vapeur binaire**

Les fractions molaires dans les phases liquide et vapeur, x et y , de deux constituants i et j sont reliés par l'équation :

$$y_i = K_i x_i \quad (i \in \{1, 2\}) \quad (\text{B.4})$$

où

K_i est la constante d'équilibre qui peut être déterminée à partir de l'équation :

$$K_i = \frac{\phi_i^l}{\phi_i^v} \quad (\text{B.5})$$

et ϕ_i^l et ϕ_i^v , les coefficients de fugacité du constituant i respectivement en phase liquide et en phase vapeur.

Le coefficient de fugacité du constituant i en phase vapeur ϕ_i^v est calculé à partir de l'équation :

$$\begin{aligned} \ln(\phi_i^v) = & \frac{b_i}{b_m}(Z_v - 1) - \ln(Z_v - B) - \\ & \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2}{(a\alpha)_m} \sum_j y_i (a\alpha)_{ij} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left(\frac{Z_v + (\sqrt{2} + 1)B}{Z_v - (\sqrt{2} - 1)B} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

ϕ_i^l est déterminé à partir d'une équation similaire en remplaçant le facteur de compressibilité en phase vapeur Z_v par celui en phase liquide Z_l . Ces deux coefficients de fugacité sont respectivement la plus grande et la plus petite racine de l'équation (B.2) dont les paramètres A et B sont définis plus haut.

ANNEXE C

Propriétés des corps purs étudiés

Dans tous les tableaux de cette annexe C_{pvA} , C_{pvB} , C_{pvC} et C_{pvD} sont les constantes utilisées pour le calcul des capacités calorifiques du gaz parfait (C_p en J/mol K et T en K) d'après l'équation :

$$C_p = C_{pvA} + C_{pvB} * T + C_{pvC} * T^2 + C_{pvD} * T^3 \quad (C.1)$$

Symboles utilisés et désignations :

M	= Masse molaire, g/mol
T_{eb}	= température d'ébullition normale ($P = 1$ atm), K
T_c	= température critique, K
P_c	= pression critique, bar
V_c	= volume critique, cm ³ /mol
Z_c	= facteur de compressibilité critique, $P_c V_c / RT_c$
ω	= facteur acentrique
$dipm$	= moment dipolaire, debye

Les valeurs des paramètres données dans cette annexe sont principalement tirées de [75]. Quelques valeurs sont tirées de [85].

	C₃H₈ (propane)	n-C₄H₁₀ (n-butane)	n-C₅H₁₂ (n-pentane)
M (g/mol)	44.094	58.124	72.151
$T_{éb}$ (K)	231.1	272.7	309.2
T_c (K)	369.8	425.2	469.2
P_c (bar)	42.5	38	33.7
V_c (cm ³ /mol)	203	255	304
Z_c	0.281	0.274	0.263
ω	0.153	0.199	0.251
$Dipm$ (debye)	0.0	0.0	0.0
$C_{pv}A$	-4.224	$9.487E + 0$	$-3.626E + 0$
$C_{pv}B$	$3.063E - 1$	$3.313E - 1$	$4.873E - 1$
$C_{pv}C$	$-1.586E - 4$	$-1.108E - 4$	$-2.580E - 4$
$C_{pv}D$	$3.215E - 8$	$-2.822E - 9$	$5.305E - 8$
Paramètres du potentiel de Lennard-Jones			
σ (Å)	5.118	4.687	5.784
$\frac{\epsilon}{k}$ (K)	237.1	531.4	341.1

TAB. C.1 – Propriétés des corps purs utilisés

	n-C₆H₁₄ (n-hexane)	n-C₇H₁₆ (n-heptane)	n-C₈H₁₈ (n-octane)
M (g/mol)	86.178	100.205	114.232
$T_{éb}$ (K)	341.9	371.6	398.8
T_c (K)	507.5	540.3	568.8
P_c (bar)	30.1	27.4	24.9
V_c (cm ³ /mol)	370	432	492
Z_c	0.264	0.263	0.259
ω	0.299	0.349	0.398
$Dipm$ (debye)	0.0	0.0	0.0
$C_{pv}A$	$-4.413E + 0$	$-5.146E + 0$	$-6.096E + 0$
$C_{pv}B$	$5.820E - 1$	$6.762E - 1$	$7.712E - 1$
$C_{pv}C$	$-3.119E - 4$	$-3.651E - 4$	$-4.195E - 4$
$C_{pv}D$	$6.494E - 8$	$7.658E - 8$	$8.855E - 8$
Paramètres du potentiel de Lennard-Jones			
σ (Å)	5.949	6.44	6.816
$\frac{\epsilon}{k}$ (K)	399.3	438.46	470.61

TAB. C.2 – Propriétés des corps purs utilisés (suite)

	n-C₉H₂₀ (n-nonane)	H₂ (hydrogène)
M (g/ mol)	128.255	2.016
$T_{éb}$ (K)	424	—
T_c (K)	594.6	33.2
P_c (bar)	22.9	13
V_c (cm ³ / mol)	548	65.1
Z_c	0.26	0.306
ω	0.445	−0.218
$Dipm$ (debye)	0.0	0.0
$CpvA$	−8.374	$2.714E + 1$
$CpvB$	$8.729E - 1$	$9.274E - 3$
$CpvC$	$-4.823E - 4$	$-1.381E - 5$
$CpvD$	$1.031E - 7$	$7.645E - 9$
Paramètres du potentiel de Lennard-Jones		
σ (Å)	7.035	2.827
$\frac{\epsilon}{k}$ (K)	361	59.7

TAB. C.3 – Propriétés des corps purs utilisés (suite)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **Agence Tunis Afrique Presse**, url : [http ://www.tap.info.tn](http://www.tap.info.tn), 2011.
- [2] BSRIA, Presse Release, *World air conditioning study*, url : [http ://www.bsria.co.uk](http://www.bsria.co.uk), 2012.
- [3] **Global Industry Analysts**, *Air conditioning systems : A global Strategic Business Report*, Inc, (GIA), 2011.
- [4] **F. Butera**, *The use of environmental energies for. sustainable Building in mediterranean climates*, Intelligent Building Middle East, Bahrain, 2005.
- [5] **International Energy Agency**, IEA, *Electricity generation by fuel*, url : www.iea.org, 2012.
- [6] **J. M. Calm**, *The next generation of refrigerants—Historical review, considerations, and outlook*, Internatioanl Journal of Refrigeration, vol. 11, pp. 1123–1133, 2008.
- [7] **International Energy Agency**, IEA, *CO₂ Emissions from Fuel Combustion-2011 Highlights*, url : [http ://www.tap.info.tn](http://www.tap.info.tn), 2012.
- [8] **P. Srihirin, S. Aphornratana, S. Chungpaibulpatana**, *A review of absorption refrigeration technologies*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 343–372, 2001.
- [9] **S. Mazouz, H. Dardour, A. Bellagi**, *Modélisation thermodynamique d’une machine frigorifique fonctionnant au mélange méthylamine-eau*, Re- vue générale du froid & du conditionnement d’air, n° OCT, pp. 46-50, 2009.

- [10] **S. Mazouz, H. Dardour, A. Bellagi**, *System modelling and parameter effects on design and performance of a new refrigeration machine*, International Review of Mechanical Engineering, Vol. 2, n° 2, pp. 342-348, 2008.
- [11] **H. Dardour, P. Cézac, J. M. Reneaume, A. Bellagi**, *Etude numérique d'une machine frigorifique à absorption-diffusion utilisant le couple C3H8/C9H20*, SFGP 2011, 29 novembre – 1 décembre, Lille, France, 2011.
- [12] **A. Yigit**, *Numerical study of heat and mass transfer in falling film absorber*, International Communications in Heat and Mass Transfer, Vol. 26, n. 2, pp. 269-278, 1999.
- [13] **Md. Raisul Islam, N.E. Wijesundera, J.C. Ho**, *Simplified models for coupled heat and mass transfer in falling-film absorbers*, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 47, n. 2 pp. 395-406, 2004.
- [14] **A. T. Conlisk**, *Analytical solutions for the heat and mass transfer in a falling film absorber*, Chemical Engineering Science, vol. 50, n. 4, pp. 651-660, 1995.
- [15] **Y. T. Kang, A. Ak Akisawa, T. Kashiwagi**, *Experimental correlation of combined heat and mass transfer for NH₃-H₂O falling film absorption*, International Journal of Refrigeration Vol. 22, n. 4 pp. 250-262, 1999.
- [16] **M. Duminil**, *Aperçu sur l'histoire du froid*, Adresse URL : www.iifir.org, décembre 2010.
- [17] **F. Ziegler, R. Kahn, F. Summerer, G. Alefeld**, *Multi-effect absorption chillers*, International Journal of Refrigeration, vol. 16, n. 5, pp. 301-311, 1993.
- [18] **F. Ziegler, G. Alefeld**, *Comparison of multi-effect absorption cycles*, Proceedings of the international Absorption Heat Pump Conference, ASME, vol. 31, pp. 257-264, 1994.
- [19] **G. Alefeld, R. Rademacher**, *Heat Conversion System*, CRC Press, 1994.
- [20] **Rapport de la commission européenne**, Directorate-General for Energy, Adresse URL : http://www.inescc.pt/urepe/chose/reports/B-absorption_chillers.pdf.
- [21] **I. Pilatowsky, R. J. Romero, C.A. Isaza, S.A. Gamboa, P.J. Sebastian, W. Rivera**, *Cogeneration Fuel Cell-Sorption Air Conditioning Systems*, Springer, New York, 2010.

-
- [22] **Site internet de la société YAZAKI** (consulté en 2011), Adresse URL : <http://www.yazakienergy.com>.
- [23] **U. Jacob**, Overview of small capacity systems, SolarNext AG, Adresse URL : www.solarnext.de.
- [24] **Site internet de la société ROBUR** (consulté en 2011), Adresse URL : <http://www.robur.com>.
- [25] **Site internet de la société DOMETIC**, Electrolux (consulté en 2011), Adresse URL : <http://www.dometic.com>.
- [26] **Site internet de la société TAVER** (consulté en 2011), Adresse URL : <http://www.taver.es>.
- [27] **J. C. González**, *Simulation of heat and mass transfer phenomena in the critical elements of H₂O-LiBr absorption cooling machines. Experimental validation and application to design*, Ph D. thesis, Centre Tecnològic de Transferència de Calor, Departament de Màquines i Motors Tèrmics, Universitat Politècnica de Catalunya, 2005.
- [28] **P. Fernando, B. Palm, P. Lundqvist, E. Granryd**, *Propane heat pump with low refrigerant charge : design and laboratory tests*, International Journal of Refrigeration vol. 27, n. 7, pp. 761-773, 2004.
- [29] **E. Granryd**, *Hydrocarbons as refrigerants - an overview*, International Journal of Refrigeration, vol. 24, n. 1, pp. 15-24, 2001.
- [30] **B. Palm**, *Hydrocarbons as refrigerants in small heat pump and refrigeration systems-A review*, International journal of refrigeration, vol. 31, n. 4, pp. 552-563, 2008.
- [31] **N. Chekir, Kh. Mejbri, A. Bellagi**, *Simulation d'une machine frigorifique à absorption fonctionnant avec des mélanges d'alcanes*, International Journal of Refrigeration, vol. 29, n. 3, pp. 469-475, 2006.
- [32] **M. Semanani-Rahbar, P. Le Goff**, *Utilisation de couples d'hydrocarbures dans les frigopompes et les thermofrigopompes à absorption*, International journal of refrigeration, vol. 25, n. 1, pp. 75-88, 2002.
- [33] **Aspen Plus 11.1 Documentation**, *user guide*, Aspen Technology Inc., 2001.
- [34] **W. L. Luyben**, *Distillation Design and Control using Aspen Simulation*, John Wiley & Sons, Inc., 2006.

- [35] **N. Chekir**, *Modélisation et dimensionnement d'une machine frigorifique à absorption fonctionnant avec des mélanges d'hydrocarbures saturés*, thèse de doctorat en génie énergétique, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir, 2006.
- [36] **Aspen Plus 11.1 Documentation**, *Physical Property Methods and Models*, Aspen Technology Inc., 2001.
- [37] **B. I. Lee, M. G. Kesler**, *A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states*, AIChEJ, vol. 21, n° 3, pp. 510-527, 1975.
- [38] **K.C. Chao, J.D. Seader**, *A General Correlation of Vapor-Liquid Equilibria in Hydrocarbon Mixtures*, AIChE Journal, vol. 7, n. 4, pp. 598-605, 1961.
- [39] **J. M. Prausnitz, W. C. Edmister, K. C. Chao**, *Hydrocarbon vapor-liquid equilibria and solubility parameter*, AIChE Journal, vol. 6, n. 2, pp. 214-219, 1960.
- [40] **Collectif**, *Les méthodes de calcul sur ordinateurs appliqués au raffinage et à la pétrochimie*, Institut français du pétrole, Ecole Nationale Supérieure de Pétrole et des Moteurs, Editions TECHNIP, France, 1969.
- [41] **S.I. Sandler**, *Chemical and Engineering Thermodynamics*, 3^{ème} éd., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999.
- [42] **R. F. Curl, K. S. Pitzer**, *Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids—Enthalpy, Free Energy, and Entropy*, Industrial Engineering Chemistry, vol. 50, pp. 265-274, 1958.
- [43] **O. Redlich, J. N. S. Kwong**, *On the Thermodynamics of Solutions V. An Equation-of-state. Fugacities of Gaseous Solutions*, Chemical Reviews., vol. 44, n. 1, pp. 233-244, 1949.
- [44] **D.Y Peng, D.B. Robinson**, *A New Two-Constant Equation of State*, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, vol. 15, n. 1, pp 59-64, 1976.
- [45] **W. T. Jefferson, M. Modell**, *Thermodynamics and its Applications*, 3^{ème} Ed., Prentice Hall, Upper Saddle River NJ, 1996.
- [46] **J. M. Prausnitz, N. R. Lichtenthaler, E. G. de Azevedo**, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3^{ème} Ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1998.

- [47] **W. B. Kay**, *Vapor-liquid equilibrium relations of binary systems. Propane-n-alkane systems. n-Butane and n-pentane*, Journal of Chemical and Engineering Data, vol. 15, n. 1, pp. 46-52, 1970.
- [48] **G. Seong, K. P. Yoo, J. S Lim**, *Vapor-Liquid Equilibria for Propane (R290)+n-Butane (R600) at Various Temperatures*, Journal of Chemical and Engineering Data, vol. 53, n. 12, pp. 2783-2786, 2008.
- [49] **B. H. Sage, W. N. Lacey**, *Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems Propane-n-Pentane System¹*, Industrial and Engineering Chemistry, vol. 32, n. 7, pp 992-996, 1940.
- [50] **W. B. Kay**, *Liquid-Vapor Equilibrium Relations in Binary Systems*, Journal of Chemical and Engineering Data, vol. 40 n. 8, pp. 1459-1464, 1948.
- [51] **W. B. Kay**, *Vapor-liquid equilibrium relations of binary systems. Propane-n-alkane systems, n-hexane, and n-heptane*, Journal of Chemical and Engineering Data, vol. 16, n. 2, pp 137-140, 1971.
- [52] **W. B. Kay, T. Genco, D. A. Fictner**, Vapor-liquid equilibrium relations of binary systems propane-n-octane and butane-n-octane, Journal of Chemical and Engineering Data, vol. 19, n. 3, pp. 275-280, 1974.
- [53] **D. W. Jennings, R.C. Schucker**, *Comparison of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures of CO₂ or Propane with Nonane and C₉ Alkylbenzenes*, Journal of Chemical and Engineering Data, vol. 41, n. 4, pp. 831-838, 1996.
- [54] **G. Calingaert, L. B. J. Hitchcock**, *The application of the phase rule to the calculation of liquid and vapor compositions in binary systems deviations from Raoult's law for hydrocarbon mixtures¹*, Journal of the American chemical Society, vol. 49, n. 3, pp. 750-765, 1927.
- [55] **L. W. Cummings**, *High pressure rectification*, Ph. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, 1933.
- [56] **W. B. Kay**, *Liquid-Vapor Equilibrium Relations in Binary Systems*, Journal of Chemical and Engineering Data, vol. 33, n. 5, pp. 590-594, 1941.
- [57] **W. B. Kay, J. Genco, D. A. Fictner**, Journal of Chemical and Engineering Data, vol. 19, n. 3, pp. 275-280, 1974.
- [58] **M. Duminil**, *Systèmes à éjection absorption*, Techniques de l'ingénieur, traité Machines thermofrigorifiques, BE 9 735-9.

- [59] Becker, H., 1989. Compact heat and mass exchangers of the plate fin type in thermal sorption systems, Dissertation, TU Delft.
- [60] M. Flamensbeck, F. Summerer, P. Riesch, F. Ziegler, G. Alefeld, *A cost effective absorption chiller with plate heat exchangers using water and hydroxides*. Appl. Therm. Eng. vol. 18, n. , pp. 413-425, 1998.
- [61] E. Estiot, S. Natzer, C. Behr, P. Eichel, C. Kren, C. Schweigler, *Wärmetauscherentwicklung für kompakte Wasser/LiBr-Absorption-kälteanlagen*, DKV DKV TAGUNGSBERICHT, vol. 33, n. 1-2, pp. 153-166, 2006.
- [62] M. M. Abu-Khader, *Plate heat exchangers : Recent advances*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 16, pp. 1883-1891, 2012.
- [63] H. Dardour, S. Mazouz, P. Cézac, J. M. Reneaume, A. Bellagi, *Investigation of heat transfer process in a plate heat exchanger and numerical analysis of its thermal performance in two fluid flow configurations*, Journal of Thermophysics and Heat Transfer, sous presse, 2012.
- [64] J. D. Killion, S. Garimella, *A critical review of models of coupled heat and mass transfer in falling-film absorption*, International Journal of Refrigeration, Vol. 24, n° 8, pp. 755-797, 2001.
- [65] H. Dardour, S. Mazouz, P. Cézac, J. M. Reneaume, A. Bellagi, *Numerical analysis of ammonia absorption in a falling Film*, International Review of Mechanical Engineering, Vol. 2, n° 2, pp. 194-199, 2008.
- [66] Yang R., J. H. Chen, *A numerical study of the non-absorbable effects on the falling liquid film absorption*, Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 26, n. 4, pp. 219-223, 1991.
- [67] G. Grossman, K. Gommed, *Heat and mass transfer in film absorption in the presence of non-absorbable gases*, International Journal of Heat and Mass Transfer, Volume 40, Issue 15, October 1997, Pages 3595-3606.
- [68] R. Yang, T.-M. Jou, *Non absorbable gas effect on the wavy film absorption process*, Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 41, n. 22, pp. 3657-3668, 1998.
- [69] M. Medrano, M. Bourouis, H. Perez-Blanco, A. Coronas, *A simple model for falling film absorption on vertical tubes in the presence of non-absorbables*, International Journal of Refrigeration, vol. 26, n. 1, pp. 108-116, 2003.

-
- [70] **R. Taylor, R. Krishna**, *Multicomponent mass transfer*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1993.
- [71] **N. Goel, D. Y. Goswami**, *Analysis of a counter current vapor flow absorber*, International Journal of Heat and Mass transfer, vol. 48, n. 7, pp. 1283-1292, 2004.
- [72] **M. W. Rohenow, J. P. Hartnett, Y. I. Cho**, Handbook of heat transfer, 3^{ème} éd., McGraw-Hill Professional, 1998.
- [73] **S.M. Yih, K.Y. Chen**, *Gas absorption into wavy and turbulent falling liquid films in a wetted-wall column*, Chemical Engineering Communications, vol. 17, n. 1-6, pp. 123-136, 1982.
- [74] **R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot**, *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960.
- [75] **R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. Poling**, *Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1987.
- [76] **C. R. Wilke, P. Chang**, Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, AIChE Journal, vol. 1, n. 1 : 264 (1955).
- [77] **A. Vignes**, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 5, n. 2, pp. 189-199, 1966.
- [78] **B.C. von Platen, C.G. Munters**, Refrigerator, US Patent 1,685,764, 1928.
- [79] **K. G. Narayankhedkar, M. P. Maiya**, *Investigations on triple fluid vapour absorption refrigerator*, International Journal of Refrigeration, vol. 8, n. 6, pp. 335-342, 1985.
- [80] **A. Zohar, M. Jelinek, A. Levy, I. Borde**, *Numerical investigation of a diffusion absorption refrigeration cycle*, International Journal of Refrigeration vol. 28, n. 4, pp. 515-525, 2005.
- [81] **D. A. Kouremenos, A. Stegou-Sagia**, *Use of helium instead of hydrogen in inert gas absorption refrigeration*, International Journal of Refrigeration, vol. 11, n. 5, pp. 336-341, 1988.
- [82] **K. Yang**, *Supercritical Fluid Assisted Processing of Nanoparticle/polymer Composites*, ProQuest, 2006.
- [83] **American Petroleum Institute (API)**, *API Technical Data Book-Petroleum Refining*, 4th ed, Washington, 1988.

-
- [84] **Z. Nasri, H. Binous**, *Applications of the Peng-Robinson Equation of State using Matlab[®]*, Chemical Engineering Education, vol. 43, n. 2, Spring 2009.
- [85] **S. J. D. Campos**, *Modelo matemático de câmaras de combustão propelentes*, Master's thesis, Institut National de la Recherche Spaciale, Portugal, 2004.