

Remerciements

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Abdeslam-Hassen MENIAI, Professeur à l'Université Mentourie de Constantine, et Directeur de cette Thèse, de m'avoir proposé ce thème et d'avoir accepté de m'encadrer. Je le remercie encore une fois pour ces orientations ces encouragements et sa disponibilité tout au long la durée de ce travail.

Mes plus vifs remerciements vont aux membres du jury d'avoir accepté d'en faire partie et d'avoir évalué ce travail : Monsieur M. BENCHEIKH Lehocine, Professeur à l'Université Mentourie de Constantine, en tant que Président, Monsieur M. BOUHELASSA, Maître de Conférences à l'Université Mentourie de Constantine, Monsieur M. SIAMEUR Professeur à l'Université de Batna et Monsieur A HASSEINE, Maître de Conférences à l'Université de Biskra, en tant qu'examineurs.

Je remercie tout particulièrement le professeur Dominique Richon de m'avoir accueilli au sein du laboratoire TEP et de m'avoir permis de réaliser mon travail expérimental et pour son soutien et ses conseils. Je remercie également Monsieur Christophe Coquelet pour avoir suivi mon travail avec attention tout au long mon stage de dix huit mois en France. Je tiens à remercier également les membres du laboratoire qui m'ont aussi beaucoup aidé et soutenu.

Je remercie vivement Monsieur hassaine Abdelaali, Docteur de l'école des Mines à Paris, qui m'a soutenu durant mon séjour en France. Je remercie également tous mes collègues.

Raouf

Table des matières

Table des figures

Liste des tableaux

Notations

Introduction générale	
1. Problématique et objectifs	.21
2. Objectif de l'étude	.21
3. Arrangement du document	.22

Chapitre 1.	
Pompes à chaleur à absorption	
1.1. Introduction	.25
1.2. <i>Qu'est ce qu'une pompe à chaleur ?</i>	.25
1.2.1. Différents types de Pompes à Chaleur	.26
1.3. Pompes à Chaleur à Absorption	.29
1.3.1. Transformateur de chaleur à absorption (PAC, Type II)	.30
1.3.1a. Revue historique	.30
1.3.1b. Travaux récents	.31
1.3.1c. Mode fonctionnement d'un transformateur de chaleur à absorption	.32
1.4. Fluides frigorigènes	.35
1.4.1. Fluides à Absorption (Réfrigérant – Absorbant)	.36
1.5. Diagrammes thermodynamiques	.37
1.5.1. Diagramme d'Oldham (Diagramme $\log p$ / $- 1/T$)	.38
1.5.2. Diagramme enthalpie-concentration (Diagramme de Merkel)	.39
1.6. Analyse thermodynamique d'un cycle à absorption	.40
1.6.1. Analyse énergétique (la 1 ^{ère} loi de la thermodynamique)	.40
1.7. Critères de performance d'un transformateur de chaleur à absorption	.41
1.7.1. L'élévation de température ($\Delta\theta$)	.41
1.7.2. Coefficient de performance	.42

1.7.3. Taux de Circulation	.43
1.8. Conclusion	.43

Chapitre 2.

Techniques expérimentales

2.1. Introduction	.45
2.2. Technique 1 – Calorimétrie	.46
2.2.1. Présentation du dispositif expérimental	.47
2.2.1a. Calorimètre C80	.47
2.2.1b. Cellules expérimentales	.50
2.2.2. Procédure expérimentale de mesure de l'enthalpie d'excès	.54
2.3. Technique 2 – Mesures expérimentales des équilibres Liquide-Vapeur (ELV)	.55
2.3.1. Introduction	.55
2.3.2. Techniques expérimentales de mesures d'ELV	.56
2.3.2a. Méthodes synthétiques	.56
2.3.2b. Méthodes analytiques	.57
2.3.3. Présentation du dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'ELV	.59
2.3.4. Procédure expérimentale	.65
2.4. Conclusion	.66

Chapitre 3.

Résultats expérimentaux

3.1. Introduction	.68
3.2. Résultats expérimentaux des enthalpies molaires d'excès (h^E)	.68
3.2.1. Systèmes binaires eau – glycols et eau - glycérol	.88
3.2.1a. Discussion des résultats	.72
3.2.2. Systèmes binaires éthanol – diéthylène glycol et triéthylène glycol	.74
3.2.2a. Discussion des résultats	.76
3.3. Résultats de mesure des données d'équilibre liquide-vapeur (ELV)	.77
3.3.1. Protocol expérimental	.77
3.3.2. Propriétés des corps purs	.78
3.3.2a Pression de vapeur saturante des corps purs	.78
3.3.3. Solubilités expérimentales du R134a dans le <i>DMF</i> , <i>DMEDEG</i> et le <i>DMETrEG</i>	.78
3.3.4. Données de la littérature	.84
3.4. Conclusion	.84

Chapitre 4.

Modélisation

4.1. Introduction	.87
4.2. Conditions d'équilibre entre phases	.87
4.3. Calcul des équilibres liquide – vapeur	.87
4.3.1. Equations d'état	.88
4.3.1a. Cas des constituants purs	.88
4.3.1b. Cas des mélanges	.92
4.3.2. Modèles de calcul du coefficient d'activité	.95
4.3.2a. Modèle NRTL (Non Random Two Liquids)	.95
4.3.2b. Modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemical)	.96
4.3.2c. Modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional Activity Coefficient)	.96
4.3.3. Calcul des fugacités	.98
4.4. Différentes méthodes de calcul des équilibres entre phases	.99
4.4.1. L'approche symétrique	.99
4.4.2. L'approche dissymétrique	.100
4.5. Procédure de calcul des équilibres liquide-vapeur considérés	.100
4.5.1. Equations d'équilibre	.101
4.6. Calcul des enthalpies du mélange	.105
4.6.1. Calcul de l'enthalpie de la phase vapeur	.105
4.6.2. Calcul de l'enthalpie de la phase liquide	.105
4.7. Conclusion	.109

Chapitre 5.

Résultats expérimentaux et modélisation

5.1. Introduction	.112
5.2. Enthalpies molaires d'excès	.112
5.2.1. Equation de Redlich – Kister	.112
5.2.2. Modèle UNIQUAC	.120
5.2.3. Modèle UNIFAC	.124
5.2.4. Discussion des résultats	.126
5.3. Résultats de calcul des équilibres liquide-vapeur	.127
5.3.1. Système 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (R134a) – diméthylformamide (DMF)	.127

5.3.1a. L'étude du corps pur	.128
5.3.1b. VLE du Mélange (R134a) + (DMF)	.131
5.3.1c Comparaison aux résultats obtenus par le modèle prédictif PSRK	.132
5.3.2. Systèmes 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (R134a) + diméthyléther diéthylène glycol (DMEDEG) et diméthyléther triéthylène glycol (DMETrEG)	.139
5.3.2a. Comparaison aux résultats obtenus par le modèle prédictif PSRK	.139
5.4. Conclusion	.139

Chapitre 6.

Application et test de nouveaux fluides frigorigènes pour un cycle (AHT)

6.1. Introduction	.141
6.2. Calcul des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires considérés	.141
6.2.1. Calcul des équilibres liquide – vapeur en utilisant l'approche dissymétrique ($\gamma\text{-}\Phi$)	.142
6.2.1a. Systèmes binaires eau- glycols, eau – glycérol et éthanol – glycol	.142
6.2.1b. Systèmes binaires R134a- DMF, DMEDEG et DMETrEG	.150
6.3. Calcul des enthalpies libres d'excès (g^E) des mélanges binaires considérés	.153
6.4. Calcul des enthalpies molaires en phase liquide et vapeur des mélanges considérés	.156
6.5. Diagrammes d'Oldham des mélanges considérés	.157
6.6. Calcul du coefficient de performance (<i>COP</i>) de la machine à absorption (AHT)	.158
6.6.1. Résultats de calcul pour les systèmes eau – glycols et eau – glycérol	.159
6.6.2. Résultats de calcul pour les systèmes éthanol – glycols	.161
6.6.3. Résultats de calcul pour les systèmes <i>R134a – DMF, DMEDEG et DMETrEG</i>	.162
6.6.4. Discussion des résultats	.163
6.7. Conclusion	.164

Conclusion générale

Conclusion	.167
------------	------

Bibliographie

Références Bibliographiques.	.170
------------------------------	------

Annexes

Annexe 1. Présentation du progiciel THERMOPACK	.181
Annexe 2. Travaux publiés	.183

Table des figures

Figure 1.1. Principe d'une pompe à chaleur

Figure 1.2 : Comparaison des cycles à compression et à absorption

Figure 1.3 : Pompes de Chaleur mécaniques (Systèmes dithermes)

Figure 1.4 : Pompes de Chaleur/Machines frigorifiques (Systèmes Trithermes)

Figure 1.5 : Transformateur thermique (Systèmes Trithermes)

Figure 1.6a : Pompe à chaleur à Absorption.

Figure 1.6b : Transformateur de chaleur à Absorption.

Figure 1.7 : Schéma représentatif d'un cycle mono étagé d'un transformateur de chaleur à absorption (AHT).

Figure 1.8 : Diagramme thermodynamique du couple ammoniac-eau [59]

Figure 1.9 : Diagramme d'Oldham du couple NH_3-H_2O . [59]

Figure 1.10: Diagramme de Merkel du couple NH_3-H_2O . [59]

Figure 2.1. Setaram® Calorimètre Calvet C80, illustré avec le dispositif de retournement.

Figure 2.2 : Schéma représentatif des éléments connectés au Calorimètre C80

Figure 2.3 : Coupe du Calorimètre C80.

Figure 2.4 : Présentation du C80 avec le dispositif de retournement en état de marche

Figure 2.5 : Photographie de quelques cellules expérimentales

Figure 2.6a : Photographie des pièces constituant la cellule de mélange à membrane

Figure 2.6b : Schéma détaillé des pièces constituant la cellule de mélange à membrane

Figure 2.7 : Présentation des signaux représentant les flux de chaleur (en bleu) et de température (en rouge) sur l'écran de l'ordinateur.

Figure 2.8 : Schéma représentatif des différentes étapes pour effectuer des mesures d'enthalpie de mélange on utilisant le calorimètre C80.

Figure 2.9 : Schéma de l'appareillage utilisé (échantillonneur mobile)

Figure 2.10 : Photographie d'une cellule d'équilibre

Figure 2.11 : Photographie d'un échantillonneur ROLSI.

Figure 2.12 : Photographie d'un banc d'étalonnage.

Figure 2.13 : Distribution des écarts sur l'une des sondes de platine Pt-100 (2)

Figure 2.14 : Distribution des écarts correspondant au capteur de pression 0-40 Bar

Figure 2.15 : Courbe d'étalonnage du TCD avec du R134a.

Figure 2.16 : Représentation de la fenêtre du Logiciel d'acquisition de données affichée sur l'écran de l'ordinateur connecté au dispositif expérimental

Figure 3.1 : Enthalpies molaires d'excès, à 298.15 K et à la pression atmosphérique, des systèmes : (■) Eau (1) + GLR (2); (◇) Eau (1) + EG (2) ; (Δ) Eau (1) + DEG (2); (○) Eau (1) + TEG (2).

Figure 3.2 : Enthalpies molaires d'excès, à 298.15 K et à la pression atmosphérique, pour le système Eau (1) + EG (2): (■) Les résultats de notre travail; (+) Rehm and Bittrich [92]; (Δ) Matsumoto et al. [93]; (◇) Huot et al. [94]; (○) Kracht et al. [95].

Figure 3.3 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à la pression atmosphérique pour le système Eau (1) + DEG (2): (■) Les résultats de notre travail; (Δ) Haman et al. [96].

Figure 3.4 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à la pression atmosphérique pour le système Eau (1) + TEG (2): (■) Les résultats de notre travail; (Δ) Haman et al. [96].

Figure 3.5 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à la pression atmosphérique pour le système Eau (1) + Glécérol (2): (■) Les résultats de notre travail; (Δ) valeurs d' h^E extrapolé par Marcus [97].

Figure 3.6 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à la pression atmosphérique pour les systèmes : (◇) ethanol (1) + DEG (2) et (○) ethanol (1) + TEG (2) ; (Δ) ethanol (1) + EG (2) de Kracht et al. [101]. (□) ethanol (1) + EG (2) de Nagashima et al. [102].

Figure 3.7: Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à la pression atmosphérique pour les systèmes : (Δ) EG (1) + Eau (2) de cette étude; et (□) EG (1) + méthanol (2) et (◇) EG (1) + éthanol (2) de Kracht et al. [101].

Figure 3.8 : Solubilité du R134a (1) dans le DMF (2) à différentes températures; ○, 303 K; □, 313 K; Δ, 323 K; ◇, 338 K; ▲, 353 K.

Figure 3.9 : Solubilité du R134a (1) dans le DMEDEG (2) à différentes températures; ○, 303 K; □, 313 K; Δ, 323 K; ◇, 338 K; ▲, 353 K.

Figure 3.10 : Solubilité du R134a (1) dans le DMETrEG (2) à différentes températures; ○, 303 K; □, 313 K; Δ, 323 K; ◇, 338 K; ▲, 353 K.

Figure 4.1 : La fonction alpha en fonction de la température réduite T_r [81]

Figure 4.2 : Algorithme de calcul de pression de bulle pour un ELV.

Figure 4.3 : Algorithme de calcul de pression de rosée pour un ELV.

Figure 5.1: Enthalpies molaires d'excès, à 298.15 K et à la pression atmosphérique, des systèmes : (\diamond) Eau (1) + EG (2); (\circ) Eau (1) + DEG (2); (\square) Eau (1) + TEG (2) and (Δ) Eau (1) + glycérol (2). Courbes en ligne continue : l'équation de Redlich – Kister.

Figure 5.2: Enthalpies molaires d'excès, à 298.15 K et à la pression atmosphérique, des systèmes : (\diamond) ethanol (1) + DEG (2) and (\circ) ethanol (1) + TEG (2) ; (Δ) ethanol (1) + EG (2) from Kracht et al. [101]. (\square) ethanol (1) + EG (2) issu de Nagashima et al. [102]. Courbes en ligne continue : l'équation de Redlich – Kister.

Figure 5.3 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : eau (1) + EG (2) : (\diamond) Résultats expérimentaux; courbe en ligne continue : h^E et courbe en ligne discontinue : g^E calculés par UNIQUAC, en utilisant les paramètres ajustés.

Figure 5.4: Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : eau (1) + DEG (2) : (\diamond) Résultats expérimentaux; courbe en ligne continue: h^E et courbe en ligne discontinue : g^E calculés par UNIQUAC, en utilisant les paramètres ajustés.

Figure 5.5 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : eau (1) + TEG (2) : (\diamond) Résultats expérimentaux; courbe en ligne continue: h^E et courbe en ligne discontinue : g^E calculés par UNIQUAC, en utilisant les paramètres ajustés.

Figure 5.6 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : eau + glycérol (2) : (\diamond) Résultats expérimentaux; courbe en ligne continue: h^E et courbe en ligne discontinue : g^E calculés par UNIQUAC, en utilisant les paramètres ajustés.

Figure 5.7 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour, éthanol (1) + EG (2) : (\diamond) Résultats expérimentaux de Kracht et al. [101]; courbe en ligne continue: h^E et courbe en ligne discontinue : g^E calculés par UNIQUAC, en utilisant les paramètres ajustés.

Figure 5.8 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour: éthanol (1) + DEG (2) : (\diamond) Résultats expérimentaux de cette étude; courbe en ligne continue : h^E et courbe en ligne discontinue : g^E calculés par UNIQUAC, en utilisant les paramètres ajustés.

Figure 5.9 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : éthanol (1) + TEG (2): (\diamond) Résultats expérimentaux (cette étude); courbe en ligne continue : h^E et courbe en ligne discontinue : g^E calculés par UNIQUAC, en utilisant les paramètres ajustés.

Figure 5.10 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : eau(1) + EG (2): (■) de cette étude ; (+) Rehm and Bittrich [92]; (Δ) Matsumoto et al. [93]; (\diamond) Huot et al. [94]; (\circ) Kracht et al. [95]; courbes en ligne discontinue : g^E UNIFAC; courbe en ligne continue : h^E UNIFAC. 1 désigne la décomposition en groupements fonctionnels option 1, et 2 désigne la décomposition option 2, (Tableau 5.3).

Figure 5.11 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : eau (1) + DEG (2): (■) de cette étude; (Δ) Haman et al. [96]; courbes en ligne discontinue : g^E UNIFAC; courbe en ligne continue : h^E UNIFAC. 1 désigne la décomposition en groupements fonctionnels option 1, et 2 désigne la décomposition option 2, (Tableau 5.3).

Figure 5.12 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : eau (1) + TEG (2) : (■) de cette étude; (Δ) Haman et al. [96]; courbes en ligne discontinue : g^E UNIFAC; courbe en ligne continue : h^E UNIFAC. 1 désigne la décomposition en groupements fonctionnels option 1, et 2 désigne la décomposition option 2, (Tableau 5.3).

Figure 5.13 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : eau (1) + glycérol (2) : (■) de cette étude; (Δ) valeurs de h^E extrapolés par Marcus [97]; courbes en ligne discontinue : g^E UNIFAC; courbe en ligne continue : h^E UNIFAC. 1 désigne la décomposition en groupements fonctionnels option 1, et 2 désigne la décomposition option 2, (Tableau 5.3).

Figure 5.14 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : éthanol (1) + EG (2) : (\square) Kracht et al. [101]. (Δ) ethanol (1) + EG (2) issu de Nagashima et al. [102]; courbes en ligne discontinue : g^E UNIFAC; courbe en ligne continue : h^E UNIFAC. 1 désigne la décomposition en groupements fonctionnels option 1, et 2 désigne la décomposition option 2, (Tableau 5.3).

Figure 5.15 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : éthanol + DEG (2) : (\square) résultats expérimentaux; courbes en ligne discontinue : g^E UNIFAC; courbe en ligne continue : h^E UNIFAC. 1 désigne la décomposition en groupements fonctionnels option 1, et 2 désigne la décomposition option 2, (Tableau 5.3).

Figure 5.16 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : éthanol + TEG (2) : (\square) résultats expérimentales; courbes en ligne discontinue : g^E UNIFAC; courbe en ligne continue : h^E UNIFAC. 1 désigne la décomposition en groupements fonctionnels option 1, et 2 désigne la décomposition option 2, (Tableau 5.3).

Figure 5.17 : Présentation des données expérimentales P_{xy} isotherme, pour le mélange eau – ethylene glycol à 371.15K (\diamond) [158] ; l'ajustement au modèle NRTL (courbe en ligne discontinue) ; les prédictions par la méthode UNIFAC (courbe en ligne continue).

Figure 5.18 : Présentation des données expérimentales isobare T_{xy} isotherme, pour le mélange eau – ethylene glycol à 1 atm. (\diamond) [159] ; les prédictions par la méthode UNIFAC (courbe en ligne continue).

Figure 5.19 : Résultats d'équilibre Liquid-Vapeur isotherme pour : R134a (1) + DMF (2) à différentes températures; \circ , 303.30 K; \square , 313.18 K; Δ , 323.34 K; \diamond , 338.26 K; \blacktriangle , 353.24 K; courbes en ligne continue : résultats calculés par le modèle adopté.

Figure 5.20 : Déviation de Pression pour le système R134a (1) + DMF (2) : \circ , 303.30 K; \square , 313.18 K; Δ , 323.34 K; \diamond , 338.26 K; \blacktriangle , 353.24 K.

Figure 5.21 : Résultats d'équilibre Liquid-Vapeur isotherme pour : R134a(1) + DMEDEG (2) à différentes températures ; \circ , 303 K; \square , 313 K; Δ , 323 K; \diamond , 338 K; \blacktriangle , 353 K; Courbes en ligne continue : résultats calculés par le modèle adopté.

Figure 5.22 : Résultats d'équilibre Liquid-Vapeur isotherme pour ; R134a(1) + DMETrEG(2) à différentes températures; \circ , 303 K; \square , 313 K; Δ , 323 K; \diamond , 338 K; \blacktriangle , 353 K; Courbes en ligne continue : résultats calculés par le modèle adopté.

Figure 5.23 : Déviations relatives entre les valeurs de pression mesurées et calculées en utilisant le modèle proposé, pour le système R134a (1) + DMEDEG (2).

Figure 5.24 : Déviations relatives entre les valeurs de pression mesurées et calculées en utilisant le modèle proposé, pour le système R134a (1) + DMETrEG (2) : \circ , This work; \blacklozenge , Coronas *et al.* [107]; Δ , Marchi *et al.* [108].

Figure 6.1 : Equilibres liquide-vapeur isothermes pour le système binaire eau (1) - EG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

Figure 6.2 : Equilibres liquide-vapeur isothermes pour le système binaire eau (1) - DEG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

Figure 6.3 : Equilibres liquide-vapeur isothermes pour le système binaire eau (1) - TEG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

Figure 6.4 : Diagramme d'équilibres liquide-vapeur isothermes pour le système binaire eau (1) - GLR (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

Figure 6.5 : Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur isobares pour le système binaire eau (1) - EG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

Figure 6.6 : Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur isobares pour le système binaire eau (1) DEG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

Figure 6.7 : Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur isobares pour le système binaire eau (1) TEG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

Figure 6.8 : Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur isobares pour le système binaire eau (1) GLR (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

Figure 6.9 : Diagramme d'équilibres liquide-vapeur isothermes pour le système binaire éthanol(1) - EG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

Figure 6.10 : Diagramme d'équilibres liquide-vapeur isothermes pour le système binaire éthanol(1) - DEG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

Figure 6.11 : Diagramme d'équilibres liquide-vapeur isothermes pour le système binaire éthanol(1) - TEG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

Figure 6.12 : Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur isobares pour le système binaire éthanol(1) EG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

Figure 6.13 : Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur isobares pour le système binaire éthanol(1) DEG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

Figure 6.14 : Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur isobares pour le système binaire éthanol(1) TEG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

Figure 6.15 : Diagramme d'équilibres liquide-vapeur isothermes pour le système binaire R134a(1) - DMF (2) : résultats expérimentaux : (\diamond) 303 K ; (Δ) 313 K ; (\circ) 323 K ; (\square) 338K ; (\blacktriangle) 353 K ; les courbes en ligne continue sont les valeurs calculés en utilisant le modèle UNIQUAC.

Figure 6.16 : Diagramme d'équilibres liquide-vapeur isothermes pour le système binaire R134a(1) - DMEDEG (2) : résultats expérimentaux : (\diamond) 303 K ; (Δ) 313 K ; (\circ) 323 K ; (\square) 338K ; (\blacktriangle) 353 K ; les courbes en ligne continue sont les valeurs calculés en utilisant le modèle UNIQUAC.

Figure 6.17 : Diagramme d'équilibres liquide-vapeur isothermes pour le système binaire R134a(1) - DMETrEG (2) : résultats expérimentaux : (\diamond) 303 K ; (Δ) 313 K ; (\circ) 323 K ; (\square) 338K ; (\blacktriangle) 353 K ; les courbes en ligne continue sont les valeurs calculés en utilisant le modèle UNIQUAC.

Figure 6.18 : Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur isobares pour le système binaire R134a(1) + DMF(2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

Figure 6.19 : Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur isobares pour le système binaire R134a(1) + DMEDEG(2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

Figure 6.20 : Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur isobares pour le système binaire R134a(1) + DMEDEG(2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

Figure 6.21 : Diagramme représentatif de la variation de l'énergie libres d'excès de Gibbs en fonction de la fraction molaire du réfrigérant ($g^E - x$) à 298.15 K : (\square) eau (1) + EG (2) ; (Δ) eau (1) + GLR (2) ; (\circ) eau (1) + DEG (2) ; (\diamond) eau (1) + TEG (2) ; En utilisant le modèle UNIQUAC.

Figure 6.22 : Diagramme représentatif de la variation de l'énergie libres d'excès de Gibbs en fonction de la fraction molaire du réfrigérant ($g^E - x$) à 298.15 K : (\circ) éthanol(1) + EG (2) [101] ; (\square) éthanol (1) + TEG (2) ; (Δ) éthanol (1) + DEG (2) ; En utilisant le modèle UNIQUAC.

Figure 6.23 : Diagramme représentatif de la variation de l'énergie libres d'excès de Gibbs en fonction de la fraction molaire du réfrigérant ($g^E - x$) à 303.15 K : (\square) R134a (1) + DMF (2) ; (\circ) R134a (1) + DMEDEG (2); (Δ) R134a (1) + DMETrEG (2) ; En utilisant le modèle UNIQUAC.

Figure 6.24 : Diagramme enthalpie – fraction molaire du couple frigorigène eau (1) – EG (2). UNIQUAC. (h^L-x-T) : Courbes en ligne continue ; (h^L-x-P) : Courbes en ligne discontinue.

Figure 6.25 : Diagramme enthalpie – fraction molaire du couple frigorigène eau (1) – EG (2). UNIQUAC. (h^V-x-T) : Courbes en ligne continue ; (h^V-x-P) : Courbes en ligne discontinue.

Figure 6.26 : Diagramme enthalpie – fraction molaire du couple frigorigène R134a (1) – DMF(2). UNIQUAC. (h^V-x-T) : Courbes en ligne continue ; (h^V-x-P) : Courbes en ligne discontinue.

Figure 6.27 : Diagramme d'Oldham pour le couple frigorigène eau (1) – EG (2). UNIQUAC.

Figure 6.28 : Diagramme d'Oldham pour le couple frigorigène éthanol (1) – TEG (2). UNIQUAC.

Figure 6.29 : Représentation de la variation du coefficient de performance en fonction du taux de circulation ($\Delta\theta = 30^\circ\text{C}$) : (\square) eau (1) + GLR (2) ; (\circ) eau (1) + EG (2) ; (Δ) eau (1) + DEG (2) ; (\diamond) eau (1) + TEG (2).

Figure 6.30 : Diagramme représentant l'effet de g_{Max}^E sur le taux de circulation Cr ($\Delta\theta = 30^\circ\text{C}$)

Figure 6.31 : Diagramme représentant les résultats de l'effet de g_{max}^E sur ($\Delta\theta$), COP = 0.4.

Figure 6.32 : Diagramme représentant les résultats de l'effet de g_{max}^E sur le coefficient de performance à $C_r = 0.5$ et ($\Delta\theta = 30^\circ\text{C}$).

Figure 6.33 : Représentation de la variation du coefficient de performance en fonction du taux de circulation ($\Delta\theta = 30^\circ\text{C}$) : (\square) éthanol (1) + DEG (2) ; (Δ) éthanol (1) + TEG (2) ; (\diamond) éthanol (1) + EG (2)

Figure 6.34 : Diagramme représentant les résultats de l'effet de g_{\max}^E sur le coefficient de performance à $C_r = 8$ et ($\Delta\theta = 30^\circ\text{C}$).

Figure 6.35 : Représentation de la variation du coefficient de performance en fonction du taux de circulation ($\Delta\theta = 30^\circ\text{C}$) : (\circ) R134a (1) + DMETrEG (2) ; (\diamond) R134a (1) + DMEDEG (2) ; (Δ) R134a (1) + DMF (2)

Figure 6.36 : Représentation de la variation du coefficient de performance en fonction de l'élévation de température ($\Delta\theta$) à une valeur fixe du taux de circulation: (\circ) R134a (1) + DMETrEG (2) ; (\diamond) R134a (1) + DMEDEG (2) ; (Δ) R134a (1) + DMF (2)

Figure 6.37 : Diagramme représentant les résultats de l'effet de g_{\max}^E sur le coefficient de performance et l'élévation de température $\Delta\theta$ à $C_r = 1$: (\circ) R134a (1) + DMETrEG (2) ; (\diamond) R134a (1) + DMEDEG (2) ; (Δ) R134a (1) + DMF (2).

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Pompes à Chaleur. [3, 4]

Tableau 1.2 : Bilans massiques et énergétiques d'un cycle (AHT)

Tableau 2.1 : Spécifications du Calorimètre Calvet C80. [63]

Tableau 2.2 : Différents types de cellules expérimentales utilisées dans le C80 [63]

Tableau 2.3: Résumé des avantages et de limitations des techniques expérimentales décrits [73, 79]

Tableau 2.4 : Paramètres des valeurs d'étalonnage de l'équation (2.1).

Tableau 2.5 : Paramètres des valeurs d'étalonnage de l'équation (2.2).

Tableau 2.6 : Coefficients de réponse du TCD (équation (2.3)).

Tableau 3.1: Fournisseurs, Puretés et numéros de CAS des produits utilisés

Tableau 3.2: Enthalpies molaires d'excès des systèmes binaires eau + glycols et glycerol à 298.15 K

Tableau 3.3 : Travaux antérieurs publiés pour les systèmes binaires eau + glycols et glycerol.

Tableau 3.4: Structure moléculaire des constituants : eau, éthanol, EG, DEG, TEG et GLR.

Tableau 3.5: Enthalpies molaires d'excès des systèmes binaires éthanol + DEG et TEG à 298.15K

Tableau 3.6 : Liste des travaux antérieurs publiés pour les systèmes binaires éthanol + diéthylène glycol et triéthylène glycol.

Tableau 3.7 : Fournisseurs et puretés des produits utilisés.

Tableau 3.8: Paramètres critiques [104].

Tableau 3.9 : Comparaison entre les pressions de vapeur du R134a pur expérimentales et calculées par la corrélation issue de la DIPPR [105].

Tableau 3.10 : Résultats expérimentaux (PT_x) pour le système R134a (1) + DMF (2) à différentes températures.

Tableau 3.11 : Résultats expérimentaux (PT_x) pour les systèmes binaires R134a (1) + DMEDEG (2) et R134a (1) + DMETrEG (2) à différentes températures.

Tableau 3.12 : Températures de fonctionnement d'un transformateur de chaleur à absorption.

Tableau 4.1 : Paramètres de l'équation (4.3).

Tableau 4.2: Paramètres de l'équation (4.4).

Tableau 4.3: Paramètres de l'équation (4.5).

Tableau 4.4 : Expressions du terme attractif de quelques équations d'état [87].

Tableau 4.5 : Expression des paramètres c et d pour certaines équations d'état correspondant à l'équation (4.7). [81]

Tableau 4.6 : Modèles de dépendance en température du terme attractif d'une équation d'état cubique. [81]

Tableau 4.7 : Règles de mélanges dérivées de l'énergie et de l'enthalpie libres.

Tableau 5.1: Les valeurs des coefficients de la corrélation de Redlich-Kister et des déviations standard pour les six systèmes binaires étudiés à 298.15 K. A: Eau + EG; B: Eau + DEG; C: Eau + TEG; D: Eau + Glycérol; E: Ethanol + DEG; F: Ethanol + TEG.

Tableau 5.2: La déviation relative* des résultats expérimentales de cette étude et des données de la littérature, en utilisant les coefficients de Redlich – Kister regroupés dans le tableau 5.1.

Tableau 5.3: Paramètres géométriques caractérisant les groupements fonctionnels (k) des constituants utilisés [155]. Indiquant également les deux possibilités de décomposition des glycols (mono-, di- et triéthylène glycol) en groupement fonctionnels (UNIFAC).

Tableau 5.4: Paramètres d'interactions binaires, entre les différents constituants, pour le modèle UNIQUAC, ajustés sur des données expérimentales (de cette étude).

Tableau 5.5 : Paramètres d'interactions entre les différents groupements fonctionnels, pour le modèle UNIFAC [156].

Tableau 5.6 : Coefficient de la fonction alpha de Mathias Copeman.

Tableau 5.7 : Résultats de la pression de vapeur de R134a expérimentales et calculés par l'équation d'état de Peng- Robinson avec la fonction alpha de Mathias – Copeman.

Tableau 5.8 : Résultats expérimentales et calculés de l'équilibre liquide – vapeur du mélange R134a (1) + DMF (2) à différentes températures.

Tableau 5.9 : Valeurs des déviations relatives $Bias_P$ et $MRDP$ en utilisant l'équation d'état de PR associée au règle de mélange MHV1 et au modèle de calcul du coefficient d'activité NRTL.

Tableau 5.10 : Paramètres PSRK; les Propriétés de van der Waals et les paramètres d'interactions (a_{ij}) [156].

Etude de l'Influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la Performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

Tableau 5.11 : Valeurs des déviations relatives BiaisP et MRDP en utilisant le modèle PSRK

Tableau 5.12 : Paramètres de Mathias - Copeman.

Tableau 5.13 : Paramètres NRTL Ajustés pour la règle de mélange de Huron-Vidal.

Tableau 5.14 : Résultats expérimentales et calculés de l'équilibre liquide – vapeur des mélanges binaires R134a + DMEDEG et R134a + DMETrEG à différentes températures.

Tableau 5.15 : Déviations relatives BIASP et AADP en utilisant PR EoS avec la règle de mélange Huron-Vidal, la fonction α de Mathias – Copeman et le modèle du coefficient d'activité.

Tableau 5.16 : Paramètres PSRK; les Propriétés de van der Waals et les paramètres d'interactions (a_{ij})[156].

Tableau 5.17 : Valeurs des déviations relatives BiaisP et AADP en utilisant le modèle PSRK.

Tableau 6.1: Paramètres d'interactions binaires, entre les différents constituants, pour le modèle UNIQUAC, ajustés sur les données expérimentales ELV (de cette étude).

Notations

Abréviations

AHT	Absorption Heat Transformer
AHP	Absorption Heat Pump
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
COP	Coefficient de performance
Cr	Taux de circulation
DIPPR	Design Institute for Physical Properties
DEG	Diéthylène glycol
DMEDEG	Diméthyle éther Diéthylène glycol
DMETrEG	Diméthyle éther Triéthylène glycol
DMF	Dimethylformamide
EG	Ethylène glycol
ELV	Equilibre liquide – vapeur
EoS	Equation of state
FID	Flame ionization detector
GLR	Glycérol
LiBr	Bromure de Lithium
MC	Mathias Copeman
NRTL	Non random two liquids
PR	Peng-Robinson
PSRK	Predictive Soave Redlich Kwong
ROLSI	Rapid online sampler injector
TCD	Thermal conductivity detector
TEG	Triéthylène glycol
UNIFAC	Universal Functional activity coefficient model
UNIQUAC	Universal quasi chemical model

Lettres latines

a	Paramètre de l'équation d'état (Paramètre d'énergie d'attraction) [$\text{Pa}\cdot\text{m}^6\cdot\text{mol}^{-2}$]
b	Paramètre de l'équation d'état (Paramètre de co-volume $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
c	Paramètre de l'équation d'état généralisée
d	Paramètre de l'équation d'état généralisée
f	Fugacité [Pa]
g	Enthalpie libre de Gibbs molaire [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
h	Enthalpie molaire [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
P	Pression [Pa]
R	Constante Universelle des Gaz parfait [$\text{J}/(\text{mol K})$]
T	Température [K]
V	Volume [m^3]
v	Volume molaire [m^3/mol]
q_i	Paramètre de surface de van der waals
r_i	Paramètre de volume de van der waals
W	Travail mécanique (J)
x	Fraction molaire en phase liquide
y	Fraction molaire en phase vapeur
Z	Facteur de Compressibilité

Lettres grecques:

α_{ij}	Paramètre du modèle NRTL
τ_{ij}	Paramètre d'interaction binaire pour le modèle NRTL [J/mol]
ω	Facteur acentrique
γ_i	Coefficient d'activité
$\alpha(T_r, \omega)$	Fonction alpha
ϕ	Coefficient de fugacité
$\Delta\theta$	Elévation de température
ΔH_v	Enthalpie latente de vaporisation
Γ_k	Coefficient d'activité résiduel du groupe k dans le mélange
θ_i	Fraction de la surface moléculaire

Etude de l'Influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la Performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

μ_i	Potentiel chimique du constituant i
ν_k^i	Nombre de groupe de type k dans la molécule i

Indices et exposants

A	Absorbeur
C	Condenseur
E	Evaporateur
G	Générateur
HEX	Echangeur de chaleur
Max	Valeur maximale
M	Mélange
E	Propriété d'excès
<i>c</i>	Propriété à l'état critique
<i>cal</i>	Propriété calculée
<i>exp</i>	Propriété déterminée expérimentalement
<i>i, j</i>	Relatif aux composés i ou j
<i>l</i>	Etat liquide
<i>sat</i>	Propriété à saturation
<i>v</i>	Etat vapeur
<i>f</i>	Fusion

Introduction générale

Introduction générale

1. Problématique et objectifs

Les pompes à chaleur à compression nécessitent pour leur fonctionnement l'utilisation des fluides frigorigènes qui ont généralement montré un impact négatif envers l'environnement. Ils sont composés des substances chloro-fluoro-carbonés (CFC) et hydro chloro-fluoro-carbonés (HCFC) qui malgré leurs excellentes propriétés physiques, ne peuvent plus être utilisés en raison de leur agressivité envers la couche d'ozone, d'où leur remplacement par les HFC ou des fluides naturels tels que l'ammoniac. Ces derniers n'ont pas d'impact évident sur la couche d'ozone mais présentent aussi dans une certaine mesure des inconvénients pour le milieu naturel en causant par exemple l'effet de serre, l'acidification, ... etc. En plus des problèmes environnementaux enregistrés dans l'industrie de production de chaleur et/ou du froid, il y a celui de la consommation de l'énergie qui a une influence primordiale point de vue économique.

Parmi les moyens les plus efficaces pour la conservation d'énergie et la protection environnementale, on trouve la technologie des machines à absorption, notamment, les transformateurs de chaleur à absorption, qui peuvent valoriser les chaleurs perdues (industrielles ou autres) à température intermédiaire vers une chaleur utilisable à haute température. Ils peuvent également utiliser, pour leur fonctionnement, des fluides frigorigènes sans qu'il y ait des effets négatifs sur l'environnement.

Par conséquent la communauté scientifique est interpellée pour promouvoir la recherche et le développement de nouveaux substituts dont les propriétés thermophysiques et thermodynamiques permettront la satisfaction des besoins en réfrigération ou en chauffage, tout en n'ayant aucun impact sur l'environnement et en étant efficaces et compatibles avec les machines frigorifiques et ou les pompes à chaleur.

2. Objectif de l'étude

L'étude repose sur la mise en œuvre de nouveaux fluides frigorigènes pour un transformateur de chaleur à absorption. Le but est tout d'abord le choix d'un fluide frigorigène, présentant des propriétés frigorifiques favorables et une performance comparable

à celle des fluides frigorigènes existant que l'on veut remplacer, tout en étant passif envers la couche d'ozone et ayant un effet de serre négligeable.

Pour pouvoir choisir un fluide frigorigène il faut tester sa performance sur le cycle de la machine à absorption considérée. Ceci peut être réalisé en construisant un modèle de la machine à absorption basé sur le calcul des équilibres de phases liquide-vapeur, bilan de matière et d'énergie, d'exergie, calcul du coefficient de performance et du taux de circulation, ... etc.

Généralement, dans la majorité des études réalisées sur les systèmes à absorption, le choix du meilleur couple frigorigène dépend des valeurs atteintes pour des paramètres clés tels que le coefficient de performance (COP), le taux de ré circulation ainsi que les niveaux de pression imposés par les températures de changement de phases du couple frigorifique et les fractions molaires de ce dernier.

Cependant, d'autres propriétés, telles que les propriétés d'excès peuvent être d'une importance non négligeable pour le choix du couple frigorigène. Par conséquent, dans ce travail, l'étude de la contribution de la fonction d'excès de Gibbs (g^E) de différents couples actifs (Réfrigérant/Absorbant) sur la performance du cycle à absorption, a été considérée. Le but est de montrer, comme suggéré dans la littérature, que le maximum de la fonction d'excès de Gibbs (g_{Max}^E) du couple actif est directement lié à la performance du cycle, procurant ainsi un moyen d'évaluation assez fiable.

Donc les objectifs de ce travail ont été de :

- Passer en revue le développement des transformateurs de chaleur à absorption,
- Etudier des propriétés thermophysiques des nouveaux fluides actifs,
- Effectuer des mesures expérimentales,
- Développer des modèles thermodynamiques,
- Développer un modèle de calcul de la performance du cycle d'un transformateur de chaleur à absorption,
- Tester la performance des nouveaux fluides sur le cycle à absorption considéré.

3. Arrangement du manuscrit

Le présent comporte six chapitres qui sont comme suit:

Dans le premier chapitre, une présentation des pompes de chaleur à absorption est effectuée, en décrivant le principe, les différents types et les principaux fluides frigorigènes utilisés pour ce type de technologie. Les diagrammes thermodynamiques les plus pratiques pour les études des systèmes à absorption sont aussi présentés. Le chapitre est clôturé par une analyse thermodynamique d'un cycle d'un transformateur de chaleur à absorption.

Le second chapitre décrit en détail les différentes techniques expérimentales utilisées et existantes qui permettent de réaliser des mesures d'enthalpies molaires d'excès ainsi que des mesures d'équilibres entre phases notamment des équilibres liquide – vapeur.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux réalisés. Sont d'abord présentées les enthalpies molaires d'excès des six systèmes binaires eau/glycols (mono-, di- et triéthylène glycol), eau/glycérol et éthanol/diéthylène glycol et éthanol/triéthylène glycol, mesurées à la pression ambiante et à une température de 298.15 K en utilisant la technique du Calorimètre C8. Ensuite la solubilité du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (R134a) est présentée en conditions d'équilibre « liquide-vapeur » et mesurée à différentes températures de 303 à 353 K par la technique Statique – Analytique dans des solvants organiques (diméthylformamide, DMF, diméthyléther-diéthylène glycol (DMEDEG), et diméthyléther-triéthylène glycol (DMETrEG)).

Dans le quatrième chapitre, l'accent sera mis sur les principaux modèles utilisés pour la modélisation des données expérimentales, en particulier les équilibres liquide-vapeur. Le deuxième volet de ce chapitre est dédié à la présentation du modèle établi pour la détermination du coefficient de performance du cycle d'un transformateur de chaleur à absorption.

Le cinquième chapitre s'intéresse à exposer la présentation des résultats expérimentaux par les modèles thermodynamiques adoptés.

Le sixième chapitre donne toutes les représentations des différentes propriétés ayant une importance dans la valorisation des couples frigorifiques étudiés. La discussion de ces résultats est aussi donnée dans ce chapitre.

Finalement la conclusion de ce manuscrit récapitule les différents résultats auxquels cette étude a abouti tout en donnant certaines suggestions.

Chapitre 1

POMPES A CHALEUR A ABSORPTION

RESUME

Ce chapitre présente les pompes à chaleur à absorption, notamment leur mode de fonctionnement et les différents fluides frigorigènes utilisés pour ces cycles, avec une description de leurs impacts sur l'environnement, en particulier l'effet de serre et la destruction de la couche d'ozone. Finalement, une présentation des principaux diagrammes thermodynamiques à absorption suivie d'une analyse thermodynamique du cycle d'un transformateur de chaleur à absorption sont données en dernier.

ABSTACT

This chapter presents the absorption heat pumps, particularly their operating mod and the various refrigerants used for these the absorption cycles, along with a description of their impacts on the environment, in particular the greenhouse effect and the depletion of the ozone layer. Finally, a presentation of the main thermodynamic absorption diagrams followed by a thermodynamic analysis of a heat transformer cycle, are given at the end.

Chapitre : Un

Pompes à chaleur à absorption

1.1. Introduction

Historiquement bien que le principe thermodynamique du pompage de chaleur fût découvert au début du 19^{ème} siècle par Carnot, Kelvin et autres [1], son application ne démarra qu'en 1834 pour le froid et en 1855 pour la production de chaleur où Peter Ritter von Rittinger avait réussi à faire fonctionner la première pompe à chaleur consistant en un système à cycle ouvert à compression mécanique de vapeur directement entraînée par l'énergie hydraulique [1]. Bien plus tard, le procédé à vapeur fermé fut utilisé pour générer de la chaleur utile [1]. Bien qu'en 1859, le cycle frigorifique à compression de vapeur avait déjà 25 ans d'existence, la génération d'énergie mécanique était difficile du fait de l'inexistence du moteur électrique à cette époque d'où le recours à la machine à vapeur, ce qui n'était pas assez simple. Cependant la production de chaleur comme énergie était toujours assez facile d'où l'orientation donnée par Ferdinand Carré¹ en 1857 à ses recherches, privilégiant les systèmes frigorifiques fonctionnant par la chaleur, après avoir justement mis en évidence les difficultés à travailler sur les systèmes à compression de vapeur [2]. La solution au problème fût l'objet du brevet du 24 août 1859² [2] et consista à remplacer le compresseur par un ensemble d'appareils mettant en œuvre une absorption puis une désorption du frigorigène par un solvant approprié, d'où le terme de système à absorption [2].

De par l'importance des pompes à chaleur dans ce travail, il serait peut être assez utile de revoir dans les sections suivantes leur description ainsi que les principes fondamentaux sur lesquels elles sont basées.

1.2. *Qu'est ce qu'une pompe à chaleur ?*

Le terme 'pompe à chaleur' réfère à une machine thermodynamique pouvant technologiquement faire passer la chaleur d'un niveau de température bas vers un autre plus élevé. C'est donc un système qui permet de valoriser utilement de l'énergie sous forme de

¹ Ferdinand Carrée (1824-1900), ingénieur français, polyvalent.

² Avec son additif du 23 août 1860.

chaleur lors de son aspiration d'une source froide pour être refoulée vers une source chaude à température plus élevée. Une pompe à chaleur peut aussi être considérée comme un moyen pouvant intervenir thermodynamiquement pour inverser le sens naturel et spontané de transfert de chaleur qui est celui des hautes vers les basses températures et ce conformément au deuxième principe de thermodynamique. A ce stade déjà l'importance de ces systèmes thermodynamiques tels que les machines frigorifiques, les pompes à chaleur, ... etc. qui permettent d'agir sur le sens de transfert de chaleur naturel, peut être constatée [3].

Les pompes à chaleur (PAC) dont une représentation schématique du principe est montrée par la figure 1.1, ont plusieurs applications assez importantes, de nature domestique ou industrielle. A titre d'exemple, peuvent être citées le chauffage des bâtiments et la production de la chaleur pour différents procédés industriels.

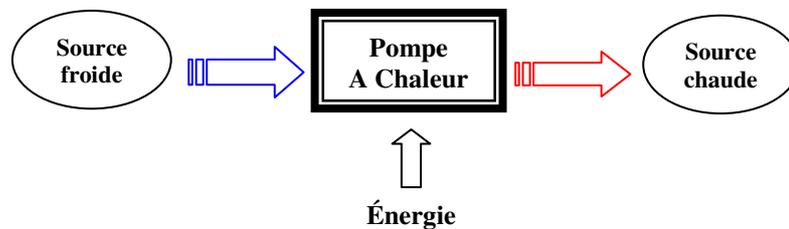


Figure 1.1. Principe d'une pompe à chaleur

En d'autre terme, une pompe à chaleur fonctionne de la même manière qu'un réfrigérateur mais dans le sens inverse. En effet pour un réfrigérateur, la chaleur intérieure est extraite et est rejetée vers l'extérieur, contrairement à un système de chauffage avec PAC où la chaleur est prélevée à partir d'un fluide à l'extérieur et refoulée vers l'intérieur par le biais de cette faculté induite de pompage. Cependant les deux systèmes prélèvent de la chaleur d'une source froide vers une autre plus chaude.

1.2.1. Différents types de Pompes à Chaleur

Principalement l'énergie peut être présente sous forme mécanique ou de chaleur, avec évidemment la possibilité d'être transformée d'une forme à l'autre. Comme montré par la figure 1.2 et le tableau 1.1, les pompes à chaleur qui reçoivent de l'énergie mécanique dénotée W , doivent similairement aux moteurs thermiques, impliquer au moins deux sources calorifiques, d'où la dénomination pompe à chaleur ditherme. D'autres configurations de machine nécessitent au moins trois sources de chaleurs donnant les pompes à chaleur tri-thermes comme illustré par les figures 1.4 et 1.5 ainsi que le tableau 1.1, ci-dessous [3].

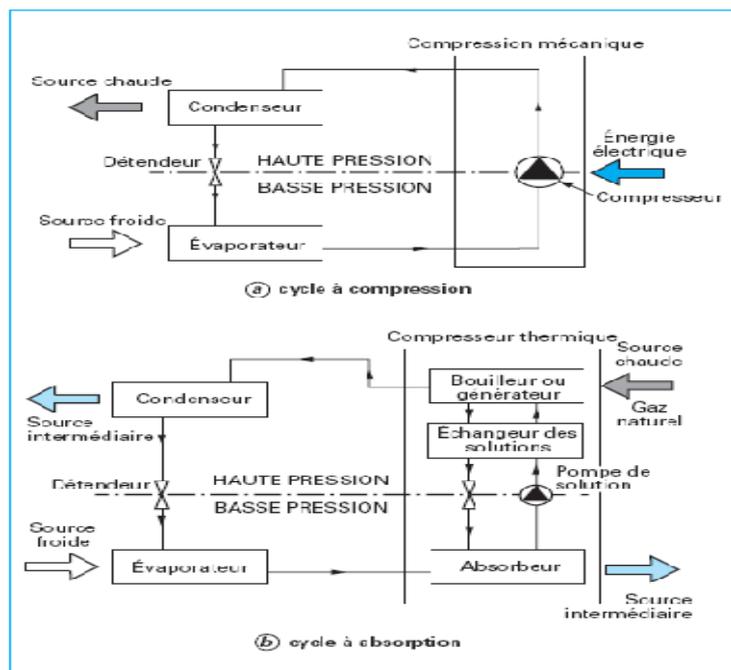
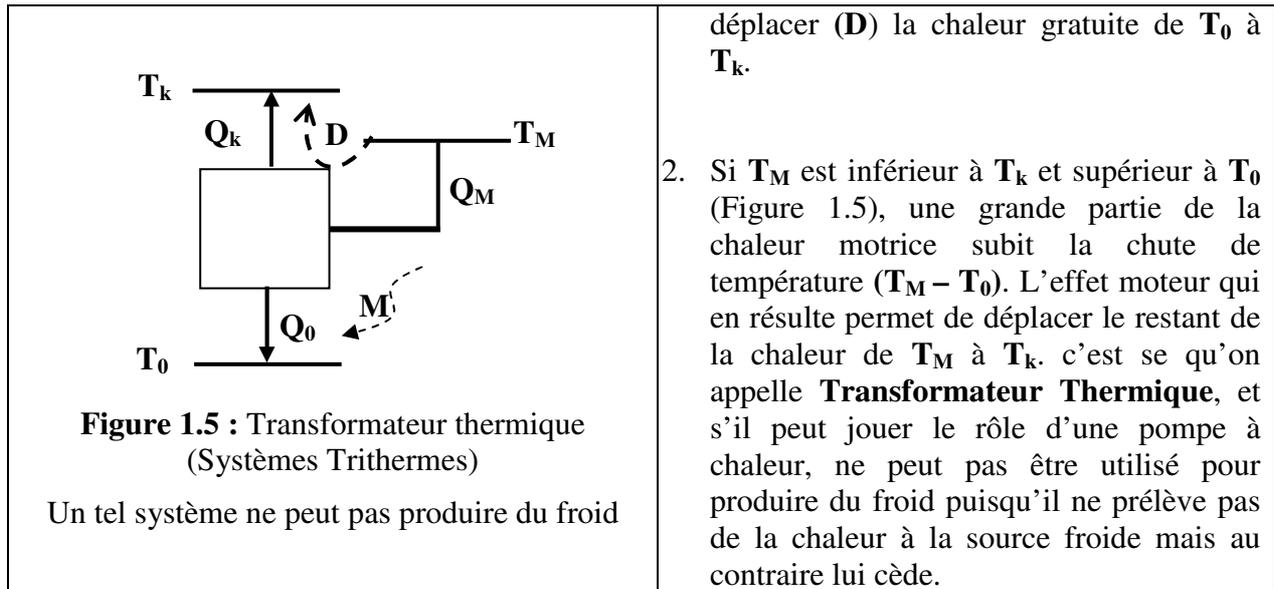


Figure 1.2 : Comparaison des cycles à compression et à absorption

Source : Par Éric AUZENET et Michel CLERC-RENAUD. *Pompes à chaleur. Techniques de l'Ingénieur.*

Tableau 1.1 : Pompes à Chaleur. [3, 4]

Figures	Description
	<p>La source froide T_0, où la chaleur gratuite est prélevée, la source chaude T_k, où la chaleur est cédée et W l'énergie mécanique mise en œuvre pour assurer le transfert.</p>
	<p>En plus des deux sources T_0 (source froide) et T_k (source chaude), une troisième source T_M qui fournit de la chaleur motrice Q_M. Pour cette configuration on peut distinguer deux cas :</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Si T_M est supérieur aux deux autres sources (Figure 1.4), la machine peut indifféremment jouer le rôle de machine frigorifique ou de pompe à chaleur. Notons bien que la chute de température ($T_M - T_k$) que subit la chaleur motrice exerce un effet moteur (M) qui permet de



D'un point de vue énergétique, les pompes à chaleur thermiques apparaissent moins efficaces que celles mécaniques. Pour assurer une même tâche donnée, les premières nécessitent un équivalent d'énergie mécanique W plus grand que celui consommé par les deuxièmes. Cependant l'intérêt pour les pompes de chaleur thermiques est principalement dû à la plus grande disponibilité de la chaleur par rapport à l'énergie mécanique qui elle dépend de différentes sources surtout électriques qui sont parfois assez coûteuses. Donc Globalement les pompes à chaleurs trithermes peuvent être considérées comme plus simples et peut être aussi plus efficaces que celles mécaniques [3].

Généralement, il existe deux grands types de pompes à chaleur: les pompes à chaleur électriques et les pompes à chaleur à gaz.

Une pompe à chaleur électrique se compose des éléments suivants: un échangeur captant la chaleur à partir du milieu extérieur (sol, eau ou air), un compresseur et un système de restitution (échangeur + pompe ou ventilateur) pour transférer la chaleur vers le milieu intérieur (eau, air). Un fluide frigorigène circule à travers ces composants en subissant les différentes phases d'un cycle thermodynamique qui sont une évaporation, une compression, une condensation et une détente. Ceci permet ainsi de pomper de la chaleur de la source froide vers les émetteurs de chaleur [5].

Les pompes à chaleur à gaz peuvent être de deux technologies différentes: les unes à moteur gaz et les autres à absorption. Le fonctionnement d'une PAC à moteur gaz repose sur le même principe que celui d'une PAC électrique où le fluide frigorigène du cycle

thermodynamique est mis en mouvement par un compresseur comme montré par la figure 1.2. La principale différence réside dans la source de production de l'énergie de compression. En effet, dans le cas de la PAC à compression gaz, c'est un moteur thermique qui fournit au compresseur son énergie mécanique par le biais d'un arbre ou d'une courroie. Les modèles actuellement distribués existent en version air/air ou air/eau [5].

Les pompes à chaleur à absorption qui sont l'objet de la présente étude, seront traitées plus en détails dans les sections suivantes.

1.3. Pompes à Chaleur à Absorption

Dans une pompe à chaleur à absorption, la compression par moteur est remplacée par un système à absorption couplé à un générateur de chaleur. Le fluide véhiculé dans le système selon le cycle thermodynamique d'une PAC à absorption est un couple frigorigène/absorbant [5].

La technologie d'une pompe à chaleur à absorption est très similaire à celle des machines frigorifiques à absorption. La différence principale réside surtout dans le fait que l'objectif n'est plus la production frigorifique mais surtout la production calorifique de l'absorbeur et du condenseur.

Une machine à absorption comporte deux parties principales :

- Un compresseur formé de l'ensemble générateur (bouilleur) – absorbeur, dont le but est de fournir un réfrigérant à haute pression, et d'aspirer ce même réfrigérant à basse température;
- Un ensemble condenseur – vanne – évaporateur identique à celui des machines à compression. Le compresseur fonctionne en utilisant comme fluide actif un mélange d'un réfrigérant volatil et un solvant peu volatil.

Le cycle fondamental à absorption a deux configurations possibles : la pompe à chaleur à absorption (PAC, Type I) et le transformateur de chaleur (PAC, Type II). La différence entre les deux configurations consiste en la différence du niveau de pression dans les quatre principaux échangeurs thermiques (l'évaporateur, l'absorbeur, générateur et le condenseur), qui influe sur les niveaux de température des flux de chaleur.

Comme mentionné précédemment, ce travail concerne les pompes à chaleur à absorption mais avec, cependant, un intérêt particulier pour la deuxième configuration des

cycles à absorption « transformateur de chaleur à absorption » qui est juste exposée dans la section suivante.

1.3.1. Transformateur de chaleur à absorption (PAC, Type II)

1.3.1a. Revue historique

D'après des références rapportées dans la littérature, il ressort que les principes de base des cycles idéaux d'un transformateur de chaleur à absorption furent proposés pour la première fois par Altenkrich 1913-1920 [6], puis développés davantage en une forme plus complète et avec une esquisse systématique très claire par Nesselmann 1933 [7]. Toutefois, dans les premières années, seulement quelques applications pratiques furent suggérées (Niebergall, 1955 [8]).

En raison du faible prix de l'énergie, le coût élevé de l'investissement et le manque de fluides actifs appropriés, les transformateurs de chaleur furent pratiquement délaissés jusqu'à la fin des années soixante-dix, avec la forte hausse des prix de l'énergie [9]. A partir de 1976, les Japonais réalisèrent beaucoup de travaux de recherche sur le développement de la pompe à chaleur pour aboutir à la construction du premier transformateur de chaleur industriel en 1981 (Mashimo, 1987 [10]), basé sur l'utilisation d'une vapeur organique à une température de 98°C (chaleur perdue) pour produire de l'eau chaude à la température de 133°C d'où une capacité calorifique produite de l'ordre de 2354 KW avec un coefficient de performance égal à 0.45. En mars 1984, le premier transformateur de chaleur industriel européen fût installé en Allemagne (Suhr, 1985 [11]). Il pouvait transformer de la chaleur perdue à une température de 100°C à une chaleur utile d'une température de 145°C avec une capacité calorifique d'environ 1MW. Par conséquent plusieurs pays européens, comme l'Allemagne, le Suède, la France et les Pays-Bas (Netherlands), encouragèrent le développement de tels transformateurs de chaleur [9]. Le premier transformateur de chaleur industriel aux Pays-Bas avait été mis en service en 1985, utilisant de la vapeur saturée à la température de 100°C pour en produire à la température de 145°C avec une capacité calorifique de 780 KW (Bouma, 1990 [12]). Un autre transformateur de chaleur industrielle aux Pays-Bas fût opérationnel depuis 1991 dans une usine d'acier (Hoogovens Groep BV), récupérant la chaleur résiduaire (perdue) de l'eau de refroidissement à 90°C, pour produire de la vapeur utile (utilisable) à 130°C avec une capacité de 4,2 MW (Artamo, 1993 [13]).

Stephan et Seher [14, 15] ont passé en revue les connaissances sur les transformateurs de chaleur à absorption, par le biais d'exemples de réalisations et d'applications pratiques tout

en se basant sur une analyse thermodynamique. Les transformateurs de chaleur utilisant H₂O – LiBr (Bromure de Lithium) furent étudiés par de nombreux chercheurs, tels que Nokanishi (1981) [16], Watanabe (1981) [17], Kripalani et al. (1984) [18], Suhr (1985) [11], Grossman (1986) [19] et Mashimo (1987) [10], par contre ceux utilisant NH₃-H₂O furent étudiés par Rojey et al. (1983) [20], Ertas (1987) et al. [21], et Ismail (1995) [22].

Depuis 1981, des dizaines de transformateurs de chaleur industriels ont été installés et opérationnels utilisant le couple H₂O – LiBr, principalement au Japon (Mashimo, 1987 et Berntsson et al. 1989 [23]).

Après les transformateurs de chaleur à absorption avec de nouveaux cycles et de nouveaux fluides actifs firent leur apparition. En effet des transformateurs à double effet (transformateur de chaleur à double étage) furent proposés et rapportés par Alefeld et al. (1985) [24], Bokelmann (1987) [25] et Felli et al (1991) [26]. Le premier transformateur de chaleur à absorption bi-étagé fût fabriqué par Mitsubishi Electric Corporation au Japon (Yamanaka, 1989[27]). Par ailleurs, plusieurs études ont été consacrées à la recherche des nouveaux fluides actifs. De nouveaux couples prometteurs furent suggérés par Seher et (1983) [28], Bokelmann (1986) [29], Nowaczyk et al. (1987) [30], Bore (1988) [31], Tyagi et al (1989) [32], Zhuo et al. (1996) [33] et Vincenzo Tufano (1997) [34].

1.3.1b. Travaux récents

Ces dernières années le monde est de plus en plus concerné par la consommation d'énergie et la protection de l'environnement, encourageant l'utilisation des transformateurs de chaleur dans des applications industrielles. Xuehu et al. (2003) [35] présentèrent des résultats concernant l'application d'un transformateur de chaleur à absorption pour récupérer de la chaleur d'une usine de caoutchouc synthétique. Adnan et al. (2003) [36], étudièrent l'effet des irréversibilités sur la performance d'un transformateur de chaleur utilisé pour augmenter la température des bassins solaires (Solar ponds). Bourouis et al. (2004) [37] étudièrent numériquement le potentiel du mélange eau – (LiBr + LiI + LiNO₃ + LiCl) à purifier l'eau de mer en utilisant un transformateur de chaleur à absorption mono étage. D'après les travaux les plus récents, il peut être noté qu'une attention particulière sur l'étude de l'application du transformateur de chaleur à absorption dans les procédés de purification de l'eau est accordée, comme rapporté par Rosenberg et al. (2008) [38], Hernández et al. (2009) [39], Velazquez et al. (2009) [40] et Escobar et al. (2009) [41]. Aussi Rabah (2009) [42] effectua une analyse énergétique et exergetique du système de dessalement de l'eau intégrée

dans un transformateur de chaleur solaire. Rabah (2010) [43] étudia également la possibilité d'utilisation des transformateurs de chaleur à simple et double effet pour le dessalement de l'eau de mer.

En plus des études sur les applications industrielles des transformateurs de chaleur, d'autres études ont concerné surtout leur performance, utilisant de nouveaux fluides actifs comme rapporté par Juan Yin et al. (2000) [44] qui ont présenté une étude comparative des performances d'un transformateur de chaleur à absorption en utilisant les couples actifs : H₂O/LiBr, TFE (2,2,2- trifluoroéthanol) / NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone), TFE/E181 (glycol diméthyléther tétra-éthylène) et TFE / PYR (2-pyrrolidone). Xu Shiming et al. (2001) [45], étudia la performance d'un cycle absorption de transformation de chaleur à avec auto-régénération en utilisant TFE-NMP comme fluide actif. Zongchang et al. (2005) [46] étudièrent la performance d'un transformateur de chaleur double effet (bi-étagé) en utilisant le mélange organique Trifluoroethanol (TFE) – tétra-éthylène glycol dimethylether (TEGDME ou E181) comme nouveau fluide actif. D'autres études ont été également réalisées pour étudier de nouveaux cycles de transformateurs, tels que celle menées par L. Shi J et al. (2001) [47], sur un nouveau cycle d'un transformateur de chaleur injecteur – absorption, ou celle de D. Alonso et al. (2002) [48] qui proposèrent un nouveau cycle appelé transformateur de chaleur à absorption – Démixtion opérant avec un mélange partiellement miscible. Zongchang et al. (2003) [49] étudia le rendement thermodynamique d'un nouveau cycle bi-étagé d'un transformateur de chaleur à absorption en se basant sur les propriétés thermodynamiques de la solution aqueuse de Bromure de Lithium et sur les bilans de masse et d'énergie. Adnan et al. (2005, 2007) [50, 51] effectuèrent leurs études sur le cycle d'un transformateur de chaleur injecteur – absorption en proposant de déterminer les paramètres de performance en fonction des températures de fonctionnement du cycle ainsi qu'une analyse exergetique du cycle, en utilisant l'approche (Artificial Neural Network Approach).

1.3.1c. Mode fonctionnement d'un transformateur de chaleur à absorption

Le transformateur de chaleur à absorption (AHT) fonctionne selon les mêmes processus d'absorption. Il a donc les mêmes composantes et fonctionnement qu'une pompe à chaleur à absorption. Cependant pour cette configuration la plus haute température est atteinte au niveau de l'absorbeur. Ainsi le transformateur de chaleur peut fonctionner par le biais de la chaleur perdue, à une température intermédiaire entre celle du niveau demandé et celui environnant. Cette dernière est récupérée par le générateur pour produire de la chaleur 'utile'

à haute température au niveau de l'absorbeur. La chaleur inutilisable sera perdue à basse température au niveau du condenseur.

A titre comparatif, les schémas des cycles de la pompe à chaleur à Absorption et celui du transformateur de chaleur à Absorption sont montrés, respectivement par les figures 1.6a et 1.6b [52].

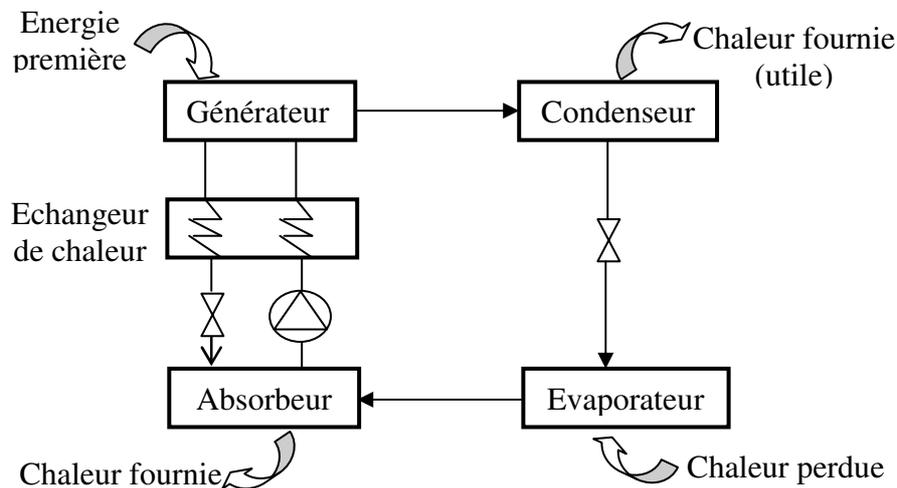


Figure 1.6a : Pompe à chaleur à Absorption.

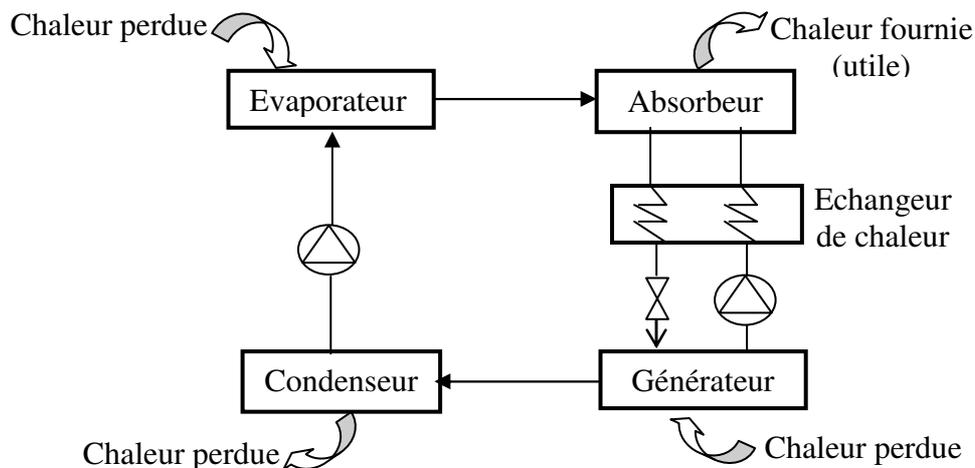


Figure 1.6b : Transformateur de chaleur à Absorption.

La figure 1.7 montre schématiquement un cycle monoétagé d'un (AHT) qui est constitué d'un générateur, un absorbeur, un évaporateur, un condenseur, un échangeur de chaleur HEX, deux pompes P_S et P_C , et un détendeur D. La chaleur qui assure le fonctionnement du cycle est à un niveau de température intermédiaire (T_G et T_E) avec Q_G et Q_E , respectivement fournies au générateur et l'évaporateur du (AHT), et Q_C représentant la chaleur inutilisable fournie par le condenseur à un niveau de température bas T_C . L'avantage qu'offre ce système réside dans le fait que l'absorbeur fournit de la chaleur Q_A qui peut être valorisée à un haut niveau de température T_A [53].

Comme pour les machines frigorifiques à absorption, le transformateur de chaleur à absorption a deux circuits comportant chacun deux parties distinctes :

- Le circuit du fluide frigorigène pur qui va de la sortie du bouilleur à l'entrée de l'absorbeur en passant par le condenseur, la pompe (au lieu d'un détendeur dans le cas d'une machine frigorifique à absorption) et l'évaporateur et le circuit de fluide frigorigène non pur (solution riche ou fluide frigorigène) qui va de la sortie de l'absorbeur à l'entrée du bouilleur.
- Le circuit de solvant riche en fluide frigorigène entre l'absorbeur et le bouilleur et le circuit de solvant pauvre en fluide frigorigène entre la sortie du bouilleur et l'entrée de l'absorbeur en passant par l'échangeur de chaleur.

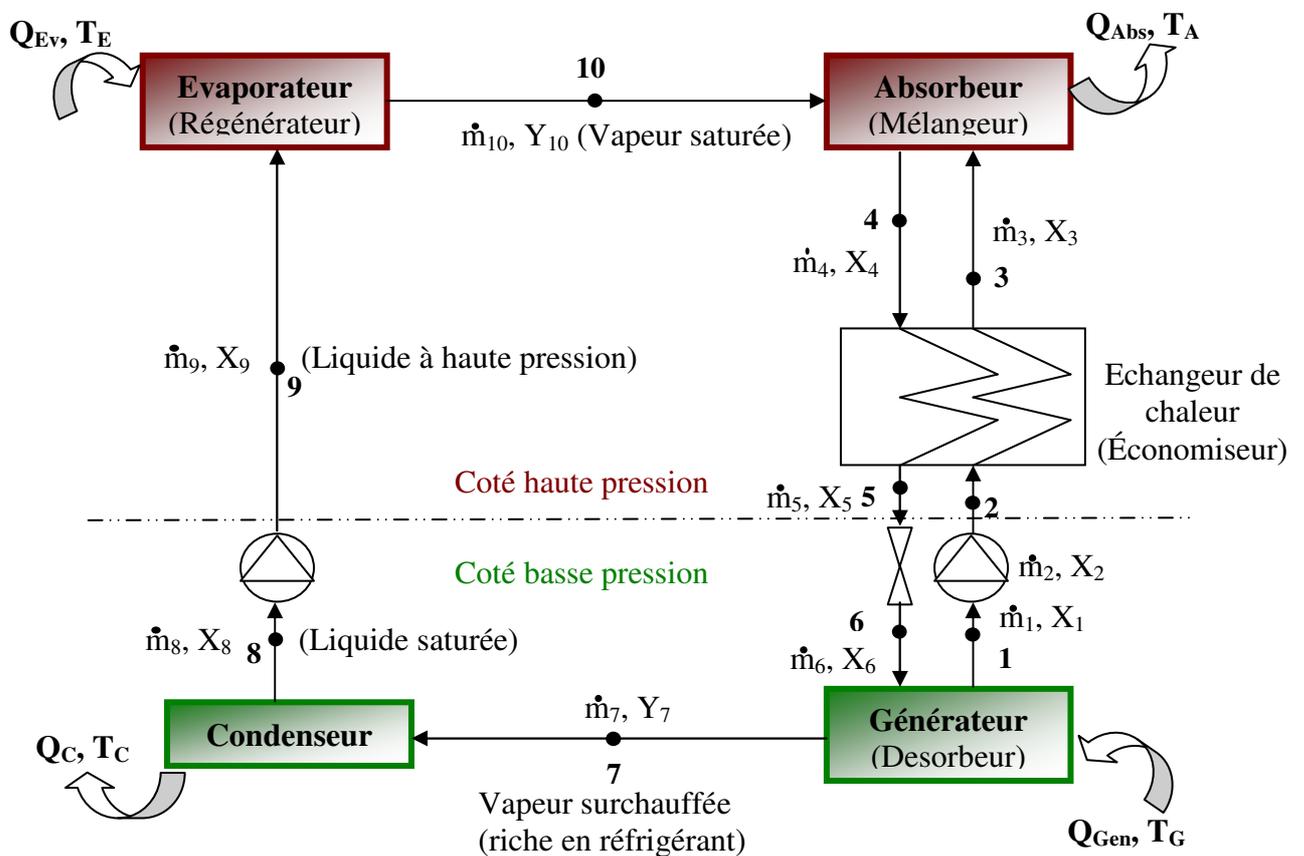


Figure 1.7 : Schéma représentatif d'un cycle mono étagé d'un transformateur de chaleur à absorption. AHT

Il peut être constaté sur la figure 1.7, que le fluide frigorigène issu du point 10 provenant de l'évaporateur, qui est un échangeur thermique entre le milieu à refroidir (air, eau) et le fluide frigorigène, se vaporise en prélevant la chaleur du milieu à refroidir et entre dans l'absorbeur pour subir une absorption par une solution pauvre en fluide frigorigène

provenant du bouilleur. La chaleur produite lors de l'absorption est évacuée par un fluide de refroidissement circulant dans un circuit secondaire afin d'augmenter la concentration du fluide frigorigène dans la solution. Donc la solution enrichie est envoyée vers le bouilleur.

1.4. Fluides frigorigènes

Produire de la chaleur ou fournir du froid d'une manière efficace et durable nécessite un fluide frigorigène avec certaines caractéristiques, dont quelques unes parmi les plus importantes sont citées comme suit [54] :

- Avoir des propriétés thermodynamiques adéquates (puissance frigorifique volumique élevée, bonne conductivité thermique, ... etc.);
- Etre compatible avec les matériaux et les huiles classiques;
- Etre non toxique pour l'homme et sans impact sur l'environnement;
- Etre ininflammable et avoir un coût raisonnable.

Cependant, du fait que les variations des différentes caractéristiques n'engendrent pas nécessairement que des améliorations, le choix du fluide frigorigène va être réalisé de manière à trouver un compromis, et ce en fonction des besoins spécifiques en froid ou en chaleur du système considéré.

Actuellement il existe deux principaux groupes de fluides frigorigènes:

- Les réfrigérants naturels tels que l'ammoniac ou le dioxyde de carbone qui sont des substances présentes dans la nature et certains hydrocarbures. L'utilisation de ces fluides entraîne, pour des raisons de sécurité, des contraintes techniques souvent plus complexes que les réfrigérants halogénés, mais ont globalement un impact environnemental plus réduit par rapport à ces derniers.
- Les réfrigérants halogénés qui sont des fluides du groupe des halocarbures, connus comme étant les Chlorofluorocarbures (CFC), les Hydrochlorofluorocarbures (HCFC) et les Hydrofluorocarbures (HFC). De par leur composition chimique, les CFC sont d'une grande stabilité et ont grande durée de vie dans l'atmosphère. Par contre les HCFC sont moins stables que les CFC et ils se dissocient en partie lors de leur passage dans l'atmosphère. Les CFC comme les HCFC sont pratiquement des réfrigérants ininflammables et possèdent de bonnes propriétés physiques, mais malheureusement ils ont un impact nocif sur l'environnement de par la présence de chlore causant la déplétion de la couche d'ozone d'où leurs bannissement. Les HFC sont des molécules

composées d'hydrogène, de fluor et de carbone, ils sont apparus comme substitués des CFC et HCFC. Cependant, bien que leur potentiel de destruction de l'ozone soit nul, leur potentiel de réchauffement de la planète est assez élevé causant le phénomène d'effet de serre. Ils peuvent également se décomposer, selon leur structure, en acide fluorhydrique et / ou en acide trifluoracétique [54].

Comme mentionné précédemment il y'a deux types de pompes à chaleur : celles à compression mécanique ou celles à absorption. Le choix du type des fluides frigorigènes dépend des températures des sources froide et chaude (PAC de basse et moyenne température (0 à 50°C), et PAC à haute température (70 à 120°C)) ainsi que sur le type de technologie (à compression mécanique ou à absorption). Les pompes à chaleur à absorption utilisent comme fluides frigorigènes un mélange binaire, dont l'un est beaucoup plus volatil que l'autre.

1.4.1. Fluides à Absorption (Réfrigérant – Absorbant)

Conventionnellement, les mélanges binaires; Eau – Ammoniac ($\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$) et Bromure de lithium – Eau ($\text{LiBr} - \text{H}_2\text{O}$) sont les seuls couples qui soient utilisés pour les cycles à absorption. Parmi les conditions requises pour qu'un couple donné soit approprié, il faut d'une part que le solvant ait une grande affinité vis à vis du soluté (réfrigérant), et d'autre part que ce dernier soit beaucoup plus volatil que le solvant, afin que la séparation des deux constituants soit la meilleure possible. [45, 55, 56]

Avec le couple LiBr- H_2O , l'eau est le réfrigérant, ce qui impose deux contraintes : d'une part les pressions de travail sont très basses compte tenu de la loi de pression saturante de l'eau, et d'autre part la température minimale du cycle doit être supérieure à 0 °C. Cependant, le couple LiBr- H_2O est utilisé pour les transformateurs de chaleur à absorption, et représente certains avantages tels qu'une enthalpie d'évaporation élevée, de bonnes propriétés thermodynamiques, non-toxique, non-explosive, ininflammable, ... etc. Sur la base d'une étude comparative entre les couples Ammoniac – Eau et Eau – Bromure de Lithium utilisés dans un transformateur de chaleur à absorption, E. Kurem et al [57] ont pu conclure que le couple Eau - Bromure de Lithium donne une meilleure performance.

Le couple $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ est surtout utilisé dans des systèmes de réfrigération à absorption, à cause de ses propriétés thermodynamique assez intéressantes [33]. Cependant, malgré leurs avantages, ces fluides ont quelques inconvénients : l'ammoniac est volatil, toxique et inflammable et est corrosif envers le cuivre et l'utilisation du couple $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ comme fluide actif dans des transformateurs de chaleur sera limitée à cause de sa haute

pression de travail et le faible niveau de sécurité. De la même façon l'utilisation de la solution H₂O - LiBr à des températures ou concentrations élevées est limitée par la corrosion ou la cristallisation [58, 45].

Il convient, que l'affinité soit la plus grande possible entre le réfrigérant et la substance absorbante. Seul le réfrigérant doit parcourir la boucle frigorifique ; l'absorbant doit rester confiné dans le circuit des solutions. Il importe donc qu'il y ait une grande différence entre les pressions de vapeur du frigorigène et de l'absorbant ou similairement un grand écart entre les températures d'ébullition du frigorigène et de la substance absorbante [59].

1.5. Diagrammes thermodynamiques

Les couples frigorigène-absorbant des systèmes à absorption sont des mélanges zéotropes de substances dont les pressions de vapeur sont très différentes. La figure 1.8 représente le comportement d'un tel mélange comme NH₃ - H₂O, dans le diagramme classique température/concentration massique par rapport au réfrigérant (NH₃).

La figure 1.8, montre aussi que pour chacune des pressions prises comme paramètre, la température varie au cours des changements d'état du mélange considéré, se qui est le cas pour les mélanges zéotropes. Il est donc nécessaire de considérer deux courbes différentes température / composition du mélange : [59]

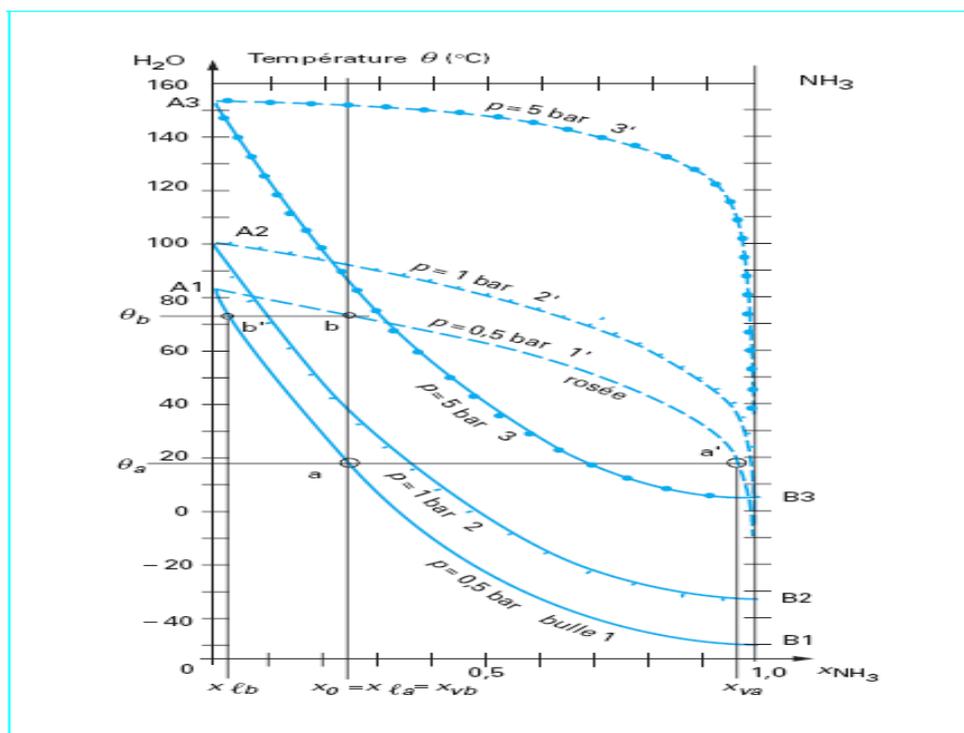


Figure 1.8 : Diagramme thermodynamique du couple ammoniac-eau [59]

- la **courbe de bulle** qui donne pour chaque teneur massique en ammoniac, la température d'ébullition commençante du mélange liquide (point de bulle). Les trois courbes 1, 2 et 3 correspondent, respectivement, aux trois pressions de 0.5, 1 et 5 bars. Pour chaque pression considérée, le domaine situé au-dessous de la courbe de bulle est le domaine des mélanges liquides sous-refroidis ;
- la **courbe de rosée** qui donne pour chaque teneur massique en ammoniac, la température de condensation commençante du mélange gazeux (point de rosée). Les courbes 1', 2' et 3' correspondent respectivement aux trois pressions ci dessus. Pour chaque pression considérée, le domaine situé au-dessus de la courbe de rosée est le domaine des mélanges gazeux surchauffés.

Pour les mélanges zéotropes les courbes de bulle et de rosée n'intersectent que sur les axes ce qui correspond aux cas de constituants purs, comme montrés par les points A1, A2 et A3 pour l'eau et B1, B2 et B3 pour l'ammoniac, aux trois pressions considérées. [59]

1.5.1. Diagramme d'Oldham* (Diagramme $\log p$ /- $1/T$)

Ce diagramme fût proposé par Oldham en 1934 [59]. Il est le plus utilisé et le plus pratique pour une étude d'une machine à absorption et dont une illustration est montrée sur la figure 1.9. Il montre la variation de ($\log P$) avec $-1/T$. Les courbes traduisant l'équilibre du système binaire aussi bien dans la phase vapeur que la phase liquide sont pratiquement linéaires. Par exemple, pour le couple NH_3-H_2O , la droite de teneur (100 %) correspond à l'équilibre liquide-vapeur de l'ammoniac pur, la droite de teneur (0 %) à l'équilibre liquide-vapeur de l'eau pure.

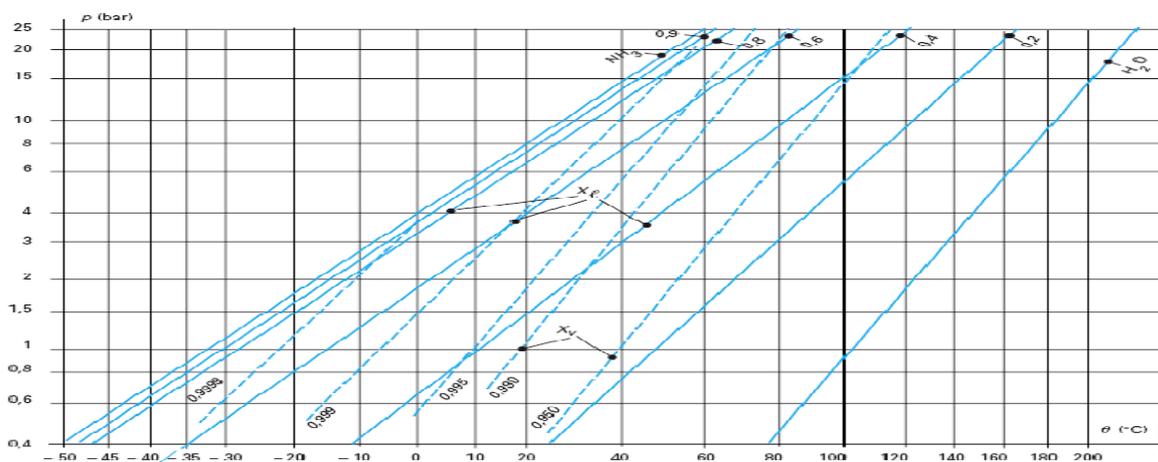


Figure 1.9 : Diagramme d'Oldham du couple NH_3-H_2O . [59]

* Certains auteurs nomment cette représentation «diagramme de Clapeyron » et d'autres «diagramme de Duhring».

1.5.2. Diagramme enthalpie-concentration (Diagramme de Merkel)

Pour calculer les divers éléments d'un système frigorifique à absorption, il est nécessaire d'avoir recours aux grandeurs énergétiques comme l'enthalpie. Ces dernières peuvent être obtenues par le biais du diagramme enthalpie massique-concentration des mélanges liquides frigorigènes, proposé par Merkel (appelé, plus précisément, diagramme de Merkel-Bosnjakovic) [59]. Une représentation schématique de ce diagramme pour le cas du couple ammoniac-eau est montrée par la figure (1.10) où chaque courbe est définie comme suit [59] :

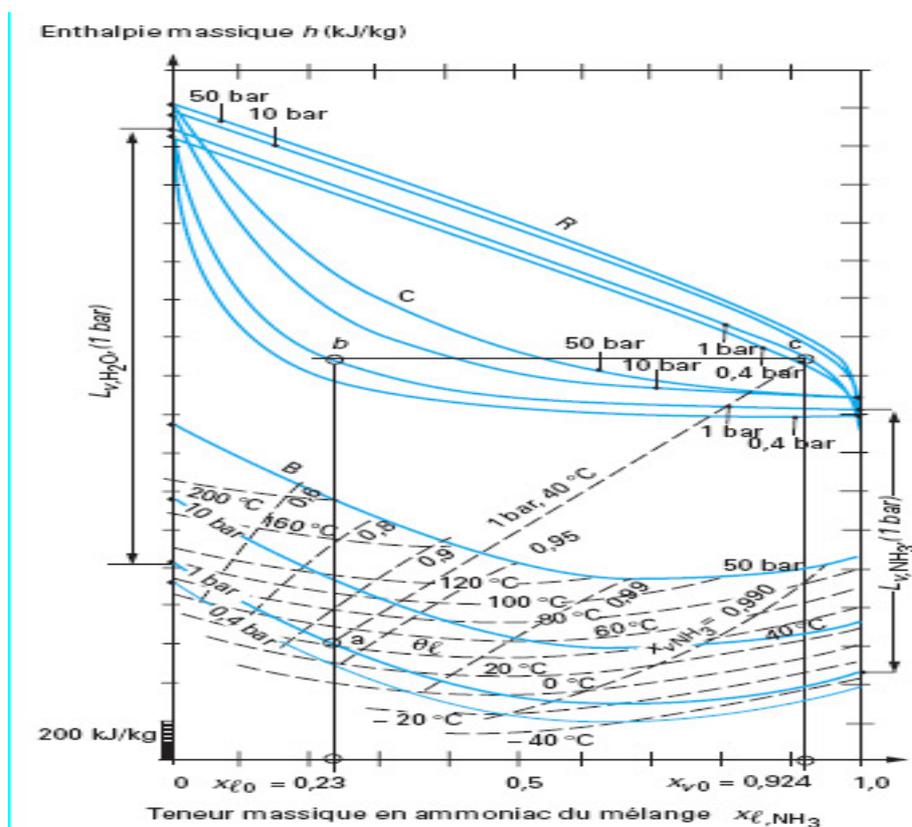


Figure 1.10: Diagramme de Merkel du couple NH_3-H_2O . [59]

- des courbes isobares « de bulle », B, en forme de selle où le domaine des mélanges liquides sous refroidis pour la pression considérée est au-dessous de chacune d'elle;
- des courbes isobares « de rosée », R, assez étendues et très proches les unes des autres où le domaine des mélanges gazeux surchauffés pour cette pression est au-dessus de chacune d'elles;
- des courbes isobares de construction, C, qui servent à trouver les compositions d'équilibre des phases liquide et vapeur en présence ;
- les isothermes des mélanges liquides, θ , également en forme de selle ;

1.6. Analyse thermodynamique d'un cycle à absorption

1.6.1. Analyse énergétique (la 1^{ère} loi de la thermodynamique)

Afin d'appliquer les principes de la thermodynamique à un cycle réel tel que représenté dans la figure 1.7, des simplifications sur le fonctionnement de celui-ci ont été envisagées en émettant certaines hypothèses de base telles que :

- Les températures dans les composantes (générateur, condenseur, évaporateur et absorbeur) sont supposées uniformes sur tout le volume considéré ;
- La pression au niveau de l'évaporateur est égale à celle de l'absorbeur (perte de charge négligeable) ;
- La pression au niveau du générateur est égale à celle du condenseur (perte de charge négligeable) ;
- La température au niveau du générateur est égale à celle de l'évaporateur ;
- Les pressions hautes et basses sont celles d'équilibre aux évaporateur et générateur respectivement ;
- Le travail de la pompe est négligeable ;
- Les détentes sont isenthalpiques ;
- L'efficacité de l'échangeur opérant à contre courant comme préchauffeur, est donnée par :

$$E = \frac{T_3 - T_A}{T_G - T_A} \quad (1.1)$$

- La solution riche en fluide frigorigène à la sortie de l'absorbeur est un liquide saturé à la température et la concentration de l'absorbeur. De même, la solution pauvre en fluide frigorigène quittant le générateur est à une concentration liée par une relation d'équilibre à la pression et la température du générateur ;
- Le frigorigène émis par l'évaporateur est à l'état de vapeur saturée à la température et la pression de l'évaporateur ;
- Le système est en régime permanent.

Les hypothèses citées précédemment permettent d'élaborer les équations de conservation de matière et d'énergie, qui sont le point de départ pour une analyse thermodynamique d'un cycle à absorption. Les bilans massique et énergétique basés sur le schéma présenté dans la figure 1.7, ont été réalisés en donnant les différentes équations correspondantes comme montré dans le tableau 1.2.

Les quantités d'énergie mises en jeu dans chaque compartiment sont comme suit:

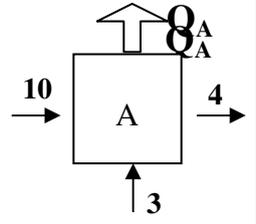
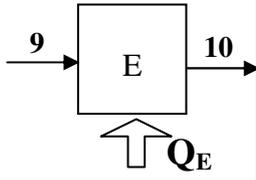
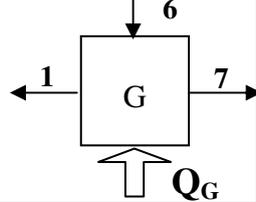
$$\text{Evaporateur } \dot{Q}_E = \dot{m}_{10}(h_{10} - h_9) \quad (1.2)$$

$$\text{Condenseur, } \dot{Q}_C = \dot{m}_7(h_7 - h_8) \quad (1.3)$$

$$\text{Générateur, } \dot{Q}_G = \dot{m}_7 h_7 + \dot{m}_1 h_1 - \dot{m}_6 h_6 \quad (1.4)$$

$$\text{Absorbeur, } \dot{Q}_A = \dot{m}_{10} h_{10} + \dot{m}_3 h_3 - \dot{m}_4 h_4 \quad (1.5)$$

Tableau 1.2 : Bilans massiques et énergétiques d'un cycle (AHT)

Compartiment	Bilan massique global	Bilan massique individuel	Bilan énergétique	Energie fournie
	$m_4 = m_{10} + m_3$	$m_4 \cdot X_4 = m_{10} \cdot X_{10} + m_3 \cdot X_3$	$m_4 \cdot h_4 + Q_A = m_{10} \cdot h_{10} + m_3 h_3$	$Q_A = m_{10} \cdot h_{10} + m_3 h_3 - m_4 \cdot h_4$
	$m_9 = m_{10}$	$m_9 \cdot X_9 = m_{10} \cdot X_{10}$	$m_9 \cdot h_9 + Q_E = m_{10} \cdot h_{10}$	$Q_E = m_{10} \cdot (h_{10} - h_9)$
	$m_6 = m_7 + m_1$	$m_6 \cdot X_6 = m_7 \cdot X_7 + m_1 \cdot X_1$	$m_6 \cdot h_6 + Q_G = m_7 \cdot h_7 + m_1 \cdot h_1$	$Q_G = m_7 \cdot h_7 + m_1 \cdot h_1 - m_6 \cdot h_6$
<ul style="list-style-type: none"> • m_4 représente le débit massique de la solution riche en fluide frigorigène, • m_3 représente le débit massique de la solution pauvre en fluide frigorigène, • m_{10} représente le débit massique du réfrigérant. 				

1.7. Critères de performance d'un transformateur de chaleur à absorption

1.7.1. L'élévation de température ($\Delta\theta$)

($\Delta\theta$) Représente la différence de température entre celle atteinte au niveau de l'absorbeur et celle atteinte au niveau de l'évaporateur. Plus la valeur de ($\Delta\theta$) est importante plus la machine est puissante.

1.7.2. Coefficient de performance

La performance d'un cycle à absorption est définie par son coefficient de performance (*COP*). En mode de transformation de chaleur ce coefficient est défini comme étant le rapport des chaleurs produites à l'absorbeur (utilité) à l'énergie fournie au cycle (coût). En se référant à la figure 1.7 pour les quantités de chaleur mises en jeu et en négligeant le travail de la pompe, le *COP* peut être exprimé comme suit:

$$COP = \frac{Q_A}{Q_E + Q_G} \quad (1.6)$$

L'application du premier principe de la thermodynamique (conservation quantitative de l'énergie) au cycle idéal de la figure 1.7, conduit à :

$$Q_G + Q_E - Q_C - Q_A + W_P = 0 \quad (1.7)$$

Les différents termes de cette expression sont en valeurs absolues.

Parallèlement et par l'application du deuxième principe (dégradation qualitative de l'énergie), on peut écrire :

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (1.8)$$

Ce qui ramène à :

$$\frac{Q_G}{T_i} + \frac{Q_E}{T_i} - \frac{Q_C}{T_C} - \frac{Q_A}{T_A} \leq 0 \quad (1.9)$$

Avec T_i la température de la source intermédiaire (générateur et évaporateur pour un cycle idéal). D'après les relations (1.6) et (1.9) l'expression du *COP* peut être déduite comme suit :

$$COP = \frac{Q_A}{Q_E + Q_G} \leq \frac{T_A}{T_E} \times \frac{T_C - T_E}{T_C - T_A} \quad (1.10)$$

Le membre de droite de cette inégalité correspond au *COP* maximal accessible pour un cycle réversible sans production d'entropie.

La détermination du coefficient de performance d'un cycle réel nécessite la considération des irréversibilités et donc l'introduction des propriétés physico-chimiques et des caractéristiques technologiques des appareils.

1.7.3. Taux de Circulation

Le taux de circulation (Cr), est aussi un paramètre important dans la conception et l'optimisation de la machine, car il est directement lié à la taille et le coût du générateur, absorbeur de l'échangeur de chaleur, et la pompe [60, 50]. Il est défini comme étant le rapport du flux massique de la solution riche nécessaire au flux massique de la vapeur absorbée produite dans le cycle:

$$Cr = \frac{m_3}{m_{10}} \quad (1.11)$$

En utilisant cette définition, l'expression du COP devient:

$$COP = \frac{Crh_3 + h_{10} - (1 + Cr)h_4}{Crh_1 + h_7 - (1 + Cr)h_6 - h_9 + h_{10}} \quad (1.12)$$

Il peut être remarqué que dans l'expression du COP , il faut déterminer les enthalpies molaires au niveau des différents points du cycle. La méthode suivie pour la détermination de ces dernières sera décrite ultérieurement.

1.8. Conclusion

Ce chapitre est donc une revue sur les pompes à chaleur à absorption pour montrer cette technologie qui peut être une solution pertinente pour résoudre le problème de consommation de l'énergie. En effet une pompe à chaleur à absorption peut fonctionner soit en utilisant des énergies qui sont à priori perdues comme à l'échelle industrielle ou des énergies renouvelables comme l'énergie solaire ou autres. Cependant, les fluides frigorigènes utilisés pour assurer le fonctionnement de ce type de machine représentent quelques inconvénients qui ne peuvent être ignorés. Par conséquent, la communauté scientifique est motivée pour déterminer les propriétés thermo physiques et thermodynamiques de nouveaux composés qui puissent être utilisés efficacement dans les machines existantes ou à développer.

Chapitre 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

RESUME

Ce chapitre est une présentation des techniques expérimentales utilisées dans ce travail pour mesurer les propriétés thermodynamiques tels que les équilibres liquide-vapeur et les enthalpies molaires d'excès, nécessaires pour mener l'étude thermodynamique d'un transformateur de chaleur à absorption. Il s'agit de : 1) la technique du calorimètre C80 utilisée pour mesurer les enthalpies de mélange des systèmes binaires l'eau/glycols, eau/glycérol et éthanol/glycols, 2) la technique "analytique-statique", utilisée pour mesurer la solubilité du R134a dans différents solvants (DMF, DEGDME, TrEGDME). D'autres techniques de mesures des propriétés similaires à celles citées précédemment ont été également décrites dans ce chapitre en termes d'avantages et de limitations.

ABSTACT

This chapter presents experimental techniques used for the measurements of thermodynamic properties such as vapour-liquid equilibrium and molar excess enthalpy data, needed to carry out the study of an absorption heat transformer cycle. They consist of: 1) the C80 calorimeter technique used for measuring mixing heat of binary mixtures such as water/glycols, water/glycerol and ethanol/glycols, 2) an analytic-static technique used for measuring solubility of R134a in different solvents (DMF, DEGDME, TrEGDME). Other experimental measuring techniques similar to those used in this work were also described in terms of advantages and limitations.

Chapitre : Deux

Techniques expérimentales

2.1. Introduction

Le calcul du cycle d'un transformateur de chaleur à absorption (AHT) est effectué afin de déterminer les différents débits massiques et les grandeurs d'état telles que la pression P, la température T et les compositions du mélange frigorigène en tout point important de celui-ci, en particulier à l'entrée et à la sortie de chaque élément de l'installation. La connaissance de ces grandeurs permettra de calculer les différentes enthalpies du cycle nécessaires à la détermination de l'efficacité et la performance de la machine et donc la détermination du fluide de travail le plus efficace point de vue énergétique seulement, car le choix final dépend de son interaction avec l'environnement, particulièrement la couche d'ozone, et son degré d'effet de serre.

La sélection du fluide frigorigène, mise à part ses propriétés vis-à-vis de l'environnement, dépend de sa performance sur le cycle de la machine à absorption. Par conséquent il doit être testé selon une procédure expérimentale, ce qui est la manière la plus fiable. Cependant tester expérimentalement chaque fluide potentiel est une tâche assez difficile d'où la nécessité de développer des modèles mathématiques concernant la machine à absorption. Généralement ces derniers sont basés sur le calcul des équilibres de phases liquide-vapeur, bilan de matière et d'énergie, d'exergie, calcul du coefficient de performance et du taux de circulation, ... etc.

Dans le cadre de la présente étude, un travail expérimental a été effectué afin d'obtenir les données nécessaires aux calculs de ces équilibres liquide-vapeur ainsi que certaines grandeurs d'excès.

Les mesures expérimentales ont été réalisées au Centre Energétique et Procédés de l'école des Mines de Paris³ (France) en utilisant deux techniques, l'une basée sur la calorimétrie pour déterminer les enthalpies molaires d'excès et l'autre statique-analytique

³Laboratoire de Thermodynamique et des Equilibres entre phases. Mines ParisTech, CEP/TEP - Centre énergétique et procédés, 35 Rue Saint Honoré, 77305 Fontainebleau, France.

pour mesurer les données d'équilibre PTxy. Ces deux techniques sont décrites dans la section suivante.

2.2. Technique 1 - Calorimétrie

Historiquement, les travaux effectués par Tian⁴ au début des années 1920 furent à l'origine de la plupart des appareils calorimétriques modernes. En effet en 1922, il donna la première description de son microcalorimètre à compensation qui fût utilisé conjointement avec son collaborateur Cotte, pour étudier le métabolisme d'insectes. Le perfectionnement de cet instrument à thermocouples fût entamé vers 1924 et 1926, et l'introduction du montage différentiel ainsi qu'une construction rationnelle des deux éléments calorimétriques jumelés eurent lieu en 1948. La transformation de cet instrument pour son utilisation à l'échelle de laboratoire fût l'œuvre d'Edouard Calvet [61]. Il est actuellement commercialisé par Setaram. [61]

La calorimétrie est une méthode connue depuis longtemps et largement utilisée mais qui s'est encore assez développée grâce aux récents progrès de l'électronique et de l'informatique. Elle est la partie de la thermodynamique qui a pour objet la mesure des quantités de chaleur mises en jeu au cours d'une transformation ou une réaction et dont la connaissance contribue essentiellement à la conception des procédés thermiques et à la compréhension des interactions moléculaires [62].

Dans le cadre de la présente étude, les enthalpies d'excès des mélanges considérés, ont été déterminées pour le calcul du cycle d'un transformateur de chaleur à absorption, par le biais du calorimètre C80 montré par la figure 2.1. Il est le plus polyvalent de la gamme Setaram⁵. Il est utilisable en version isotherme ou programmée entre la température ambiante et 300°C, et peut même détecter des phénomènes thermiques de très faible puissance. Il est particulièrement destiné aux mesures de chaleur de mélange et de réactions utiles aux industries chimiques, para-chimiques, pétrochimiques, pharmaceutiques, alimentaires, ... etc. [63]

Les spécifications les plus importantes du calorimètre C80 sont regroupées dans le tableau 2.1 ci dessous.

⁴ Docteur en sciences en 1915, Tian fut nommé maître de conférences de chimie en 1919. Il succéda à BERG, dans la chaire de chimie générale en 1931.

⁵ **SETARAM** Instrumentation (France) est le fournisseur et le fabricant leader d'instruments haute performance d'Analyse Thermique.

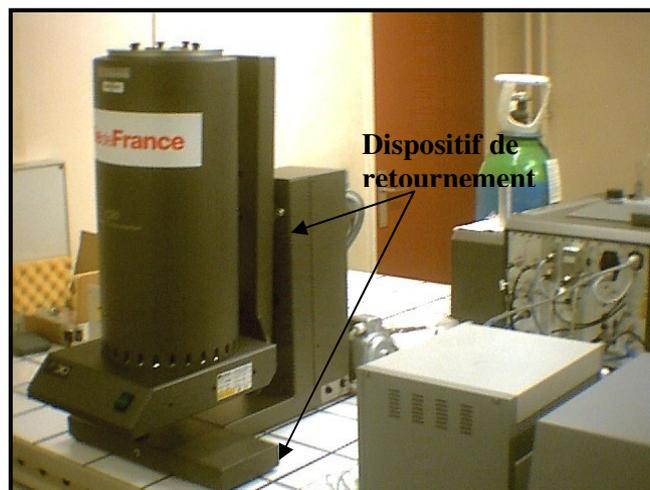


Figure 2.1 : Setaram® Calorimètre Calvet C80, illustré avec le dispositif de retournement (photo prise du calorimètre C80 utilisé dans le Laboratoire de Thermodynamique et des Equilibres entre phases. Mines ParisTech).

Tableau 2.1 : Spécifications du Calorimètre Calvet C80. [63]

Calorimètre Calvet C80	
Gamme de température	Ambiante à 300 °C
Resolution calorimétrique (μW)	0.12
Constante de Temps (s)	100
Volume échantillon (cm^3)	3.5 à 12
Vitesse de programmation	0.01 à $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$
Limites de détection de puissance (μW)	2 à 5
Gamme de mesures calorimétriques (mV)	Petite : ± 2
	Grande : ± 20

2.2.1. Présentation du dispositif expérimental

2.2.1a. Calorimètre C80

Comme déjà mentionné ci-dessus, les enthalpies molaires d'excès des mélanges liquides binaires considérés ont été mesurées au moyen d'un calorimètre C80 fabriqué par Setaram. C'est un calorimètre différentiel qui est basé sur les principes de Tian et Calvet [64] d'où son appartenance à la famille des calorimètres Calvet, assez connus pour leur précision et la reproductibilité de leurs mesures calorimétriques. Le C80 opère généralement à des conditions de pression atmosphérique et de température jusqu'à 573 K, mais peut aussi être utilisé pour des mesures à haute pression [65].

Le C80 est utilisé avec un logiciel de pilotage, d'acquisition et de traitement des données sous Windows [63]. Il se caractérise par les éléments montrés par la figure 2.2 suivante [63]:

- Le calorimètre équipé ou non de son dispositif de retournement.
- Le contrôleur CS32 à microprocesseur.
- Un logiciel multitâche permettant aussi de piloter d'autres modules de gamme Setaram (par exemple le DSC141, le Calorimètre micro DSC III ...).
- Un choix de cellules expérimentales variées selon les applications à réaliser.

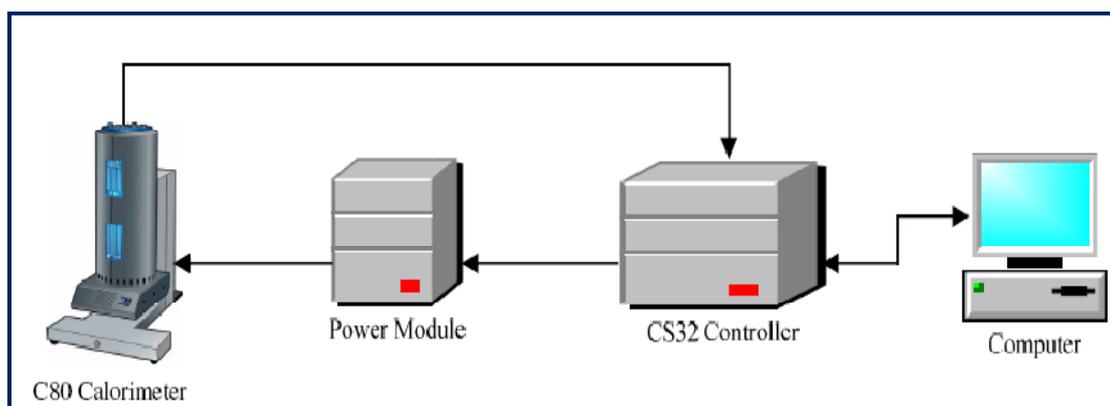


Figure 2.2 : Schéma représentatif des éléments connectés au Calorimètre C80

Ce calorimètre se présente sous la forme d'un cylindre vertical surmontant une base rectangulaire. Au cœur du bloc calorimétrique se trouve deux puits identiques de 12 cm^3 pouvant recevoir les deux cellules expérimentales : les cellules de Mesure et de référence⁶. Chaque puits est équipé avec son propre fluxmètre pour mesurer la puissance thermique échangée entre les cellules et le bloc calorimétrique (Figure 2.3). Car Selon le principe Calvet, deux cellules expérimentales sont placées dans un bloc calorimétrique qui impose une température d'expérience fixe ou programmable. Deux fluxmètres sensibles et symétriques constitués de thermocouples connectés en série entourent les cellules expérimentales et relient thermiquement ces cellules au bloc calorimétrique. Ils transmettent un signal électrique représentatif des échanges thermiques entre les cellules et le bloc calorimétrique suivant le mode de fonctionnement choisi [66].

Les deux cellules, de mesure et de référence (qui sera vide), sont semblables. La présence de deux éléments identiques permet de travailler en différentiel, c'est à dire, de conserver en permanence une référence parfaitement stable à confronter à la mesure [67].

⁶ Soit T_0 , la température du bloc calorimétrique. Si T_0 , évolue soit du fait de l'instabilité résiduelle du régulateur, soit du fait de la programmation de température, la température de la cellule de mesure évolue également vers T_0 . Cette variation de température nécessite une puissance thermique qui est transmise par le fluxmètre. Ceci entraîne un signal parasite qui peut être plus important que le signal dû aux changements dans l'échantillon Pour minimiser ce signal parasite, le calorimètre C-80 est équipé d'une cellule de référence de caractéristique identique à celle de mesure, entourée d'un deuxième fluxmètre et connectée électriquement en opposition. C'est l'origine du nom de calorimétrie à compensation de flux.

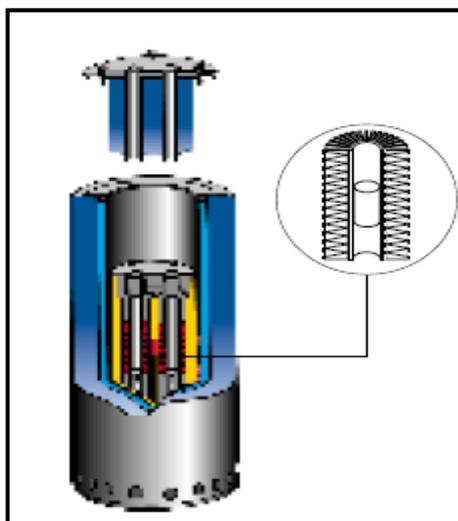


Figure 2.3 : Coupe du Calorimètre C80.

La mesure de la température de l'échantillon est réalisée par une sonde de platine entre les deux puits calorimétriques. Bien que cette mesure se fasse à proximité de l'échantillon, on peut enregistrer une petite différence entre la température réelle des puits et celle mesurée par la sonde, due au gradient thermique et au temps de transfert de chaleur à travers le fluxmètre et la paroi des cellules [63], d'où la nécessité d'un étalonnage de ces sondes thermiques. Ce dernier est réalisé suivant l'intervalle de température qui sera utilisé pour l'analyse des échantillons en utilisant des matériaux étalons avec des points de fusions ou de transformation connus tels que le gallium ($T_f = 302.91$ K), le phényle salicylate ($T_f = 314.94$ K), le bi-phényle ($T_f = 342.08$ K) et l'indium ($T_f = 429.75$ K). La procédure d'étalonnage est bien détaillée dans la référence [63]. L'écart maximal est de 0.5 K pour la température et pas moins de 1% pour l'enthalpie. Ce dernier étalonnage est précédé par celui de la sensibilité⁷ de l'appareil, pour s'assurer du bon fonctionnement du calorimètre (pour que les signaux calorimétriques soient directement exploitables). Celui-ci a été directement effectué par le fabricant du calorimètre (Setaram, France) [63].

Le bloc calorimétrique est entièrement entouré par un élément chauffant périphérique. Ce dernier se trouve à son tour entouré par un calorifuge. Le calorimètre est également équipé d'un dispositif de retournement qui peut assurer une rotation jusqu'à 180° du calorimètre. Le retournement de ce dernier est limité à une demi-rotation (Figure 2.4). Ce dispositif est conçu pour améliorer le mélangeage des liquides. L'énergie résultant de la rotation du calorimètre

⁷ L'étalonnage optimum de l'appareil doit se faire dans les mêmes conditions expérimentales, en principe, que l'expérience désirée. En pratique, la détermination d'une réaction «étalon» conforme est rare; l'étalonnage est souvent réalisé par effet Joule. Notre calorimètre C-80 est équipé d'une cellule pour étalonnage par effet Joule (S60/1434).

ainsi que celle résultant du mouvement des liquides ont été mesurées et estimées négligeables (moins de 0.1J) en comparaison avec celle résultant lorsqu'on mélange les liquides.

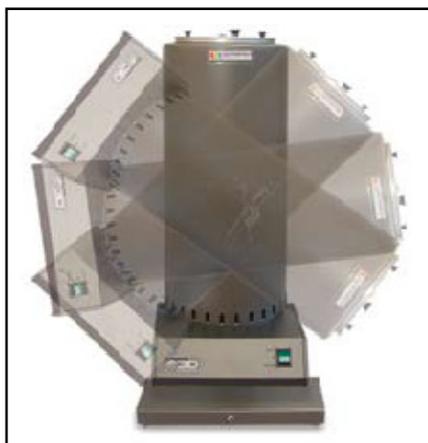


Figure 2.4 : Présentation du C80 avec le dispositif de retournement en état de marche.

Illustré par la figure 2.2, le C80 est extérieurement connecté à un boîtier de puissance (power module) qui assure l'alimentation du calorimètre. Il reçoit les signaux de commande du contrôleur CS 32 et fournit également la puissance de chauffe au calorimètre ainsi que la commande de refroidissement. Le contrôleur CS32, situé entre le boîtier puissance et l'ordinateur (computer), englobe principalement une carte CPU⁸ ainsi que d'autres cartes d'acquisition et d'amplification. [63]

2.2.1b. Cellules expérimentales

La diversité des cellules joue un rôle essentiel dans la capacité d'étude du C80. Pour réaliser ces différentes applications, un grand nombre de cellules est proposé comme suit:

Tableau 2.2 : Différents types de cellules expérimentales utilisées dans le C80 [63]

Type de Cellule	Utilisation
Cellule standard	Pour les études de solides ou de produits pulvérulents à faible tension de vapeur : son utilisation avec les liquides est aussi envisageable (pression interne dans la cellule ne dépasse pas 5 bars). La cellule est utilisée en programmation de température (transitions, chaleur spécifique, dénaturation, polymérisation...).
Cellule standard haute pression	Pour les études de produits développant des tensions de vapeur importantes pendant le chauffage, du fait de leur décomposition par exemple (limites d'utilisation en pression : 100 bars).
Cellule à vide (pression normale)	Reliée à l'extérieur, permet de faire le vide dans la cellule au niveau de l'échantillon, mais aussi d'introduire un gaz sous pression réduite (réactions sous pression réduite, adsorption).

⁸ Le processeur, ou CPU (de l'anglais *Central Processing Unit*, « Unité centrale de traitement »). (<http://fr.wikipedia.org/wiki/CPU>).

Tableau 2.2 (suite)

Cellule à vide (haute pression)	Utilisation identique à la cellule précédente avec la possibilité de conditionner l'échantillon sous pression (jusqu'à 100 bars).
Cellule à circulation de fluide	Elle permet d'effectuer un balayage de gaz sur l'échantillon, et d'évacuer les gaz émis à l'extérieur de la cellule (déshydratation, pyrolyse, oxydation...). Elle existe en pression normale et haute.
Cellule de mélange par retournement	Elle ne peut être utilisée qu'avec le dispositif de retournement. Cette cellule permet de séparer initialement deux composés (liquide ou solide) et de les mélanger dans le calorimètre. Adaptée aux mélange liquide-liquide (dilution, neutralisation, réaction...) et solide-liquide (dissolution, hydratation, mouillage...).
Cellule de mélange à membrane	La cellule peut être utilisée sans le dispositif de retournement. Elle a les mêmes applications que la précédente, mais elle est surtout bien adaptée pour l'étude des mélanges de produits visqueux. Elle est équipée d'un agitateur.
Cellule de mélange de deux liquides par circulation (flow)	Cette cellule comporte deux entrées et une sortie, ainsi qu'un mélangeur à l'intérieur de la cellule. Elle permet de réaliser le mélange de deux liquides en continu, en faisant varier les débits d'entrée. L'utilisation des pompes est indispensable. Cette cellule est adaptée aux mesures de titration, neutralisation.
Cellule à percolation	Elle contient un fritté métallique. Cette cellule est utilisée pour l'étude de l'adsorption de liquide sur des supports poreux. L'échantillon, après mouillage par un premier liquide, est traversé par le soluté qui se fixe sur la surface.
Cellule de Cp de liquide	La cellule est utilisée pour la mesure de la chaleur spécifique des liquides.
Cellule de mesure de la conductivité thermique des gaz et liquides	Cette cellule est utilisée jusqu'à 200°C, sous une pression maximale de 15 bars.
Cellules d'évaporation	Cette cellule est utilisée pour la mesure de la chaleur d'évaporation des liquides et la mesure de leur pression de vapeur.

De par la nature visqueuse des constituants étudiés dans ce travail, la cellule utilisée est la **Cellule de mélange à membrane**, adaptée pour ce type de composés [68] (Figure 2.5 & 2.6a). Elle est constituée d'un corps cylindrique où deux compartiments peuvent être séparés et isolés l'un de l'autre par une membrane en aluminium d'épaisseur 0.02 mm et de 13 mm de diamètre [69]. Le volume de chaque compartiment est approximativement 2.5 cm³ [69].

La partie inférieure du corps cylindrique reçoit un récipient dans lequel on place l'un des constituants (Figure 2.6a) ; ce récipient est fermé par une membrane circulaire détenue entre deux couronnes d'étanchéité en Téflon, qui s'emboîtent l'une dans l'autre en enserrant la membrane, et couvrant le récipient. Une fois ce dernier préparé, il sera fixé dans la partie inférieure du corps cylindrique où les couronnes seront pressées sur l'épaulement (présent

dans le corps cylindrique), ce qui assure l'étanchéité du compartiment inférieur constitué par le récipient, vis à vis de l'extérieur et du compartiment supérieur [68]. La partie supérieure du corps cylindrique reçoit le deuxième constituant tout en étant fermée par un bouchon perforé (Figure 2.6a) fixé avec joint sur le corps. Le bouchon est plongé par un tube fin solidaire d'une garde thermique fixée dans le canon fileté (Figure 2.6b) [68]. Une aiguille mobile traverse le bouchon perforé d'un côté et est fixée sur l'extrémité à une allonge amovible manipulable de l'extérieur du calorimètre, qui permet soit d'enfoncer l'aiguille dans la cellule ou de la faire tourner [68] pour améliorer l'agitation du mélange des deux constituants (Figure 2.6b).

Ce calorimètre a été utilisé pour mesurer les grandeurs clés pour le calcul du cycle d'un transformateur de chaleur à absorption tels que les enthalpies d'excès de mélange et les données d'équilibre de phases liquide-vapeur dont la technique de mesure utilisée est décrite dans la section suivante.

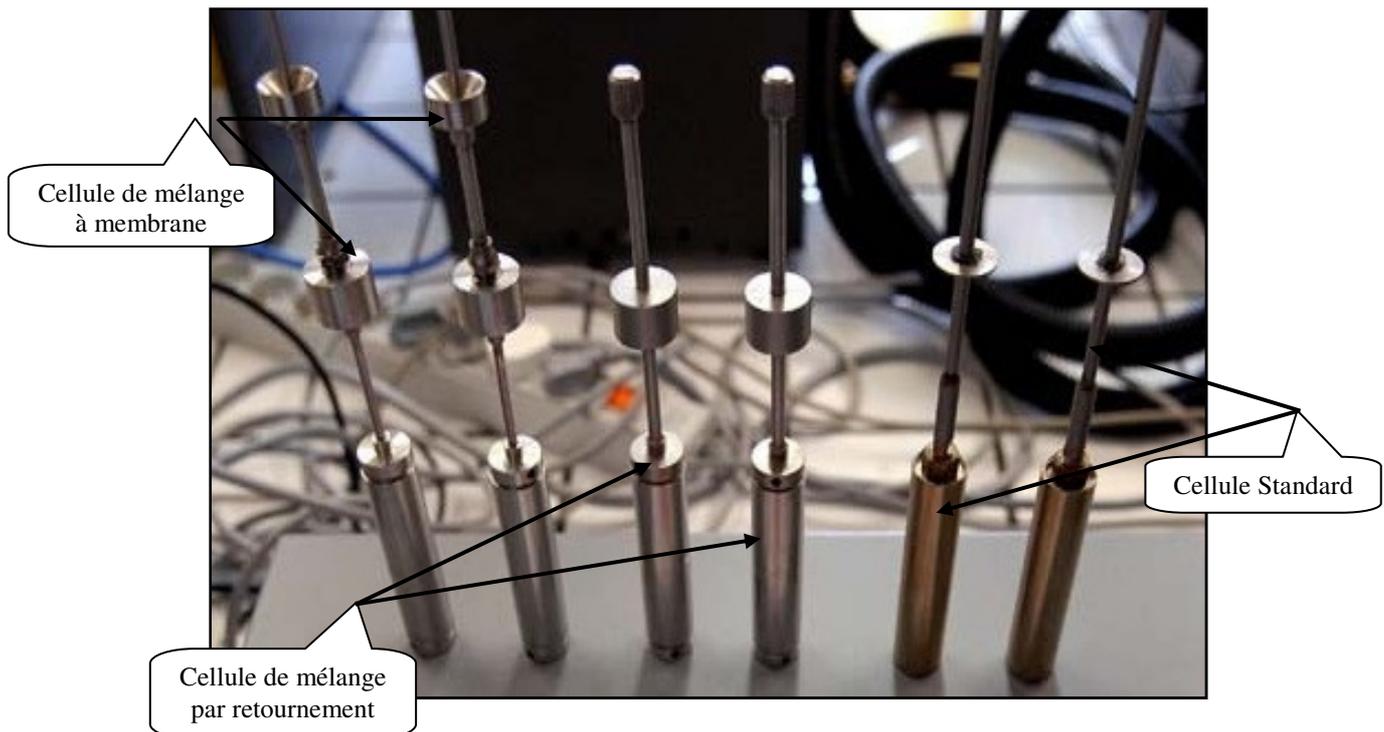


Figure 2.5 : Photographie de quelques cellules expérimentales

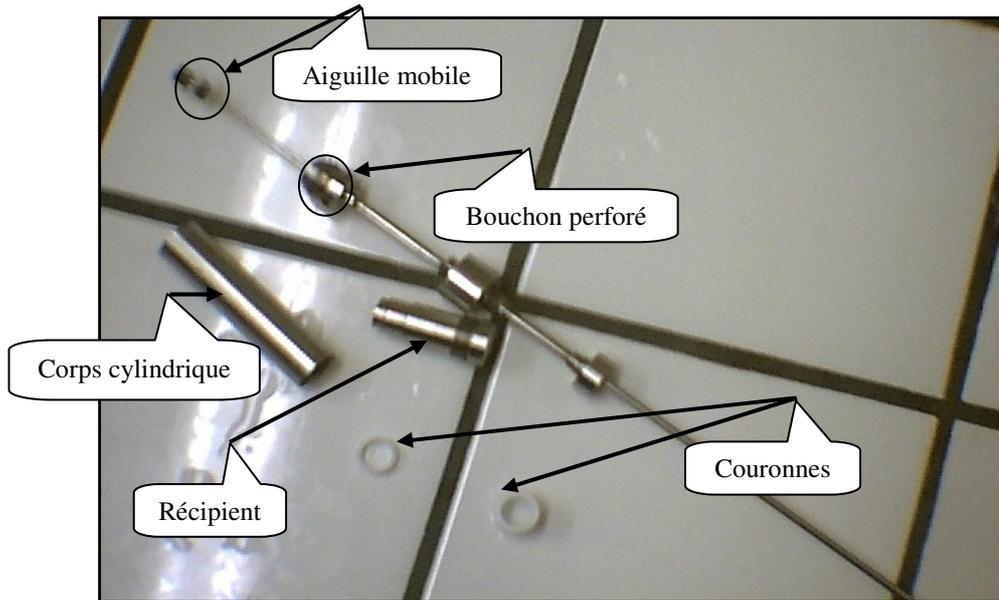


Figure 2.6a : Photographie des pièces constituant la cellule de mélange à membrane

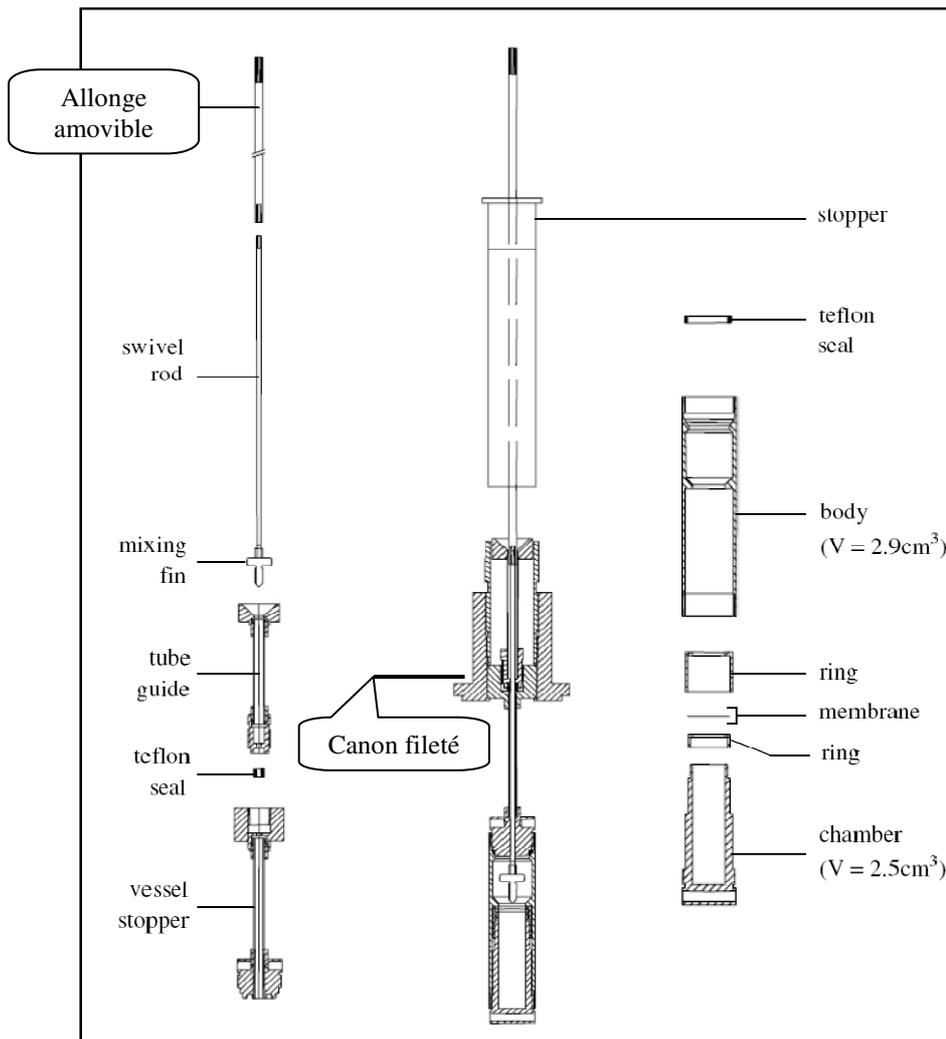


Figure 2.6b : Schéma détaillé des pièces constituant la cellule de mélange à membrane

2.2.2. Procédure expérimentale de mesure de l'enthalpie d'excès

La procédure expérimentale suivie pour effectuer des mesures d'enthalpie molaire d'excès est décrite comme suit :

A priori la cellule expérimentale est choisie selon la nature des systèmes à étudier et le type d'expérience à réaliser. Un échantillon est pesé au moyen d'une balance analytique - Mettler AT 200- (max. 205 g et précision ± 0.1 mg) et est ensuite introduit dans la cellule de mesure tout en maintenant la cellule de référence vide.

Les cellules sont ensuite introduites et isolées dans le calorimètre C80 qui subit un déséquilibre thermique important [63]. Par conséquent, avant de pouvoir démarrer l'expérience il faut que le signal calorimétrique (flux de chaleur et de température) retrouve sa stabilité. Le contrôle du retour à l'équilibre du calorimètre est possible via la fenêtre « visualisation en temps réel » du logiciel de commande qui s'affiche sur l'écran de l'ordinateur (Figure 2.7) [63].

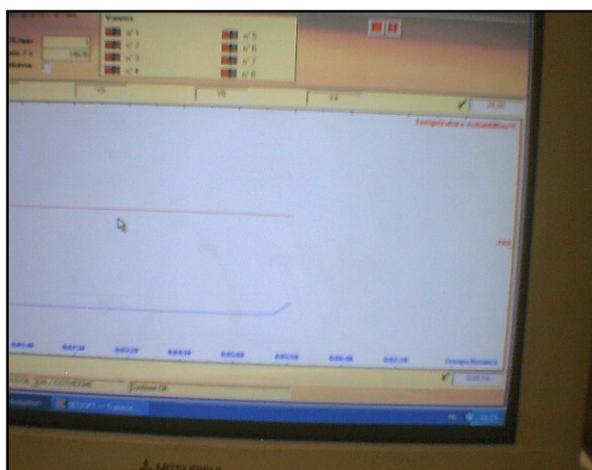


Figure 2.7 : Présentation des signaux représentant les flux de chaleur (en bleu) et de température (en rouge) sur l'écran de l'ordinateur

Une fois l'équilibre est atteint, l'expérience est démarrée. Pour mélanger les deux constituants, séparés initialement dans les deux compartiments de la cellule de mesure par une membrane, l'allonge amovible est utilisée pour presser la membrane qui sert également à agiter le mélange. Cependant, les allonges amovibles des deux cellules seront enlevées avant de déclencher le dispositif de retournement qui sera maintenu jusqu'à la fin de l'expérience (retour à la stabilité, voir Figure 2.8).

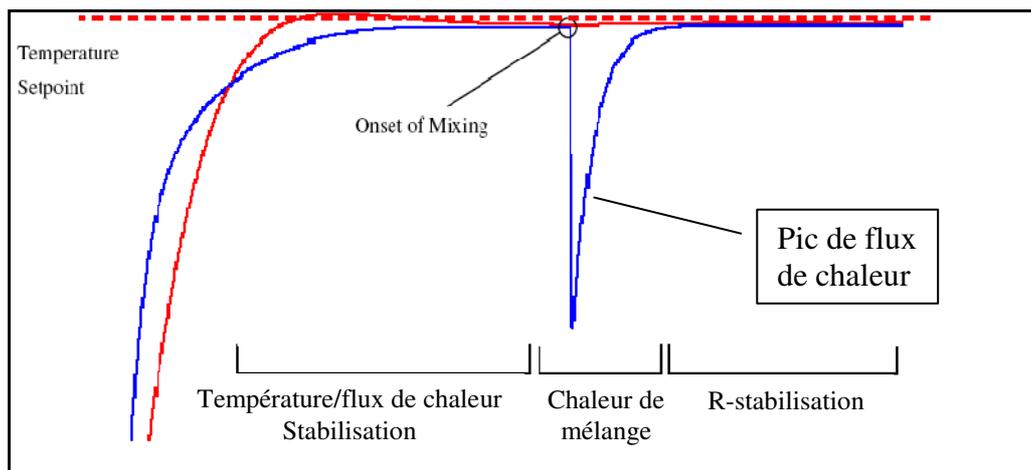


Figure 2.8 : Schéma représentatif des différentes étapes pour effectuer des mesures d'enthalpie de mélange on utilisant le calorimètre C80

Les enthalpies molaires d'excès seront ainsi déterminées par l'intégration du pic de flux de chaleur (Figure 2.8). Pour vérifier la reproductivité des mesures, l'expérience est effectuée au moins deux fois. Les incertitudes enregistrées sont de moins de 0.5 K pour la température et d'environ 0.0002 sur les compositions [69]. Concernant les mesures d'enthalpies la déviation maximale est d'environ 3% et est estimée suite à une comparaison avec les résultats obtenus du système binaire «hexane – cyclohexane» cités dans la référence [70]. En contre partie, des mesures d'enthalpie de fusion ont été effectuées pour différents métaux : gallium, phényle salicylate, bi-phényle et l'indium et les déviations maximales ont été d'environ 0.7%, 0.7%, 1.2% et 0.5%, respectivement [69].

Les résultats de mesure d'enthalpie molaire d'excès seront présentés dans le chapitre « Résultats expérimentaux ».

2.3. Technique 2 – Mesures expérimentales des équilibres Liquide-Vapeur (ELV)

2.3.1. Introduction

La connaissance des propriétés thermophysiques des constituants purs et de leurs mélanges est de plus en plus importante dans les domaines industriels et scientifiques. Par exemple ces propriétés sont considérées comme paramètres clés pour effectuer des études sur des installations conçues pour les industries frigorifiques ou de production de chaleur d'où la grande motivation à développer plusieurs méthodes et techniques expérimentales pour les mesurer. En génie des procédés, l'équilibre entre phases des systèmes multi-composants représente à lui seul un des plus grands axes de recherche [71] d'où le grand nombre

d'ouvrages assez volumineux sur la thermodynamique expérimentale rapportant un nombre considérable de travaux de recherche [71-78].

Dans ce chapitre, la technique adoptée pour effectuer des mesures d'équilibres liquide-vapeur (ELV) des mélanges binaires considérés, est présentée tout en décrivant d'autres techniques conçues pour effectuer des études similaires. Ces techniques se distinguent selon la manière de détermination de la composition des phases (techniques synthétiques ou techniques analytiques) et aussi selon la manière dont l'équilibre thermodynamique est atteint (méthodes statiques ou méthodes dynamiques) [79].

2.3.2. Techniques expérimentales de mesures d'ELV

Il existe différentes techniques expérimentales permettant l'obtention d'informations sur le comportement des phases des mélanges de fluides [80, 81]. Le choix d'une méthode dépend principalement des propriétés physiques du système à étudier ainsi que des conditions de température et de pression [82]. Il reste à voir par la suite comment déterminer la composition des phases en présence. De nombreuses méthodes utilisent la technique de chromatographie pour l'analyse des phases en équilibre, mais il existe aussi d'autres techniques tels que : la spectrométrie de masse, les techniques de mesure de masse volumique et de l'indice de réfraction [82].

2.3.2a. Méthodes synthétiques

Le principe de ces méthodes réside dans la préparation d'un mélange de composition donnée [82, 83]. Les composés purs sont introduits l'un après l'autre. Les conditions d'équilibre sont déterminées par un calcul reposant sur des bilans de conservation de la masse et du volume et donc sur la connaissance des conditions P , V , T et des quantités de matière introduites [81]. Cette méthode repose sur des hypothèses simplificatrices qui réduisent son domaine d'application aux faibles pressions. Le nombre de moles de chaque constituant est déterminé par pesée ou par mesure de volume – pression. Elle nécessite également de laborieuses manipulations car il faut dégazer toutes les connections à la cellule avant chaque chargement [81].

On distingue la méthode de la mesure de la pression totale dont le principe est détaillé par Legret *et al.* [84]. Dans cette technique une cellule de volume fixe et connu est utilisée. Les compositions des composés en phases liquide et vapeur sont déterminées à l'aide de bilans de matières, connaissant la composition globale du mélange ainsi que par l'utilisation

de modèles thermodynamiques capables de représenter les densités des phases à l'équilibre. La technique de pression totale est intéressante lorsque les phases sont difficilement séparables et pour des pressions modérées [79].

Une autre technique synthétique où la cellule est de volume variable permet d'identifier les pressions de bulle et de rosée du mélange, ainsi que le calcul des densités des phases à saturation ou en phases comprimées (liquide ou vapeur) connaissant le volume de la cellule. Le principe de cette technique est détaillé par Fontalba *et al.* [85].

Une autre technique synthétique qui utilise un tube vibrant permettant de déterminer les données d'ELV complètes est présentée en détail par Bouchot et Richon [86]. Cette dernière permet de mesurer les pressions, les densités des phases liquides et vapeurs le long d'une isotherme. Ainsi ils ont obtenu des données complètes P , T , x , ρ à saturation et en phase comprimée (liquide ou vapeur) [87].

2.3.2b. Méthodes analytiques

Dans le cas des méthodes analytiques, les appareils utilisés pour générer des données d'ELV font appel à des systèmes de prélèvement d'échantillon ainsi qu'à des outils de mesure analytique (chromatographie en phase gazeuse, spectroscopie ... etc.) qui donnent directement la composition des phases en présence ainsi que la pression totale. On distingue : les méthodes « statique-analytique » et les méthodes « dynamique-analytique ».

Dans le cas des méthodes dynamiques, le mélange à étudier est introduit en continu à pression constante dans une enceinte thermostatée fonctionnant à la manière d'une colonne à distiller avec un seul plateau de séparation (flash). Les phases sont ensuite récupérées en vue de l'analyse (techniques de spectroscopie, de chromatographie, ou par voie chimique). Ces méthodes sont aussi appelées : méthodes en circuit ouvert. [79, 82]

Similairement aux méthodes en circuit ouvert il existe aussi des méthodes analytiques en circuit fermé où l'analyse de la composition de phases en équilibre est effectuée dans des cellules fermées. Ainsi on différencie les méthodes dynamiques pour lesquelles l'agitation du système est obtenue par recirculation d'au moins une des phases, des méthodes statiques pour lesquelles l'équilibre thermodynamique est obtenu par agitation mécanique au sein de la cellule d'équilibre [79]. Dans les méthodes dynamiques, l'échantillonnage est souvent effectué au niveau de la recirculation des phases [79]. Tandis que pour les méthodes statiques, l'échantillonnage des phases est effectué directement dans la cellule d'équilibre.

Le tableau 2.3 présente certains avantages et limitations des techniques expérimentales décrites.

Tableau 2.3: Résumé des avantages et de limitations des techniques expérimentales décrits [73, 79]

Techniques	Remarques
Synthétiques	<p>L'avantage de cette technique est de maîtriser la composition globale du mélange de manière assez précise mais aussi celle des phases au point de bulle et de rosée moyennant la technique et la procédure adéquates, bien qu'en contrepartie cela demande généralement des protocoles lourds et une attention particulière (notamment lors du chargement de la cellule). De plus pour que les mesures établies à partir d'une méthode synthétique donnent des résultats précis, il faut que la sensibilité de la variable mesurée soit importante avec le paramètre variable. Certaines techniques synthétiques permettent la mesure simultanée de la densité des phases.</p> <p>En comparaison avec les techniques analytiques elles sont considérées moins précises.</p> <p>Les techniques Synthétiques sont utilisées pour des mesures d'ELV pour les systèmes binaires (des études d'équilibres de phases pour des systèmes multi-composés sont impossibles avec cette technique)</p>
Analytiques	<p>L'atout de cette technique est que la préparation du mélange est généralement moins délicate, la connaissance à priori de sa composition n'étant pas requise. Les compositions des phases à l'équilibre sont déterminées analytiquement et la précision de la mesure est liée à celle de l'analyse. Dans le cas où l'analyse nécessite le prélèvement d'un échantillon, ce dernier doit être représentatif et fiable.</p> <p>Par rapport aux techniques synthétiques les résultats expérimentaux sont plus précis.</p>
Statiques	<p>Leur atout réside dans la facilité à fixer des variables du système (T, P, V, z) à l'aide d'un appareillage simple et de pouvoir laisser le temps nécessaire à la réalisation de l'équilibre thermodynamique.</p> <p>Contrairement aux techniques dynamiques les techniques statiques utilisent des quantités assez faibles des produits (ce qui est conseillé en cas des produits toxiques ou chères).</p>
Dynamiques	<p>L'atout de certaines méthodes dynamiques en circuit ouvert (circulation du mélange) est de pouvoir effectuer des mesures avec de faibles temps de séjours (limitation des phénomènes de dégradation thermique) et de pouvoir échantillonner, en flux continu, d'importantes quantités de composés sans perturbation de l'équilibre au sein de la cellule.</p> <p>Face au désigne simple et pas coûteux en cas des techniques statiques, celui des techniques dynamiques est plus compliqué (l'ajout des pompes et des compresseurs, ... etc.) et plus coûteux.</p>

Dans le présent travail, un appareil basé sur la technique Statique – analytique avec échantillonnage des phases est utilisé pour étudier les mélanges de système binaire à l'équilibre.

2.3.3. Présentation du dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'ELV

Les mesures d'équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires étudiés, ont été effectuées en utilisant la technique statique – analytique. Cette dernière est détaillée par Laugier et Richon [88]. Cependant, une courte présentation du dispositif est donnée afin de décrire les éléments principaux de l'appareil de mesure (Figure 2.9).

La partie la plus importante dans cet appareil est la cellule d'équilibre (Figure 2.10). Le choix des matériaux et le dimensionnement ont été faits en tenant compte des contraintes de température et de pression très supérieures à celles de ce travail (il est possible de travailler dans l'intervalle de pression allant de 5 à 250 bars). La cellule est constituée principalement d'un corps en acier inoxydable, deux hublots en saphir maintenus de manière étanche par des supports en acier bridés et un chapeau dans lequel est inséré un capteur de pression ainsi qu'un échantillonneur à commande pneumatique ROLSI [89] (Figure 2.11).

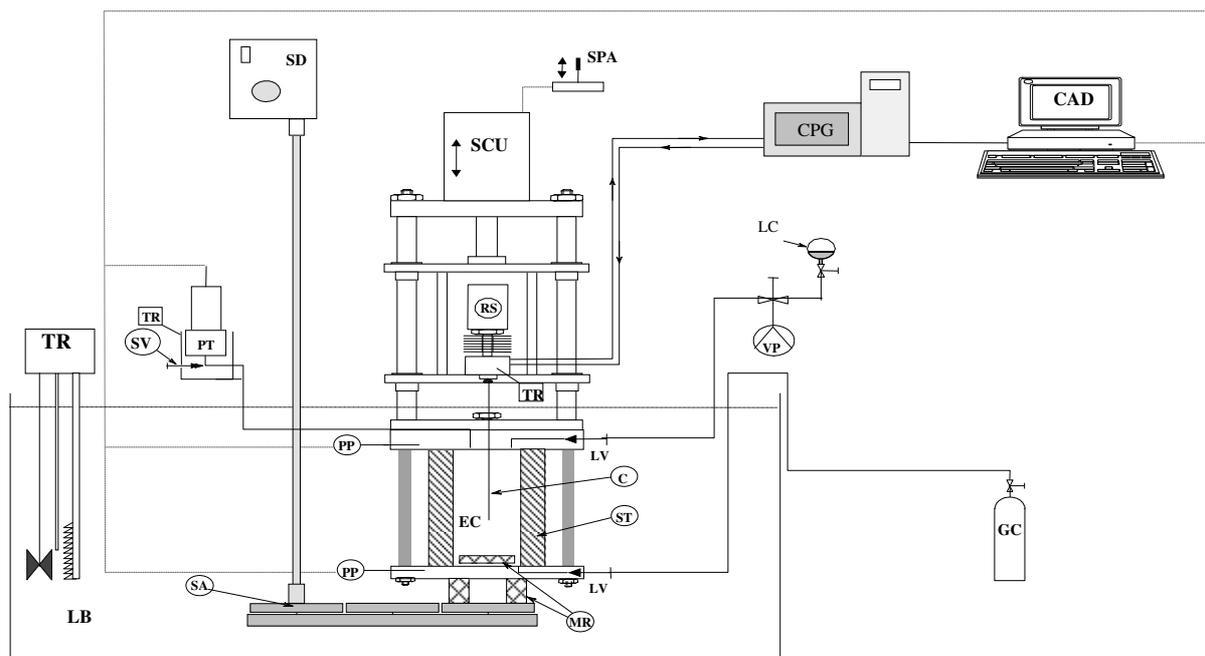


Figure 2.9 : Schéma de l'appareillage utilisé (échantillonneur mobile)

Légende : C: Capillaire; CAD : Centrale d'Acquisition des Données ; CPG : Chromatographie phase gazeuse ; EC: Cellule d'équilibre; GC : Réserve du composé Gazeux ; LB: Bain liquide ; LC : Réserve du composé liquide ; LV: Vanne d'alimentation ; MR : Barreau magnétique; PP: Sonde de platine ; PT: Capteur de pression; RS: ROLSI (l'échantillonneur) ; SCU : contrôle de l'échantillonneur ; SD : Moteur d'agitation ; SPA : Régulateur de position de l'échantillonneur ; ST : Tube de Saphir ; TR: Régulateur de température ; VP: Pompe à vide.

L'échantillon pris par ce dernier est conduit via un gaz vecteur⁹ pour être analysé par un chromatographe en phase gazeuse. Au fond de la cellule se trouve un barreau magnétique utilisé pour accélérer l'équilibre. Il est entraîné par un champ magnétique produit par un aimant extérieur à la cellule et lié à un moteur à vitesse variable. La cellule est également équipée de vannes qui servent au chargement des produits et au nettoyage de la cellule. La température dans la cellule d'équilibre est maintenue constante à l'aide d'un bain liquide (Figure 2.10).

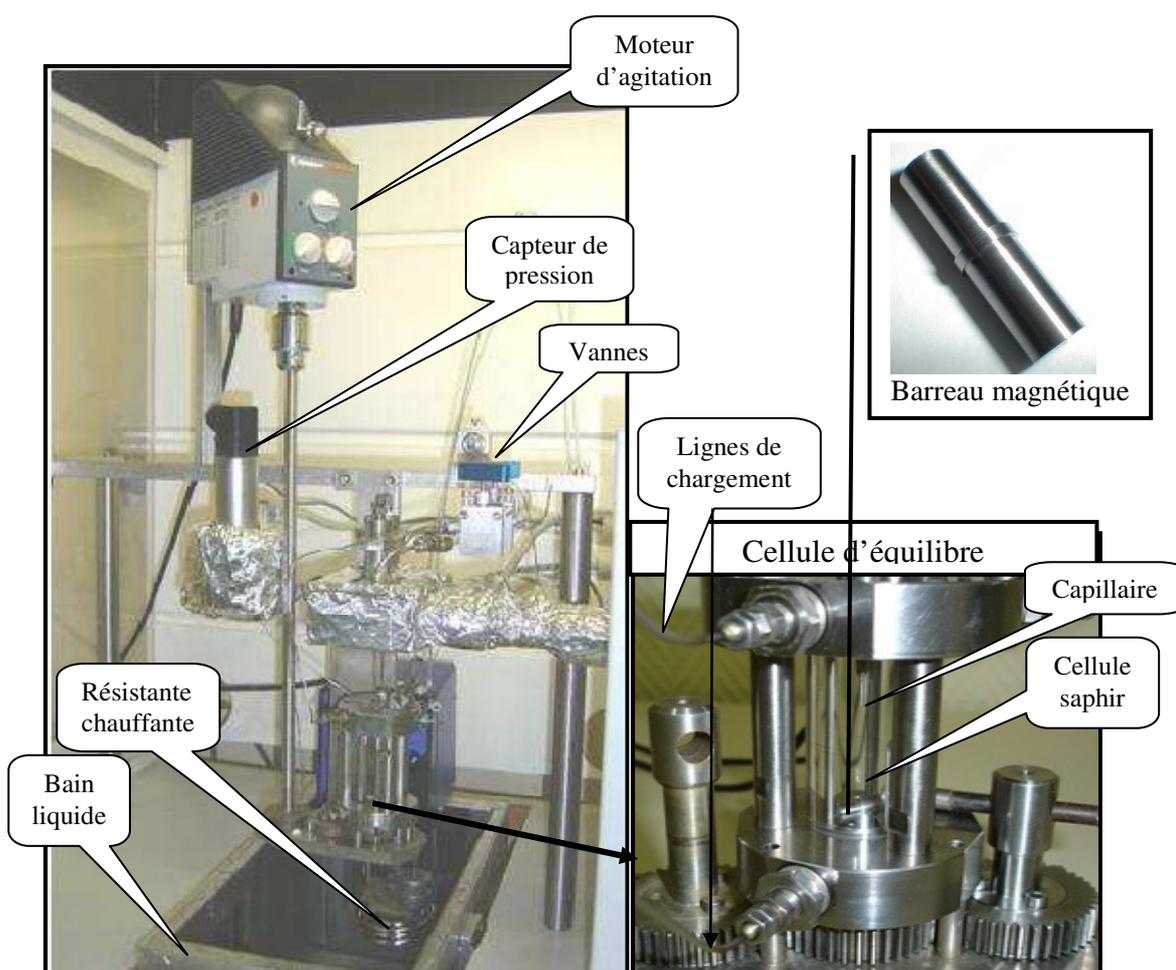


Figure 2.10 : Photographie d'une cellule d'équilibre

⁹ Hydrogène, hélium, azote sont les gaz vecteurs les plus utilisés pour le transport des mélanges.

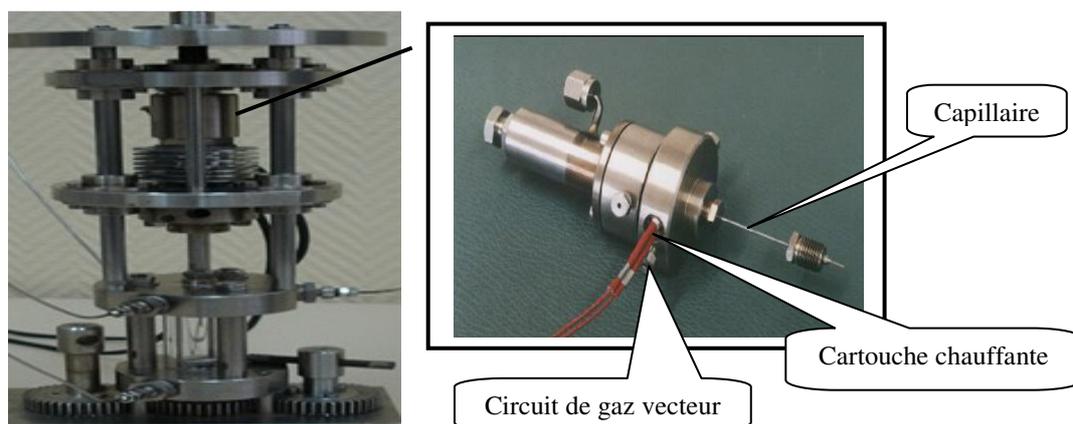


Figure 2.11 : Photographie d'un échantillonneur ROLSI.

- **Mesure de température**

La température d'équilibre est mesurée à l'aide de deux sondes de platine (Pt-100) : une sonde en haut de la cellule proche de la phase vapeur et une autre en bas proche de la phase liquide. Les sondes de platine (Pt 100) utilisées sont étalonnées via une sonde de platine étalon (25 Ω) de très grande précision (Tinsley, France, Figure 2.12). La lecture des températures est faite par une unité d'acquisition de données (Agilent HP34970A), donnant des valeurs proches de la valeur réelle.

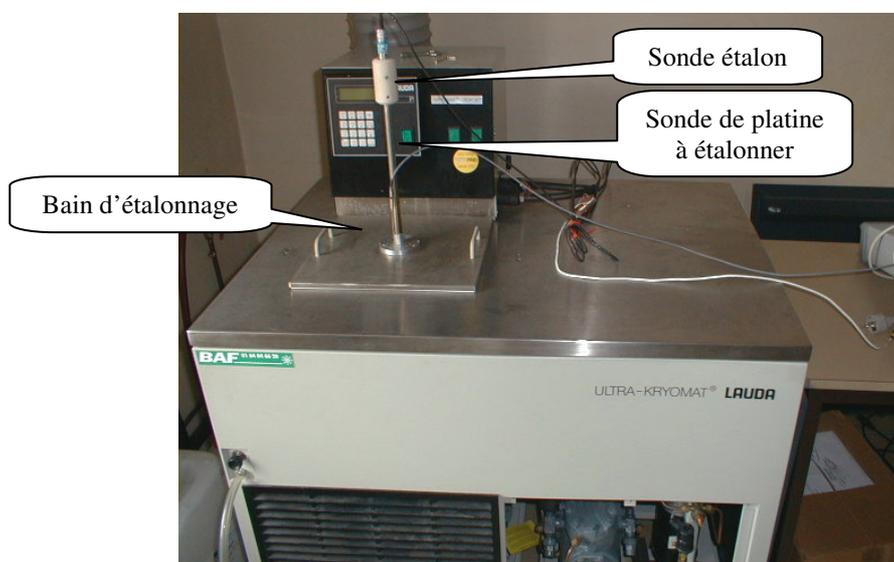


Figure 2.12 : Photographie d'un banc d'étalonnage.

Le résultat de l'étalonnage des sondes de mesure de température consiste à déterminer la relation entre la valeur indiquée par l'instrument à étalonner (T_{lue}) et la valeur vraie de l'instrument étalon (T_{vraie}). En appliquant un modèle de régression de moindres carrés au

couple de points (T_{lue} / T_{vraie}), une relation adéquate est obtenue. Si une représentation du second ordre de la forme est choisie, la relation est:

$$T_{Calculée} = A. T_{Lue}^2 + B. T_{Lue} + C \quad (2.1)$$

Trois sondes ont été étalonnées donnant les coefficients A, B et C de l'équation 2.1 et dont les valeurs sont regroupées dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Paramètres des valeurs d'étalonnage de l'équation (2.1).

	A (Bar ⁻¹)	B	C (Bar)
Sonde Pt 100 (1)	8.77929E-06	0.996932889	-1.44687179
Sonde Pt 100 (2)	3.06593E-06	1.000805039	0.070149606
Sonde Pt 100 (3)	3.33081E-06	1.015893857	-0.065662356

L'incertitude estimée sur les mesures de température est à ± 0.02 K sur un domaine de température de 283 à 403 K. Elle exprime la dispersion des écarts entre les températures réelle et calculée par l'équation (2.1), elle est représentée graphiquement sur la figure 2.13.

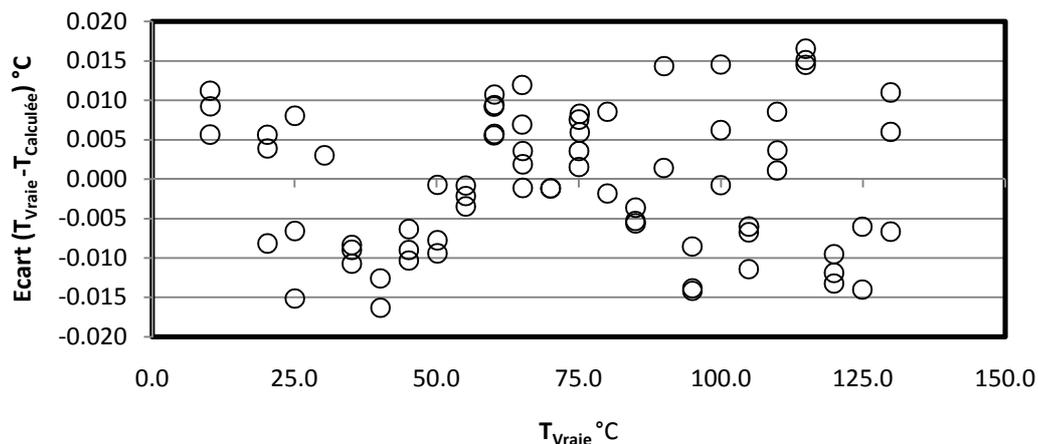


Figure 2.13 : Distribution des écarts sur l'une des sondes de platine Pt-100 (2)

- **Mesure de pression**

Pour les mesures de pression un capteur de pression Druck 4.0 MPa a été utilisé à une température maintenue constante à 363 K à l'aide d'un régulateur PID¹⁰. Il a été étalonné par le biais d'une balance à poids mort (Desgranges and Huot model 5202S, France). L'incertitude sur la mesure de pression est estimée comme étant inférieure à 1 kPa sur le domaine 0.1 – 5.1 MPa.

¹⁰ Régulation Proportionnelle Intégrale Dérivée.

Les résultats des étalonnages sont montrés par la figure 2.14 qui représente les écarts entre les pressions réelles et calculées. Comme pour le cas ci-dessus concernant la température, la relation polynomiale de second ordre montrée par l'équation 2.2, est adoptée pour le calcul de la pression comme suit:

$$P_{\text{Calculée}} = A \cdot P_{\text{Lue}} + B \quad (2.2)$$

Les valeurs des coefficients A et B sont montrés dans le tableau 2.5 suivant:

Tableau 2.5 : Paramètres des valeurs d'étalonnage de l'équation (2.2).

	A	B (Bar)
Capteur de pression 0-40 Bar	9.96502E-01	-5.83803E-02

Les écarts entre la pression réelle et calculée par l'équation (2.2), sont représentés graphiquement sur la figure 2.14 suivante:

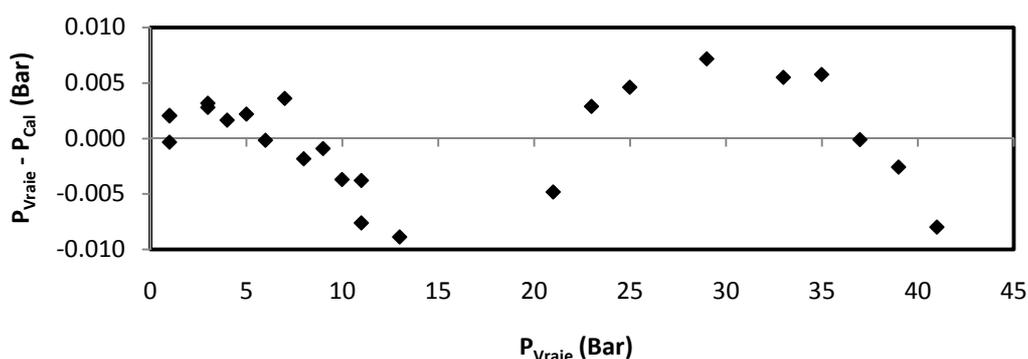


Figure 2.14 : Distribution des écarts correspondant au capteur de pression 0-40 Bar

- **Mesure de composition**

La composition des phases en équilibre a été réalisée par analyse chromatographique en phase gazeuse, au moyen d'un chromatographe en phase gazeuse (Varian, CP-3800) équipé de deux détecteurs montés en série: un détecteur à conductivité thermique (TCD) et un détecteur à ionisation de flamme (FID) plus sensible que le TCD. Les deux détecteurs émettent un signal électrique qui peut être corrélé par étalonnage à la quantité de composé qui les parcourt. Le principe du TCD repose sur la mesure de la conductivité thermique des mélanges gazeux, alors que le principe du FID repose sur la destruction du mélange gazeux par une combustion dont les produits, qui sont des ions et des particules chargées, permettent le passage d'un très faible courant ionique entre deux électrodes [87].

L'étalonnage des détecteurs du chromatographe est nécessaire afin de connaître leurs réponses vis-à-vis de chacun des constituants à analyser. Il s'agit de déterminer la relation entre le nombre de moles et l'aire du pic du chromatogramme obtenu pour un composé donné. De plus, l'étalonnage doit se faire dans les mêmes conditions que l'expérience menée. Ainsi, l'étalonnage doit couvrir la gamme des quantités de matière des différents constituants à analyser. Cependant, l'étalonnage doit se faire après avoir déterminé toutes les conditions opératoires du chromatographe (température du four de la colonne, type de la colonne à utiliser, la température des détecteurs, l'intensité du courant des filaments des TCD, le facteur de sensibilité des détecteurs, le débit du gaz vecteur ainsi que le circuit d'analyse).

Après avoir essayé différents types de colonnes sous différentes conditions (différents débits de gaz vecteur, différentes températures du four, différentes températures des détecteurs, ...etc.) pour pouvoir choisir celle qui assure une meilleure séparation des composants, la colonne RTX-5-Amine (3 μm , 15 m \times 0.53 mm ID) s'est avérée la plus adéquate pour cette étude.

Les détecteurs (TCD et FID) sont connectés à un système d'acquisition de données piloté par le logiciel BORWIN, qui sert à visualiser et analyser leurs réponses. L'intégration de l'intensité mesurée par les détecteurs en fonction du temps permet, à l'aide d'un étalonnage préalable de leurs réponses avec les différents composés à analyser, de déterminer les quantités échantillonnées.

Une fois les conditions de séparations déterminées, il est procédé à l'étalonnage des détecteurs qui consiste à injecter à la seringue une quantité connue de produit (nombre de moles N) puis de l'analyser en enregistrant la réponse du détecteur donnée sous la forme de surface de pic (S). On obtient donc une relation de type $N = f(S)$; c'est la courbe d'étalonnage. L'étalonnage se fait à température ambiante et pression atmosphérique dans la seringue. D'autre part, il est indispensable d'effectuer l'opération plusieurs fois, pour un même volume injecté, afin de réduire la part d'erreurs aléatoires. La figure 2.15 montre un exemple de courbe d'étalonnage du TCD avec du R134a.

Les écarts estimés entre les nombre de moles d'eau réels et calculés par l'équation 2.3 dont les coefficients de réponse du TCD sont déterminés par un modèle de régression de moindres carrés (Tableau 2.6), sont représentés sur la figure 2.16.

L'équation polynomiale qui lie les surfaces des pics au nombre des moles est de la forme :

$$N = A \cdot S^2 + B \cdot S \tag{2.3}$$

Tableau 2.6 : Coefficients de réponse du TCD (équation (2.3)).

	A	B
TCD	-6.60757E-11	1.50231E-07

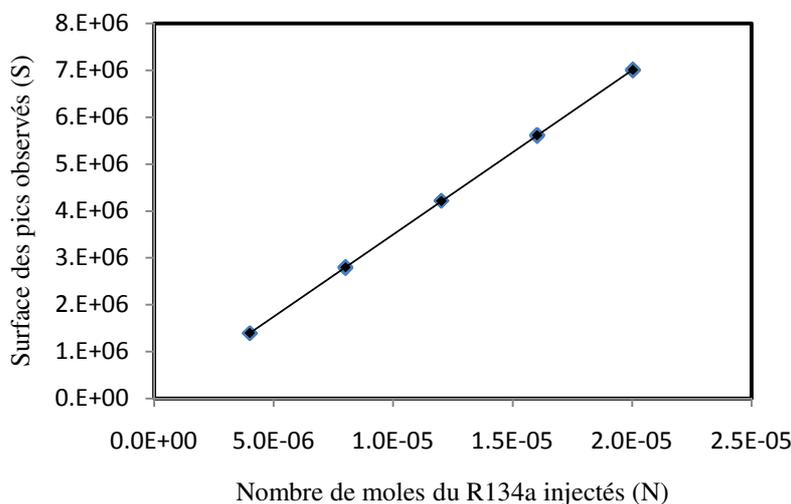


Figure 2.15 : Courbe d'étalonnage du TCD avec du R134a

2.3.4. Procédure expérimentale

Pour pouvoir effectuer les mesures d'équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires étudiés (réfrigérant/Solvant), la procédure suivie est comme suit:

Avant de procéder au chargement des composés, la cellule d'équilibre ainsi que ses lignes de chargement sont mises sous vide au moyen d'une pompe à vide (Trivac E2 from Oerlikon, Germany). Une quantité nécessaire du constituant liquide du mélange à étudier (Solvants) est introduite par gravité tout en étant dégazée sous vide. Ensuite la quantité désirée du constituant le plus léger (réfrigérant) est rajoutée en contrôlant la pression. Le mélange ainsi constitué est agité pour atteindre rapidement l'équilibre thermodynamique (à l'équilibre on n'observe plus d'évolution de la température et de la pression, Figure 2.16), la température de mesure étant fixée par un bain liquide. Pour chaque équilibre, une dizaine d'échantillons de la phase aqueuse est prélevée à l'aide de l'échantillonneur pneumatique ROLSI et analysée par le chromatographe afin de s'assurer de la reproductivité des mesures. Le prélèvement de plusieurs échantillons n'affecte pas l'équilibre thermodynamique atteint puisque le volume de l'échantillon prélevé est très petit (inférieur à 1 μ l), comparé au volume de la phase liquide.

En résumé, les étapes de la procédure suivies pour effectuer des mesures d'ELV sont comme suit :

- Chargement initial de la cellule (commençant en général par le composé qui a la tension de vapeur la plus faible après avoir fait le vide dans la cellule, suivi du composé léger).
- Mise en équilibre,
- Échantillonnages et mesures des compositions.
- Lorsque le nombre de points prélevés est suffisant et que les compositions obtenues n'évoluent plus, le composé léger est rajouté (lors de l'ajout du composé léger, la pression du mélange augmente) pour revenir ensuite à l'étape b.

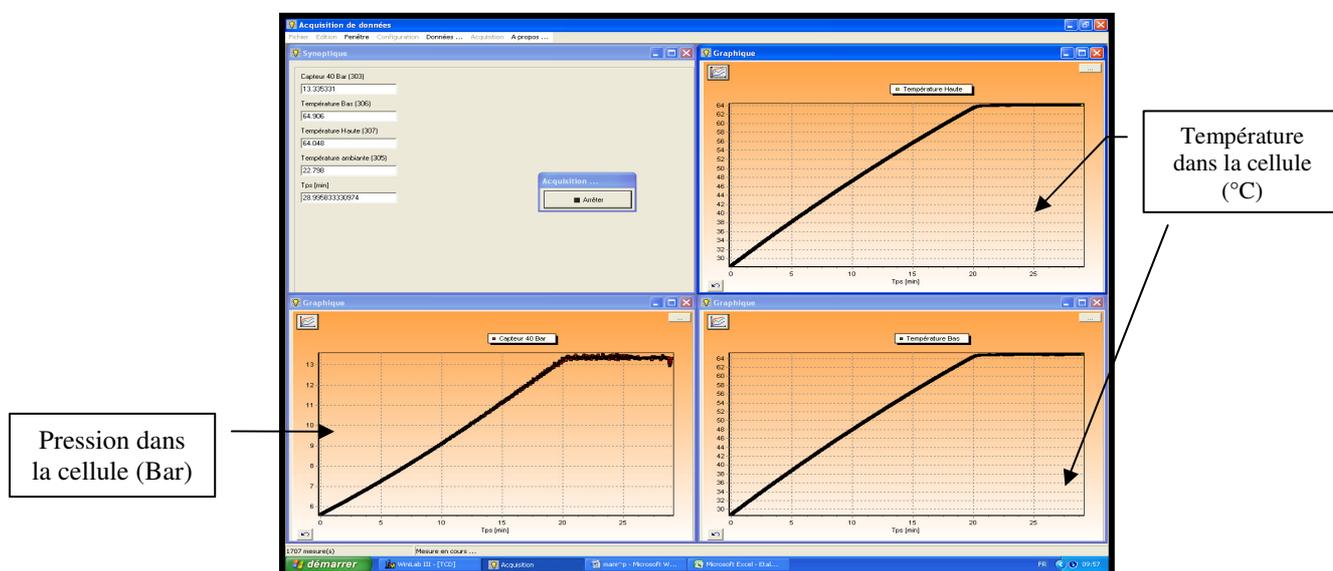


Figure 2.16 : Représentation de la fenêtre du Logiciel d'acquisition de données affichée sur l'écran de l'ordinateur connecté au dispositif expérimental

2.4. Conclusion

A travers ce chapitre, nous avons décrits les méthodes expérimentales basées sur la calorimétrie, notamment la technique utilisée pour mesurer les enthalpies molaires d'excès des mélanges binaires : eau/glycols, eau/glycérol et éthanol/glycols. La suite du chapitre été consacré à la présentation des différentes techniques expérimentales utilisées pour effectuer des mesures d'équilibres liquide – vapeur. La méthode statique analytique, avec comme technique d'analyse la chromatographie en phase gazeuse a été adoptée pour étudier les systèmes R134a/Solvants (DMF, DEGDME, TrEGDME). Le chapitre suivant présentera les résultats expérimentaux obtenus à partir de mesures utilisant ces techniques.

Chapitre 3

RESULTATS EXPERIMENTAUX

RESUME

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux concernant :

1- les enthalpies molaires d'excès des systèmes binaires eau/éthylène glycol, eau/diéthylène glycol, eau/triéthylène glycol, eau/glycérol ainsi que les systèmes binaires éthanol/diéthylène glycol et éthanol/triéthylène glycol obtenus à la pression ambiante et à une température de 298.15 K en utilisant la technique du Calorimètre C80.

2- la solubilité du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (R134a) dans des solvants organiques (diméthylformamide (DMF), diméthyléther-diéthylène glycol (DMEDEG), et diméthyléther-triéthylène glycol (DMETrEG)) dans des conditions d'équilibre "liquide-vapeur" mesurée à différentes températures de 303 à 353 K par la technique Statique-Analytique.

ABSTACT

This chapter reports experimental results for:

1- Molar excess enthalpies for binary systems namely water/ethylene glycol, water/diethylene glycol, water/triethylene glycol, water/glycerol as well as ethanol/diethylene glycol and ethanol/triethylene glycol at 298.15K and ambient pressure using a Setaram Calvet C80 calorimeter.

2- Solubility of 1,1,1,2-tetrafluoroéthane (R134a) in organics solvents (dimethylformamide (DMF), dimethylether diethylene glycol (DMEDEG), and dimethylether triethylene glycol (DMETrEG)) under VLE conditions, measured in the temperature range from 303 to 353 K using the Static-analytic technique.

Chapitre : Trois

Résultats expérimentaux

3.1. Introduction

Avant la prise de mesures et afin de s'assurer de la fiabilité de l'appareillage expérimental à utiliser (présenté précédemment) ainsi que de la qualité des résultats à obtenir, des mélanges dont les enthalpies et les équilibres entre phases sont préalablement connus et rapportés dans la littérature, ont été utilisés pour effectuer des tests qui se sont avérés rassurants. Par conséquent les différents résultats issus de ces mesures sont présentés dans les sections suivantes de ce chapitre.

3.2. Résultats expérimentaux des enthalpies molaires d'excès (h^E)

La procédure expérimentale suivie pour effectuer des mesures d'enthalpies molaires d'excès (h^E) pour les systèmes binaires eau + glycols (mono-, di- et triéthylène glycol) et glycérol ainsi que pour les systèmes éthanol + diéthylène glycol et triéthylène glycol à la température 298.15 K, a été déjà décrite précédemment dans le chapitre 2.

Le tableau 3.1 donne les sources ainsi que les spécifications des produits utilisés directement sans aucun prétraitement, dans cette étude. L'eau ultra pure déminéralisée a été préparée au laboratoire (TEP, Mines ParisTech) au moyen d'un équipement spécifique (Millipore, modèle: direct Q5).

Tableau 3.1: Fournisseurs, Puretés et numéros de CAS des produits utilisés

Produit	Fournisseur	Pureté %	N°CAS
Ethanol	Fluka	> 99.8 (v/v)	64-17-5
Ethylene glycol	Sigma - Aldrich	> 99 (GC)	107-21-1
Diethylene glycol	Sigma - Aldrich	> 99 (GC)	111-46-6
Triethylene glycol	Sigma - Aldrich	> 99 (GC)	112-27-6
Glycerol	Sigma - Aldrich	> 99 (GC)	56-81-5

3.2.1. Systèmes binaires eau – glycols et eau - glycérol

Les résultats expérimentaux, mesurés à la température 298.15 K et à la pression ambiante, des systèmes binaires eau + glycols et glycerol sont présentés dans le tableau 3.2.

Ils sont aussi comparés avec les valeurs rapportées dans la littérature aux conditions particulières comme indiqué dans le tableau 3.3.

Tableau 3.2: Enthalpies molaires d'excès des systèmes binaires eau + glycols et glycerol à 298.15 K

x_1	h_{exp}^E (J.mol ⁻¹)	x_1	h_{exp}^E (J.mol ⁻¹)	x_1	h_{exp}^E (J.mol ⁻¹)
<i>Eau (1) – Ethylene Glycol (2)</i>					
0.1014	-174	0.3995	-590	0.7949	-681
0.1994	-337	0.4807	-640	0.8656	-570
0.2091	-347	0.5455	-666	0.9150	-423
0.3051	-480	0.6144	-698		
0.3674	-559	0.6690	-715		
<i>Eau (1) – Diethylene Glycol (2)</i>					
0.1026	-275	0.4937	-1039	0.8999	-857
0.2012	-511	0.5018	-1066	0.9002	-867
0.2094	-521	0.6003	-1192	0.9498	-538
0.3067	-741	0.6996	-1245		
0.4068	-931	0.7998	-1172		
<i>Eau (1) – Triethylene Glycol (2)</i>					
0.1291	-440	0.4016	-1340	0.6999	-1876
0.2167	-787	0.5006	-1606	0.7985	-1767
0.3145	-1079	0.6006	-1803	0.9013	-1307
<i>Eau (1) – Glycérol (2)</i>					
0.1028	-152	0.3964	-471	0.6991	-611
0.2192	-292	0.5022	-547	0.8005	-560
0.3038	-387	0.5956	-598	0.8995	-364

Tableau 3.3 : Travaux antérieurs publiés pour les systèmes binaires Eau + Glycols et Glycerol.

Système binaire	Type de data	Température (K)	Référence
Eau + ethylene glycol (EG)	h^E	298.15	[92, 93, 94, 95]
Eau + diéthylène glycol (DEG)	h^E	298.15	[96]
Eau + Triéthylène glycol (TEG)	h^E	298.15	[96]
Eau + Glycérol (GLR)	h^E	298.15	[97]
		(323.15 et 353.15) K à 2.5MPa	[98]

En se référant aux références rapportées de la littérature (regroupées dans le Tableau 3.3), les enthalpies molaires d'excès (h^E) pour le système eau – éthylène glycol (EG) ont été étudiées par Rehm and Bittrich [92] à 298.15 K par titration thermoélectrique, et

ultérieurement par Matsumoto et al. [93] à 298.15 K en utilisant un calorimètre à dilution isotherme. Par contre Huot et al. [94] ont obtenu à partir des mesures d'enthalpies de solution et de dilution à 298 K, des valeurs d'enthalpies d'excès pour le système eau – EG négatives mais plus grande en valeur absolue que celles rapportés par les références mentionnés plus haut. Plus récemment Kracht et al. [95], ont utilisé un microcalorimètre à flux pour mesurer des h^E pour le même système et les mêmes conditions. Ces derniers sont bien en accord avec celles mesurées par Matsumoto et al, dans la région riche en eau, bien qu'une déviation d'environ 5% est observée dans la région riche en glycol (Figure 3.2).

Haman et al. [96] ont présenté les valeurs d' h^E pour les systèmes binaires eau – diéthylène glycol (DEG) et eau – triéthylène glycol (TEG) à 289.15 K en utilisant un microcalorimètre à flux.

Marcus [97] a calculé h^E pour le système eau – glycérol (GLR) à 298.15 K par extrapolation, en utilisant les données (h^E) rapportées à des températures variant de 323 à 343K ainsi que des données de capacité calorifique [99]. Huemer et al. [98] ont mesuré les enthalpies molaires d'excès pour le système eau – glycérol (GLR) à 323.15K et 343.15K jusqu'à 2.5MPa en utilisant un Calvet microcalorimètre (C-80 Setaram).

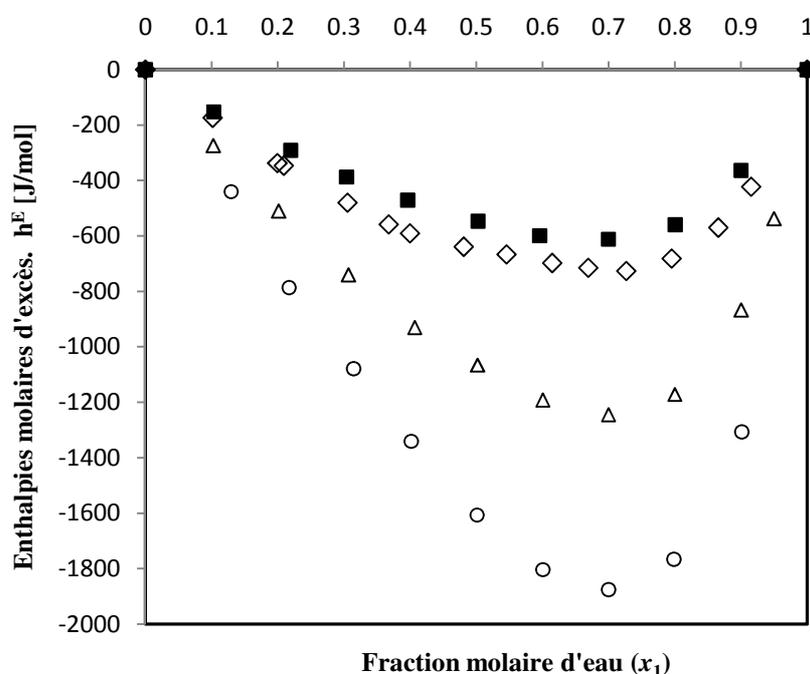


Figure 3.1 : Enthalpies molaires d'excès, à 298.15 K et à la pression atmosphérique, des systèmes : (■) Eau (1) + GLR (2); (◇) Eau (1) + EG (2) ; (Δ) Eau (1) + DEG (2); (○) Eau (1) + TEG (2).

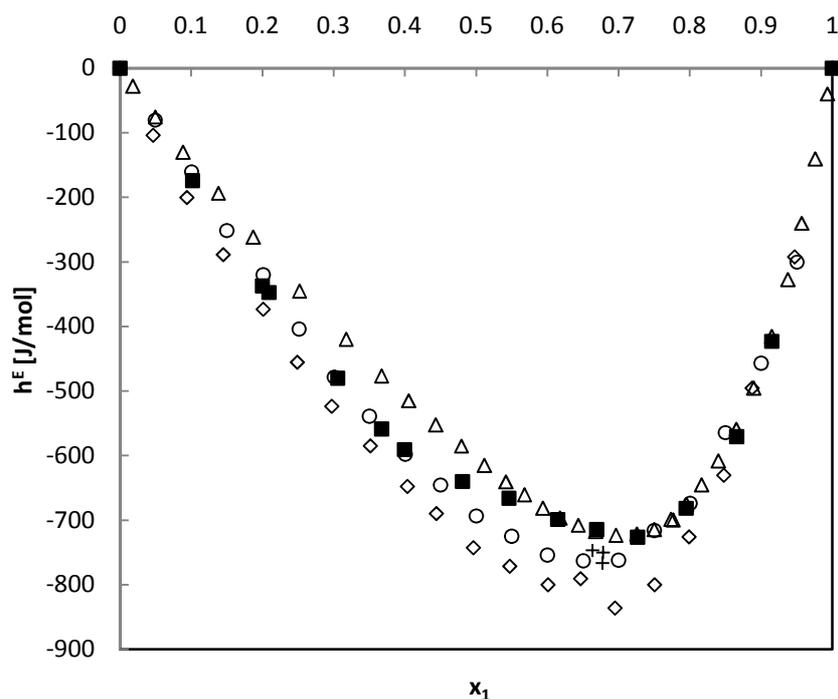


Figure 3.2 : Enthalpies molaires d'excès, à 298.15 K et à la pression atmosphérique, pour le système Eau (1) + EG (2): (■) Les résultats de notre travail; (+) Rehm and Bittrich [92]; (Δ) Matsumoto et al. [93]; (◇) Huot et al. [94]; (○) Kracht et al. [95].

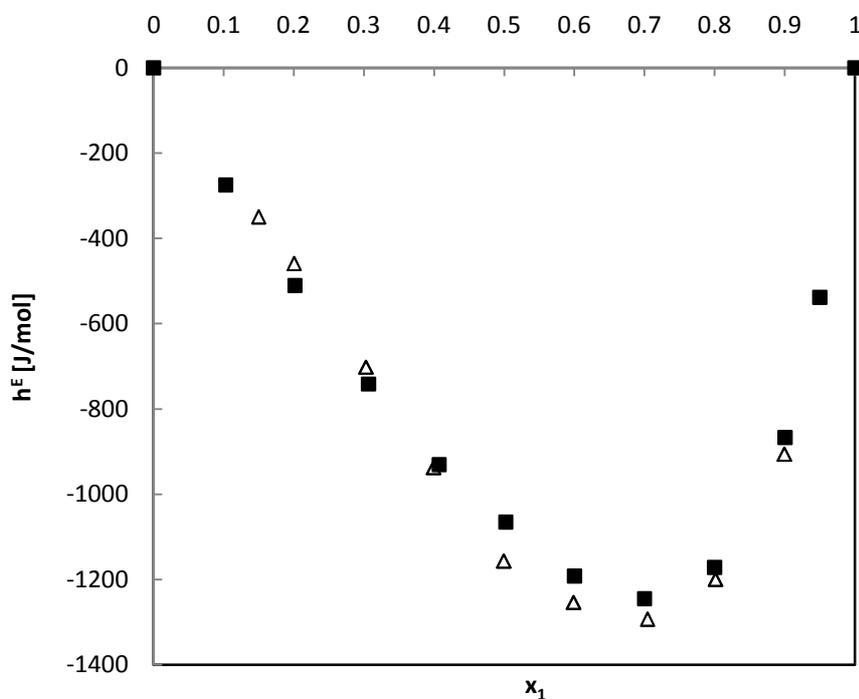


Figure 3.3 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à la pression atmosphérique pour le système Eau (1) + DEG (2): (■) Les résultats de notre travail; (Δ) Haman et al. [96].

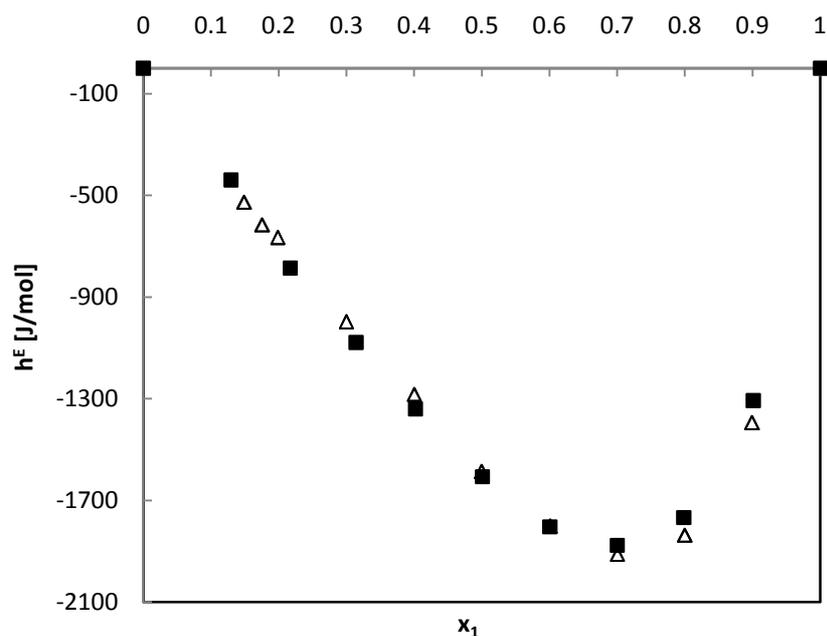


Figure 3.4 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à la pression atmosphérique pour le système Eau (1) + TEG (2): (■) Les résultats de notre travail; (Δ) Haman et al. [96].

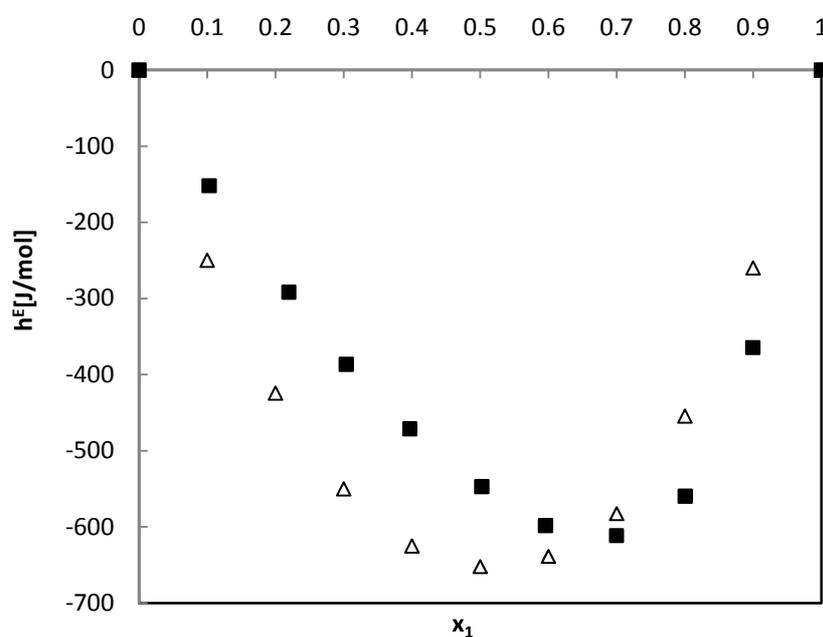


Figure 3.5 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à la pression atmosphérique pour le système Eau (1) + Glécérol (2): (■) Les résultats de notre travail; (Δ) valeurs d' h^E extrapolé par Marcus [97].

3.2.1a. Discussion des résultats

Il est connu que la combinaison polaire-polare du système Eau + Glycol donne des enthalpies d'excès négatives, en raison de la présence du groupement hydroxyle dans les deux

constituants. En fait, les valeurs négatives d'enthalpies molaires d'excès obtenues et montrées sur le tableau 3.2 et les figures 3.2, 3.3 & 3.4 sont dues à la formation des liaisons hydrogène entre les glycols ou glycérol et l'eau (liaisons hydrophiles, [90]). La présence des groupements éther (-CH₂O) dans les molécules de DEG et TEG induit des valeurs d'enthalpies d'excès négatives plus grandes en valeurs absolues. Ceci peut être expliqué par le fait que ces groupements éther introduisent un plus grand nombre d'atomes d'oxygène plus dans les constituants d'où plus de liaisons hydrogènes. Ceci peut être confirmé par les valeurs d'enthalpies du système eau – TEG qui sont plus grandes en valeur absolue que celles du système eau – DEG et eau – EG, avec évidemment les valeurs négatives algébriquement pour les trois systèmes. Au même temps les interactions hydrophobiques pouvant exister entre les groupements alkyls (-CH₂) et le groupement hydroxyle (-OH) peuvent induire une déviation positive des valeurs d'enthalpies d'excès. Cependant, le fait que les valeurs résultantes d'enthalpies demeurent fortement négatives, montre la dominance de l'effet hydrophile concernant ces systèmes.

Pour le système eau – glycérol (GLR) le tableau 3.2 et la figure 3.1 montrent que les valeurs d'enthalpies d'excès sont du même ordre de grandeur que celles du système eau – éthylène glycol (EG). Ceci peut paraître contradictoire avec l'explication donnée précédemment où la présence de trois groupements –OH permet de prévoir des valeurs d'enthalpies d'excès proches de celles du système eau – DEG et pas de celle du système eau – EG. Cela a été expliqué par Jonsdottir et Klein [91], où une similitude entre les interactions des systèmes eau – EG et eau – GLR a été notée en calculant les énergies d'interaction et configurations par les méthodes de la mécanique moléculaire.

En plus du nombre d'atomes d'oxygène et des groupes alkyle, la longueur et la ramification des molécules de glycols ou de glycérol peut aussi considérablement influencer le comportement hydrophile. Comme le montre le tableau 3. 4 ci-dessous, la ramification pour les glycols est à l'extrémité de la chaîne principale «squelette» de la molécule (au niveau des groupes terminaux), alors que pour la molécule de glycérol la ramification est au niveau des groupes terminaux et intermédiaires. Cela peut expliquer le fait que, avec une concentration similaires (50%) en atomes d'oxygène dans les molécules des glycols et du glycérol, les enthalpies molaires d'excès des trois glycols sont toujours plus grande en valeur absolue que celle du glycérol, puisque les premières (glycols) procurent plus d'espace et donc encouragent la formation de cages d'hydratation par les molécules d'eau, contrairement aux molécules de glycérol où les molécules d'eau peuvent rencontrer des difficultés pour former des liaisons en

raison des forces répulsives probablement dues aux ramifications intermédiaires, à courtes distances des groupes alkyle. Concernant les glycols, il peut clairement être constaté que plus le nombre d'atomes d'oxygène présents dans les molécules est important, plus seront importantes les l'enthalpie d'excès molaire (h^E) en valeur absolue. Pour une composition constante en eau, il est intéressant de lier ces deux paramètres (nombre d'atomes d'oxygène et h^E). Le fait que le caractère hydrophile domine l'effet hydrophobe, peut s'expliquer par la facilité que les molécules d'eau ont trouvée à s'orienter autour des molécules de glycol de sorte que l'énergie du système serait au minimum (négativement) donc réduire au minimum d'éventuels effets de répulsion avec les groupes alkyle. Cette hypothèse est soutenue par des calculs d'énergies moléculaires effectués par Meniai et Newsham [100].

Tableau 3.4: Structure moléculaire des constituants : eau, éthanol, EG, DEG, TEG et GLR.

Composés	Formule moléculaire
Eau H₂O	H ₂ O
Ethanol C₂H₅O	CH ₃ – CH ₂ – OH
Glycérol (Propane-1,2,3 –triol) C₃H₈O₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
Glycol (1,2 – Ethanediol) C₂H₆O₂	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
Diéthylène glycol (DEG) C₄H₁₀O₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$
Triéthylène glycol (TEG) C₆H₁₄O₄	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$

3.2.2. Systèmes binaires éthanol – diéthylène glycol et triéthylène glycol

Les résultats de mesures des enthalpies molaires d'excès (h^E) pour les systèmes binaires éthanol – diéthylène glycol et triéthylène glycol, sont regroupées dans le tableau 3.5, alors que le tableau 3.6 donne les références des travaux rapportés dans la littérature et concernant ces systèmes.

D'après une étude bibliographique effectuée sur les systèmes binaires présentés dans le tableau 3.6, aucune référence concernant des mesures d'enthalpies molaires d'excès pour les systèmes éthanol-DEG et éthanol-TEG à 298 K n'y a été trouvée, à part celles rapportées par Kracht et al. [101] et Nagashima et al. [102] concernant le système éthanol-EG. Adriana et al. [103] ont mesuré les enthalpies molaires d'excès pour les systèmes éthanol-EG, éthanol-DEG et éthanol-TEG à 308.15K par le biais d'un microcalorimètre à flux.

Tableau 3.5: Enthalpies molaires d'excès des systèmes binaires ethanol + DEG et TEG à 298.15K

x_1	h_{exp}^E (J.mol ⁻¹)	x_1	h_{exp}^E (J.mol ⁻¹)	x_1	h_{exp}^E (J.mol ⁻¹)
Ethanol (1) – Diethylene Glycol (2)					
0.1048	76	0.4009	249	0.7041	252
0.1991	129	0.4963	262	0.7958	204
0.2967	193	0.5879	280	0.9006	121
Ethanol (1) – Triethylene Glycol (2)					
0.1040	117	0.5002	494	0.8992	260
0.2042	245	0.5990	508		
0.3010	350	0.6993	470		
0.3990	435	0.7995	403		

Tableau 3.6 : Liste des travaux antérieurs publiés pour les systèmes binaires Ethanol + Diéthylène Glycol et Triéthylène Glycol

Système binaire	Type de data	Température (K)	Référence
Ethanol + ethylene glycol (EG)	h^E	298.15	[101, 102]
Ethanol + ethylene glycol (EG)	h^E	308.15	[103]
Ethanol + Diéthylène glycol (DEG)	h^E	308.15	[103]
Ethanol + Triéthylène glycol (TEG)	h^E	308.15	[103]

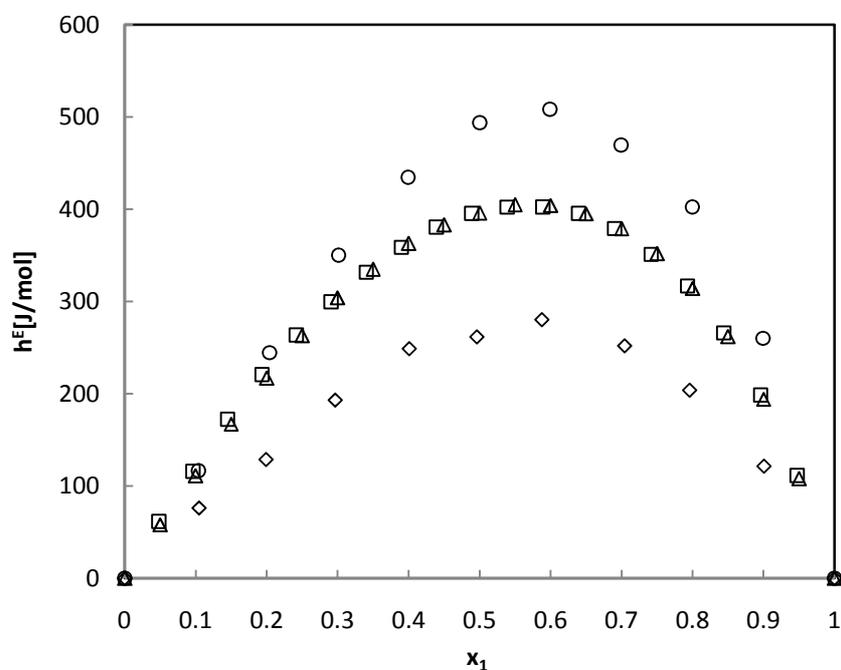


Figure 3.6 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à la pression atmosphérique pour les systèmes : (\diamond) éthanol (1) + DEG (2) et (\circ) éthanol (1) + TEG (2) ; (Δ) éthanol (1) + EG (2) de Kracht et al. [101]. (\square) éthanol (1) + EG (2) de Nagashima et al. [102].

3.2.2a. Discussion des résultats

La figure 3.6 montre une déviation positive des enthalpies molaires d'excès pour les systèmes éthanol – éthylène glycol, éthanol – diéthylène glycol et éthanol – triéthylène glycol sur tout l'intervalle de composition x_1 . La valeur maximale d'enthalpie d'excès est observée pour une fraction molaire de l'éthanol proche de 0.6 et ce pour les trois systèmes binaires où une déviation négative due aux liaisons hydrophiles induites par la présence des groupements -OH dans l'éthanol est plus faible comparativement au cas de l'eau. Ceci peut être expliqué par la plus grande présence de groupements alkyls dans les molécules d'alcool dont la structure est plutôt linéaire d'où les difficultés dues aux obstacles stériques qui réduisent la formation des liaisons hydrogènes. La déviation positive des enthalpies d'excès peut aussi être due à la chaleur absorbée lors des ruptures des liaisons d'auto-association entre les molécules d'éthanol, nettement plus importante que la contribution négative produite (effets hydrophiles), qui engendre des enthalpies d'excès endothermiques.

D'après les figures 3.1 et 3.6 on remarque que l'évolution des valeurs d'enthalpies molaires d'excès pour les systèmes binaires eau – éthylène glycol (EG), diéthylène glycol (DEG) et triéthylène glycol (TEG) est légèrement différente de celle des systèmes binaires éthanol – glycols (EG, DEG, TEG). Le cas de la figure 3.6 est probablement dû au fait que l'addition d'un groupe $\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2$ en passant de EG ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) au DEG ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), a fait que l'énergie absorbée pour la rupture des liaisons d'auto-association est moins importante que celle fournie lors des formations de liaisons hydrogènes avec les groupements éther et donc moins positive. En d'autres termes la présence d'un groupement $\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2$ en plus dans la molécule du DEG par rapport à la molécule d'EG a fait que ce dernier soit plus auto-associatif que le premier. Cependant, cela est inversé avec le système éthanol – TEG ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$), malgré la présence d'un autre groupement $\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2$ dans la molécule du TEG par rapport à celle du DEG où les valeurs d'enthalpies molaires d'excès sont plus positives que celles des deux autres systèmes, donc l'énergie absorbée pour la rupture des liaisons est beaucoup plus importante que celle fournie pour la formation des liaisons éthanol – OH qui en elle-même est très faible en la comparant avec celle fournie pour la formation des liaisons eau – OH.

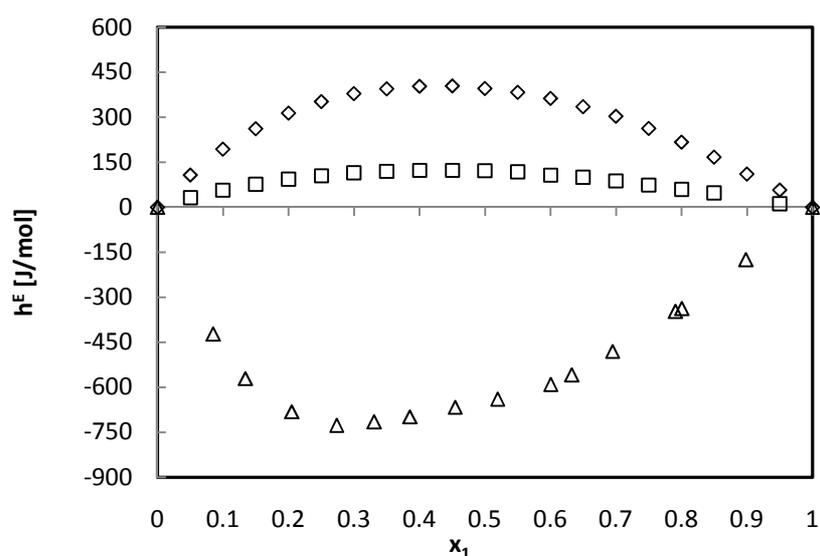


Figure 3.7: Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à la pression atmosphérique pour les systèmes : (Δ) EG (1) + Eau (2) de cette étude; et (\square) EG (1) + méthanol (2) et (\diamond) EG (1) + éthanol (2) de Kracht et al. [101].

Sur la figure 3.7, les enthalpies molaires d'excès à 298.15K des systèmes éthylène glycol + eau, méthanol et éthanol sont présentées simultanément pour mettre en évidence l'impact des groupements alkyls sur l'effet hydrophile. Le basculement des enthalpies d'excès, initialement négatives avec l'eau, à positif suit l'ordre d'augmentation des atomes de carbone et de groupes de méthyle pouvant réduire l'effet hydrophile négatif.

3.3. Résultats de mesure des équilibres liquide-vapeur (ELV)

Les différents résultats de mesures réalisées seront exposés dans cette partie. Cela concerne la solubilité du R134a dans les solvants ; DMF, DMEDEG et DMETrEG à différentes températures.

3.3.1. Protocol expérimental

Le dispositif expérimental décrit dans le chapitre précédent (Chap.2) a été testé et validé par l'étude des systèmes R134a – Solvants (DMF, DMEDEG, DMETrEG) dont les sources et degrés de pureté sont montrés dans le tableau suivant:

Tableau 3.7 : Fournisseurs et puretés des produits utilisés.

Produits	Fournisseur	Pureté (% mas.)
1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a)	ARKEMA	99.5
Dimethylformamide (DMF)	Aldrich	99.9
Dimethylether diethylene glycol (DMEDEG)	ACROS	99
Dimethylether triethylene glycol (DMETrEG)	Aldrich	99

3.3.2. Propriétés des corps purs

Pour le calcul des diverses propriétés thermodynamiques à l'équilibre, les propriétés critiques des corps purs, utilisées comme paramètres dans les équations d'état, sont nécessaires. Le tableau 3.8 résume les différentes propriétés de chaque corps purs utilisés dans le présent travail.

Tableau 3.8: Paramètres critiques [104].

Produits	P_C /MPa	T_C /K
1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a)	4.064	374.25
Dimethylformamide (DMF)	5.499	650.00
Dimethylether diethylene glycol (DMEDEG)	2.860	608.00
Dimethylether triethylene glycol (DMETrEG)	2.310	651.00

3.3.2a. Pression de vapeur saturante des corps purs

Les valeurs de pressions de vapeur saturante, expérimentales et calculées avec la corrélation issue de la DIPPR¹¹ [105], du R134a pur sur le domaine de température de 298 à 353K, sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 3.9 : Comparaison entre les pressions de vapeur du R134a pur expérimentales et calculées par la corrélation issue de la DIPPR [105].

T /K	P_{exp} /MPa	P_{cal} /MPa	ΔP /MPa
298,44	0,670	0,671	0,001
303,45	0,776	0,776	0,000
308,44	0,892	0,893	0,001
313,30	1,019	1,020	0,001
318,39	1,165	1,166	0,001
323,30	1,319	1,322	0,003
328,26	1,492	1,494	0,002
333,30	1,684	1,687	0,003
338,24	1,890	1,893	0,003
343,23	2,115	2,120	0,005
348,22	2,353	2,368	0,015
353,10	2,606	2,631	0,025

3.3.3. Solubilités expérimentales du R134a dans le DMF, DMEDEG et le DMETrEG

Les systèmes binaires R134a-Solvants (DMF, DMEDEG et DMETrEG) ont été étudiés au moyen de la cellule d'équilibres avec échantillonneur mobile décrite au chapitre 2, pour différentes températures allant de 303 à 353K. Les résultats expérimentaux (P_{Tx}) sont regroupés dans les tableaux 3.10 et 3.11 et présentés sur les figures 3.8, 3.9 et 3.10.

¹¹ Design Institute for Physical Properties.

Tableau 3.10 : Résultats expérimentaux (PTx) pour le système R134a (1) + DMF (2) à différentes températures.

T (K)	P_{i,exp} (Mpa)	X_{i,exp}
303.30	0.1525	0.2050
	0.2339	0.3185
	0.2806	0.3715
	0.3370	0.4437
	0.3555	0.4872
	0.4294	0.5809
	0.4681	0.6203
	0.4892	0.6414
	0.5451	0.7361
	0.5834	0.7816
	0.5929	0.7913
	0.6546	0.8518
	0.6705	0.8686
0.7757	1	
T (K)	P_{i,exp} (Mpa)	X_{i,exp}
313.18	0.2886	0.2950
	0.3158	0.3185
	0.4047	0.4173
	0.4911	0.5132
	0.5839	0.6025
	0.6386	0.6597
	0.7441	0.7557
	0.8011	0.8141
	0.9115	0.9064
	1.0188	1
T (K)	P_{i,exp} (Mpa)	X_{i,exp}
323.34	0.3642	0.2834
	0.4851	0.3846
	0.5414	0.4254
	0.6628	0.5302
	0.7145	0.5689
	0.8350	0.6624
	0.9238	0.7247
	1.0564	0.8230
	1.0831	0.8421
	1.1208	0.8668
	1.1537	0.8875
1.3190	1	
T (K)	P_{i,exp} (Mpa)	X_{i,exp}
338.26	0.6984	0.3833
	0.8154	0.4415
	0.9137	0.5051
	1.0736	0.6015
	1.1044	0.6149
	1.2985	0.7182
	1.4262	0.7864
	1.6147	0.8747
	1.6698	0.8982
	1.8896	1

(Suite Tableau 3.10)

T (K)	$P_{i,exp}$ (Mpa)	$X_{i,exp}$
353.24	0.8513	0.3545
	1.0808	0.4421
	1.2924	0.5238
	1.4236	0.5724
	1.5257	0.6091
	1.5939	0.6383
	1.6652	0.6594
	1.8358	0.7263
	1.9894	0.7922
	2.0121	0.7968
	2.1020	0.8330
	2.3987	0.9289
	2.6059	1

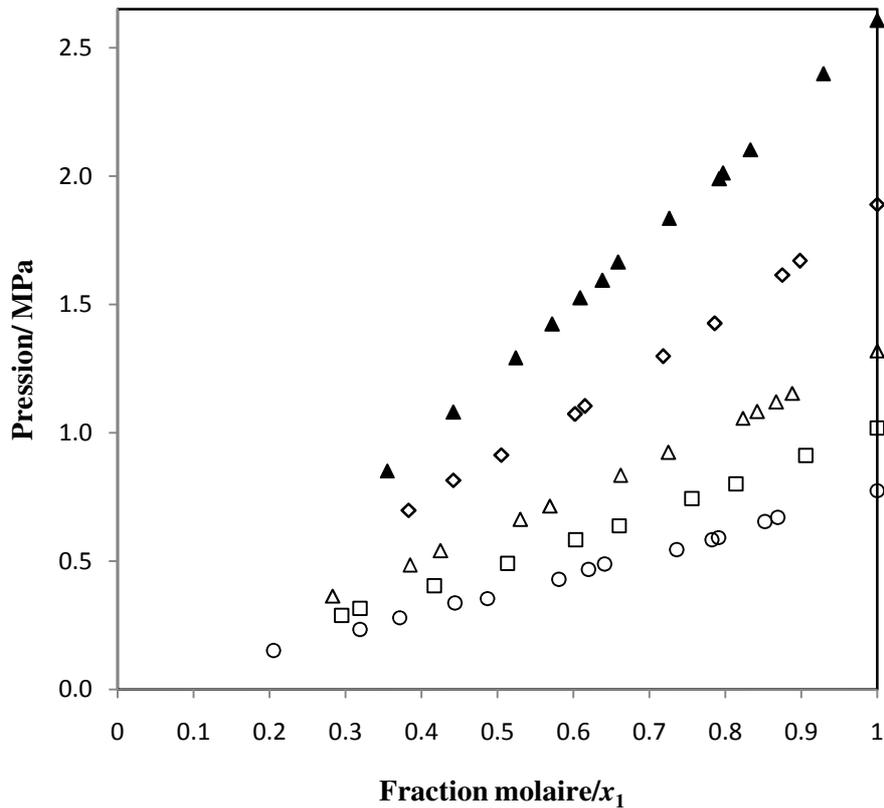


Figure 3.8 : Solubilité du R134a (1) dans le DMF (2) à différentes températures; ○, 303 K; □, 313 K; △, 323 K; ◇, 338 K; ▲, 353 K.

Tableau 3.11 : Résultats expérimentaux (PTx) pour les systèmes binaires R134a (1) + DMEDEG (2) et R134a (1) + DMETrEG (2) à différentes températures.

<i>R134a (1) + DMEDEG (2)</i>		
T(K)	P_{exp}(Mpa)	X_{1, exp}
303.30	0.1817	0.329
	0.2119	0.364
	0.3416	0.526
	0.4350	0.623
	0.4526	0.646
	0.5687	0.763
	0.6524	0.847
	0.6544	0.849
313.20	0.2777	0.348
	0.3445	0.421
	0.4808	0.543
	0.6203	0.658
	0.7155	0.736
	0.8013	0.804
323.30	0.3544	0.323
	0.5718	0.511
	0.7183	0.601
	0.8106	0.664
	0.9641	0.762
	1.1005	0.845
	1.2093	0.931
338.15	0.4830	0.303
	0.7257	0.444
	0.8013	0.479
	0.9293	0.546
	1.0450	0.605
	1.0845	0.625
	1.1642	0.668
	1.2973	0.729
1.3905	0.771	
353.15	0.3859	0.174
	0.4810	0.211
	0.7021	0.300
	0.8699	0.374
	0.9995	0.429
	1.0913	0.466
	1.1848	0.505
	1.4512	0.606
	1.5673	0.652
	1.8916	0.768
	1.9868	0.800
	2.1374	0.849
2.2501	0.885	

Etude de l'Influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la Performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

	2.4113	0.941
<i>R134a (1) + DMETrEG (2)</i>		
T(K)	P_{exp}(Mpa)	X_{1, exp}
303.45	0.2322	0.376
	0.2805	0.429
	0.3327	0.484
	0.4246	0.583
	0.4911	0.660
	0.5673	0.750
	0.6545	0.851
	0.6920	0.893
313.24	0.2775	0.323
	0.4249	0.452
	0.4995	0.521
	0.5789	0.597
	0.6696	0.685
	0.7895	0.794
	0.8601	0.853
	0.9341	0.912
323.33	0.3736	0.310
	0.4783	0.387
	0.5533	0.441
	0.6660	0.522
	0.7702	0.600
	0.8430	0.652
	0.8896	0.681
	0.9851	0.754
	1.0452	0.803
	1.1556	0.868
	1.2158	0.921
	1.2368	0.935
338.30	0.473	0.279
	0.552	0.315
	0.766	0.419
	0.923	0.503
	1.099	0.592
	1.260	0.681
	1.390	0.748
	1.528	0.819
	1.596	0.856
	1.695	0.906
	1.753	0.935
	353.33	0.588
1.397		0.543
1.673		0.654
1.835		0.718
1.951		0.763
2.310		0.902
2.453		0.949

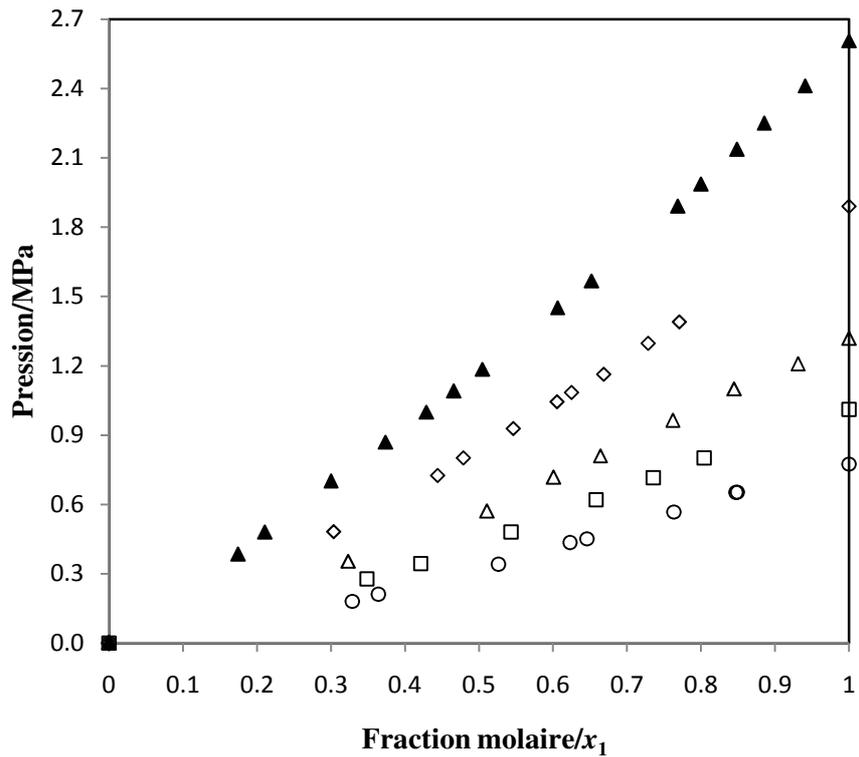


Figure 3.9 : Solubilité du R134a (1) dans le DMEDEG (2) à différentes températures; ○, 303 K; □, 313 K; △, 323 K; ◇, 338 K; ▲, 353 K.

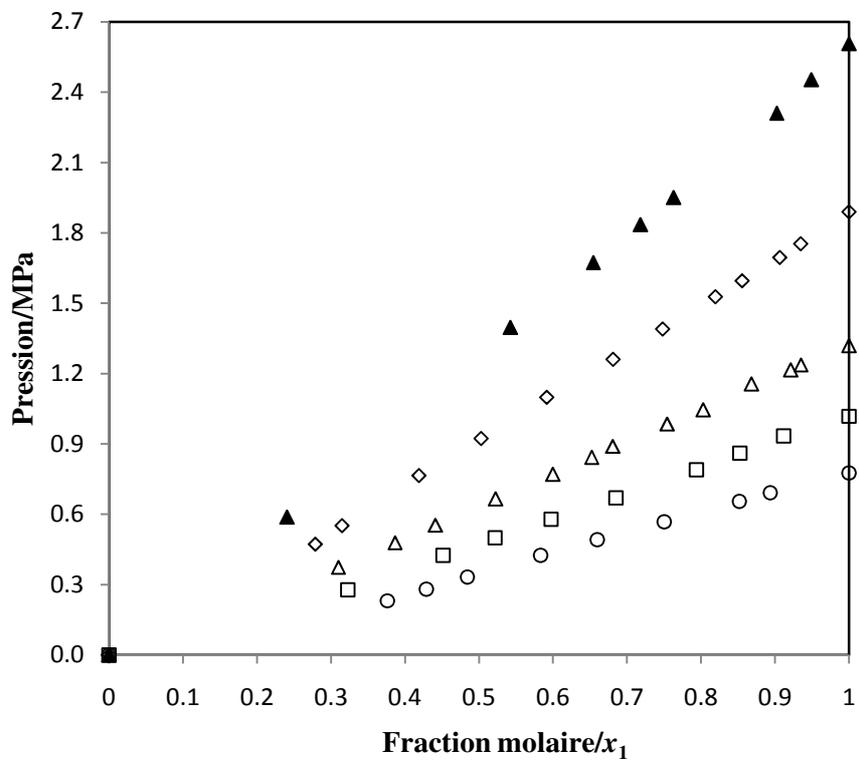


Figure 3.10 : Solubilité du R134a (1) dans le DMETrEG (2) à différentes températures; ○, 303 K; □, 313 K; △, 323 K; ◇, 338 K; ▲, 353 K.

3.3.4. Données de la littérature

- ***R134a-DMF***

Pour ce système aucune littérature concernant des données ELV n'a été trouvée. Cependant, des mesures d'équilibres liquide-vapeur (ELV) ont été effectuées pour le système CO₂-DMF [106] aux températures de 293.95, 313.05, et 338.05 K et à une pression proche de 12 MPa.

- ***R134a-DMEDEG, DMETrEG***

Suite à une recherche bibliographique quelques publications ont pu être trouvées concernant des données d'équilibres liquide-vapeur (ELV). Par exemple Coronas et al [107] ont effectué des mesures ELV pour le système R134a-DMETrEG, par la méthode statique, dans un intervalle de températures entre 283.15 et 353.15 K. Marchi et al [108] ont mesuré les pressions de bulle du système R134a - DMETrEG aux températures entre 283 et 323 K essentiellement pour des fractions molaires liquide du R134a supérieures à 0.7. Lopez et al [109] ont présenté des solubilités expérimentales du R134a dans le DMETrEG et le DMEDEG à une pression d'environ 101.33 kpa et entre les températures 258.15 et 298.15 K. Cependant des mesures de densités [110, 111] et de viscosités [112] sont rapportées pour le système R134a-DMETrEG,] contrairement pour le système R134a-DMEDEG où aucune donnée n'y a été trouvée.

3.4. Conclusion

Ce chapitre présente des résultats expérimentaux établis grâce à deux techniques : **1.** la Calorimétrie pour des mesures d'enthalpies d'excès des systèmes binaires eau-glycols (mono, di- et triéthylène glycol), eau-glycérol et éthanol- glycols (di- et triéthylène glycol) à 298 K. **2.** la méthode statique analytique pour mesurer les solubilités des systèmes binaires R134a-Solvants (DMF, DMEDEG et DMETrEG) dans un domaine de températures de 303 K jusqu'à 353 K.

Ces mesures expérimentales ont été effectuées dans le but d'étudier le comportement d'un transformateur de chaleur à absorption (AHT)¹². Le choix des températures de mesures été par rapport à l'intervalle de température de fonctionnement considéré pour cette machine, comme indiqué dans le tableau 3.12. Ces données expérimentales sont très importantes pour obtenir des modèles qui permettent de calculer les propriétés thermodynamiques des corps purs

¹² Absorption Heat Transformer (Décrit dans le chapitre 1).

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

et des mélanges. Elles sont principalement utilisées pour ajuster tous les paramètres utilisés dans ces modèles.

Le fluide frigorigène le plus performant est choisi en testant sa performance sur le cycle de la machine à absorption considérée. Le test se fait en élaborant un modèle de la machine à absorption basé sur le calcul des équilibres de phases « liquide-vapeur », bilan de matière et d'énergie, d'exergie, calcul du coefficient de performance et du taux de circulation, ... etc. Toutes les étapes de la modélisation seront détaillées dans les chapitres suivants.

Tableau 3.12 : Températures de fonctionnement d'un transformateur de chaleur à absorption.

Température du Condenseur (Co)	$283 \leq T_{CO} \leq 313 \text{ K}$
Température d'évaporateur (EV)/Générateur (GE)	$323 \leq T_{GE} (T_{EV}) \leq 343 \text{ K}$
Température de l'absorbeur (AB)	$353 \leq T_{AB} \leq 393 \text{ K}$.

Chapitre 4

MODELISATION

RESUME

Dans ce chapitre sont présentés les principaux modèles utilisés pour la modélisation des données expérimentales, concernant l'équilibre liquide-vapeur, ainsi que ceux établis pour la détermination du coefficient de performance du cycle d'un transformateur de chaleur à absorption (AHT). Le calcul du cycle (AHT) est effectué afin de déterminer les différents débits massiques et les grandeurs d'état telles que la pression P , la température T et les compositions du mélange frigorigène en tout point important de la boucle frigorifique, en particulier à l'entrée et à la sortie de chaque élément de l'installation (décrite dans le Chapitre.1). Ce calcul permettra aussi de calculer les différentes enthalpies du cycle nécessaires à la détermination de l'efficacité et la performance de la machine.

ABSTACT

This chapter presents the mainly used model for liquid-vapour experimental data modelling as well as the developed one to determine the coefficient of performance of absorption heat transformer (AHT). The calculation of (AHT) cycle is performed in order to determine the different mass flow rates, physical properties (pressure P , temperature T) and composition of frigorific mixtures at all important points of the cycle, particularly at the entry and exit of each element of the installation (see Chapter.1). This calculation will also contribute to calculate the different enthalpies of the AHT cycle required to determine the efficiency and performance of the machine.

Chapitre : *Quatre*

Modélisation

4.1. Introduction

Généralement tout processus de mesure de données expérimentales n'est pas facile d'où l'utilité et la nécessité de disposer de modèles assez fiables, simples à manipuler et qui permettent de résoudre un grand nombre de problèmes complexes à l'échelle industrielle tels que la conception et le calcul des procédés, le calcul ou design des installations, ... etc. En génie des procédés, la majorité de ces modèles reposent surtout sur les phénomènes de transfert et sur la thermodynamique, particulièrement celle des équilibres de phases sur laquelle est basée une grande partie de la présente étude.

En effet la disponibilité de données expérimentales d'équilibre de phases liquide-liquide, liquide-vapeur ou liquide-solide a toujours été le souci majeur pour le calcul des systèmes, ce qui a encouragé le développement de modèles thermodynamiques assez fiables pouvant tenir compte de la non-idéalité des systèmes qui prévaut dans certaines conditions assez complexe.

Dans la présente étude concernant le système frigorifique considéré (AHT), des équilibres de phases liquide - vapeur ont lieu dans certains de ses différents compartiments, influant directement sur le calcul de la performance du cycle. Par conséquent, une description des fondements de base de tout calcul d'équilibre liquide – vapeur est présentée dans la section suivante.

4.2. Conditions d'équilibre entre phases

En thermodynamique, l'équilibre d'un système implique l'uniformité de ses propriétés macroscopiques (température, pression, ... etc.) qui doivent rester constantes dans le temps et l'espace, correspondant à un état où son entropie est maximale.

4.3. Calcul des équilibres liquide – vapeur

Le calcul des équilibres de phase des systèmes à plusieurs constituants est basé sur le concept d'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans chaque phase dû à J. W. Gibbs [113].

Un équilibre de phase liquide – vapeur n'aura lieu que si la condition suivante est satisfaite:

$$f_i^L = f_i^V \quad (4.2)$$

où f_i^L et f_i^V représentent les fugacités¹³ dans les phases liquide et vapeur, respectivement.

Le calcul des équilibres liquide-vapeur repose sur le calcul de fugacité en phase liquide et vapeur. Pour le calcul de ces dernières l'une de deux approches de calcul des équilibres entre phases est adoptée, selon la nature des constituants présents, ainsi que les conditions de pression et de température: *l'approche symétrique* dite ϕ - ϕ où une équation d'état doit être disponible pour décrire simultanément et correctement les phases vapeur et liquide, ou *l'approche dissymétrique* dite γ - ϕ où la phase vapeur est décrite par une équation d'état tandis qu'un modèle de solution est utilisé pour la phase liquide. Ces modèles sont élaborés afin de tenir compte des non idéalités des mélanges liquides par l'intermédiaire du coefficient d'activité (γ_i), appelés modèles de coefficient d'activité obtenus à partir de modèles représentant l'énergie molaire d'excès de Gibbs G^E . Parmi ces derniers peuvent être cités les modèles de Wilson, NRTL, UNIQUAC, ASOG, UNIFAC, ... etc.

Donc le calcul des fugacités, nécessite la disponibilité d'une équation d'état dont un bon nombre de modèles sont proposés dans la littérature ainsi qu'un modèle de calcul du coefficient d'activité. Cependant la difficulté essentielle réside dans le choix des deux modèles les plus appropriés dont les plus importants et fréquents sont discutés ci-dessous. ,

4.3.1. Equations d'état

4.3.1a. Cas des constituants purs

La première équation d'état fut proposée par van der Waals (vdW) en 1873 [114] et est exprimée comme suit:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (4.3)$$

Cette équation inclue un terme de répulsion contenant le paramètre de covolume b , qui prend en compte le volume propre des molécules et un autre d'attraction (appelé paramètre énergétique) renfermant le paramètre a qui correspond au potentiel de van der Waals. La détermination de a et b s'effectue soit par ajustement sur des données expérimentales ou en fonction des propriétés critiques comme montré par le tableau 4.1 suivant :

¹³ La fugacité exprime la tendance à l'échappement d'un constituant i vers la phase vapeur.

Tableau 4.1 : Paramètres de l'équation (4.3).

a	b	Z_C
$\frac{27}{64} \frac{R^2 T_C^2}{P_C}$	$\frac{1}{8} \frac{RT_C}{P_C}$	$\frac{P_C v_C}{RT_C} = 0.375$

Cependant, suite au manque de précision de l'équation de (VDW) de nombreuses modifications du terme attractif ont eu lieu pour donner naissance à d'autres équations améliorées. En 1949, Redlich et Kwong [115] proposèrent une première modification de l'équation de VDW. En 1972, Soave [116] modifia l'expression du terme attractif en faisant intervenir une fonction dépendant de la température. L'équation de Soave, Redlich et Kwong (SRK) qui s'applique pour des composés non polaires (ou légèrement polaires) est la suivante :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v+b)v} \quad (4.4)$$

Avec :

Tableau 4.2: Paramètres de l'équation (4.4).

$a(T)$	$\alpha(T_r, \omega)$	a	b	Ω_a	Ω_b	Z_C
$a_C \alpha(T_r, \omega)$	$[1 + m(1 - T_R^{1/2})]^2$	$\Omega_a \frac{R^2 T_C^2}{P_C}$	$\Omega_b \frac{RT_C}{P_C}$	0,42748	0,086640	$\frac{1}{3}$

Avec :
$$m = 0,480 + 1,574\omega - 0,175\omega^2 \quad (4.4.1)$$

T_r est la température réduite et ω est le facteur acentrique.

En 1976, Peng et Robinson [117] proposèrent une autre modification du terme attractif. Cette équation est généralement utilisée pour des composés polaires (utilisée aussi pour les hydrocarbures et les fluides pétroliers et donne généralement des résultats satisfaisants [81]), plus proches des résultats expérimentaux (principalement pour les propriétés volumétriques) comparativement à l'équation SRK.

L'expression de l'équation de Peng et Robinson (PR) est :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v^2 + 2bv - b^2)} \quad (4.5)$$

Tableau 4.3: Paramètres de l'équation (4.5).

$a(T)$	$\alpha(T_r, \omega)$	a	b	Ω_a	Ω_b	Z_C
$a_C \alpha(T_r, \omega)$	$[1 + m(1 - T_R^{1/2})]^2$	$\Omega_a \frac{R^2 T_C^2}{P_C}$	$\Omega_b \frac{RT_C}{P_C}$	0,457240	0,07780	0,3074

$$\text{Avec : } m = 0,374640 + 1,542260\omega - 0,26992\omega^2 \quad (4.5.1)$$

Les équations d'état ne se sont pas arrêtées aux équations SRK et PR, mais plusieurs autres équations cubiques ont été par ailleurs développées [118, 119, 120]. Il s'agit principalement de : modification de $\alpha(T, \omega)$, modification de la dépendance en volume du terme attractif et utilisation d'un troisième paramètre (équations à trois paramètres). La forme généralisée des équations proposées peut se mettre sous la forme d'une pression attractive soustraite à une pression répulsive:

$$P = P^{rep} - P^{att} \quad (4.6)$$

Le tableau 4.4 présente les différentes équations cubiques où le terme attractif a été modifié. Dans ce tableau, nous n'avons représenté que la partie correspondant terme attractif (P^{att}) de l'équation (4.6).

Tableau 4.4 : Expressions du terme attractif de quelques équations d'état [87].

Auteurs	Terme attractif (P^{att})
Fuller (1976) [121]	$\frac{a(T)}{RT(v+cb)}$
Heyen (1980) [122]	$\frac{a(T)v}{RT[v^2 + (b(T)+c)v - b(T)c]}$
Schmidt et Wenzel (1980) [123]	$\frac{a(T)v}{RT(v^2 + ubv + wb^2)}$
Harmens et Knapp (1980) [124]	$\frac{a(T)v}{RT(v^2 + cbv - (c-1)b^2)}$
Kubic (1972) [125]	$\frac{a(T)v}{RT(v+c)^2}$
Patel et Teja (PT) (1982) [126]	$\frac{a(T)v}{RT[v(v+b) + c(v-b)]}$
Adachi et al. (1983) [127]	$\frac{a(T)v}{RT[(v-b^2)(v+b^3)]}$
Trebble et Bishnoi (TB) (1987) [128]	$\frac{a(T)v}{RT[v^2 + (b+c)v - (bc+d^2)]}$

Zielke et Lempe [129] proposèrent une forme généralisée (Equation 4.7) des équations d'état cubiques à deux et trois paramètres. Cette forme fournit une manière plus commode pour le calcul des équilibres, et ce, en rendant plus maniable l'implémentation des différentes équations dans les programmes de calculs, avec une formule généralisée du coefficient de fugacité (§ 4.3.3). [81]

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v+c)(v+d)} \quad (4.7)$$

Pour pouvoir ramener les équations d'états cités précédemment à la forme de l'équation proposée par Zielke et Lempe (éq. 4.7), des paramètres c et d sont à déterminer. Les expressions de ces deux paramètres pour certaines équations d'état sont regroupées dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5 : Expression des paramètres c et d pour certaines équations d'état correspondant à l'équation (4.7). [81]

Equation d'état	Paramètre c	Paramètre d
<i>Equations à deux paramètres</i>		
Van der Waals [69]	0	0
Soave-Redlich-Kwong [70]	0	b
Peng-Robinson [72]	$b(1-\sqrt{2})$	$b(1+\sqrt{2})$
<i>Equations à trois paramètres</i>		
Harmens-Knapp [79] $P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + (1-c^*)bv - c^*b^2}$	$\frac{1-c^*}{2}b + \sqrt{\left(\frac{1-c^*}{2}b\right)^2 - c^*b^2}$	$\frac{1-c^*}{2}b - \sqrt{\left(\frac{1-c^*}{2}b\right)^2 - c^*b^2}$
Patel-Teja [81] $P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + (b+c^*)v - c^*b}$	$\frac{b+c^*}{2} + \sqrt{c^*b + \left(\frac{b+c^*}{2}\right)^2}$	$\frac{b+c^*}{2} - \sqrt{c^*b + \left(\frac{b+c^*}{2}\right)^2}$

Parallèlement à ces améliorations apportées aux équations d'état, la fonction alpha $\alpha(T_r, \omega)$ a été introduite afin d'améliorer la représentation des pressions de vapeurs des corps purs. Cette fonction alpha doit satisfaire les trois conditions suivantes: elle doit tendre vers zéro pour les hautes températures (l'agitation thermique domine les interactions attractives), elle doit être égale à 1 pour $T_r=1$ (point critique), et elle doit aussi tendre vers l'infini lorsque la température diminue (les molécules immobiles s'attirent plus fortement). L'allure que doit avoir chaque fonction alpha est représentée par la figure 4.1.

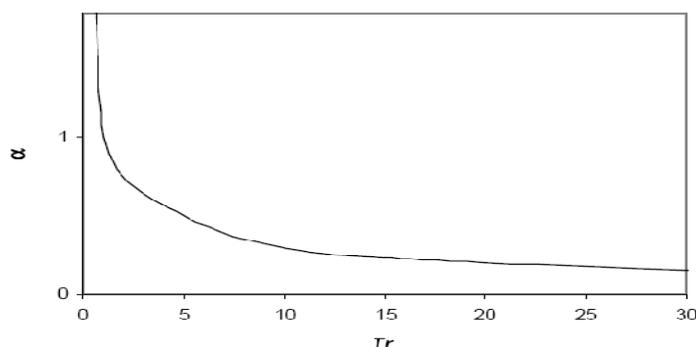


Figure 4.1 : La fonction alpha en fonction de la température réduite T_r . [81]

Le tableau 4.6, regroupe quelques unes des équations utilisées pour cette fonction où l'une d'entre elles a été développée au sein du laboratoire de Thermodynamique et des Equilibres entre Phases, Mines ParisTech (lieu de notre stage), Coquelet et al. [130].

Tableau 4.6 : Modèles de dépendance en température du terme attractif d'une équation d'état cubique. [81]

Expression de $\alpha(T)$	Auteur
$(\sqrt{T})^{-1}$	Redlich, Kwong (1949). [115]
$\left[1 + m(1 - \sqrt{T_r})\right]^2$ $m = 0,480 + 1,574\omega - 0,175\omega^2$	Soave (1972). [116]
$\left[1 + m(1 - \sqrt{T_r})\right]^2$ $m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$	Peng, Robinson (1976). [117]
$\left[1 + m_1(1 - \sqrt{T_r}) + m_2(T_r^{-1} - 1)\right]^2 \quad (T_r \leq 1)$ $\left[1 + m_1 \ln(T_r) + m_2 \ln(T_r)^2\right]^2 \quad (T_r > 1)$	Harmens, Knapp (1980). [124]
$\exp(m(1 - T_r^n))$	Heyen (1980). [122]
$\left[1 + m(1 - \sqrt{T_r}) - P(1 - T_r)(0.7 - T_r)\right]^2$	Mathias (1983). [131]
$\left[1 + m_1(1 - \sqrt{T_r}) + m_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + m_3(1 - \sqrt{T_r})^3\right]^2$	Mathias, Copeman (1983). [132]
$1 + m(1 - T_r) + n(T_r^{-1} - 1)$	Soave (1984) [133]
$\left[1 + m_1(1 - \sqrt{T_r}) - m_2(1 - T_r)(0.7 - T_r)\right]^2$	Stryjek, Verra (1986) [134]
$\exp\left[m_1(1 - T_r) + m_2(1 - \sqrt{T_r})^2\right]$	Melhelm et al. (1989) [135]
$\exp\left[m_1(1 - T_r)\right] \left[1 + m_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + m_3(1 - \sqrt{T_r})^3\right]^2$	Coquelet et al. (2004) [130]

4.3.1b. Cas des mélanges

Les équations d'état développées pour les constituants purs ont été étendues aux cas des mélanges, en introduisant d'autres paramètres qui sont déterminés par le biais de certaines règles appelées 'règles de mélanges'. Le but de ces dernières est justement de tenir compte de la présence simultanée de plusieurs constituants. La première règle de mélange classique fût proposée par van der Waals où les paramètres de répulsion et d'attraction de mélange sont exprimés comme suit:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (4.8)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (4.9)$$

avec a_{ij} et b_{ij} représentant les paramètres d'interaction entre deux espèces différentes i et j et exprimés en fonction des paramètres d'attraction et de covolume correspondant aux corps purs i et j selon les équations (4.10) et (4.11) suivantes:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (4.10)$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - l_{ij}) \quad (4.11)$$

avec k_{ij} et l_{ij} des paramètres d'interaction binaires qui sont ajustables en utilisant des données expérimentales (données d'équilibre ELV pour k_{ij} et de densité pour l_{ij}). Le paramètre k_{ij} tient compte des différentes interactions entre composés [81], par contre l_{ij} est généralement pris égal à zéro [81].

Les équations (4.10) et (4.11), ainsi que les équations (4.8) et (4.9), découlent de l'équation d'état du Viriel et de la théorie de la mécanique statistique [136, 137], où l'énergie potentielle intermoléculaire entre deux molécules différentes est exprimée en fonction des paramètres d'interaction (d'énergie et de distance) qui sont proportionnels aux paramètres a et b . [81].

D'autres règles de mélanges ont été développées afin de mieux tenir compte des non idéalités. Ces règles reposent sur le lien existant entre les équations d'état et l'enthalpie libre d'excès. Il s'agit d'exprimer l'enthalpie libre d'excès¹⁴ du mélange en fonction des coefficients de fugacité des corps purs du mélange et du coefficient de fugacité du mélange, puis de calculer cette enthalpie libre d'excès à une pression de référence donnée (infinie ou nulle), en choisissant une équation d'état pour les coefficients de fugacité. Cette démarche conduit entre aux modèles proposés par Huron et Vidal, 1979 [138], et leur extension MHV1 (Modified Huron Vidal 1) [139] et MHV2 (Modified Huron Vidal 2) [140] ainsi qu'à ceux proposés par Wong et Sandler, 1992 [141]. Ces derniers sont regroupés dans le tableau 4.7.

En 1991, Holderbaum et al. [142] développèrent une règle de mélange en conservant le principe de la règle MHV1, mais en prenant pour référence la pression atmosphérique (Predictive Soave Redlich and Kwong PSRK). La modification qu'ils ont apportée concerne le calcul de l'enthalpie libre d'excès par le biais du modèle UNIFAC. En revanche, le changement de pression de référence entraîne une légère modification du paramètre q_1 de MHV1 (-0,64663) [87].

¹⁴ Les propriétés thermodynamiques d'excès sont des grandeurs qui caractérisent les écarts à l'idéalité.

La règle de mélange PSRK [142] est exprimée comme suit:

$$a = b \left(\sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i} \right) - \frac{RT}{q_1} \sum_i x_i \ln \left(\frac{b_i}{b} \right) + \frac{G^E}{q_1} \right) \quad (4.12)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (4.13)$$

Avec: $q_1 = -0.64663$.

Tableau 4.7 : Règles de mélanges dérivées de l'énergie et de l'enthalpie libres.

Huron et Vidal	$a = b \left(\sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i} \right) + G_{P=\infty}^E \times C \right) \text{ et } b = \sum_i x_i b_i$ <p>Où : $C = \frac{r_1 - r_2}{\ln \left(\frac{1 - r_1}{1 - r_2} \right)}$</p> <p>où r_1 et r_2 dépendent de l'équation d'état choisie</p>
MHV1	<p>La pression de référence pour cette règle est nulle</p> $a = b \left[\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{RT}{q_1} \sum_i x_i \ln \left(\frac{b_i}{b} \right) + \frac{G_\gamma^E}{q_1} \right] \text{ et } b = \sum_i x_i b_i$ <p>La valeur numérique de q_1 est $-0,593$ pour l'équation cubique SRK et -0.53 pour l'équation PR.</p>
MHV2	<p>La pression de référence pour cette règle est nulle</p> $q_1 \left(\alpha - \sum_i x_i \alpha_i \right) + q_2 \left(\alpha^2 - \sum_i x_i \alpha_i^2 \right) = \frac{G^E}{RT} - \sum_i x_i \ln \left(\frac{b_i}{b} \right)$ <p>La résolution de cette équation permet d'obtenir $\alpha = \frac{a}{bRT}$ et pour le covolume nous avons :</p> $b = \sum_i x_i b_i$ <p>Les valeurs numériques de q_1 et q_2 sont respectivement : -0.478 et -0.0047 pour l'équation SRK et -0.4347 et -0.003654 pour l'équation PR.</p>
Wong et Sandler	<p>Cette règle se base sur l'énergie libre et utilise une pression de référence infinie. Elle s'exprime par:</p> $b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \left(\frac{\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i}}{RT} + \frac{G_\gamma^E(T, P, x)}{CRT} \right)} \text{ et } b - \frac{a}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}$ <p>Avec : $\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[\left(b - \frac{a}{RT} \right)_i + \left(b - \frac{a}{RT} \right)_j \right] (1 - k_{ij})$</p>

4.3.2. Modèles de calcul du coefficient d'activité

Le coefficient d'activité mesure la non idéalité d'un mélange liquide. Il est donné en fonction de l'expression d'énergie libre d'excès (G^E), comme suit :

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{n_j, i \neq j} \quad (4.14)$$

Où R représente la constante des gaz parfaits, T la température du système et n_i le nombre de moles du constituant i.

Quelques modèles de calcul du coefficient d'activité sont présentés et décrits dans les sections suivantes :

4.3.2a. Modèle NRTL (Non Random Two Liquids)

Proposée par Renon et Prausnitz [143], ce modèle repose sur l'expression de l'énergie interne de mélange en fonction du concept de compositions locales. Le coefficient d'activité est exprimé comme suit:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^n x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} \right) \quad (4.15)$$

Avec :

$$C_{ji} = \frac{\tau_{ij}}{RT} \quad (4.15.1)$$

$$G_{ij} = \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{\tau_{ji}}{RT}\right) \quad (4.15.2)$$

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0 \quad (4.15.3)$$

L'expression de l'enthalpie libre d'excès est :

$$g^E = \sum_i x_i \sum_j \frac{x_j \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{\tau_{ji}}{RT}\right)}{\sum_k x_k \exp\left(-\alpha_{ki} \frac{\tau_{ki}}{RT}\right)} \tau_{ji} \quad (4.15.4)$$

Les paramètres d'interaction binaire (τ_{ij} et α_{ij}) doivent être régressés sur des valeurs expérimentales, telles que des données d'équilibre liquide – vapeur, liquide – liquide,... etc. α_{ij} et le facteur de “nonrandomness”. Il prend les valeurs de 0.2 ou 0.3 pour la plupart des mélanges (pour certains binaires, en particulier ceux formés d'un constituant non polaire et

d'un composé ayant tendance à s'auto associer, comme les alcools, une valeur de 0.47 pourra être utilisée).

4.3.2b. Modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemical)

Selon le modèle UNIQUAC [144, 145], le coefficient d'activité comporte deux termes: l'un combinatoire prenant en considération le paramètre de forme et de taille des molécules des constituants impliqués et l'autre résiduel concernant les énergies d'interaction entre elles, d'où l'expression suivante:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{Combinatoire}} + \ln \gamma_i^{\text{Résiduel}} \quad (4.16)$$

$$\ln \gamma_i = \left(\ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j l_j \right) + q_i \left(1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \right) \quad (4.17)$$

$$\tau_{ij} = \exp \left(- \frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT} \right) \quad (4.18)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(- \frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right) \quad (4.19)$$

$$\text{Avec } \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} ; \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} ; l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

u_{ij} l'énergie d'interaction entre les molécules i et j , z le nombre de coordination considéré constant et égal à 10, r_i et q_i sont respectivement des paramètres de volume et de surface de la molécule i .

Similairement au modèle NRTL les paramètres d'interaction binaires doivent être ajustés à partir des données expérimentales.

4.3.2c. Modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional Activity Coefficient)

Le modèle UNIFAC fût présentée pour la première fois par Fredenslund, Jones et Prausnitz [146,147]. C'est une extension du modèle UNIQUAC mais avec une différence fondamentale qui consiste pour l'UNIFAC à assimiler les systèmes à des mélanges de groupements fonctionnels et non pas de molécules, comme c'est le cas pour l'UNIQUAC.

Par cette méthode, le coefficient d'activité se décompose aussi en deux termes, l'un combinatoire, résultant essentiellement des différences de formes et de tailles des groupements et l'autre résiduel prenant en considération les interactions entre groupements, pour aboutir à l'expression suivante :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R = \left(\ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{NG} x_j l_j \right) + \sum_{k=1}^{NG} v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (4.20)$$

La partie combinatoire permet de prendre en compte la non idéalité des solutions induite par les différences de taille et de forme des groupements fonctionnels issus de la décomposition des molécules présentes. Ces derniers sont caractérisés par deux paramètres adimensionnels relatifs au volume (R_k) et à la surface (Q_k) qui sont obtenus à partir du volume de van der Waal, V_{wk} en [cm³/mole] et de la surface de groupe A_{wk} en [cm²/mole] et définis respectivement, comme suit:

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15.17} \quad (4.20.1)$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 \times 10^9} \quad (4.20.2)$$

La partie combinatoire sera calculée par l'expression suivante :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{NG} x_j l_j \quad (4.20.3)$$

$$\text{Avec } \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^{NG} q_j x_j} ; \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^{NG} r_j x_j} ; r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k ; q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k ; l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

θ_i et ϕ_i représentent respectivement, les fractions de la surface et du volume moléculaire du constituant i, et $v_k^{(i)}$ le nombre de groupe des type k dans la molécule i.

La partie résiduelle : elle prend en charge les interactions entre les différents groupes du système, selon l'expression suivante :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (4.20.4)$$

Avec Γ_k le coefficient d'activité résiduel du groupe k, et $\Gamma_k^{(i)}$ est le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence ne contenant que les molécules de type i (pure). Ces deux coefficients sont calculés à partir de la relation suivante :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right) \quad (4.20.5)$$

$$\text{Avec : } \Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n x_n} ; X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} ; \Psi_{mn} = \exp\left(\frac{u_{mn} - u_{mm}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{a_{mn}}{T}\right)$$

Où Θ_m est la fraction d'air du groupe m, X_m la fraction molaire du groupe m dans le mélange et a_{mn} le paramètre d'interaction en [K] ($a_{mn} \neq a_{nm}$).

4.3.3. Calcul des fugacités

La fugacité fut introduite par Lewis pour caractériser le comportement d'un système donné par rapport à un état de référence.

- Pour un corps pur, les relations suivantes peuvent être écrites:

$$RT \ln \phi = \int_0^P \left(v - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (4.21)$$

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v \left(\frac{RT}{v} - P \right) dv - \ln Z + Z - 1 \quad (4.22)$$

Avec : $\phi = \frac{f}{P}$ le coefficient de fugacité et $Z = \frac{Pv}{RT}$ est le facteur de compressibilité.

Pour un corps pur, la fugacité (f) peut être assimilée à une pression pour un gaz parfait par rapport aux variations isothermes de l'enthalpie libre [81].

Les relations précédentes (Eqns. 4.21 & 4.22) permettent de calculer des fugacités en phase vapeur ou liquide, à condition de connaître explicitement les équations d'état volumétriques du corps pur, $v(T, P)$ ou $P(T, v)$.

Pour la phase liquide, ne considérant pas une équation d'état, la fugacité est calculée comme suit:

$$f_i^L(T, P) = P^{Sat}(T) \cdot \phi(T, P^{Sat}(T)) \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{P^{Sat}}^P v dP \right] \quad (4.23)$$

Le terme exponentiel est appelé Correction de Poynting, à pression modérée (< 1MPa) il est voisin de l'unité.

D'après la relation de l'équation d'état généralisée (Eqn. 4.7) et d'après l'équation (4.22) la relation du coefficient de fugacité (ϕ) peut être exprimée comme suit :

$$\ln(\phi) = \ln\left(\frac{Z}{Z-B}\right) + \left(\frac{A}{C-D}\right) \ln\left(\frac{Z+D}{Z+C}\right) - \ln Z + (Z-1) \quad (4.24)$$

Où :

A	B	C	D
$a \frac{P}{(RT)^2}$	$b \frac{P}{RT}$	$c \frac{P}{RT}$	$d \frac{P}{RT}$

- Pour les mélanges le calcul de la fugacité se fait par les biais des deux équations suivantes :

$$RT \ln \phi_i = \int_0^P \left(v_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (4.25)$$

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v \left(\frac{RT}{v} - n \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} \right) dv - \ln Z \quad (4.26)$$

Avec $\phi_i = \frac{f}{x_i P}$

L'évaluation de l'intégrale de l'équation (4.26), avec l'utilisation de l'équation (4.7), conduit à l'expression suivante:

$$\ln \phi_i = -\ln(Z-B) + (Z-1) + \frac{B_i}{Z-B} - \frac{A+A_i}{C-D} \ln \left(\frac{Z+C}{Z+D} \right) + \frac{A}{(C-D)^2} \left[\begin{array}{l} C_i \left\{ \ln \left(\frac{Z+C}{Z+D} \right) - \left(\frac{C-D}{Z+C} \right) \right\} \\ + D_i \left\{ \left(\frac{C-D}{Z+C} \right) - \ln \left(\frac{Z+C}{Z+D} \right) \right\} \end{array} \right] \quad (4.27)$$

Avec :

A_i	B_i	C_i	D_i
$n \left(\frac{\partial a}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} \frac{P}{(RT)^2}$	$n \left(\frac{\partial b}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} \frac{P}{RT}$	$n \left(\frac{\partial c}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} \frac{P}{RT}$	$n \left(\frac{\partial d}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} \frac{P}{RT}$

Les dérivées partielles des paramètres a , b , c , d par rapport aux nombres de moles regroupées dans le tableau ci-dessus sont calculées à partir des expressions des règles de mélanges adoptées.

4.4. Différentes méthodes de calcul des équilibres entre phases

Comme déjà mentionné ci-dessus, il existe principalement deux types d'approches pour modéliser les équilibres entre phases : l'approche symétrique dite ϕ - ϕ et l'approche dissymétrique dite γ - ϕ .

4.4.1. L'approche symétrique

En adoptant l'approche symétrique une équation d'état est utilisée pour chacune des phases du système, pour traduire l'équilibre entre phases par la relation suivante :

$$y_i \phi_i^V(T, P, y_i).P = x_i \phi_i^L(T, P, x_i).P \quad (4.28)$$

Dans ce cas le calcul des coefficients de fugacité en phase liquide et vapeur (ϕ_i^L, ϕ_i^V) se fait à partir d'une équation d'état.

4.4.2. L'approche dissymétrique

L'approche dissymétrique est caractérisée par l'utilisation d'une équation d'état pour la phase vapeur et un modèle de coefficient d'activité pour la phase liquide. L'équation d'équilibre s'écrit donc comme suit :

$$y_i \phi_i^V(T, P, y_i).P = \gamma_i(T, P, x_i).x_i.f_i^{*L}(T, P, x_i) \quad (4.29)$$

- *Fugacité phase liquide :*

$$f_i^L(T, P, x_i) = \gamma_i(T, P, x_i).x_i.f_i^{*L}(T, P, x_i) \quad (4.30)$$

Avec (f_i^{*L}) est la fugacité du corps pur i , calculée dans les mêmes conditions que le mélange (T, P du mélange et à l'état liquide) par l'équation suivante:

$$f_i^{*L}(T, P) = P_i^{Sat}(T). \phi_i^*(T, P_i^{Sat}) \exp\left(\frac{v_i^L(P - P_i^{Sat})}{RT}\right) \quad (4.31)$$

Où (v_i^L) est le volume molaire du corps pur i à saturation, supposé indépendant de la pression. Cette hypothèse est raisonnable lorsque la température de la solution est bien inférieure à la température critique du solvant [81].

- *Fugacité phase vapeur :*

$$f_i^V(T, P, y_i) = y_i \phi_i^V(T, P, y_i).P \quad (4.32)$$

Le calcul de la fugacité en phase vapeur se fait à partir une équation d'état (Paragraphe 4.3.3).

Bien que les deux approches (symétrique et dissymétrique) soient utilisées dans le présent travail, seuls les équilibres entre phases utilisant une équation d'état pour toutes les phases (méthode symétrique) sont présentés. Les méthodes de calcul des équilibres liquide – vapeur, surtout des points de bulle et de rosée, sont présentées dans la section suivante.

4.5. Procédure de calcul des équilibres liquide-vapeur considérés

Le calcul des équilibres liquide – vapeur fait principalement appel à l'une des méthodes suivantes :

- Calcul du point de bulle,
- Calcul du point de rosée,
- Calcul du Flash « liquide – vapeur ».

Les deux premiers consistent à effectuer un calcul de point de bulle ou de rosée basé sur la fixation de la composition en phase liquide x (ou vapeur y) puis le calcul de la composition en phase vapeur y (liquide x) en incrémentant la pression à chaque itération.

Pour l'approche par équation d'état, les coefficients de fugacité côté liquide et côté vapeur sont calculés.

4.5.1. Equations d'équilibre

Considérons un système à (N_c) constituants et (π) phases. Le bilan thermodynamique est exprimé par l'égalité des fugacités de chaque constituant dans toutes les phases :

$$f_i^1 = f_i^2 = \dots = f_i^\pi \quad (4.33)$$

En exprimant les fugacités par leurs expressions l'équation (4.33) devient :

$$c_i^1 \phi_i^1 = c_i^2 \phi_i^2 = \dots = c_i^\pi \phi_i^\pi \quad (4.34)$$

Le bilan de matière sur chacun des constituants s'exprime :

$$z_i = \sum_{j=1}^{\pi} \theta_j c_i^j \quad (4.35)$$

Le bilan de matière globale est le suivant:

$$\sum_{j=1}^{\pi} \theta_j = 1 \quad (4.36)$$

Le coefficient d'équilibre de chaque constituant i relative à chaque phase j (K_i^j) est définie par:

$$K_i^j = \frac{c_i^r}{c_i^j} = \frac{\phi_i^j}{\phi_i^r} \quad (4.37)$$

Où (r) désigne une phase de référence.

La technique de calcul consiste à résoudre simultanément les équations d'équilibre thermodynamique. Dans le cas d'un équilibre liquide – vapeur, ces équations deviennent:

$$K_i^V = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (4.38)$$

La pression est initialisée en considérant la phase liquide comme idéale et le gaz parfait :

$$Py_i = x_i P_i^{Sat} \quad (4.39)$$

Et la pression de bulle sera exprimée comme suit :

$$P_b = P = \sum_{i=1}^{N_c} x_i P_i^{Sat} \quad (4.40)$$

En cas du calcul de la pression de rosée l'initialisation est obtenue par l'équation d'équilibre en mélange idéal, elle s'exprime par:

$$P = \frac{1}{\sum_i \frac{y_i}{P_i^{Sat}}} \quad (4.41)$$

Pour effectuer le calcul la constante d'équilibre doit être initialisée, par exemple, par la relation de Wilson [118, 148]:

$$\ln K_i^V = \ln \frac{P_{C,i}}{P} + 5.373(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{C,i}}{T} \right) \quad (4.42)$$

Les fractions molaires sont normalisées à chaque fois qu'elles sont calculées. Dans ce cas:

$$y_i = \frac{K_i x_i}{\sum K_i x_i} \quad (4.43)$$

Dans la méthode retenue dans cette étude, pour la modélisation des équilibres liquide-vapeur des mélanges frigorigène/absorbant, les premiers paramètres à déterminer sont ceux des interactions binaires des mélanges binaires frigorigène/absorbant considérés, par une méthode de régression en utilisant les données expérimentales, soit pour les modèles NRTL ou UNIQUAC. Les algorithmes détaillés de calcul de la pression de bulle et la pression de rosée sont montrés par les organigrammes des figures 4.2 & 4.3.

A ce stade tous les aspects théoriques de la thermodynamique, qui sont utilisés pour le calcul de certains paramètres, tels que les enthalpies molaires des phases liquide et vapeur, qui constituent des paramètres fondamentaux pour la détermination de la performance du cycle étudié dans le présent travail, ont été décrits. Ils sont utilisés comme montré dans la section suivante.

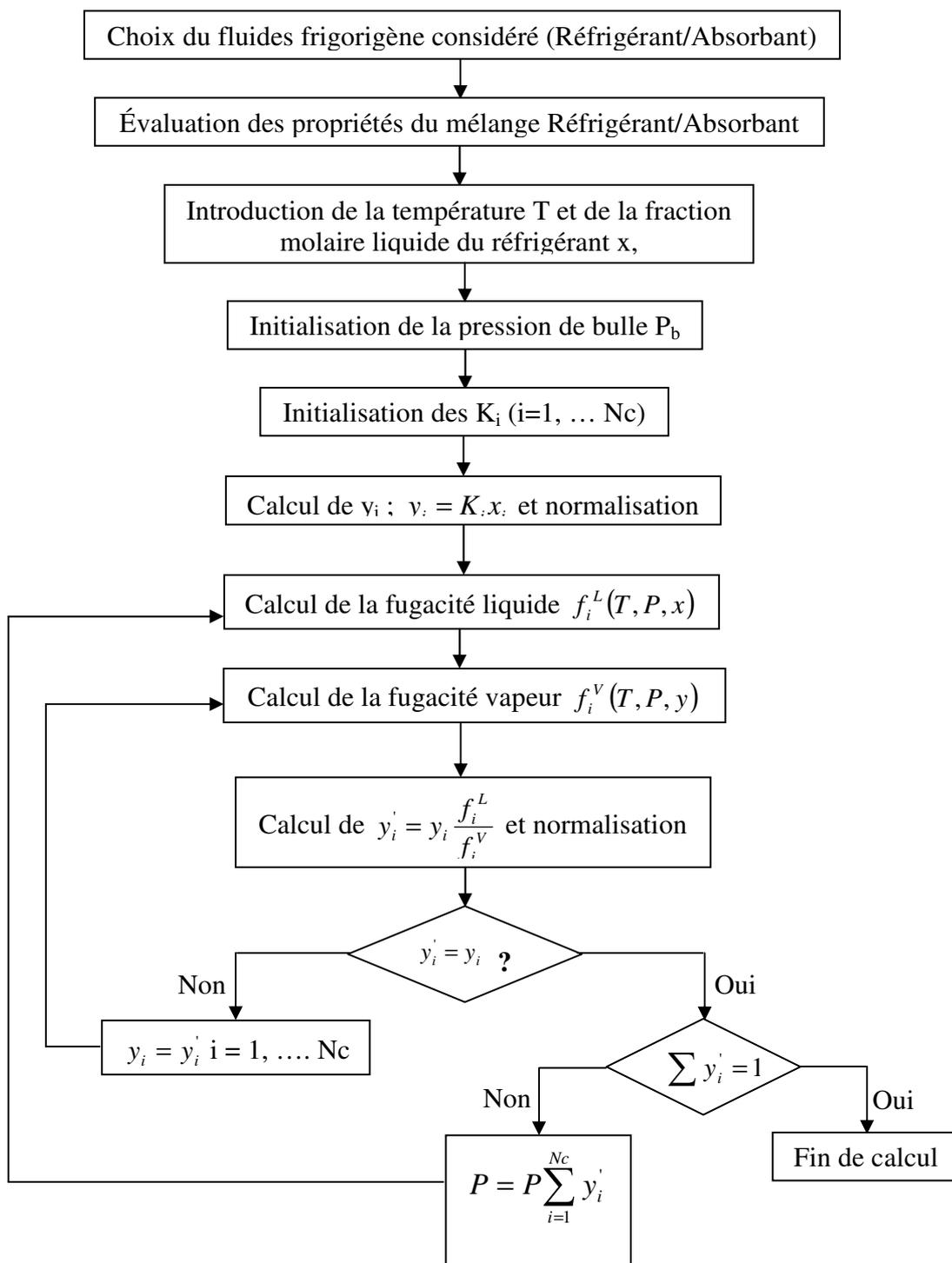


Figure 4.2 : Algorithme de calcul de pression de bulle pour un ELV.

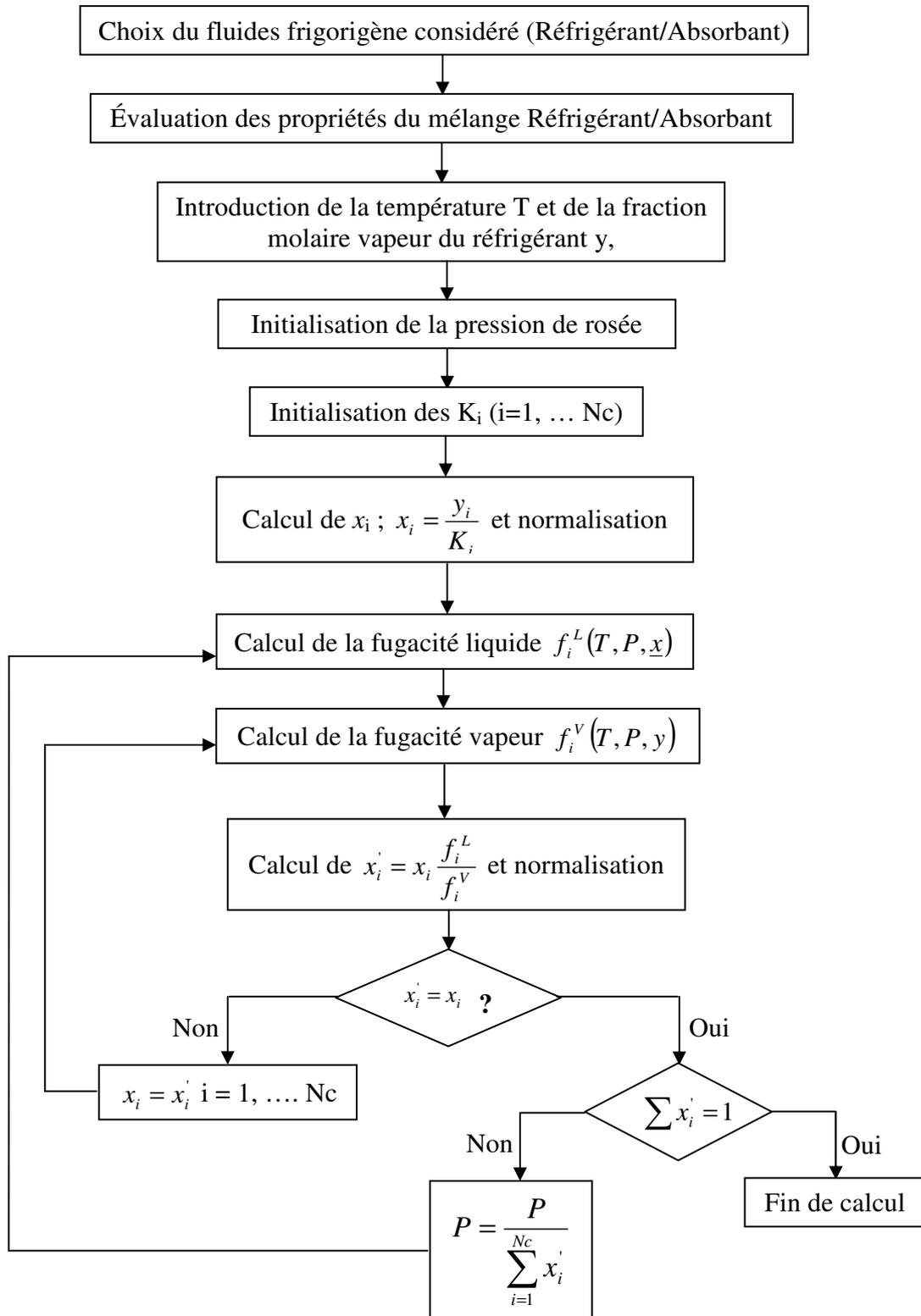


Figure 4.3 : Algorithme de calcul de pression de rosée pour un ELV.

4.6. Calcul des enthalpies du mélange

Le calcul du coefficient de performance (COP) nécessite la connaissance des enthalpies molaires en chaque point du cycle, qu'elle que soit la nature de la phase, vapeur ou liquide.

Selon le niveau de pression et la nature des constituants impliqués dans cette étude, deux équations d'état, celle de Peng Robinson et l'équation de Viriel, ont été adoptées pour le calcul des enthalpies. A titre d'illustration, dans la partie suivante la procédure de calcul utilisée pour le calcul des enthalpies phases liquide et vapeur en utilisant l'équation d'état de Viriel ($PV = RT + B^M P$) est présentée.

4.6.1. Calcul de l'enthalpie de la phase vapeur

L'enthalpie molaire du mélange à l'état vapeur est exprimée comme suit [149] :

$$h^v = \sum_{i=1}^n y_i \times \bar{h}_i^v = \sum y_i \times h_i^* + \left(B^M - T \cdot \frac{dB^M}{dT} \right) \times \frac{P}{j} \quad (4.44)$$

Avec B^M le deuxième coefficient du Viriel du mélange exprimé comme suit :

$$B^M = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (4.44a)$$

Si h^v , l'enthalpie du mélange à l'état de vapeur, est exprimée en [cal/mole] et B en [cm^3/mole] j un facteur de conversion dépendant des unités choisis et est égal à 41.3,

y_i La fraction de vapeur du constituant i,

h_i^* l'enthalpie molaire du constituant i pur à la température T et à l'état de gaz parfait,

\bar{h}_i^v L'enthalpie molaire partielle du mélange à l'état vapeur,

4.6.2. Calcul de l'enthalpie de la phase liquide

Concernant la phase liquide, l'enthalpie molaire du mélange liquide est calculée par la relation suivante [149] :

$$h^L = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \bar{h}_i^L = \sum x_i \cdot h_i^* + h^E + \sum x_i \cdot \left[-\frac{T}{j} \cdot \left(B_{ii} + \frac{RT}{P} - V_i^{0L} \right) \cdot \frac{dP_i^S}{dT} + \left(B_{ii} - T \cdot \frac{dB_{ii}}{dT} \right) \cdot P_i^S + \left(V_i^{0L} - T \cdot \frac{dV_i^{0L}}{dT} \right) \cdot (P - P_i^S) \right] \quad (4.45)$$

x_i La fraction molaire liquide du constituant i,

V_i^{0L} Le volume molaire partiel du constituant i liquide à saturation en [cm^3/mole],

B_{ii} Représente le second coefficient de Viriel du corps pur i ,

h^E L'enthalpie molaire d'excès.

P_i^S La pression de saturation du constituant i .

Les différents termes des équations (4.44) et (4.45) sont calculés comme suit:

- **Calcul de l'enthalpie molaire du corps pur h_i^***

L'enthalpie molaire du constituant i pur peut être calculée par l'expression suivante :

$$h_i^* = h_0^* + \int C_p^0 \cdot dT \quad (4.46)$$

$C_p^0(T)$ La chaleur spécifique, qui est une fonction polynomiale exprimée comme suit [150] :

$$C_p^0(T) = C_1 + C_2 \cdot T + C_3 \cdot T^2 + C_4 \cdot T^3 \quad (4.47)$$

Où C_1, C_2, C_3 et C_4 sont des constantes tabulées [146]. Par substitution et intégration la relation (4.46) devient :

$$h_i^* = h_0^* + C_1 \cdot T + C_2 \cdot \frac{T^2}{2} + C_3 \cdot \frac{T^3}{3} + C_4 \cdot \frac{T^4}{4} \quad (4.48)$$

- **Calcul de l'enthalpie d'excès h^E :**

La thermodynamique classique permet d'écrire :

$$g^E = RT \times \sum x_i \cdot \ln \gamma_i \quad (4.49)$$

$$S^E = -\frac{\delta g^E}{\delta T} \quad (4.50)$$

Donc, on peut écrire la relation de l'enthalpie d'excès comme suit :

$$h^E = RT \cdot \sum_i x_i \ln \gamma_i - RT \cdot \left(\sum_i x_i \ln \gamma_i + T \cdot \sum_i x_i \cdot \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) \quad (4.51)$$

On remarque la présence de γ_i , le coefficient d'activité du constituant i dans le mélange liquide qui peut être calculé comme mentionné précédemment par le biais d'un des modèles d'activité (NRTL, UNQUAC, UNIFAC, ... etc.).

Dans notre calcul on a utilisé les modèles NRTL, UNQUAC et UNIFAC pour le calcul de γ_i . Nous présentons, dans la suite de la procédure de calcul de l'enthalpie liquide et vapeur, uniquement le calcul basé sur le modèle de l'*UNIFAC*.

Le calcul de h^E exige la détermination de la dérivée du coefficient d'activité par rapport à la température, $\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)$ donc d'après l'équation (4.20) :

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} = \frac{\partial \ln \gamma_i^C}{\partial T} + \frac{\partial \ln \gamma_i^R}{\partial T} \quad (4.52)$$

Avec, $\left(\frac{\partial \ln \gamma_i^C}{\partial T} = 0\right)$ puisque le terme γ_i^C est indépendant de la température. Il reste donc à

dériver le terme $\left(\frac{\partial \ln \gamma_i^R}{\partial T}\right)$.

$$\frac{\partial \ln \gamma_i^R}{\partial T} = \sum_k v_k^{(i)} \cdot \left(\frac{\partial \ln \Gamma_k}{\partial T} - \frac{\partial \ln \Gamma_k^{(i)}}{\partial T} \right) \quad (4.53)$$

$$\frac{\partial \ln \Gamma_k}{\partial T} = Q_k \cdot \left[\frac{\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \frac{a_{mk}}{T^2}}{\sum_m \Theta_m \Psi_{mk}} - \frac{\left(\Theta_m \Psi_{mk} \frac{a_{mk}}{T^2} \right) \cdot \left(\sum_n \Theta_n \Psi_{nm} \right) - \left(\Theta_m \Psi_{km} \right) \cdot \left(\sum_n \Theta_n \Psi_{nm} \frac{a_{nm}}{T^2} \right)}{\sum_m \Theta_m \Psi_{mk}} \right] \quad (4.54)$$

En ce qui concerne le rapport $\left(\frac{\partial \ln \Gamma_k^{(i)}}{\partial T}\right)$, le calcul est identique à celui de $\left(\frac{\partial \ln \Gamma_k}{\partial T}\right)$.

- **Calcul de la dérivée du coefficient de Viriel $\left(\frac{\partial B_{ii}}{\partial T}\right)$:**

Le coefficient de Viriel est exprimé comme suit [149]:

$$B_{ii} = \frac{R \cdot T}{P_{Ci}} \times f^{(NP)}(T_{ri}, w_i) \quad (4.55)$$

En dérivant l'équation (4.55), nous allons pouvoir donner la variation du coefficient de Viriel en fonction de la température sous la forme suivante :

$$\frac{dB_{ii}}{dT} = \frac{R}{P_{Ci}} \left[\frac{0.33}{T_r^2} + 2 \frac{0.1385}{T_r^3} + 3 \frac{0.0121}{T_r^4} + w \left(\frac{0.46}{T_r^2} + 2 \frac{0.5}{T_r^3} + 3 \frac{0.097}{T_r^4} + 8 \frac{0.0073}{T_r^9} \right) \right] \quad (4.56)$$

- **Calcul des dérivées de la pression de saturation $\left(\frac{\partial P^s}{\partial T}\right)$ et du volume liquide à**

$$\text{saturation} \left(\frac{\partial V_i^{oL}}{\partial T} \right) :$$

Pour le calcul de la pression de vapeur à saturation, il existe plusieurs relations, mais la plus utilisée est la corrélation de Lee-Kesler [151] qui est exprimée comme suit:

$$\ln P^s = f^{(0)}(T_r) + \omega \times f^{(1)}(T_r) \quad (4.57)$$

Où T_r est la température réduite et ω le facteur acentrique.

$f^{(0)}$ et $f^{(1)}$ sont exprimées comme suit :

$$f^{(0)}(T_r) = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.28862 \ln T_r + 0.169347 \times T_r^6 \quad (4.57.1)$$

$$f^{(1)}(T_r) = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \ln T_r + 0.43577 \times T_r^6 \quad (4.57.2)$$

Pour le calcul de la dérivée de la pression de saturation, on dérive l'équation (4.57) et on aura donc l'expression suivante :

$$\frac{dP^s}{dT} = P^s \cdot \frac{d \ln P^s}{dT} \quad (4.58)$$

$$\text{D'où ; } \frac{dP^s}{dT} = \frac{d((f^{(0)}(T_r) + \omega \cdot f^{(1)}(T_r)))}{dT} \cdot \exp(f^{(0)}(T_r) + \omega \cdot f^{(1)}(T_r)) \quad (4.59)$$

Il reste donc à dériver les expressions polynomiales (4.57.1) et (4.57.2) par rapport à la température, comme suit :

$$\frac{df^{(0)}}{dT} = -\frac{6.0948}{T_c} - 1.28862 \cdot \frac{1}{T} + \frac{101604}{T_c^6} \cdot T^5 \quad (4.60)$$

$$\frac{df^{(1)}}{dT} = -\frac{15.6875}{T_c} - 13.4724 \cdot \frac{1}{T} + \frac{2.61462}{T_c^6} \cdot T^5 \quad (4.61)$$

Le calcul de dérivé du volume liquide à saturation se fait en dérivant l'expression (4.62), Estimée par Rackett [152] et modifiée après par Spencer et Danner [153], par rapport la température comme suit :

$$V_s = \frac{RT_c}{P_c} \times Z_{RA} \left[1 + (1 - T_r)^{2/7} \right] \quad (4.62)$$

$$\frac{dV_i^{0L}}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{RT}{P_c} \cdot \left(Z_{RA}^{(1+(1-T_r)^{2/7})} \right) \right) \quad (4.63)$$

Pour aboutir à ce qui suit :

$$\frac{dV_i^{0L}}{dT} = \frac{2}{7} \ln Z_{RA} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{-5/7} \left(-\frac{1}{T_c} \right) \cdot V_i^{0L} \quad (4.64)$$

A ce stade les procédures de calcul de tous les paramètres nécessaires pour l'évaluation des enthalpies molaires h^V et h^L sont bien définies. Les étapes de calcul peuvent être résumées selon l'algorithme suivant :

1. Introduction des données nécessaires pour le calcul, tel que : la pression P, la température T, la fraction du liquide x, la fraction de la phase vapeur y, les propriétés chaque constituant dans le mélange ; réfrigérant, absorbant (T_c , P_c , V_c , w) ainsi que les paramètres de l'*UNIFAC* ;
2. Calcul de la pression de saturation P^S , Equation (4.57) ainsi que le rapport $\left(\frac{\partial P^S}{\partial T} \right)$ selon l'équation (4.59) ;
3. Calcul du volume liquide à saturation V^S , Equation (4.62) ainsi que le rapport $\left(\frac{\partial V_i^{0L}}{\partial T} \right)$;
4. Calcul des coefficients de Viriel, Equations (4.44.1) et (4.55) ainsi que le rapport $\left(\frac{\partial B_{ii}}{\partial T} \right)$ selon l'équation (4.56) ;
5. Calcul de l'enthalpie molaire du constituant pur h_i^* selon l'équation (4.48) ;
6. Calcul de l'enthalpie d'excès h^E par l'équation (4.54) ;
7. Calcul des enthalpies molaires du mélange liquide et vapeur (h^L et h^V) selon les équations (4.44) et (4.45).

4.7. Conclusion

Ce chapitre a donc permis la description des principales méthodes de calcul des équilibres liquide – vapeur ainsi que la procédure de calcul des paramètres clés utilisés dans le

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de
Chaleur à Absorption (AHT)

calcul du coefficient de performance d'un transformateur de chaleur à absorption, notamment les enthalpies liquides et vapeurs.

Les modèles retenus pour l'étude de nos données sont :

- L'équation d'état de Viriel et de Peng Robinson associé à la fonction alpha de Mathias Copeman.
- Les règles de mélanges MHV1 (dérivées directement des règles de mélange dont la pression de référence est la pression nulle) et de Huron et Vidal.
- Les modèles de solution choisis : NRTL, dont le paramètre α est choisi égal à 0.3, UNIQUAC.

Chapitre 5

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET MODELISATION

RESUME

Dans ce chapitre sont présentés les différents modèles utilisés pour la modélisation des résultats expérimentaux donnés dans le Chapitre 3. Les enthalpies molaires d'excès mesurées ont été représentées en utilisant la corrélation de Redlich – Kister ainsi que le modèle UNIQUAC, basé sur les données expérimentales, et le modèle prédictif UNIFAC basée sur le concept de contribution de groupe. L'énergie de Gibbs pour tous les systèmes binaires eau + glycols (mono-, di- et triéthylène glycol) et glycérol ainsi que pour les systèmes éthanol + glycols (mono-, di- et triéthylène glycol) a été également prédite par les deux modèles précédents, pour ensuite présenter la modélisation des résultats de mesures de la solubilité du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (R134a) dans des solvants organiques (diméthylformamide (DMF), diméthyléther - diéthylène glycol (DMEDEG), et diméthyléther - triéthylène glycol (DMETrEG)) en conditions d'équilibre liquide-vapeur. Une comparaison de tous les résultats expérimentaux obtenus (enthalpies molaires d'excès et solubilités) avec les données de la littérature est effectuée dans la mesure de la disponibilité de ces dernières.

ABSTACT

This chapter presents the different models used for the modeling of the obtained experimental results reported in chapter 3. The molar excess enthalpy for binary systems water/ethylene glycol, water/di-ethylene glycol, water/tri-ethylene glycol, and water/glycerol as well as ethanol/di-ethylene and ethanol/tri-ethylene glycol were represented and correlated by a Redlich–Kister type equation. Modelling of excess enthalpies was performed using the UNIFAC molecular group-contribution method, and UNIQUAC Gibbs energy model. In addition, the Gibbs energy of all binary systems was predicted.

Modeling of experimental Solubility results of 1,1,1,2-tetrafluoroéthane (R134a) in organics solvents (diméthylformamide (DMF), diméthylether diethylene glycol (DMEDEG), and diméthylether triethylene glycol (DMETrEG)) under VLE, was also presented. We have also compared all of the obtained experimental results (molar excess enthalpy and solubility) with the available literatures results.

Chapitre : *Cinq*

Résultats expérimentaux et modélisation

5.1 Introduction

Dans ce chapitre, il est proposé d'analyser quelques modèles de la littérature concernant le calcul de l'équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires étudiés (Réfrigérant/Absorbant) à partir des données expérimentales des différents couples considérés. A cet effet, des méthodes de calcul basées sur le concept du coefficient d'activité ont été utilisées. Plusieurs modèles thermodynamiques (UNIQUAC, NRTL et UNIFAC) seront testés afin d'évaluer l'utilité et la capacité de chacun quant à la prédiction de l'équilibre liquide-vapeur de tels mélanges.

Les propriétés thermodynamiques, telles que les équilibres liquide-vapeur (ELV), les enthalpies molaires d'excès (h^E), mesurés durant cette étude, ont été utilisées pour l'estimation des paramètres d'interaction des modèles UNIQUAC et NRTL pour les systèmes binaires étudiés. Ces paramètres vont être utilisés pour prédire les enthalpies libres d'excès molaires (g^E). Par ailleurs, le modèle UNIFAC a été testé sur tous les systèmes.

5.2. Enthalpies molaires d'excès

Dans cette étude les enthalpies molaires d'excès (h^E), mesurées à 298 K et à pression ambiante pour les six systèmes binaires eau/glycols (mono-, di- et triéthylène glycol) et éthanol/glycols (mono-, di- et triéthylène glycol), ont été représentées par la relation empirique de Redlich – Kister. En contrepartie résultats expérimentaux (h^E) obtenus ont été utilisés pour l'optimisation des paramètres d'interactions binaires pour le modèle UNIQUAC, qui serviront au calcul des différentes propriétés d'excès. Le modèle UNIFAC a été également utilisé pour calculer ces dernières afin de tester sa fiabilité.

5.2.1. Equation de Redlich – Kister

Les enthalpies molaires d'excès (h^E) expérimentales ont été lissées à l'aide de l'équation de Redlich - Kister [154] :

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

$$h_{cal}^E = x_1(1-x_1) \sum_{j=1}^n a_j (1-2x_1)^{j-1} \quad (5.1)$$

Les coefficients (a_j) sont déterminés par la méthode des moindres carrés.

La qualité de cette représentation est vérifiée par la déviation standard, donnée par la relation suivante :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{(n-p)} \sum_{j=1}^n (h_{exp}^E - h_{cal}^E)^2} \quad (5.2)$$

où (n) est le nombre de points expérimentaux et (p) le nombre des coefficients utilisés dans la corrélation de Redlich – Kister.

(h_{exp}^E) et (h_{cal}^E) représentent les enthalpies molaires d'excès expérimentales et calculées, respectivement.

Les valeurs des coefficients (a_j) de l'équation (5.1) ainsi que des déviations standard calculées par l'équation (5.2), des systèmes binaires étudiés, ont été regroupées dans le tableau 5.1. Les résultats de calcul des enthalpies molaires d'excès par la corrélation de Redlich – Kister sont représentés avec les résultats expérimentaux sur les figures 5.1 & 5.2.

Tableau 5.1: Les valeurs des coefficients de la corrélation de Redlich-Kister et des déviations standard pour les six systèmes binaires étudiés à 298.15 K. A: Eau + EG; B: Eau + DEG; C: Eau + TEG; D: Eau + Glycérol; E: Ethanol + DEG; F: Ethanol + TEG.

Systèmes binaires	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	σ (J/mol)
A	-2605	1177	-1545	1552	-	7.3
B	-4292	2693	-2153	2280	-1598	7.9
C	-6415	4417	-2888	3385	-2350	23.2
D	-2193	1336	-1062	319	-	5.6
E	1	1076	-346	-31	-	6.3
F	1956	-652	119	-556	-	4.9

En général, le nombre élevé des coefficients de Redlich - Kister requis (quatre ou plus) est une indication sur des interactions spécifiques présentes dans ces systèmes.

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

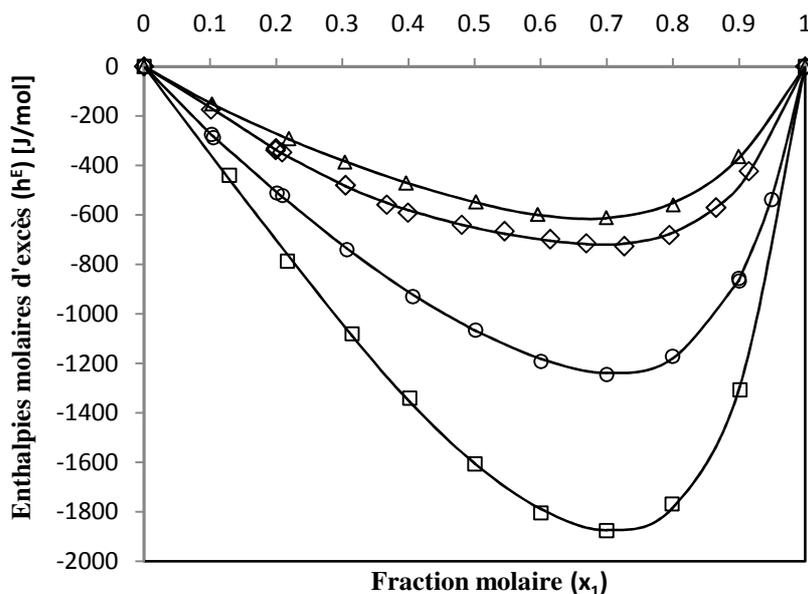


Figure 5.1: Enthalpies molaires d'excès, à 298.15 K et à la pression atmosphérique, des systèmes : (\diamond) Eau (1) + EG (2); (\circ) Eau (1) + DEG (2); (\square) Eau (1) + TEG (2) and (Δ) Eau (1) + glycérol (2). Courbes en ligne continue : l'équation de Redlich – Kister.

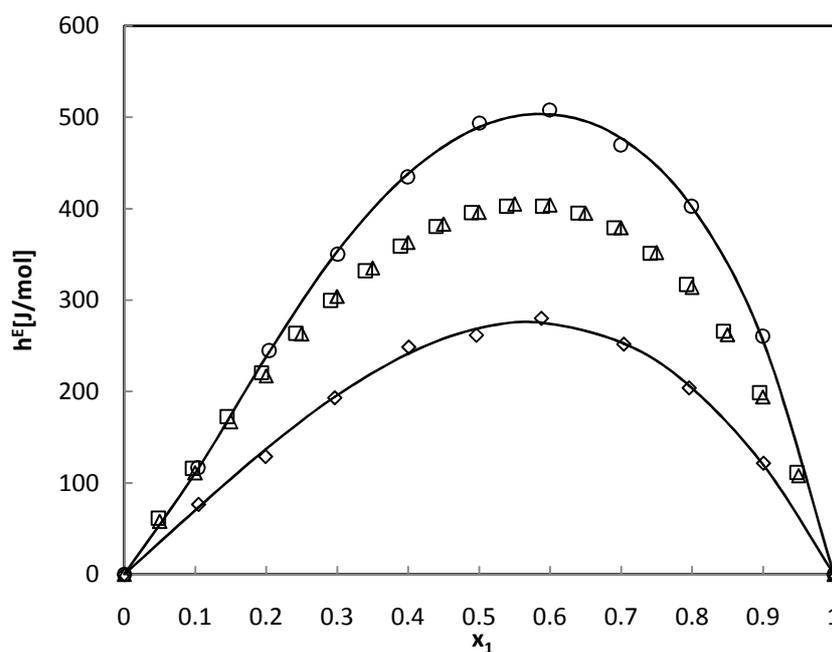


Figure 5.2: Enthalpies molaires d'excès, à 298.15 K et à la pression atmosphérique, des systèmes : (\diamond) ethanol (1) + DEG (2) and (\circ) ethanol (1) + TEG (2) ; (Δ) ethanol (1) + EG (2) from Kracht et al. [101]. (\square) ethanol (1) + EG (2) issu de Nagashima et al. [102]. Courbes en ligne continue : l'équation de Redlich – Kister.

La déviation entre les résultats expérimentaux obtenus et ceux de la littérature [92 - 96] à été calculée et reportée sur le tableau 5.2.

Tableau 5.2: La déviation relative* des résultats expérimentales de cette étude et des données de la littérature, en utilisant les coefficients de Redlich – Kister regroupés dans le tableau 5.1.

Résultats	Déviation relative /%
Eau (1) + EG (2)	
De cette étude	1
Rehm and Bittrich [92]	4
Matsumoto et al. [93]	12
Huot et al. [94]	9
Kracht et al. [95]	4
Eau (1) + DEG (2)	
De cette étude	3
Haman et al. [96]	6
Eau (1) + TEG (2)	
De cette étude	1
Haman et al. [96]	3

$$*100/n \times \sum |(h_{,exp}^E - h_{,cal}^E) / h_{,exp}^E|$$

Pour la représentation des enthalpies libres molaires d'excès g^E , cette dernière a été exprimée par l'équation de Gibbs-Duhem :

$$g^E(T, P, \bar{x}) = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (5.3)$$

La relation de Gibbs-Duhem est reliée à l'enthalpie d'excès par la relation suivante :

$$h^E(T, P, \bar{x}) = \left\{ \frac{\partial [g^E/T]}{\partial [1/T]} \right\}_{P,x} = g^E - T \left\{ \frac{\partial g^E}{\partial T} \right\}_{P,x} \quad (5.4)$$

D'où :
$$h^E(T, P, \bar{x}) = -RT^2 \sum_i x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \quad (5.5)$$

L'apparition du coefficient d'activité (γ_i) dans la relation d'enthalpie molaire d'excès (Eqn. 5.5) nécessite un modèle pour son le calcul où les modèles UNIQUAC et UNIFAC ont été choisis à cet effet.

5.2.2. Modèle UNIQUAC

L'application du modèle UNIQUAC, exposé dans le chapitre 4, nécessite la connaissance des paramètres géométriques des constituants purs, des surfaces (q_i) et des volumes (r_i) relatifs des molécules.

Les paramètres géométriques caractérisant les groupements fonctionnels (k) des constituants utilisés pour les mesures d'enthalpies molaires d'excès (eau, éthanol, éthylène

glycol (EG), diéthylène glycol (DEG), triéthylène glycol (TEG) et le glycérol) sont regroupés dans le tableau 5.3. Les volumes relatifs, les surfaces relatives et les fractions de surface des molécules constituant les mélanges sont calculés à partir des volumes et des surfaces des groupements fonctionnels formant les molécules.

L'enthalpie molaire d'excès dans ce cas est exprimée comme suit :

$$h^E(T, P, \bar{x}) = - \left(RT^2 \sum_i x_i \frac{\partial \ln \gamma_i^R}{\partial T} \right) \quad (5.6)$$

Les paramètres d'interactions binaires, des six systèmes binaires utilisés pour effectuer des mesures d'enthalpies molaires d'excès, sont obtenus en minimisant la fonction objective exprimée selon l'équation (5.7). Cette minimisation est réalisée via le Progiciel Simulis (de Prosim, Toulouse, France). Les d'interactions binaires ajustés sur nos résultats expérimentaux pour le modèle UNIQUAC sont regroupés dans le tableau 5.4.

$$F = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{h_{i,\text{exp}}^E - h_{i,\text{calc}}^E}{h_{i,\text{exp}}^E} \right]^2 \quad (5.7)$$

(n) étant le nombre de mesures.

Tableau 5.3: Paramètres géométriques caractérisant les groupements fonctionnels (k) des constituants utilisés [155]. Indiquant également les deux possibilités de décomposition des glycols (mono-, di- et triéthylène glycol) en groupement fonctionnels (UNIFAC).

Groupe	R_k	Q_k	EG		DEG		TEG	
			Option 1	Option 2	Option 1	Option 2	Option 1	Option 2
CH ₂	0.674	0.540	2		3	2	4	2
OH	1.000	1.200	2		2	1	2	
H ₂ O	0.920	1.400						
CH ₂ O	0.918	0.780			1		2	
DOH	2.409	2.248		1				
OCCOH	2.123	1.904				1		2

Tableau 5.4: Paramètres d'interactions binaires, entre les différents constituants, pour le modèle UNIQUAC, ajustés sur des données expérimentales (de cette étude).

i	j	$u_{ij}-u_{ji}$ (J/mol)	$u_{ji}-u_{ii}$ (J/mol)	σ (J/mol)
Eau	EG	159.2	-412.9	26.2
Eau	DEG	-18.9	-429.1	17.3
Eau	TEG	-133.2	-468.5	29.0
Eau	Glycérol	19.9	-265.4	11.5
Ethanol	EG	276.2*	-27.5*	4.0*
Ethanol	DEG	75.8	28.2	9.1
Ethanol	TEG	105.6	69.2	16.6

* Paramètre ajustés sur des données expérimentales issus de la littérature [101]

La comparaison entre les valeurs expérimentales de (h^E) et celles obtenues par les modèles UNIQUAC est donnée graphiquement dans les figures 5.3 à 5.9. Les paramètres d'interaction déterminés pour le modèle UNIQUAC ont été ensuite utilisés pour la prédiction des enthalpies libres molaires d'excès g^E , qui sont à leur tour représentés sur les mêmes courbes précédents (Fig. 5.3 à 5.9).

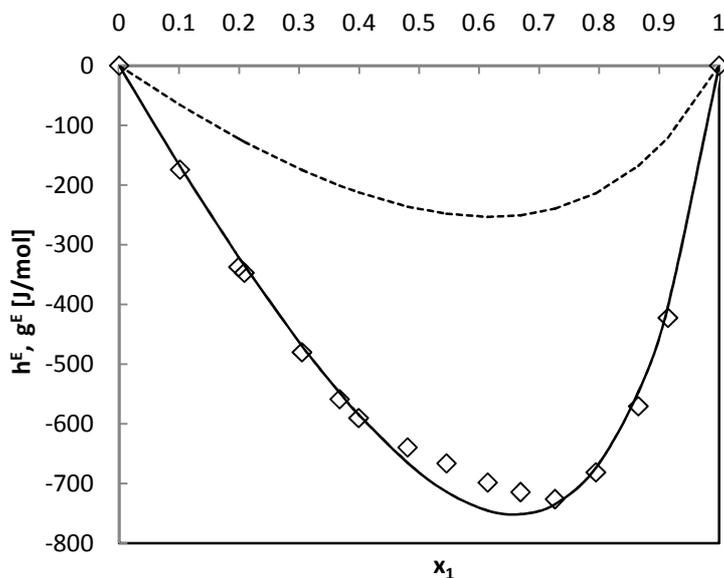


Figure 5.3 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : eau (1) + EG (2) : (\diamond) Résultats expérimentaux; courbe en ligne continue : h^E et courbe en ligne discontinue : g^E calculés par UNIQUAC, en utilisant les paramètres ajustés.

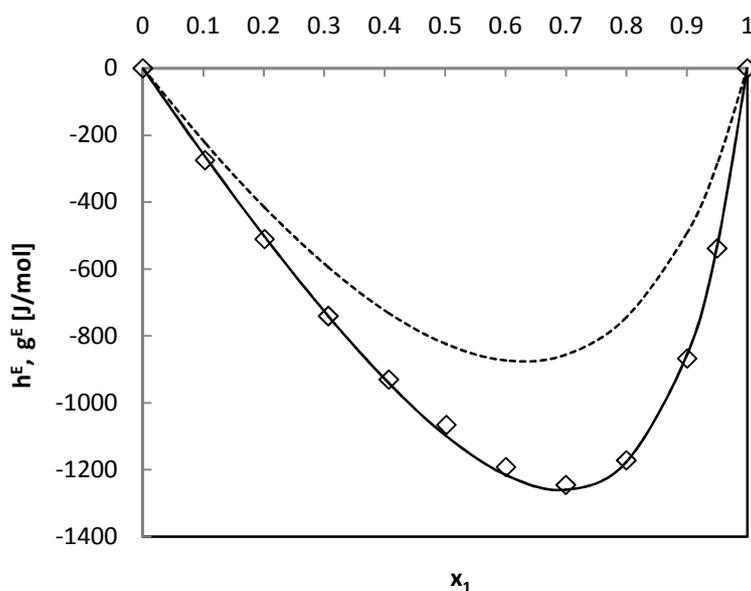


Figure 5.4: Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : eau (1) + DEG (2) : (\diamond) Résultats expérimentaux; courbe en ligne continue: h^E et courbe en ligne discontinue : g^E calculés par UNIQUAC, en utilisant les paramètres ajustés.

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

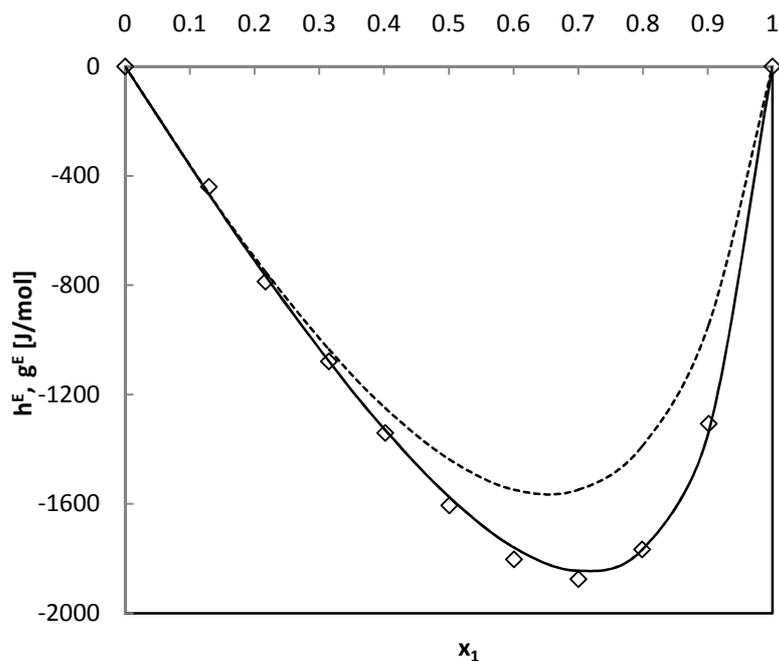


Figure 5.5 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : eau (1) + TEG (2) : (\diamond) Résultats expérimentaux; courbe en ligne continue: h^E et courbe en ligne discontinue : g^E calculés par UNIQUAC, en utilisant les paramètres ajustés.

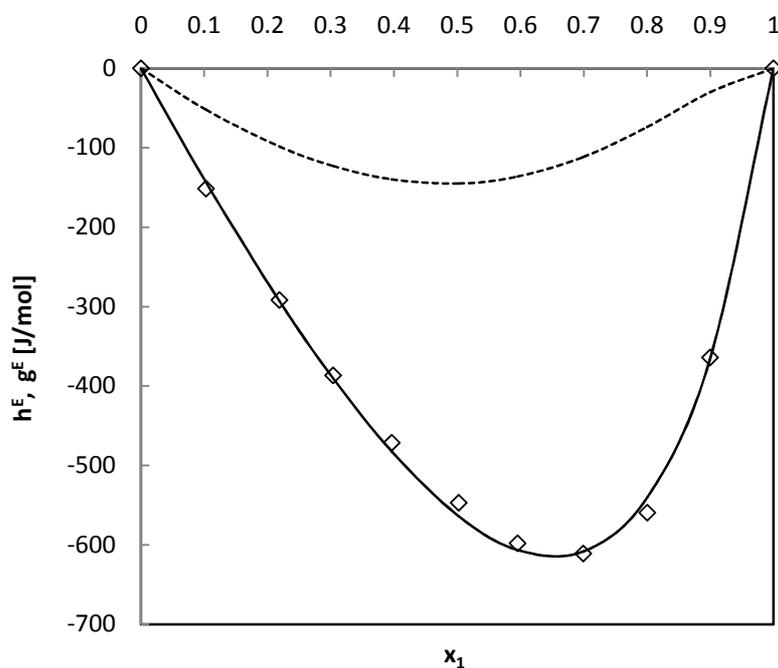


Figure 5.6 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : eau (1) + glycérol (2) : (\diamond) Résultats expérimentaux; courbe en ligne continue: h^E et courbe en ligne discontinue : g^E calculés par UNIQUAC, en utilisant les paramètres ajustés.

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

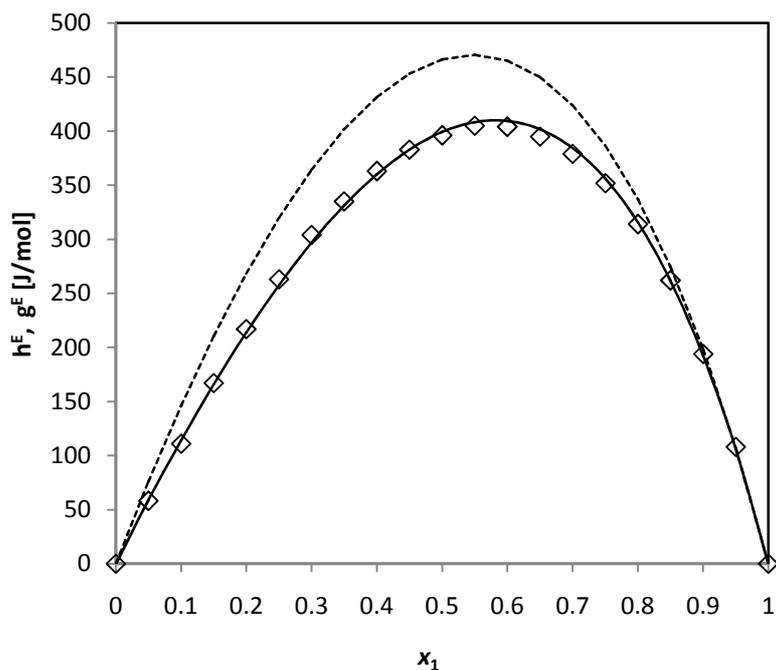


Figure 5.7 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour, éthanol (1) + EG (2) : (\diamond) Résultats expérimentaux de Kracht et al. [101]; courbe en ligne continue: h^E et courbe en ligne discontinue : g^E calculés par UNIQUAC, en utilisant les paramètres ajustés.

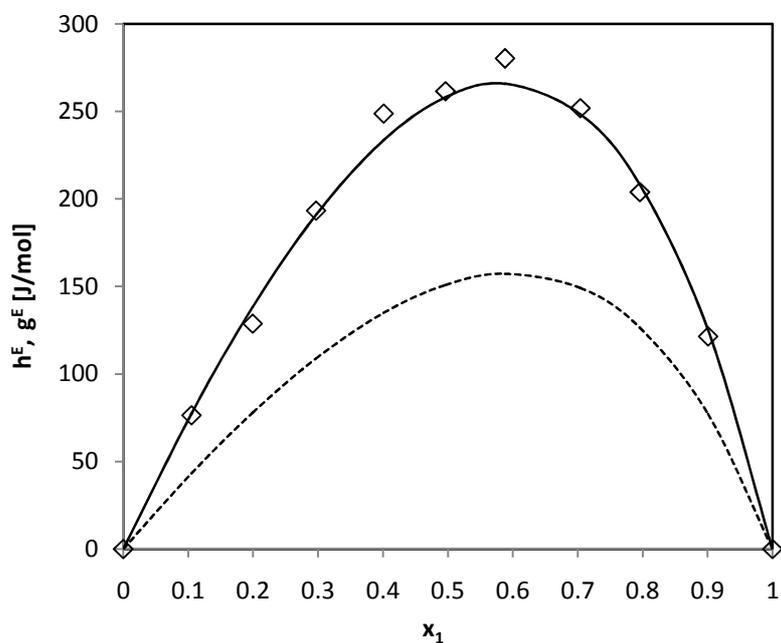


Figure 5.8 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour: éthanol (1) + DEG (2) : (\diamond) Résultats expérimentaux de cette étude; courbe en ligne continue : h^E et courbe en ligne discontinue : g^E calculés par UNIQUAC, en utilisant les paramètres ajustés.

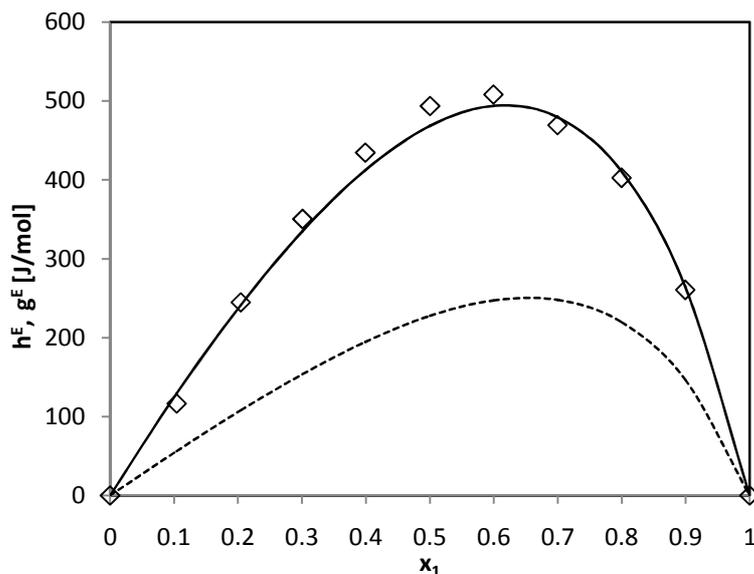


Figure 5.9 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : éthanol (1) + TEG (2): (◇) Résultats expérimentaux (cette étude); courbe en ligne continue : h^E et courbe en ligne discontinue : g^E calculés par UNIFAC, en utilisant les paramètres ajustés.

5.2.3. Modèle UNIFAC

L'application du modèle UNIFAC, décrit précédemment (Chap.4), induit à la décomposition des constituants étudiés en groupements fonctionnels. Pour les trois glycols il existe deux possibilités pour les décomposés en groupement fonctionnels (tableau 5.3).

On ne peut appliquer le modèle UNIFAC que si les paramètres structuraux, de surface et de volume R_k et Q_k et les paramètres d'interaction a_{ij} et a_{ji} sont disponibles. Ceux-ci étant estimés à partir des données expérimentales d'équilibres liquide-vapeur. Les paramètres de surface et de volume R_k et Q_k ont été regroupés dans le tableau 5.3, tandis que les paramètres d'interaction a_{ij} et a_{ji} se trouvent reportés sur le tableau 5.5.

Tableau 5.5 : Paramètres d'interactions (a_{ij}) entre les différents groupements fonctionnels, pour le modèle UNIFAC [156].

i/j	CH ₂	OH	H ₂ O	CH ₂ O	DOH	OCCOH
CH ₂	0.00	986.50	1318.00	251.50	3025.00	553.30
OH	156.40	0.00	353.50	28.060	-318.90	-248.30
H ₂ O	300.00	-229.10	0.00	540.50	12.720	139.60
CH ₂ O	83.36	237.70	-314.70	0.00	-20.11	--
DOH	140.00	267.60	-137.40	9.2070	0.00	-353.50
OCCOH	-11.92	517.50	-205.70	--	515.80	0.00

La comparaison entre les valeurs expérimentales de (h^E) et celles obtenues par les modèles UNIFAC est donnée graphiquement dans les figures 5.10 à 5.16. Les fonctions

d'excès de Gibbs (g^E) prédits par UNIFAC ont été également représentées simultanément sur les mêmes figures.

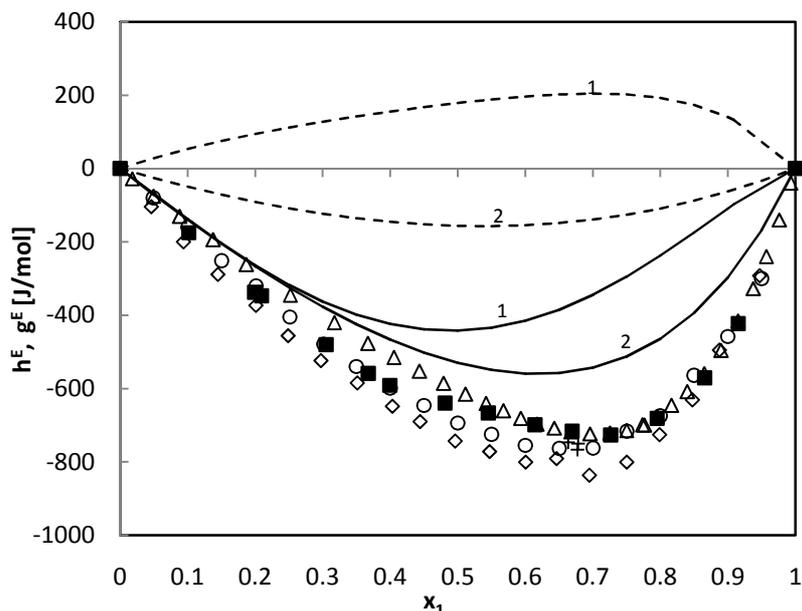


Figure 5.10 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : eau (1) + EG (2): (■) de cette étude ; (+) Rehm and Bittrich [92]; (Δ) Matsumoto et al. [93]; (\diamond) Huot et al. [94]; (\circ) Kracht et al. [95]; courbes en ligne discontinue : g^E UNIFAC; courbe en ligne continue : h^E UNIFAC. 1 désigne la décomposition en groupements fonctionnels option 1, et 2 désigne la décomposition option 2, (Tableau 5.3).

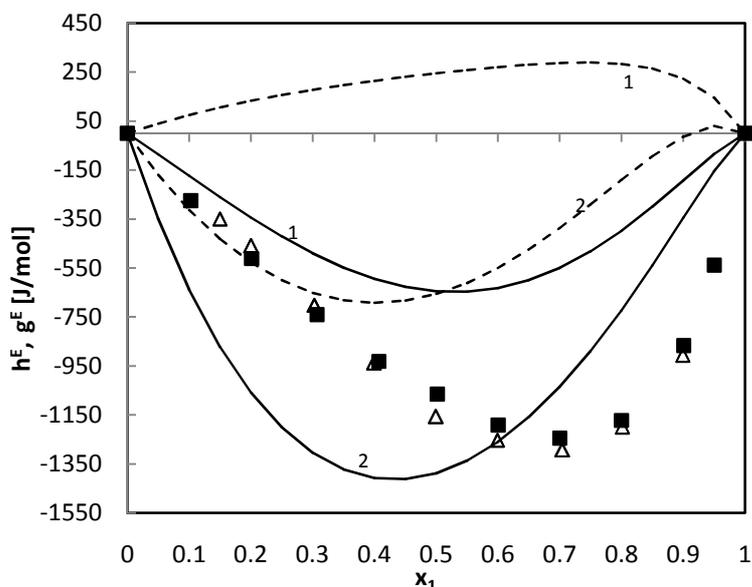


Figure 5.11 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : eau (1) + DEG (2): (■) de cette étude; (Δ) Haman et al. [96]; courbes en ligne discontinue : g^E UNIFAC; courbe en ligne continue : h^E UNIFAC. 1 désigne la décomposition en groupements fonctionnels option 1, et 2 désigne la décomposition option 2, (Tableau 5.3).

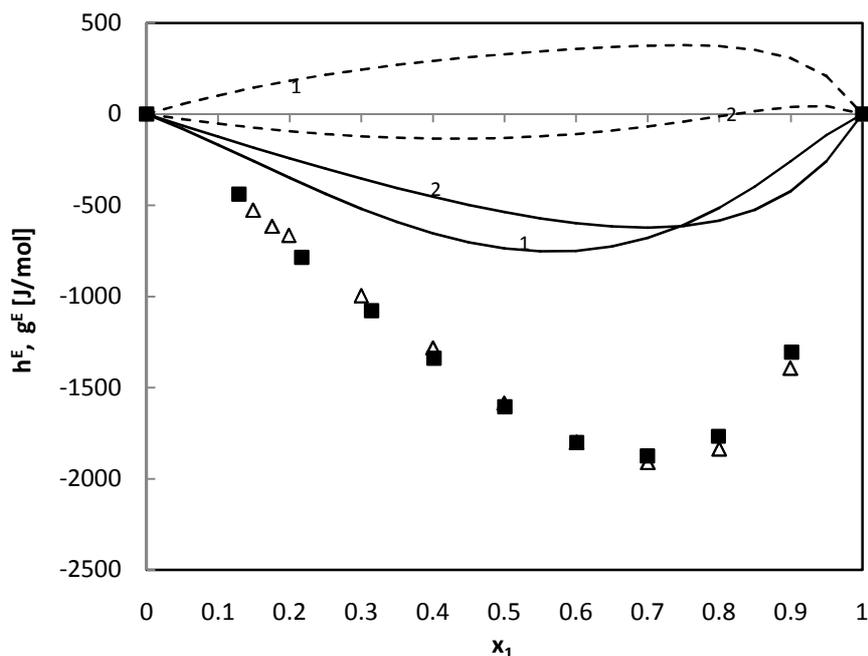


Figure 5.12 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : eau (1) + TEG (2) : (■) de cette étude; (Δ) Haman et al. [96]; courbes en ligne discontinue : g^E UNIFAC; courbe en ligne continue : h^E UNIFAC. 1 désigne la décomposition en groupements fonctionnels option 1, et 2 désigne la décomposition option 2, (Tableau 5.3).

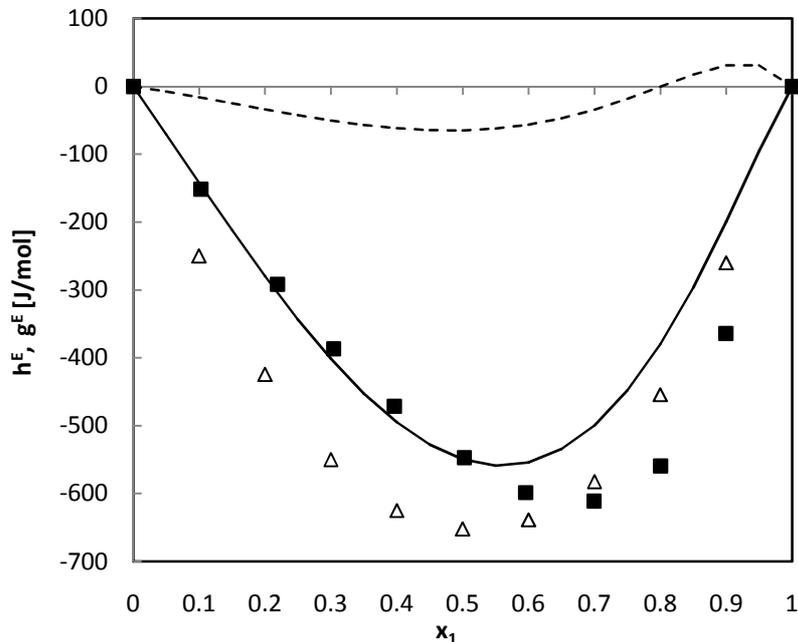


Figure 5.13 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : eau (1) + glycérol (2) : (■) de cette étude; (Δ) valeurs de h^E extrapolés par Marcus [97]; courbes en ligne discontinue : g^E UNIFAC; courbe en ligne continue : h^E UNIFAC. 1 désigne la décomposition en groupements fonctionnels option 1, et 2 désigne la décomposition option 2, (Tableau 5.3).

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

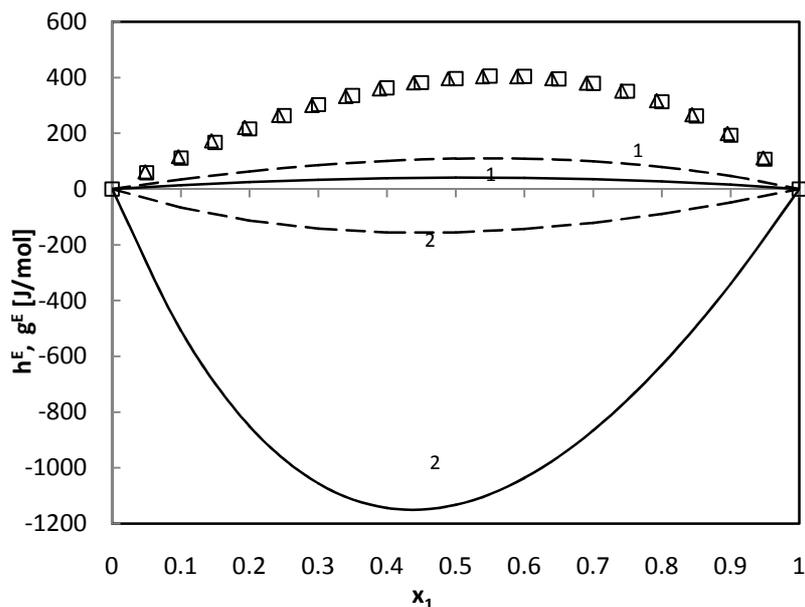


Figure 5.14 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : éthanol (1) + EG (2) : (□) Kracht et al. [101]. (Δ) ethanol (1) + EG (2) issu de Nagashima et al. [102]; courbes en ligne discontinue : g^E UNIFAC; courbe en ligne continue : h^E UNIFAC. 1 désigne la décomposition en groupements fonctionnels option 1, et 2 désigne la décomposition option 2, (Tableau 5.3).

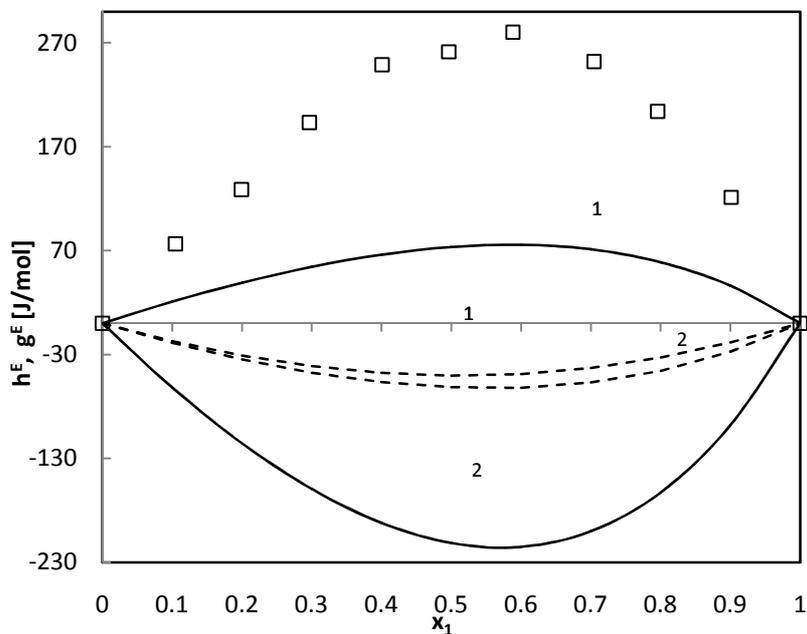


Figure 5.15 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : éthanol + DEG (2) : (□) résultats expérimentaux; courbes en ligne discontinue : g^E UNIFAC; courbe en ligne continue : h^E UNIFAC. 1 désigne la décomposition en groupements fonctionnels option 1, et 2 désigne la décomposition option 2, (Tableau 5.3).

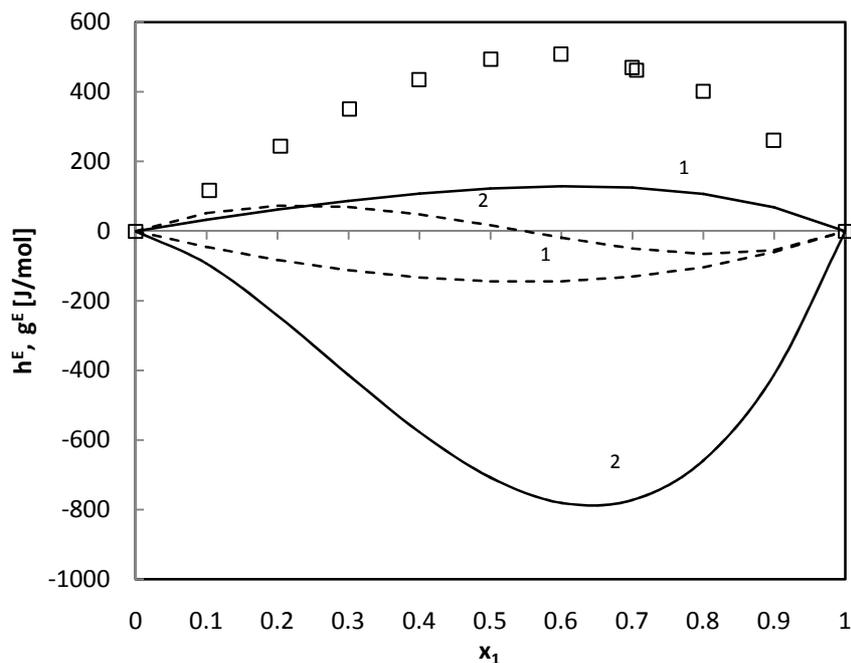


Figure 5.16 : Enthalpies molaires d'excès à 298.15 K et à pression atmosphérique pour : éthanol + TEG (2) : (\square) résultats expérimentales; courbes en ligne discontinue : g^E UNIFAC; courbe en ligne continue : h^E UNIFAC. 1 désigne la décomposition en groupements fonctionnels option 1, et 2 désigne la décomposition option 2, (Tableau 5.3).

5.2.4. Discussion des résultats

Les figures 5.10 - 5.16, montrent clairement que le modèle UNIFAC est incapable de prédire des h^E et g^E pour tous les systèmes binaires étudiés, quelle que soit l'option (configurations de décomposition des trois glycols ; 1 et 2) choisie. Chaque option propose le nombre de groupe et les interactions groupe-groupe possibles. Par exemple, la deuxième configuration de décomposition des trois glycols (option 2) révèle généralement des valeurs plus négatives pour tous les systèmes binaires eau + glycols. Cela peut être dû au fait que le groupe alkyle (-CH₂), qui contribue positivement aux valeurs de h^E , est combiné avec d'autres groupes pour former des groupes plus grands, qui pourront contribuer négativement. Par contre, l'option 1 implique que chaque groupe d'alkyle est présent distinctement (deux pour EG, trois pour le DEG, quatre pour le TEG) d'où leur contribution positive non «masqués», ce qui a été le cas dans l'option 2. Une fois de plus l'option 2, pour les systèmes binaires éthanol-glycols, conduit à des valeurs de h^E négatives, sauf que les différences sont beaucoup plus grandes. Toutefois, il est bien connu que UNIFAC donne une bonne représentation des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur (Larsen et al., 1987 [157]), et c'est ce qui a été testé en faisant une comparaison entre des résultats expérimentaux, d'un équilibre liquide-vapeur

isotherme (371.15 K) du système eau – éthylène glycol issus de [158], et des résultats d'équilibre liquide-vapeur isotherme (système binaire eau – EG) calculés en utilisant le modèle prédictif UNIFAC et le modèle NRTL basé sur les données expérimentales.

Le calcul des paramètres d'interactions du modèle NRTL se fait par la minimisation de la fonction objective suivante :

$$F.OBJ = \sum \left(\frac{(x_{exp} - x_{cal})^2}{x_{exp}} + \frac{(y_{exp} - y_{cal})^2}{y_{exp}} \right)$$

Les Paramètres NRTL Ajustés sur les données expérimentales issues de [158] sont :

τ_{ij}	τ_{ji}	α
-785.904	1218.259	0.40

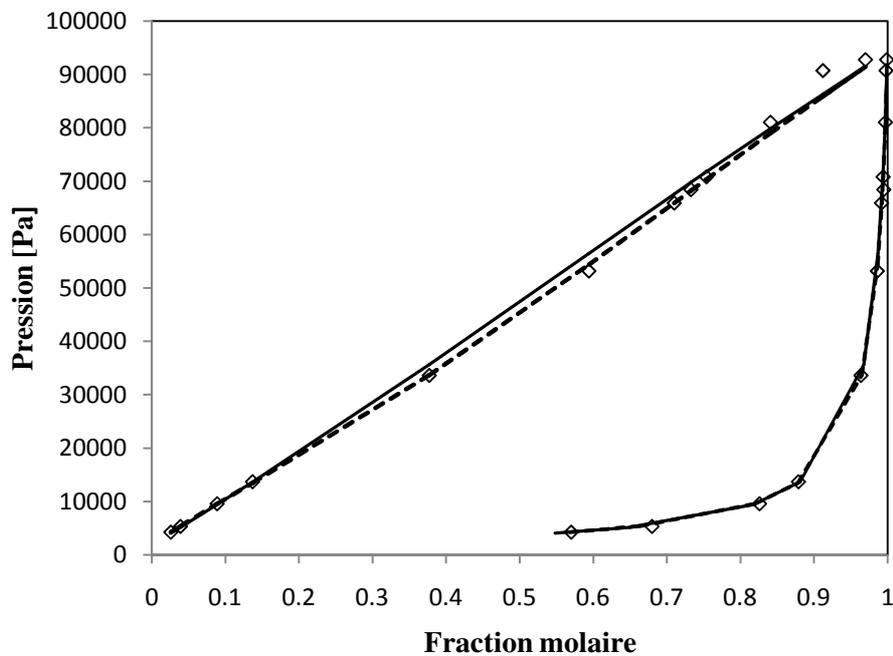


Figure 5.17 : Présentation des données expérimentales Pxy isotherme, pour le mélange eau – ethylene glycol à 371.15K (◇) [158]; l'ajustement au modèle NRTL (courbe en ligne discontinue) ; les prédictions par la méthode UNIFAC (courbe en ligne continue).

Le calcul d'équilibre isobare liquide vapeur pour le système Eau – Ethylène glycol a été effectué par la méthode de prédiction UNIFAC. Les résultats obtenus ont aussi été comparés avec les données expérimentales issues de [159].

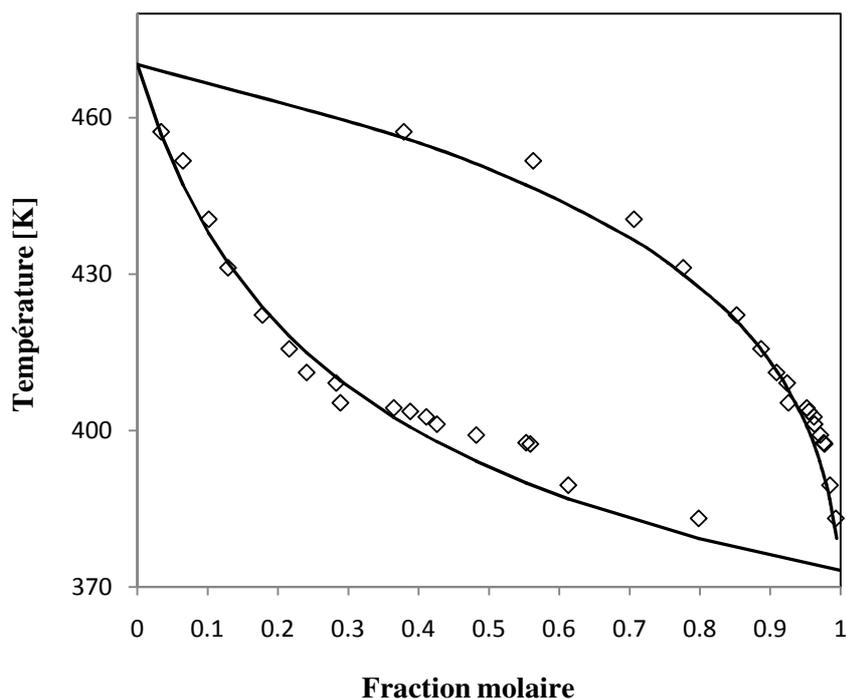


Figure 5.18 : Présentation des données expérimentales isobare Txy isotherme, pour le mélange eau – ethylene glycol à 1 atm (\diamond) [159] ; les prédictions par la méthode UNIFAC (courbe en ligne continue).

Il est bien montré dans les figures 5.17 et 5.18 que le modèle UNIFAC peut très bien représenter des équilibres liquide- vapeur. Néanmoins il présente quelques limitations liées souvent aux hypothèses sur la base desquelles il a été établi. Ces limitations se résument comme suit: [160]:

- mauvaise représentation des coefficients d'activité à dilution infinie ;
- mauvaise représentation des équilibres liquide-liquide;
- *mauvaise représentation des enthalpies de mélange;*
- Les isomères ne sont pas pris en compte;
- Les effets de proximité sont ignorés.

Cependant, dans la présente étude Il est bien clair que le modèle UNIQUAC est recommandé pour représenter les propriétés d'excès des systèmes binaires étudiés (voir Fig. 5.3-5.9).

5.3. Résultats de calcul des équilibres liquide-vapeur

La matrice expérimentale des systèmes binaires étudiés (R134a/DMF, DMEDEG et DMETrEG) montre le domaine de température et de pression de l'étude. Ces conditions

correspondent à des équilibres « liquide – vapeur », et elles sont fixées par rapport aux conditions de fonctionnements liés aux procédés de production de chaleur considérés (AHT).

Les résultats de modélisation des systèmes binaires étudiés sont présentés dans la section suivante:

5.3.1. Système 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (R134a) – diméthylformamide (DMF)

Le système R134a – DMF a été étudié sur un intervalle de température allant de 303 à 353K par la méthode statique-analytique.

Afin de représenter les résultats expérimentaux obtenus pour ce système l'équation d'état de Peng – Robinson (PR) [117] a été utilisée, combinée avec la fonction alpha de Mathias - Copeman [132], la règle de mélange de Huron - Vidal modifiée 1 (MHV1) [139] et le modèle d'activité Non Random Two Liquids (NRTL) [142] dont le paramètre (α) est choisi égal à 0.3. Les résultats expérimentaux ont été comparés à ceux calculés en utilisant le modèle prédictif basé sur l'équation d'état de Soave - Redlich-Kwong (PSRK), elle-même basée sur le concept de contribution de groupes.

5.3.1a. L'étude du corps pur

L'étude du corps pur en utilisant la cellule saphir avec échantillonneur mobile (chap.2), a permis d'ajuster les coefficients de la fonction alpha de Mathias-Copeman (pour mieux représenter les tensions de vapeur) associée aux équations d'états cubiques de PR et de SRK. Le tableau (5.6) présente les différents coefficients de la fonction alpha de Mathias-Copeman (Eq. 5.8) et le tableau (5.7) montre les tensions de vapeur du R134a expérimentales et calculées par PR + la fonction alpha de Mathias-Copeman.

$$\alpha(T) = \left[1 + c_1 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) + c_2 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right)^2 + c_3 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right)^3 \right]^2 \quad (5.8)$$

Tableau 5.6 : Coefficient de la fonction alpha de Mathias Copeman.

Coefficients	R134a ¹	R134a ²	DMF ^a
C_1	0.965	1.154	0.8165
C_2	-2.407	-3.062	0.1164
C_3	12.638	14.520	0.0594

¹ Coefficients de Mathias Copeman ajustés pour l'équation d'état de Peng - Robinson (PR).

² Coefficients de Mathias Copeman ajustés pour l'équation d'état de Soave - Redlich Kwong (SRK).

^a Issus de la Ref [161].

Tableau 5.7 : Résultats de la pression de vapeur de R134a expérimentaux et calculés par l'équation d'état de Peng- Robinson avec la fonction alpha de Mathias – Copeman.

\underline{T} K	\underline{P}_{exp} MPa	\underline{P}_{cal} MPa	ΔP MPa
303.45	0.7757	0.7755	0.0002
308.44	0.8922	0.8927	-0.0005
313.30	1.0188	1.0188	0.0000
318.39	1.1654	1.1648	0.0006
323.30	1.3190	1.3198	-0.0008
328.26	1.4924	1.4918	0.0006
333.30	1.6837	1.6835	0.0002
338.24	1.8896	1.8891	0.0005
343.23	2.1153	2.1161	-0.0008

Pour pouvoir analyser et évaluer la qualité du modèle utilisé pour représenter les résultats expérimentaux, les déviations relatives, BIASP et MRDP, ont été calculées selon les expressions suivantes:

$$MRDP = (100 / N) \sum \left| (P_{cal} - P_{exp}) / P_{exp} \right| \quad (5.9)$$

$$BIASP = (100 / N) \sum \left((P_{exp} - P_{cal}) / P_{exp} \right) \quad (5.10)$$

Où N est le nombre de mesures expérimentales effectuées. La déviation relative absolue moyenne est d'environ 0.25 % pour les mesures de pression de vapeur.

5.3.1b. VLE du Mélange (R134a) + (DMF)

Pour la présentation des résultats de mesures d'équilibre entre phases, le modèle de coefficient d'activité NRTL ($\alpha_{ij}=0.3$) a été utilisé. Les deux paramètres binaires ajustables τ_{ij} et τ_{ji} figurant dans l'équation (4.15.4), exprimant l'enthalpie libre d'excès par le modèle NRTL, doivent être évalués à partir des données expérimentales d'équilibre de phases. A cet effet, il a été procédé à la minimisation de la fonction objective suivante :

$$F = \frac{100}{N} \left[\sum \left(\frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right)^2 \right] \quad (5.11)$$

Les paramètres d'interaction binaire trouvés sont:

$$\tau_{12} = 2250 \text{ (J/mol)} \text{ et } \tau_{21} = -2650 \text{ (J/mol)}$$

Les résultats expérimentaux et calculées des données d'équilibre liquide-vapeur (PT_{xy}) pour le système binaire R134a – DMF ainsi que la déviation relative de la pression sont reportés sur le tableau 5.8.

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de
Chaleur à Absorption (AHT)

Tableau 5.8 : Résultats expérimentaux et calculés de l'équilibre liquide – vapeur du mélange
R134a (1) + DMF (2) à différentes températures.

T/K	P_{exp} MPa	P_{cal} MPa	$x_{1, exp}$	$y_{2, cal}$	$\frac{\Delta p}{P_{exp}}$ / %
303.3	0.1525	0.1471	0.205	0.995	3.54
	0.2339	0.2342	0.319	0.997	-0.13
	0.2806	0.2751	0.372	0.998	1.96
	0.3370	0.3333	0.444	0.998	1.10
	0.3555	0.3678	0.487	0.998	-3.46
	0.4294	0.4436	0.581	0.999	-3.31
	0.4681	0.4748	0.620	0.999	-1.43
	0.4892	0.4916	0.641	0.999	-0.49
	0.5451	0.5661	0.736	0.999	-3.85
	0.5834	0.6013	0.782	1.000	-3.07
	0.5929	0.6082	0.791	1.000	-2.58
	0.6546	0.6540	0.852	1.000	0.09
	0.6705	0.6668	0.869	1.000	0.55
313.18	0.2886	0.2805	0.295	0.995	2.81
	0.3158	0.3049	0.319	0.996	3.45
	0.4047	0.4063	0.417	0.997	-0.40
	0.4911	0.5077	0.513	0.998	-3.38
	0.5839	0.6032	0.603	0.999	-3.31
	0.6386	0.6632	0.660	0.999	-3.85
	0.7441	0.7621	0.756	0.999	-2.42
	0.8011	0.8203	0.814	0.999	-2.40
	0.9115	0.9119	0.906	1.000	-0.04
323.34	0.3642	0.3484	0.283	0.993	4.34
	0.4851	0.4836	0.385	0.996	0.31
	0.5414	0.5377	0.425	0.996	0.68
	0.6628	0.6814	0.530	0.997	-2.81
	0.7145	0.7350	0.569	0.998	-2.87
	0.8350	0.8618	0.662	0.998	-3.21
	0.9238	0.9460	0.725	0.999	-2.40
	1.0564	1.0735	0.823	0.999	-1.62
	1.0831	1.0979	0.842	0.999	-1.37
	1.1208	1.1300	0.867	0.999	-0.82
	1.1537	1.1572	0.888	0.999	-0.30
338.26	0.6984	0.6833	0.383	0.993	2.16
	0.8154	0.7964	0.442	0.994	2.33

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

	0.9137	0.9183	0.505	0.995	-0.50
	1.0736	1.1063	0.602	0.996	-3.05
	1.1044	1.1313	0.615	0.996	-2.44
	1.2985	1.3271	0.718	0.997	-2.20
	1.4262	1.4528	0.786	0.998	-1.87
	1.6147	1.6149	0.875	0.999	-0.01
	1.6698	1.6578	0.898	0.999	0.72
353.24	0.8513	0.8492	0.355	0.988	0.25
	1.0808	1.0766	0.442	0.991	0.39
	1.2924	1.2959	0.524	0.993	-0.27
	1.4236	1.4253	0.572	0.994	-0.12
	1.5257	1.5252	0.609	0.994	0.03
	1.5939	1.6032	0.638	0.995	-0.58
	1.6652	1.6595	0.659	0.995	0.34
	1.8358	1.8373	0.726	0.996	-0.08
	1.9894	2.0089	0.792	0.996	-0.98
	2.0121	2.0217	0.797	0.996	-0.48
	2.1020	2.1006	0.833	0.833	0.07
	2.3987	2.3685	0.929	0.998	1.26

Les résultats obtenus (expérimentaux et calculés) sont représentés graphiquement sur la figure 5.19. La déviation par rapport à la pression est également illustrée par la figure 5.20.

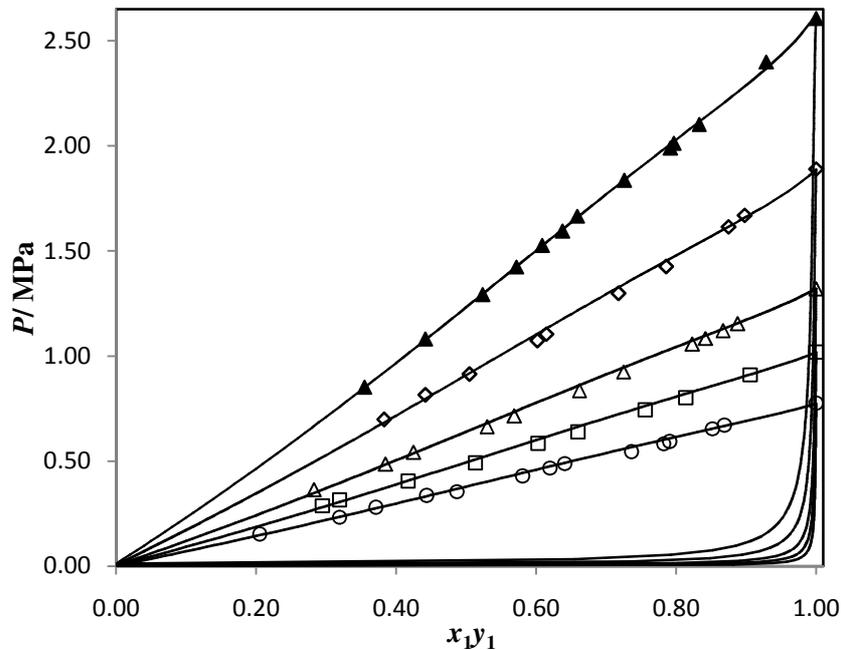


Figure 5.19 : Résultats d'équilibre Liquid-Vapeur isotherme pour : R134a (1) + DMF (2) à différentes températures; \circ , 303.30 K; \square , 313.18 K; Δ , 323.34 K; \diamond , 338.26 K; \blacktriangle , 353.24 K; courbes en ligne continue : résultats calculés par le modèle adopté.

Les déviations relatives en terme de pression Biais et MRD, exprimées par les relations (5.9) et (5.10), sont regroupées dans le tableau 5.9.

Tableau 5.9 : Valeurs des déviations relatives BiaisP et MRDP en utilisant l'équation d'état de PR associée au règle de mélange MHV1 et au modèle de calcul du coefficient d'activité NRTL.

T/K	BIASP (%)	MRDP (%)
303.30	-0.8	1.9
313.18	-0.9	2.2
323.30	-0.8	1.7
338.26	-0.5	1.5
353.24	-0.1	0.4

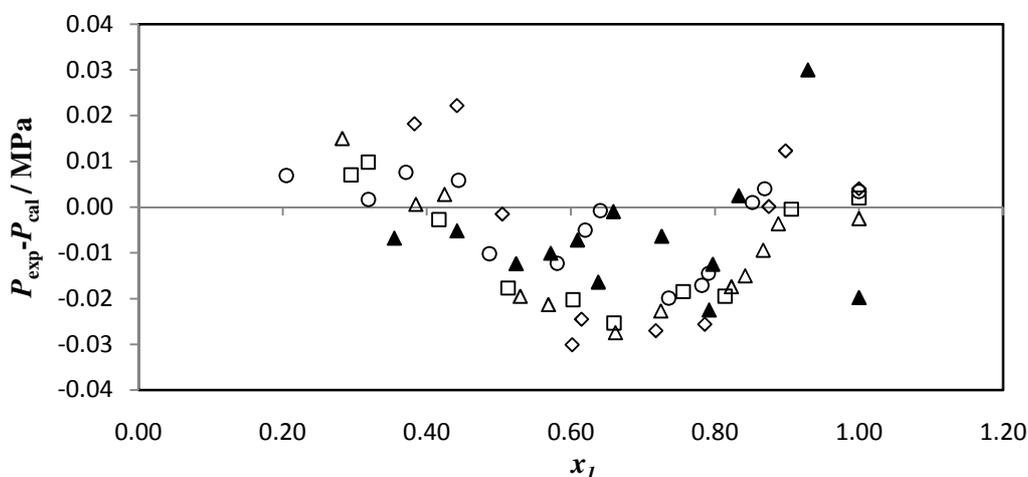


Figure 5.20 : Déviation de Pression pour le système R134a (1) + DMF (2) : \circ , 303.30 K; \square , 313.18 K; Δ , 323.34 K; \diamond , 338.26 K; \blacktriangle , 353.24 K.

5.3.1c. Comparaison aux résultats obtenus par le modèle prédictif PSRK

Le modèle "Predictive Soave Redlich Kwong" (PSRK) de Holderbaum et Gmehling [142] est utilisé afin d'effectuer les prédictions relatives aux ELV à étudier. Ce modèle est basé sur une méthode de contribution de groupes, et permet d'estimer les équilibres entre phases sans avoir recours à des données. L'équation d'état PSRK est une combinaison de l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (SRK) avec le modèle de contribution de groupes UNIFAC en utilisant la règle de mélange PSRK.

Les paramètres nécessaires pour effectuer le calcul de prédiction relative aux ELV en utilisant le modèle PSRK ainsi que la décomposition en groupement fonctionnels des composés (R134a et DMF) sont regroupés sur le tableau 5.10.

Tableau 5.10 : Paramètres PSRK; les Propriétés de van der Waals et les paramètres d'interactions (a_{ij})[156].

Groupe	Sous groupe	r_k	q_k	a_{ij}/K	
				40	39
40	CF ₃	1.4060	1.3800	0.00	55.80
	CF	0.6150	0.4600		
39	DMF	3.0856	2.7360	-5.579	0.00

Les déviations relatives en terme de pression Biais et MRD, exprimées par les relations (5.9) et (5.10), sont regroupées dans le tableau 5.11.

Tableau 5.11 : Valeurs des déviations relatives BiaisP et MRDP en utilisant le modèle PSRK

T/K	BIASP (%)	MRDP (%)
303.30	-18	18
313.18	-18	18
323.30	-15	15
338.26	-12	12
353.24	-11	11

D'après le tableau 5.11, il peut être remarqué que les valeurs de la déviation sont assez importantes pour dire que le modèle PSRK n'est pas recommandé pour la prédiction des données d'ELV pour le système R134a – DMF.

5.3.2. Systèmes 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (R134a) + diméthyléther diéthylène glycol (DMEDEG) et diméthyléther triéthylène glycol (DMETrEG)

Les systèmes binaires R134a – DMEDEG et DMETrEG ont été étudiés sur un intervalle de température allant de (303 à 353) K par la méthode statique-analytique. Pour représenter les résultats expérimentaux obtenus pour ces systèmes l'équation d'état de Peng – Robinson (PR) [117] a encore été utilisée et toujours combinée avec la fonction alpha de Mathias-Copeman [132], la règle de mélange de Huron - Vidal (HV) [138] et le modèle d'activité NRTL [142] ($\alpha = 0.3$).

Les résultats expérimentaux ont été également comparés à ceux calculés en utilisant le modèle prédictif basé sur l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (PSRK).

Les coefficients de la fonction alpha de Mathias-Copeman associée aux équations d'états cubiques de PR et de SRK ont été ajustés (pour mieux représenter les tensions de vapeur) en utilisant les résultats expérimentaux de tension de vapeur du R134a. Pour les

constituants DMEDEG et DMETrEG les coefficients de la fonction alpha de Mathias-Copeman ont été pris de la référence [161] et ont été regroupés dans le tableau 5.12.

Tableau 5.12 : Paramètres de Mathias - Copeman.

Coefficients	R134a ^a	R134a ^b	DMEDEG ^c	DMEDEG ^d	DMETrEG ^e	DMETrEG ^f
c_1	1.105	0.919	1.256	1.461	1.488	1.714
c_2	-1.856	-1.281	-0.614	-1.084	-0.238	-0.767
c_3	7.385	5.958	1.123	1.750	0.474	1.215

^a Coefficients de Mathias Copeman ajustés pour l'équation d'état de Peng - Robinson (PR EoS).

^b Coefficients de Mathias Copeman ajustés pour l'équation d'état de Soave – Redlich - Kwong (SRK EoS).

^{c,e} Coefficients de Mathias Copeman ajustés pour l'équation d'état de Peng - Robinson (PR EoS) [161].

^{d,f} Coefficients de Mathias Copeman ajustés pour l'équation d'état de Soave – Redlich - Kwong (SRK EoS) [161].

Les paramètres énergétiques du modèle NRTL (τ_{12} et τ_{21}) ont été ajustés pour chaque ensemble de données isothermes, (voir Tableau 5.13) en procédant à la minimisation la fonction objectif exprimée par l'équation 5.11 par la méthode du simplexe [162].

Tableau 5.13 : Paramètres NRTL Ajustés pour la règle de mélange de Huron-Vidal.

<i>R134a (1) + DMEDEG (2)</i>			<i>R134a (1) + DMETrEG (2)</i>		
$\frac{T}{K}$	τ_{12} J.mol ⁻¹	τ_{21} J.mol ⁻¹	$\frac{T}{K}$	τ_{12} J.mol ⁻¹	τ_{21} J.mol ⁻¹
303.30	-460	-1498	303.45	-1396	-339
313.20	805	-2139	313.24	1180	-1920
323.30	2427	-2782	323.33	1776	-1953
338.15	2187	-2458	338.30	1616	-1695
353.15	1440	-1551	353.33	-1902	2552

Les résultats d'équilibre liquide-vapeur (PT_{xy}) expérimentaux et calculés pour les systèmes binaires R134a – DMEDEG et DMETrEG ainsi que la déviation relative de la pression sont reportés sur le tableau 5.14.

Tableau 5.14 : Résultats expérimentaux et calculés de l'équilibre liquide – vapeur des mélanges binaires R134a + DMEDEG et R134a + DMETrEG à différentes températures.

		<i>R134a (1) + DMEDEG (2)</i>				
		P_{exp} (MPa)	P_{cal} (MPa)	$x_{1, exp}$	$(y_{2, cal})$ $\times 10^2$	$\frac{\Delta p}{P_{exp}}$ /%
T = 303.30 K		0.1817	0.1828	0.329	0.122	-0.62
		0.2119	0.2092	0.364	0.101	1.28
		0.3416	0.3454	0.526	0.047	-1.10
		0.4350	0.4343	0.623	0.031	0.17
		0.4526	0.4561	0.646	0.028	-0.78
		0.5687	0.5658	0.763	0.016	0.51
		0.6524	0.6407	0.847	0.009	1.79
		0.6544	0.6422	0.849	0.009	1.87
T = 313.20 K		0.2777	0.2749	0.348	0.163	1.03
		0.3445	0.3487	0.421	0.118	-1.21
		0.4808	0.4837	0.543	0.072	-0.61
		0.6203	0.6186	0.658	0.045	0.27
		0.7155	0.7111	0.736	0.032	0.62
		0.8013	0.7915	0.804	0.023	1.22
T = 323.30 K		0.3544	0.3508	0.323	0.260	1.02
		0.5718	0.5826	0.511	0.129	-1.89
		0.7183	0.7285	0.601	0.095	-1.42
		0.8106	0.8210	0.664	0.076	-1.29
		0.9641	0.9649	0.762	0.052	-0.08
		1.1005	1.0848	0.845	0.035	1.43
		1.2093	1.2093	0.931	0.018	0.00
T = 338.15 K		0.4830	0.4752	0.303	0.476	1.61
		0.7257	0.7326	0.444	0.290	-0.94
		0.8013	0.7995	0.479	0.260	0.23
		0.9293	0.9321	0.546	0.213	-0.31
		1.0450	1.0504	0.605	0.180	-0.52
		1.0845	1.0906	0.625	0.170	-0.56
		1.1642	1.1792	0.668	0.150	-1.29
		1.2973	1.3022	0.729	0.124	-0.38
		1.3905	1.3878	0.771	0.108	0.19
T = 353.15 K		0.3859	0.3874	0.174	1.343	-0.40
		0.4810	0.4716	0.211	1.106	1.94
		0.7021	0.6852	0.300	0.764	2.40
		0.8699	0.8687	0.374	0.603	0.14
		0.9995	1.0098	0.429	0.517	-1.03
		1.0913	1.1055	0.466	0.471	-1.30
		1.1848	1.2070	0.505	0.429	-1.87
		1.4512	1.4778	0.606	0.342	-1.83
		1.5673	1.6016	0.652	0.310	-2.19
		1.8916	1.9162	0.768	0.237	-1.30
		1.9868	2.0008	0.800	0.218	-0.70
		2.1374	2.1336	0.849	0.187	0.18

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

	2.2501	2.2353	0.885	0.161	0.66
	2.4113	2.3990	0.941	0.110	0.51
<i>R134a (1) + DMETrEG (2)</i>					
	P_{exp} (MPa)	P_{cal} (MPa)	$x_{1, exp}$	$(y_{2, cal})$ $\times 10^2$	$\frac{\Delta p}{P_{exp}}$ /%
T = 303.45 K	0.2322	0.2342	0.376	0.003	-0.87
	0.2805	0.2795	0.429	0.002	0.35
	0.3327	0.3291	0.484	0.002	1.06
	0.4246	0.4219	0.583	0.001	0.63
	0.4911	0.4939	0.660	0.001	-0.57
	0.5673	0.5760	0.750	0.001	-1.52
	0.6545	0.6597	0.851	0.001	-0.79
	0.6920	0.6915	0.893	0.001	0.08
T = 313.24 K	0.2775	0.2811	0.323	0.006	-1.28
	0.4249	0.4164	0.452	0.004	2.00
	0.4995	0.4940	0.521	0.003	1.11
	0.5789	0.5802	0.597	0.002	-0.22
	0.6696	0.6813	0.685	0.002	-1.74
	0.7895	0.8022	0.794	0.001	-1.61
	0.8601	0.8635	0.853	0.001	-0.39
	0.9341	0.9223	0.912	0.001	1.27
T = 323.33 K	0.3736	0.3729	0.310	0.012	0.21
	0.4783	0.4758	0.387	0.009	0.53
	0.5533	0.5513	0.441	0.008	0.37
	0.6660	0.6660	0.522	0.006	-0.01
	0.7702	0.7765	0.600	0.005	-0.81
	0.8430	0.8514	0.652	0.004	-0.99
	0.8896	0.8918	0.681	0.004	-0.25
	0.9851	0.9932	0.754	0.003	-0.82
	1.0452	1.0584	0.803	0.003	-1.26
	1.1556	1.1417	0.868	0.002	1.20
	1.2158	1.2076	0.921	0.001	0.67
	1.2368	1.2250	0.935	0.001	0.95
T = 338.30 K	0.473	0.481	0.279	0.030	-1.70
	0.552	0.549	0.315	0.027	0.52
	0.766	0.750	0.419	0.020	2.03
	0.923	0.917	0.503	0.017	0.59
	1.099	1.097	0.592	0.014	0.22
	1.260	1.277	0.681	0.011	-1.30
	1.390	1.407	0.748	0.010	-1.25
	1.528	1.541	0.819	0.008	-0.86
	1.596	1.606	0.856	0.007	-0.60
	1.695	1.695	0.906	0.006	0.00
	1.753	1.746	0.935	0.005	0.43
T = 353.33 K	0.588	0.590	0.241	0.074	-0.24
	1.397	1.374	0.543	0.038	1.63
	1.673	1.683	0.654	0.033	-0.58
	1.835	1.858	0.718	0.031	-1.25

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

	1.951	1.980	0.763	0.029	-1.50
	2.310	2.337	0.902	0.022	-1.19
	2.453	2.458	0.949	0.017	-0.19

Les résultats obtenus (expérimentaux et calculés) sont représentés graphiquement sur les figures 5.21 et 5.22. Les résultats expérimentaux ont été bien présentés par le modèle adopté en se référant aux faibles valeurs de déviations relatives enregistrées (voir Tableau 5.15 et Figures 5.23 et 5.24). Les résultats expérimentaux de Coronas et al. [107] et ceux de Marchi et al. [108] ont été comparés aux résultats calculés par le modèle proposé. Les déviations relatives de pression sont illustrées par la figure 5.24. Les valeurs de Biais et AADP ont été à leur tour regroupées sur le tableau 5.15.

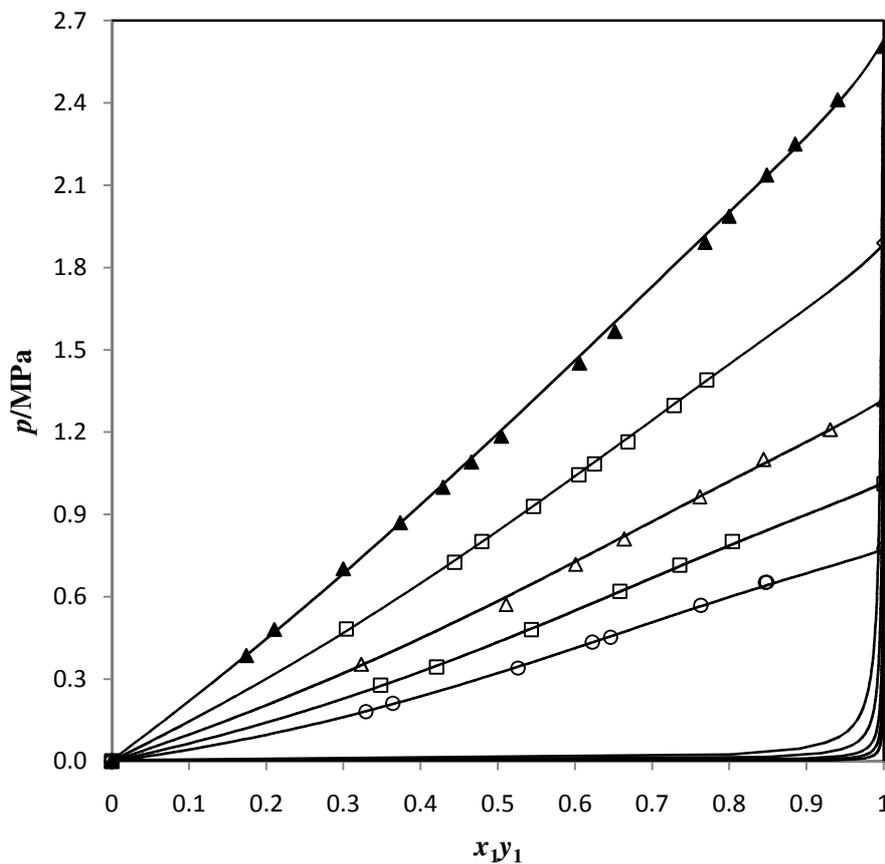


Figure 5.21 : Résultats d'équilibre Liquid-Vapeur isotherme pour : R134a(1) + DMEDEG (2) à différentes températures ; ○, 303 K; □, 313 K; Δ, 323 K; ◇, 338 K; ▲, 353 K; Courbes en ligne continue : résultats calculés par le modèle adopté.

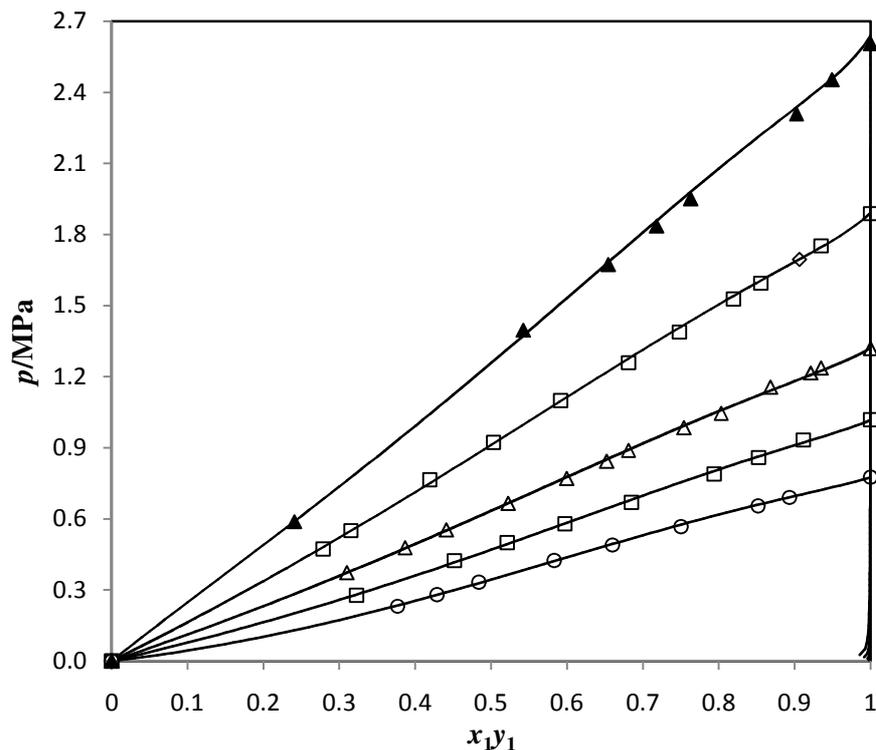


Figure 5.22 : Résultats d'équilibre Liquid-Vapeur isotherme pour ; R134a(1) + DMETrEG(2) à différentes températures; ○, 303 K; □, 313 K; Δ, 323 K; ◇, 338 K; ▲, 353 K; Courbes en ligne continue : résultats calculés par le modèle adopté.

Tableau 5.15 : Déviations relatives BIASP et AADP en utilisant PR EoS avec la règle de mélange Huron-Vidal, la fonction α de Mathias – Copeman et le modèle du coefficient d'activité.

<i>R134a (1) + DMEDEG (2)</i>			
T (K)	N	BIASP (%)	AADP (%)
303.30	10	0.34	0.88
313.20	8	0.12	0.68
323.30	9	-0.25	0.80
338.15	11	-0.15	0.57
353.15	16	-0.36	1.09

<i>R134a (1) + DMETrEG (2)</i>											
Present work				Coronas <i>et al.</i> [107]				Marchi <i>et al.</i> [108]			
								x_1 (R134a) > 0.7.			
T (K)	N	BIASP (%)	AADP (%)	T (K)	N	BIASP (%)	AADP (%)	T (K)	N	BIASP (%)	AADP (%)
303.45	10	0.10	0.85	303.15	10	-5	7	303.24	20	-2	2
313.24	10	-0.23	0.98	313.15	10	-11	11	312.66	28	-0.9	0.9
323.33	14	-0.09	0.65	323.15	10	-14	14	322.82	28	-1	1
338.30	13	-0.21	0.79	--	--	--	--	--	--	--	--
353.33	9	-0.65	1.01	353.15	10	-18	18	--	--	--	--

N est le nombre de mesures expérimentales.

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

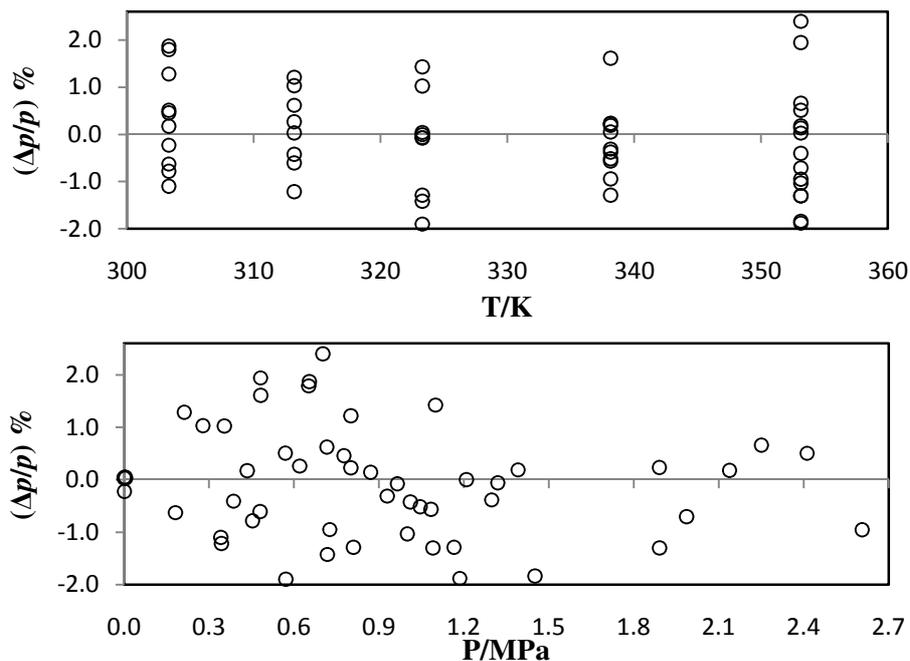


Figure 5.23 : Déviations relatives entre les valeurs de pression mesurées et calculées en utilisant le modèle proposé, pour le système R134a (1) + DMEDEG (2).

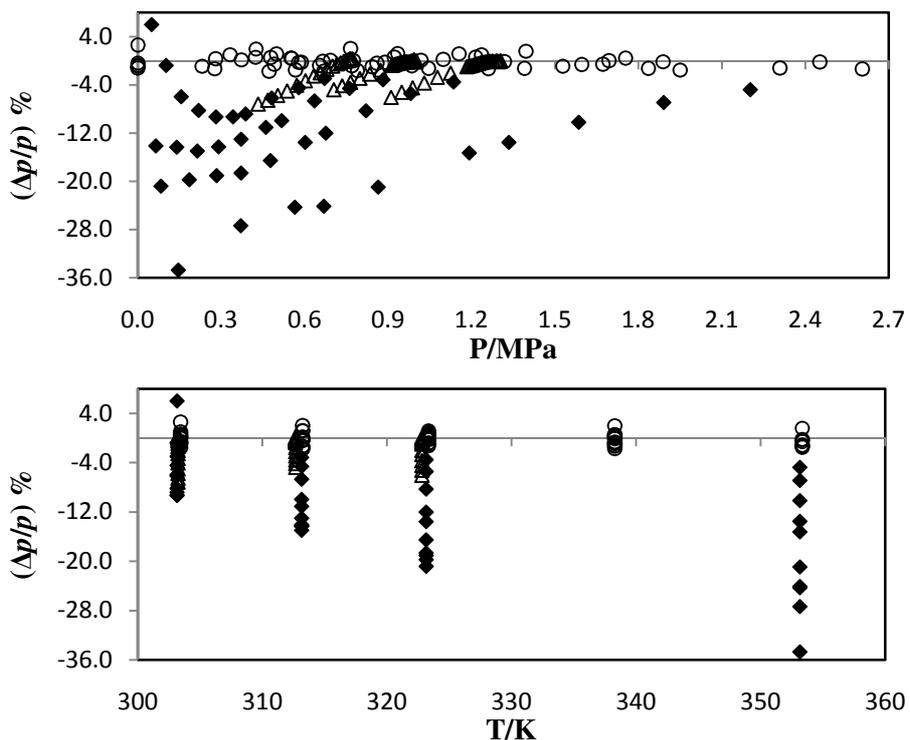


Figure 5.24 : Déviations relatives entre les valeurs de pression mesurées et calculées en utilisant le modèle proposé, pour le système R134a (1) + DMETrEG (2) : \circ , This work; \blacklozenge , Coronas *et al.* [107]; Δ , Marchi *et al.* [108].

La figure 5.24 montre que les résultats expérimentaux de Coronas *et al.* [107] ont des déviations importantes par rapport à ceux calculés en utilisant le modèle proposé et les

paramètres NRTL ajustés, ce qui n'est pas le cas pour ceux issus de l'étude de Marchi *et al.* [108].

5.3.2a. Comparaison aux résultats obtenus par le modèle prédictif PSRK

Les paramètres nécessaires pour effectuer le calcul de prédiction relative aux ELV en utilisant le modèle PSRK ainsi que la décomposition en groupements fonctionnels des composés (R134a, DMEDEG et DMETrEG) sont regroupés sur le tableau 5.16.

Tableau 5.16 : Paramètres PSRK; les Propriétés de van der Waals et les paramètres d'interactions (a_{ij})[156].

Groupe	Sous groupe	r_k	q_k	a_{ij}/K		
				40	1	13
40	CF ₃	1.4060	1.3800	0.00	147.30	278.15
	CF	0.6150	0.4600			
1	CH ₂	0.6744	0.5400	-2.859	0.00	251.5
13	CH ₂ O	0.9183	0.7800	-172.51	83.36	0.00
	CH ₃ O	1.1450	1.0880			

D'après le tableau 5.17, on remarque que les valeurs de la déviation sont assez importantes pour dire que le modèle PSRK n'est pas recommandé pour la prédiction des données d'ELV pour les systèmes binaires R134a – DMEDEG et R134-DMETrEG.

Tableau 5.17 : Valeurs des déviations relatives BiaisP et AADP en utilisant le modèle PSRK

<i>R134a (1) + DMEDEG (2)</i>			<i>R134a (1) + DMETrEG (2)</i>		
T (K)	BIASP (%)	AADP (%)	T (K)	BIASP (%)	AADP (%)
303.30	-14	14	303.45	-9	10
313.20	-8	9	313.24	-6	7
323.30	-7	7	323.33	-5	5
338.15	-5	6	338.30	-3	3
353.15	-4	4	353.33	-2	3

5.4. Conclusion

A travers ce chapitre, les résultats obtenus sur le plan expérimental et de modélisation sont présentés et leur utilité pour calculer d'autres paramètres est aussi démontrée. Ainsi les données expérimentales (h^E , PTx) ont été utilisées pour déterminer les paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC des systèmes binaires étudiés et ayant été choisis pour être utilisés comme fluides actifs dans un transformateur de chaleur à absorption. Les paramètres d'interaction ainsi déterminés ont été ensuite utilisés pour donner les propriétés nécessaires au calcul du coefficient de performance du système de production de chaleur considéré (transformateur de chaleur à absorption).

Chapitre 6

APPLICATION ET TEST DE NOUVEAUX FLUIDES FRIGORIGENES POUR UN CYCLE (AHT)

RESUME

Ce chapitre présente les résultats de calcul de la performance d'un transformateur de chaleur à absorption (AHT), utilisant comme nouveaux fluides actifs, les systèmes binaires considérés dans ce travail et suivant le modèle de calcul élaboré dans chapitre 4, avec l'objectif d'apporter quelques éléments de réponses permettant de mettre en évidence l'influence de la fonction d'excès de Gibbs sur la performance du cycle à absorption considéré, et ainsi développer plus les outils de conception et de dimensionnement de ces systèmes.

ABSTACT

This chapter presents the results of the calculation of the performance of an absorption heat transformer (AHT), using as working fluids, the binary systems considered in this work and according to the calculation model elaborated in chapter 4, to bring some answers to put into evidence the influence of the excess Gibbs function on the performance of the considered absorption cycle, and hence to develop further the design tools of these systems.

Chapitre : Six

Application et test de nouveaux fluides frigorigènes pour un cycle (AHT)

6.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, les aspects thermodynamiques ainsi que le modèle de calcul ont été présentés et décrits, concernant des couples réfrigérants/ absorbants destinés à être utilisés dans le système à absorption, déjà présenté. Dans le présent chapitre, des couples de composés organiques tels que eau/glycols (mono-, di- et triéthylène glycol), eau/glycérol, R134a/DMF, R134a/DMEDEG et R134a/DMETrEG, ont été testés, afin de mesurer leur performance.

Comme mentionné auparavant, le critère adopté pour l'évaluation de ces couples est basé sur les propriétés d'excès et en particulier la fonction d'excès de Gibbs (g^E). Matthys et Trepp (1989) [163] ont essayé d'associer les propriétés thermodynamiques au travail pour l'évaluation des couples actifs. Se basant sur des modèles thermodynamiques, Narodowslawsky *et al* [164] ont montré que la chaleur d'évaporation de l'absorbat, la fonction d'excès de Gibbs (g^E) et les compositions correspondantes des composés ont une grande influence sur la performance des machines à absorption.

6.2. Calcul des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires considérés

A ce stade, le calcul des équilibres liquide vapeur peut être amorcé où la simulation du cycle est basée sur les bilans massiques, énergétiques et l'équilibre de phases pour chaque compartiment. Généralement leurs expressions respectives sont les suivantes :

$$\sum_i m_i = 0 \quad (6.1)$$

$$\sum_i h_i m_i + \sum_i Q_i + \sum W = 0 \quad (6.2)$$

$$f(T, P, x_i) = 0 \quad (6.3)$$

L'application des équations 6.1, 6.2 et 6.3 pour la modélisation de l'évaporateur, donne les expressions suivantes:

$$m_9 - m_{10} = 0 \quad (6.4a)$$

$$m_9 h_9 - m_{10} h_{10} + Q_E = 0 \quad (6.4b)$$

$$P_E = P_A = f(T_M, x_c) \quad (6.4c)$$

L'équation (6.4c) montre qu'il est possible d'estimer la pression au niveau de l'évaporateur et l'absorbeur par la relation de l'équilibre liquide-vapeur, en utilisant une source de chaleur à la température intermédiaire (T_M) et la fraction molaire (x_c) provenant du condenseur et entrant à l'évaporateur. Donc l'exécution du programme de calcul équilibre liquide-vapeur isotherme donnera la pression de l'évaporateur ainsi que les fractions de la vapeur correspondantes. A partir de là et puisque la pression est la même au niveau de l'absorbeur, un autre programme de calcul d'équilibre liquide-vapeur isobare pourra estimer la température à l'absorbeur ainsi que les fractions de la vapeur correspondantes.

Dans le chapitre précédent un modèle basé sur une approche symétrique a été adopté pour représenter les résultats expérimentaux des équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires R134a/DMF, R134a/DMEDEG et R134a/DMETrEG en utilisant l'équation d'état de Peng-Robinson pour les phases vapeurs et aqueuses. Les calculs ont été faits en utilisant le progiciel *THERMOPACK* (voir Annexe 1) développé au sein du laboratoire de la Thermodynamique et des Equilibres entre Phases de l'école des Mines de Paris.

Dans le présent chapitre une approche dissymétrique est utilisée pour effectuer les calculs d'équilibres liquide-vapeur (isotherme et isobare). Les calculs d'enthalpies liquides et vapeurs pour tous les systèmes binaires considérés dans cette étude, vont être également exposés.

Les calculs effectués dans les sections suivantes ont été réalisés via le progiciel Simulis¹⁵.

6.2.1. Calcul des équilibres liquide – vapeur en utilisant l'approche dissymétrique (γ - Φ)

6.2.1a. Systèmes binaires eau- glycols, eau – glycérol et éthanol – glycol

- *Modèle utilisant UNIQUAC et l'équation d'état de Viriel*

Les résultats expérimentaux présentant les enthalpies molaires d'excès des mélanges binaires eau/glycols (mono-, di- et triéthylène glycol), eau/glycérol et eau/ glycols (mono-, di- et triéthylène glycol) sont utilisés pour ajuster les paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC, utilisé pour le calcul du coefficient d'activité en phase liquide. Pour représenter la

¹⁵ Pour obtenir des informations générales, merci de contacter info@prosim.net.

phase vapeur l'équation d'état de Viriel a été utilisée, vu que le domaine de pression pour ces systèmes est ≤ 2 bars.

Les paramètres d'interactions binaires du modèle UNIQUAC, des systèmes binaires eau/glycols (mono-, di- et triéthylène glycol), eau/glycérol et eau/ glycols (mono-, di- et triéthylène glycol), sont regroupés dans le tableau 5.4 (Chapitre 5).

Les calculs des équilibres liquide-vapeur effectués en utilisant le modèle adopté, ont permis la réalisation des diagrammes (T-x y) et (P-x y) pour les systèmes étudiés. Les résultats obtenus sont illustrés par les figures (6.1 - 6.14).

- *ELV pour les systèmes eau-glycols et eau - glycérol*

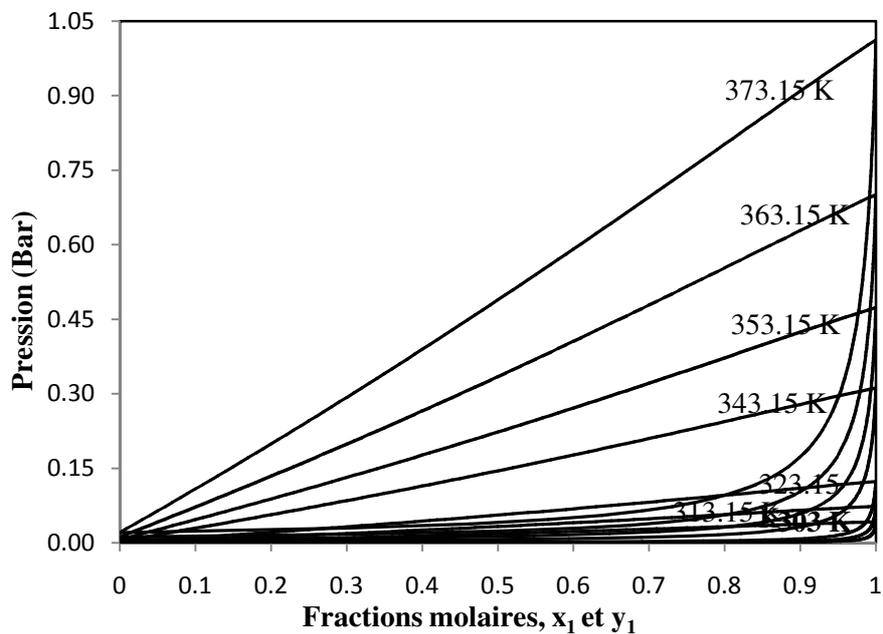


Figure 6.1 : Equilibres liquide-vapeur isothermes pour le système binaire eau (1) - EG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

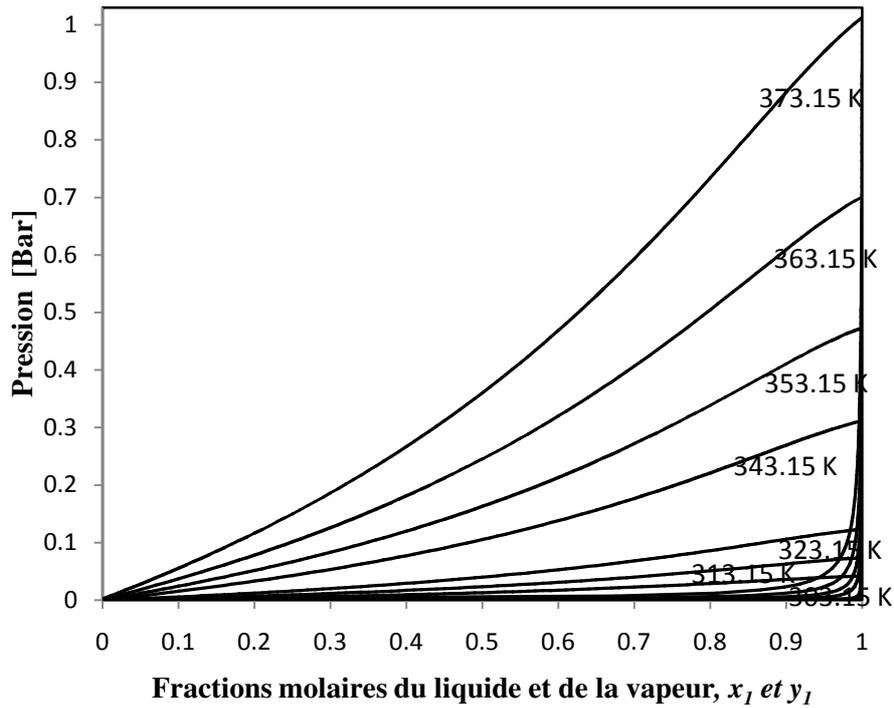


Figure 6.2 : Equilibres liquide-vapeur isothermes pour le système binaire eau (1) - DEG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

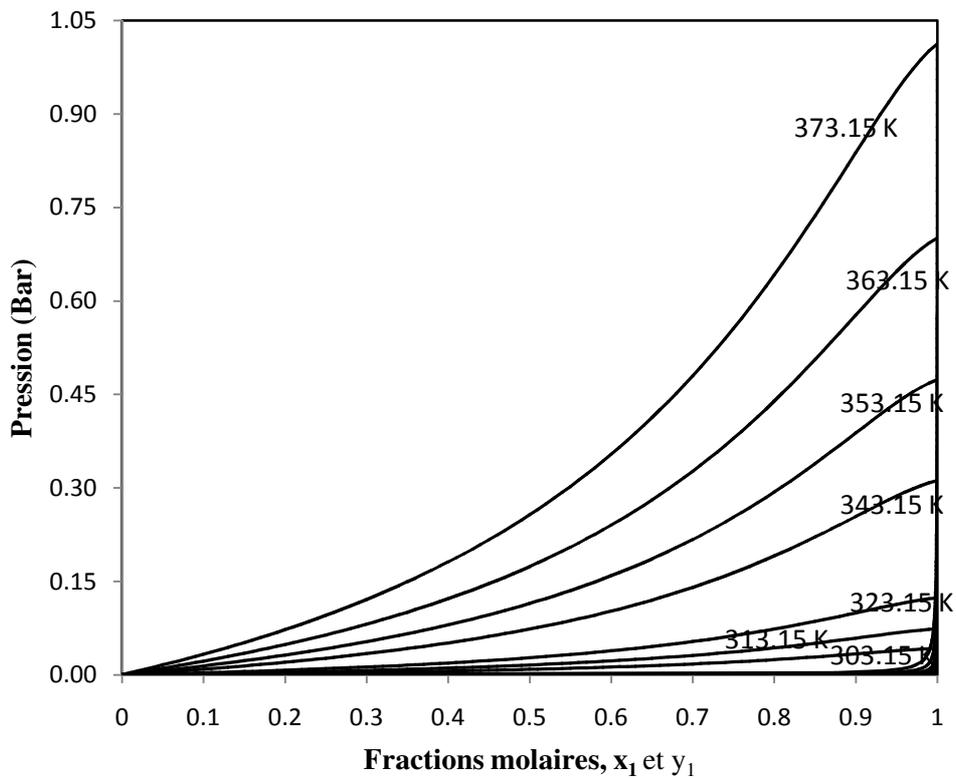


Figure 6.3 : Equilibres liquide-vapeur isothermes pour le système binaire eau (1) - TEG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

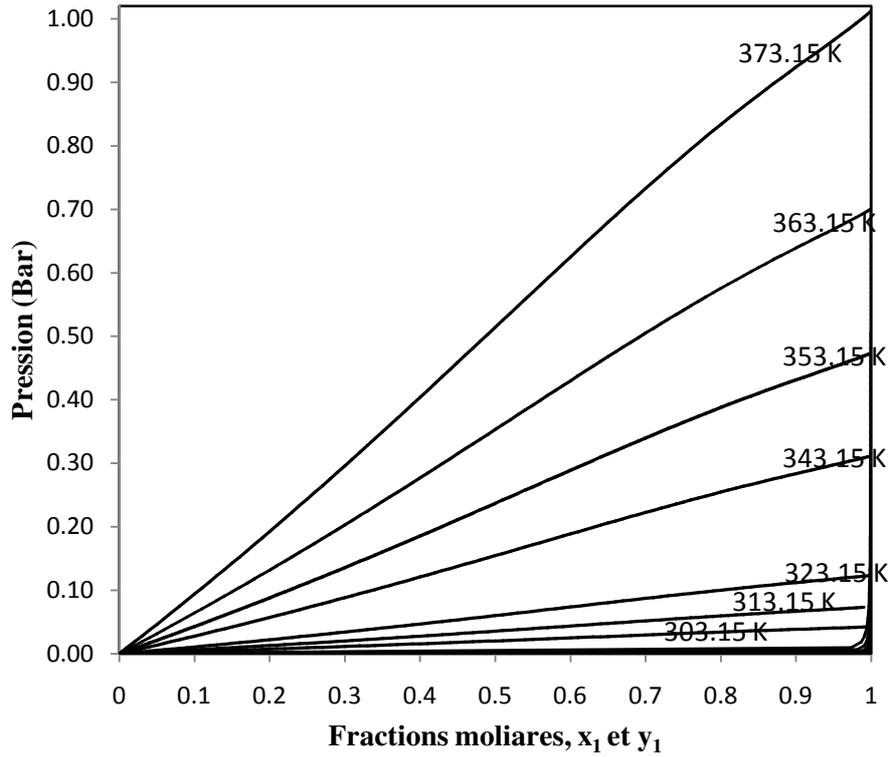


Figure 6.4 : Diagramme d'équilibres liquide-vapeur isothermes pour le système binaire eau (1) - GLR (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

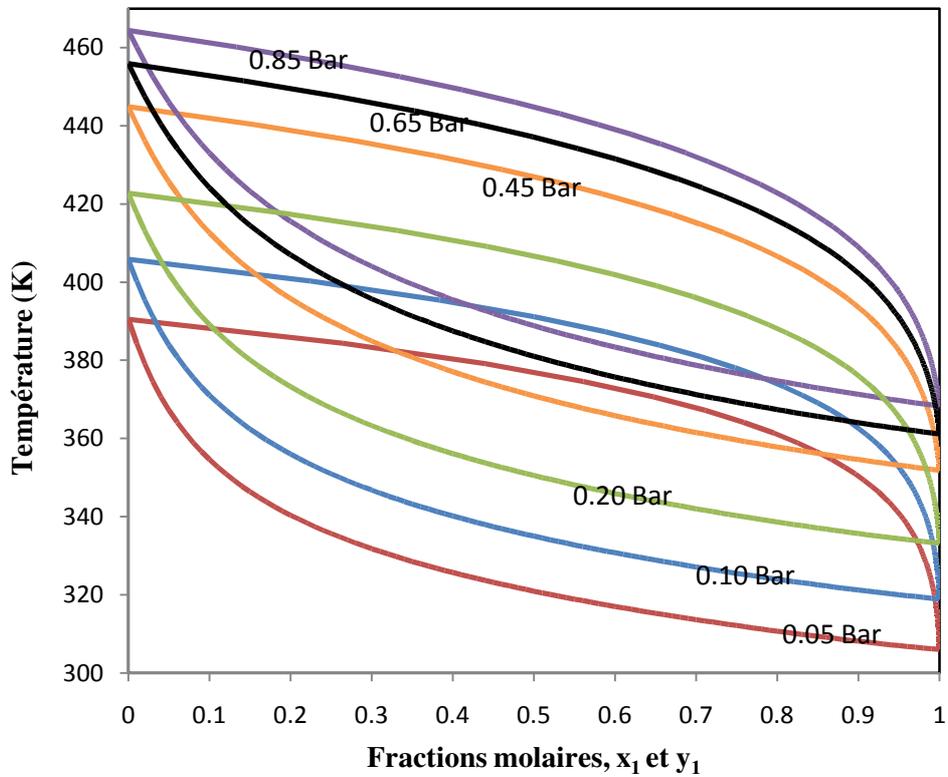


Figure 6.5 : Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur isobares pour le système binaire eau (1) - EG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

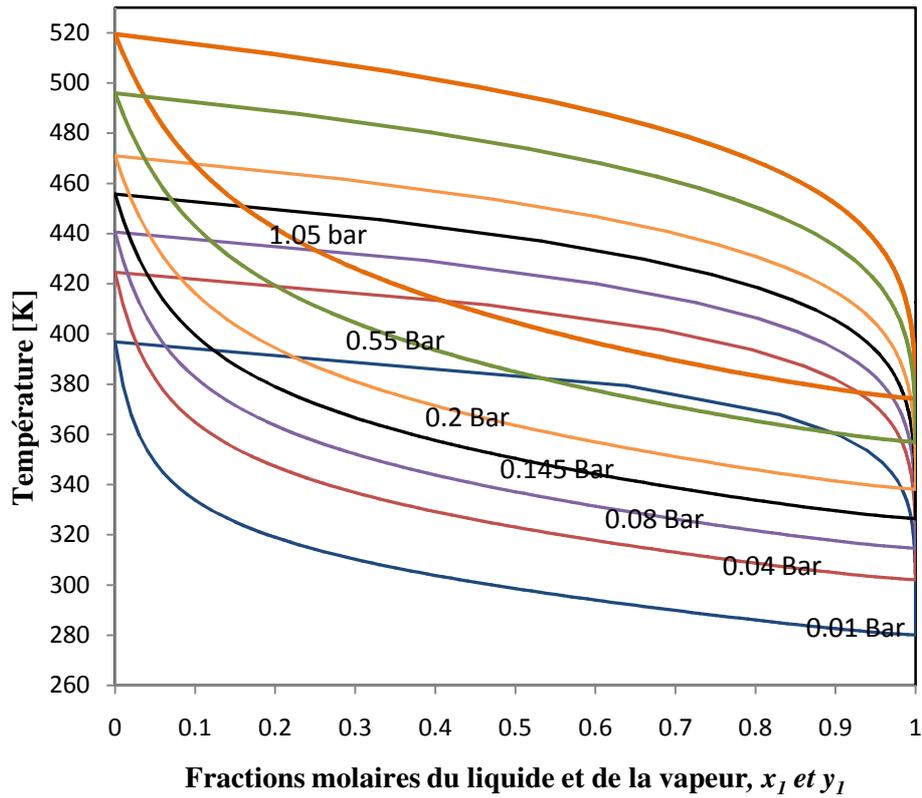


Figure 6.6 : Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur isobares pour le système binaire eau (1) DEG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

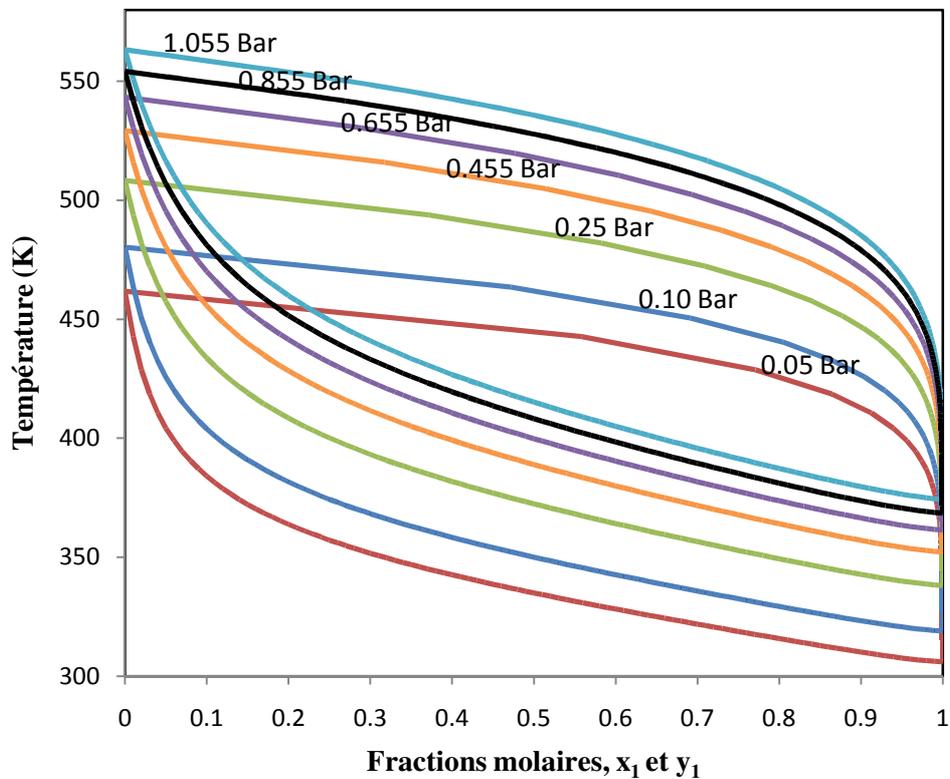


Figure 6.7 : Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur isobares pour le système binaire eau (1) TEG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

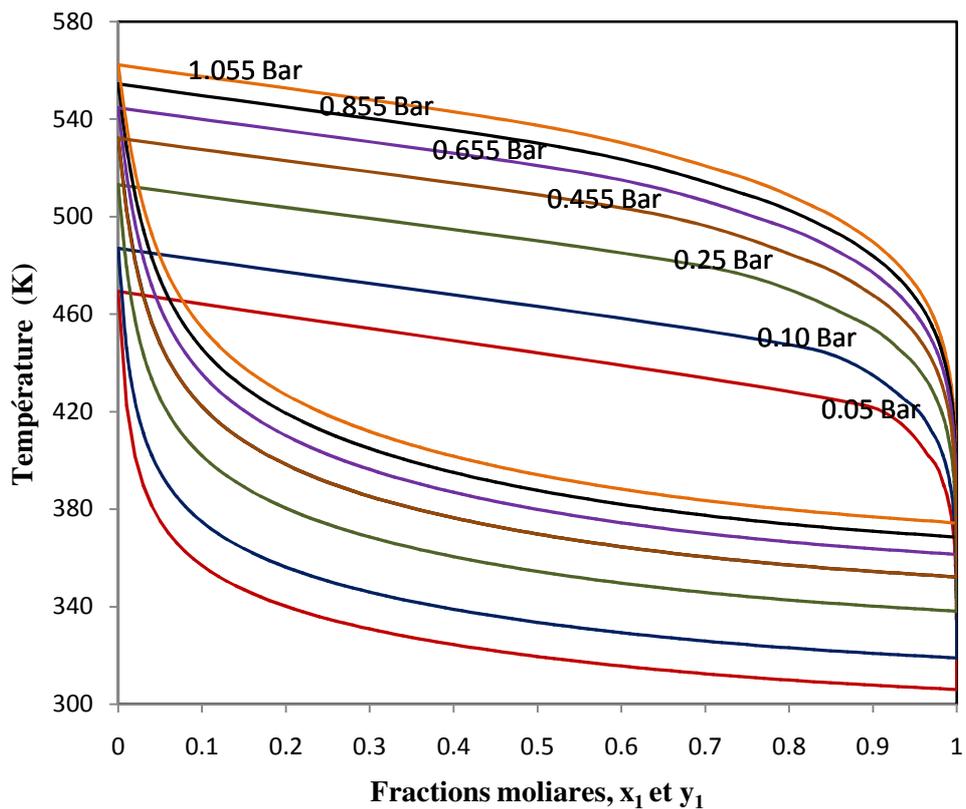


Figure 6.8 : Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur isobares pour le système binaire eau (1) - GLR (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

- *ELV pour les systèmes éthanol-glycols*

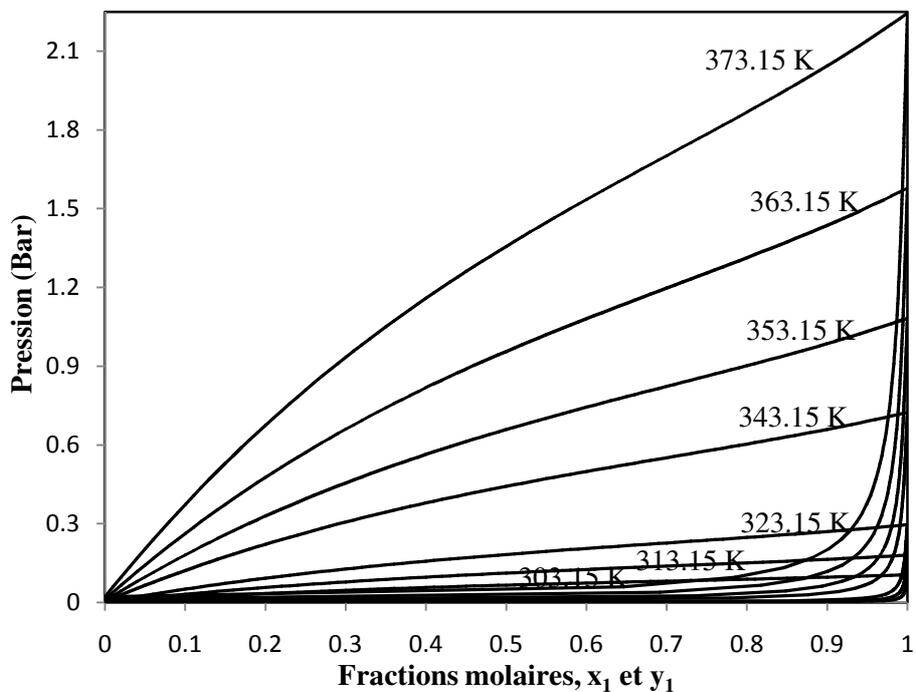


Figure 6.9 : Diagramme d'équilibres liquide-vapeur isothermes pour le système binaire éthanol(1) - EG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

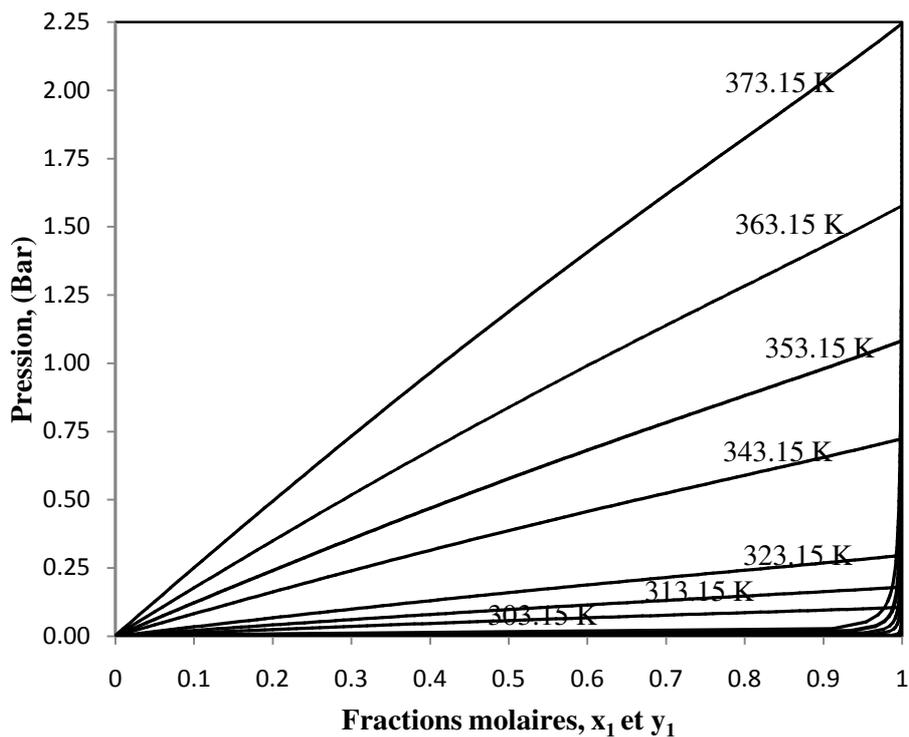


Figure 6.10 : Diagramme d'équilibres liquide-vapeur isothermes pour le système binaire éthanol(1) - DEG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

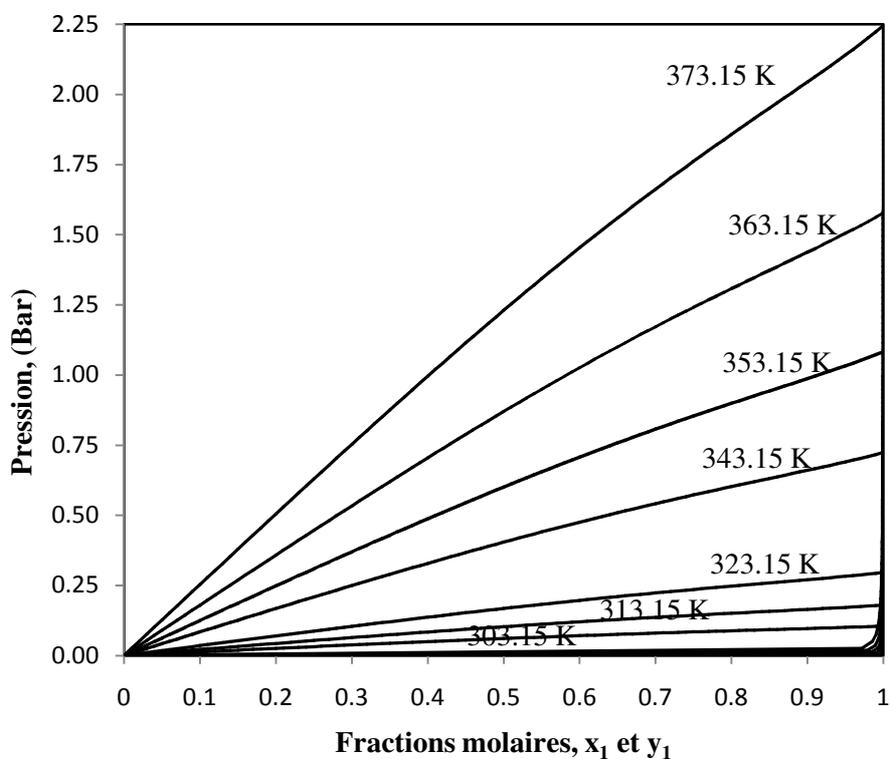


Figure 6.11 : Diagramme d'équilibres liquide-vapeur isothermes pour le système binaire éthanol(1) - TEG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

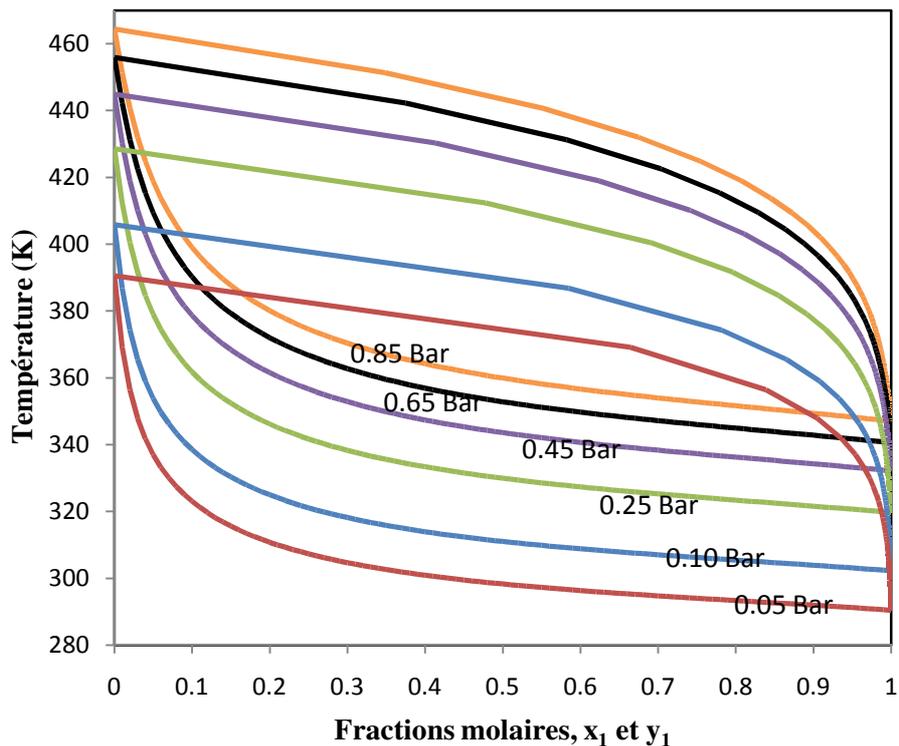


Figure 6.12 : Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur isobares pour le système binaire éthanol(1) EG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

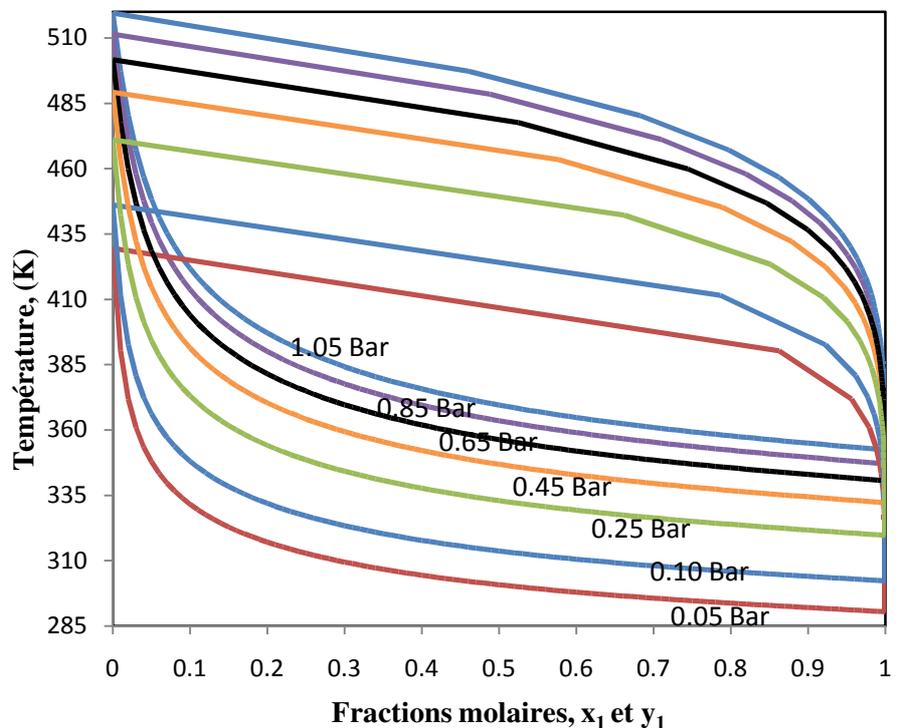


Figure 6.13 : Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur isobares pour le système binaire éthanol(1) DEG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

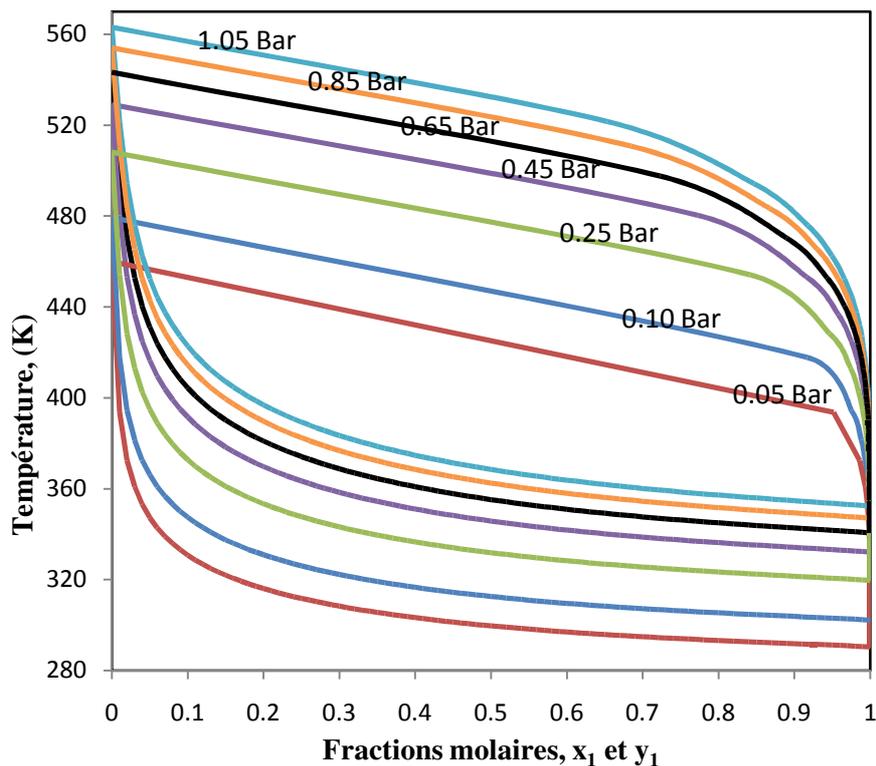


Figure 6.14 : Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur isobares pour le système binaire éthanol(1) TEG (2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

6.2.1b. Systèmes binaires R134a- DMF, DMEDEG et DMETrEG

- *Modèle utilisant UNIQUAC et l'équation d'état de Peng Robinson*

Les paramètres d'interactions binaires du modèle UNIQUAC, ajustés sur les résultats expérimentaux (PTx) obtenus pour les systèmes binaires R134a- DMF, DMEDEG et DMETrEG sont reportés sur le tableau 6.1.

Tableau 6.1: Paramètres d'interactions binaires, entre les différents constituants, pour le modèle UNIQUAC, ajustés sur les données expérimentales ELV (de cette étude).

i	j	$u_{ij}-u_{ji}$ J/mol)	$u_{ji}-u_{ii}$ J/mol)
R134a	DMF	228	-147
R134a	DMEDEG	289	-1321
R134a	DMETrEG	3444	-2543

Les calculs des équilibres liquide-vapeur effectués en utilisant le modèle adopté, ont permis la réalisation des diagrammes (T-x y) et (P-x y) pour ces trois systèmes binaires. Les résultats obtenus sont illustrés par les figures (6.15 - 6.20).

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

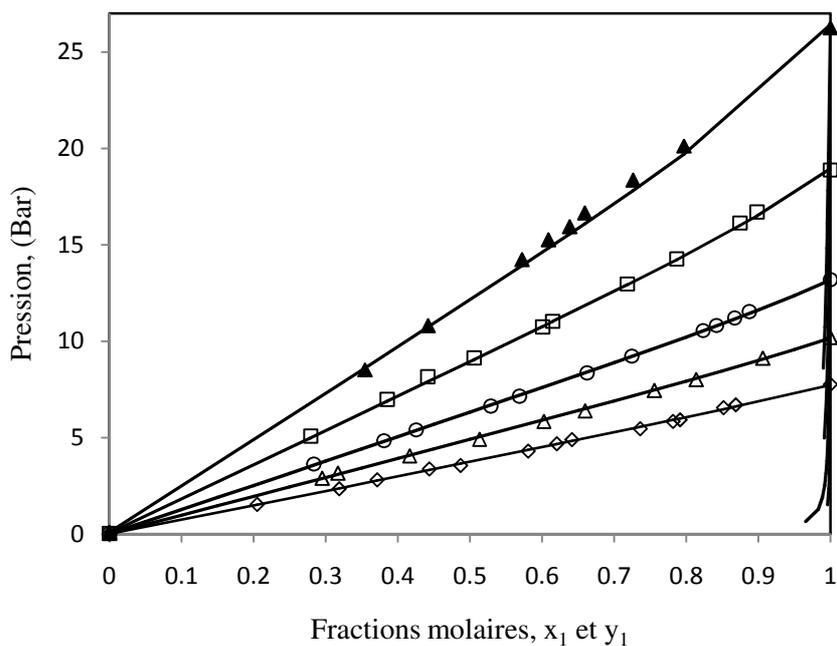


Figure 6.15 : Diagramme d'équilibres liquide-vapeur isothermes pour le système binaire R134a(1) - DMF (2) : résultats expérimentaux : (\diamond) 303 K ; (Δ) 313 K ; (\circ) 323 K ; (\square) 338K ; (\blacktriangle) 353 K ; les courbes en ligne continue sont les valeurs calculés en utilisant le modèle UNIQUAC.

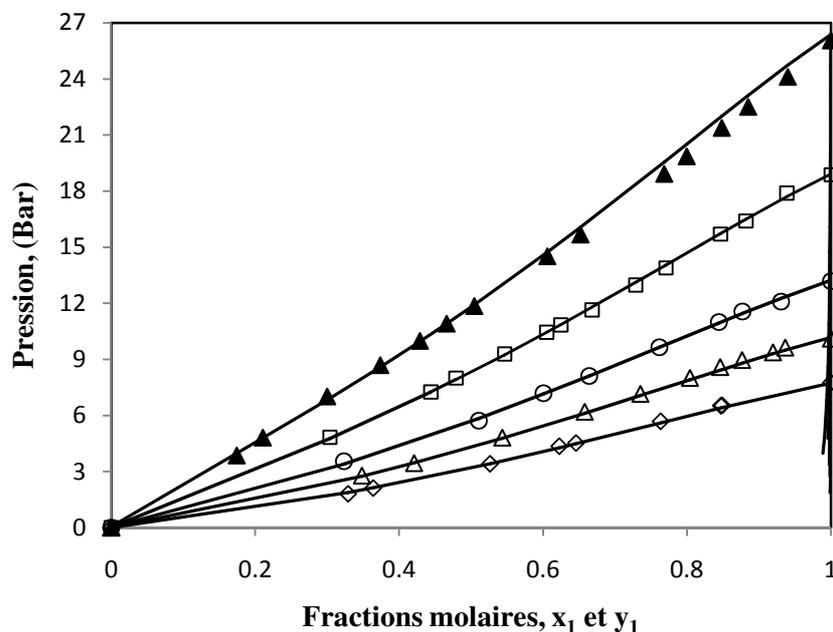


Figure 6.16 : Diagramme d'équilibres liquide-vapeur isothermes pour le système binaire R134a(1) - DMEDEG (2) : résultats expérimentaux : (\diamond) 303 K ; (Δ) 313 K ; (\circ) 323 K ; (\square) 338K ; (\blacktriangle) 353 K ; les courbes en ligne continue sont les valeurs calculés en utilisant le modèle UNIQUAC.

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

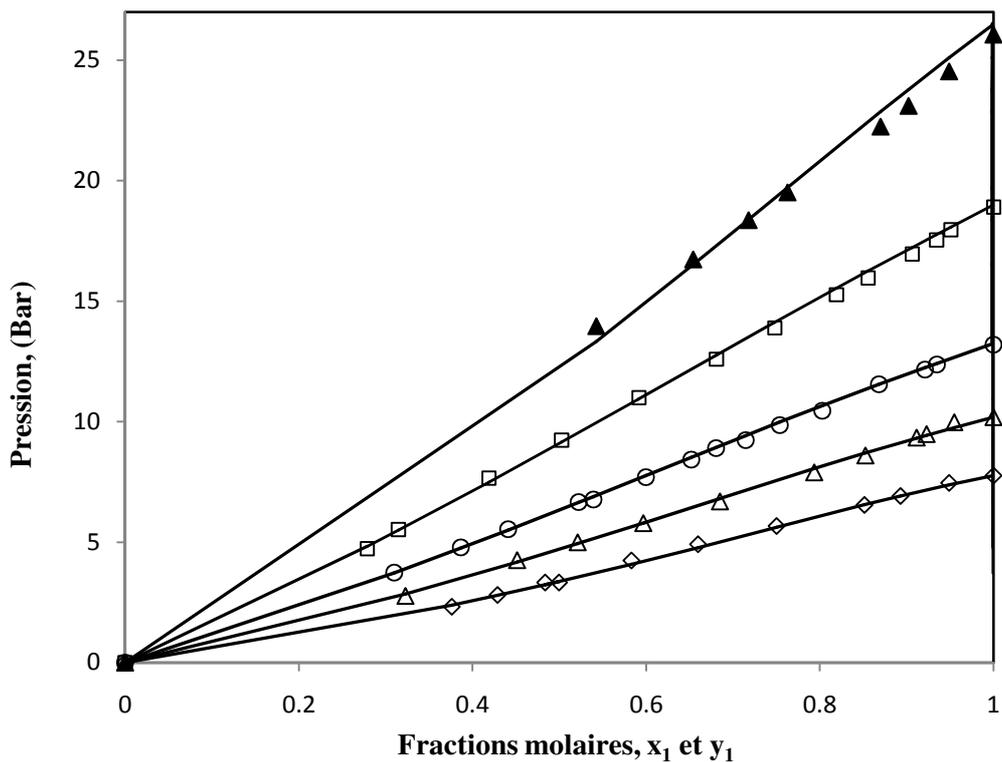


Figure 6.17 : Diagramme d'équilibres liquide-vapeur isothermes pour le système binaire R134a(1) - DMETrEG (2) : résultats expérimentaux : (\diamond) 303 K ; (Δ) 313 K ; (\circ) 323 K ; (\square) 338K ; (\blacktriangle) 353 K ; les courbes en ligne continue sont les valeurs calculés en utilisant le modèle UNIQUAC.

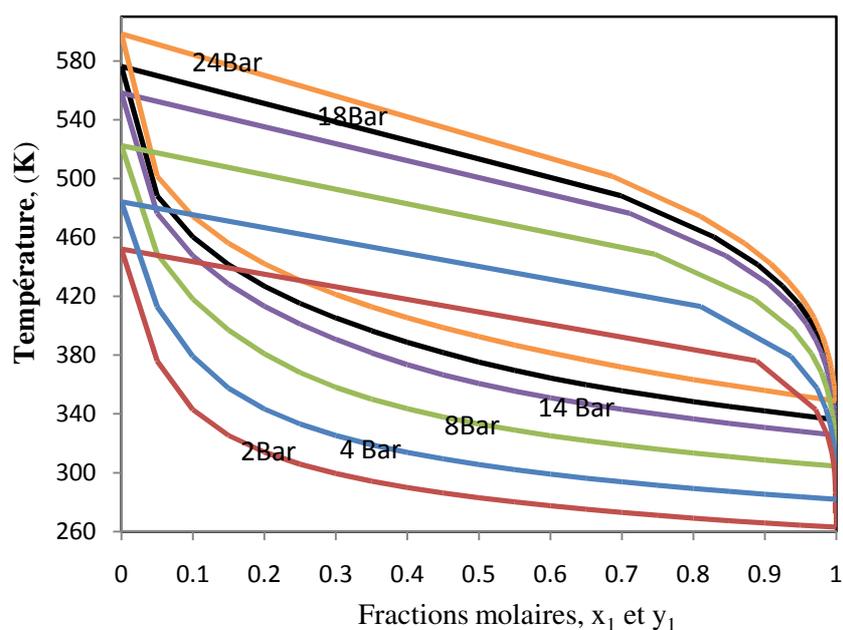


Figure 6.18 : Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur isobares pour le système binaire R134a(1) + DMF(2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

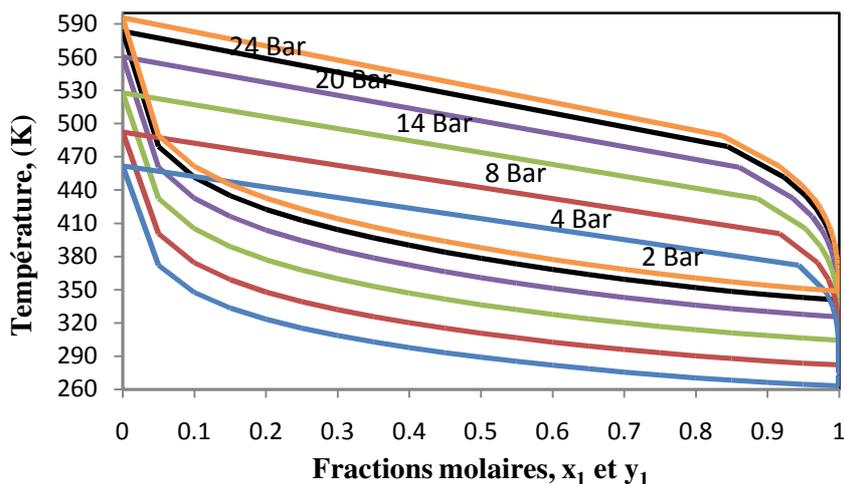


Figure 6.19 : Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur isobares pour le système binaire R134a(1) + DMEDEG(2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

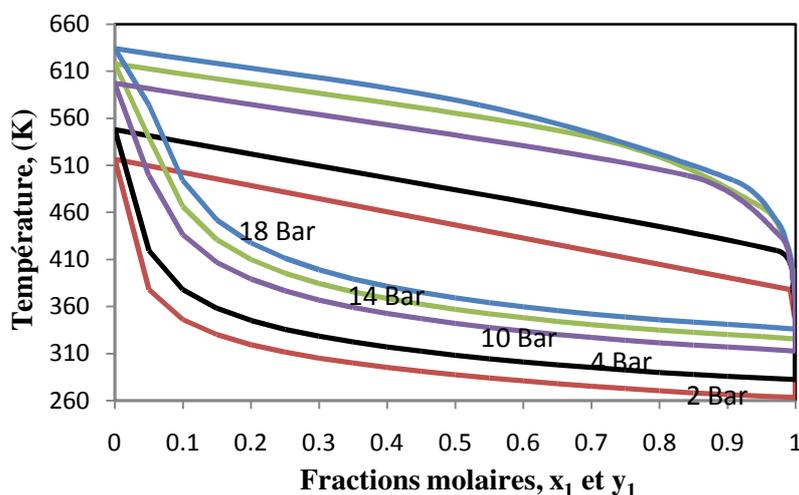


Figure 6.20 : Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur isobares pour le système binaire R134a(1) + DMEDEG(2) en utilisant le modèle UNIQUAC.

D'après les figures 6.1 - 6.4, 6.9 - 6.11 et 6.15 - 6.18, il peut être remarqué que le réfrigérant des couples actifs utilisés dans cette étude est très volatil.

6.3. Calcul des enthalpies libres d'excès (g^E) des mélanges binaires considérés

Les comparaisons entre les valeurs de la fonction d'excès de Gibbs (g^E), des systèmes binaires eau + glycols (mono-, di- et triéthylène glycol), eau + glycérol et les systèmes éthanol + glycols (mono-, di- et triéthylène glycol), obtenues par le modèle UNIQUAC sont représentées graphiquement dans les figures 6.21 et 6.22.

Les valeurs de (g^E), pour les systèmes binaires R134a + DMF, R134a + DMEDEG et R134a + DMETrEG sont aussi représentées sur la figure 6.23.

- *Eau + glycols (mono-, di- et triéthylène glycol) et eau + glycérol*

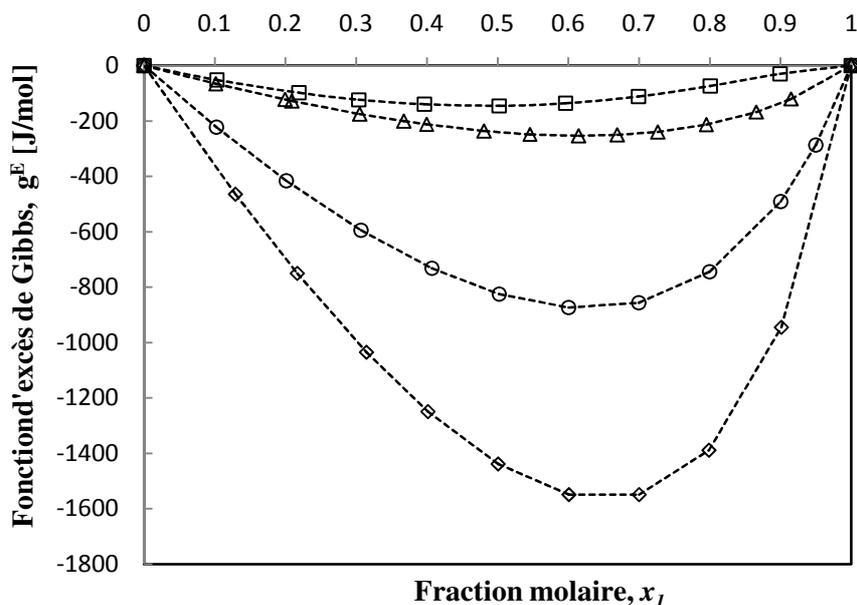


Figure 6.21 : Diagramme représentatif de la variation de l'énergie libres d'excès de Gibbs en fonction de la fraction molaire du réfrigérant ($g^E - x$) à 298.15 K : (□) eau (1) + EG (2) ; (Δ) eau (1) + GLR (2) ; (○) eau (1) + DEG (2) ; (◇) eau (1) + TEG (2) ; En utilisant le modèle UNIQUAC.

- *Ethanol + glycols (mono-, di- et triéthylène glycol)*

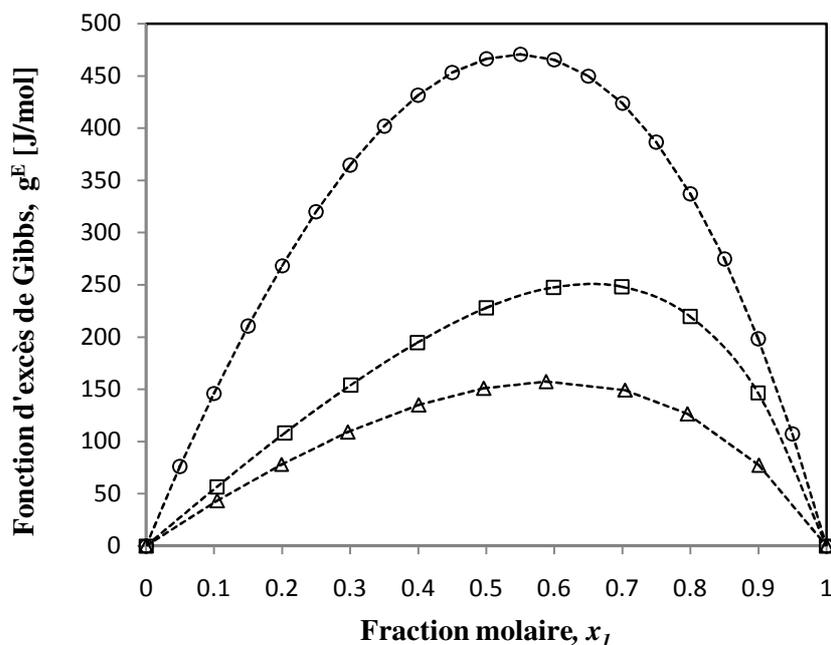


Figure 6.22 : Diagramme représentatif de la variation de l'énergie libres d'excès de Gibbs en fonction de la fraction molaire du réfrigérant ($g^E - x$) à 298.15 K : (○) éthanol(1) + EG (2) [101] ; (□) éthanol (1) + TEG (2) ; (Δ) éthanol (1) + DEG (2) ; En utilisant le modèle UNIQUAC.

- *R134a + DMF, R134a + DMEDEG et R134a + DMETrEG*

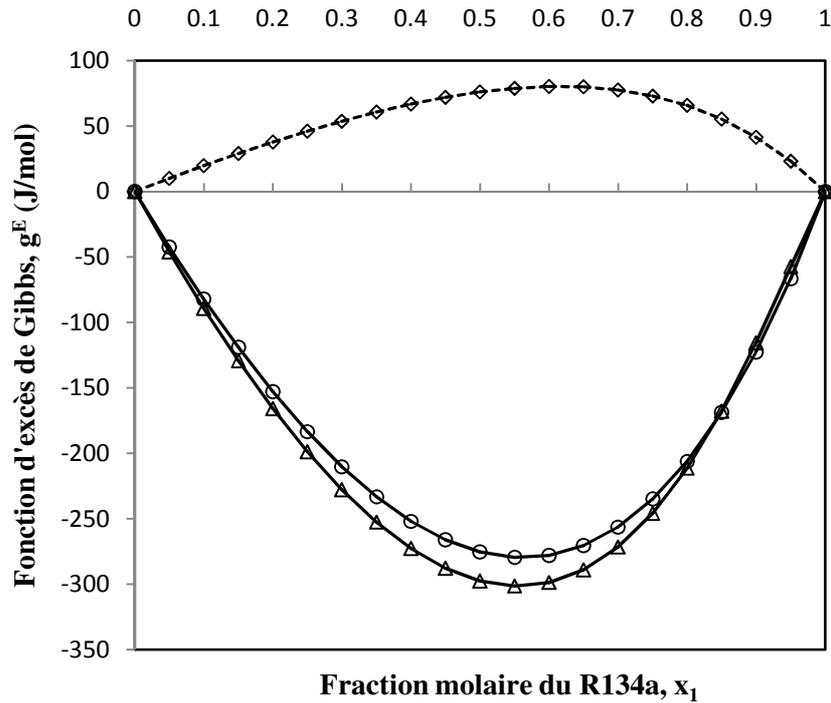


Figure 6.23 : Diagramme représentatif de la variation de l'énergie libre d'excès de Gibbs en fonction de la fraction molaire du réfrigérant ($g^E - x$) à 303.15 K : (\square) R134a (1) + DMF (2) ; (\circ) R134a (1) + DMEDEG (2); (Δ) R134a (1) + DMETrEG (2) ; En utilisant le modèle UNIQUAC.

Comme il peut être constaté en se référant à l'équation 5.3, la valeur de (g^E) dépend du système binaire utilisé et de l'état thermodynamique de la solution. Les figures 6.21, 6.22 et 6.23 montrent la variation de l'énergie libre d'excès de Gibbs en fonction de la fraction molaire du réfrigérant ($g^E - x$), et ceci pour les couples actifs considérés, à une température de 25°C (eau + glycols, eau + glycérol et éthanol + glycols) et à 30°C pour les systèmes binaires R134a + DMF, DMEDEG et DMETrEG. Il est remarqué que pour chaque système il existe une valeur maximale de (g^E) , désignée par (g_{Max}^E) .

Pour chaque couple actif il y a différentes valeurs de (g^E) aux différents points du cycle, durant la circulation de la solution. Cependant, une valeur maximale (g_{Max}^E) est sûrement atteinte pour chaque couple absorbant - réfrigérant. Par conséquent il peut être noté que (g_{Max}^E) est une description essentielle des caractéristiques thermodynamiques du couple actif.

L'analyse précédente concernant l'importance de l'énergie libre d'excès de Gibbs (g^E) , incite à tester son influence sur la performance (COP) de la machine.

6.4. Calcul des enthalpies molaires en phase liquide et vapeur des mélanges considérés

Les résultats de calcul des enthalpies molaires en phase liquide et vapeur pour les systèmes étudiés, en utilisant les paramètres d'interactions binaires du modèle UNIQUAC, ont été représentés par les figures suivantes, (représentent des diagrammes Enthalpie – Concentration (diagramme de Merkel) pour quelques couples afin d'illustrer la section §6.4, et ceci dans les cas isotherme et isobare.

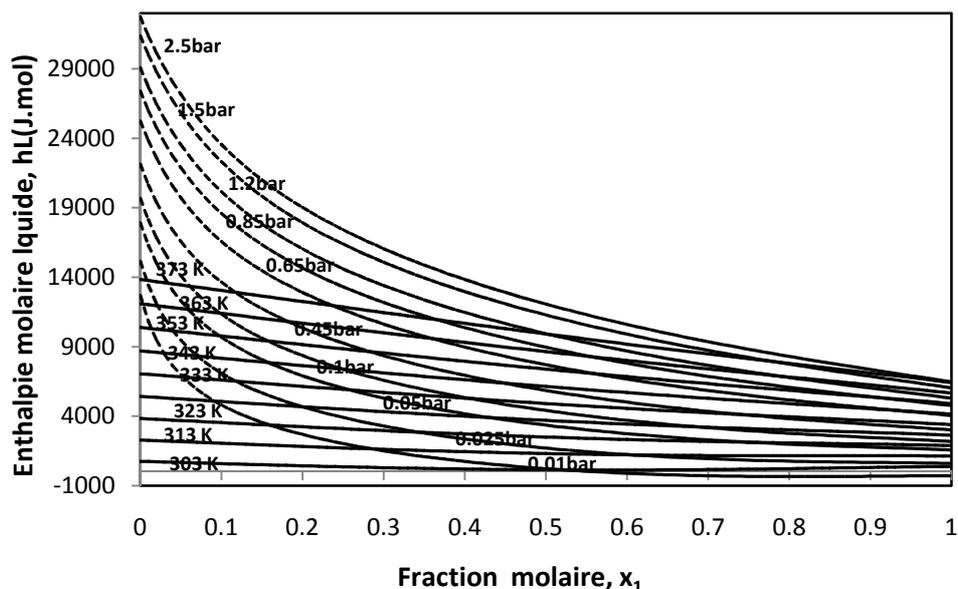


Figure 6.24 : Diagramme enthalpie – fraction molaire du couple frigorigène eau (1) – EG (2). UNIQUAC. (h^L -x-T) : Courbes en ligne continue ; (h^L -x-P) : Courbes en ligne discontinue.

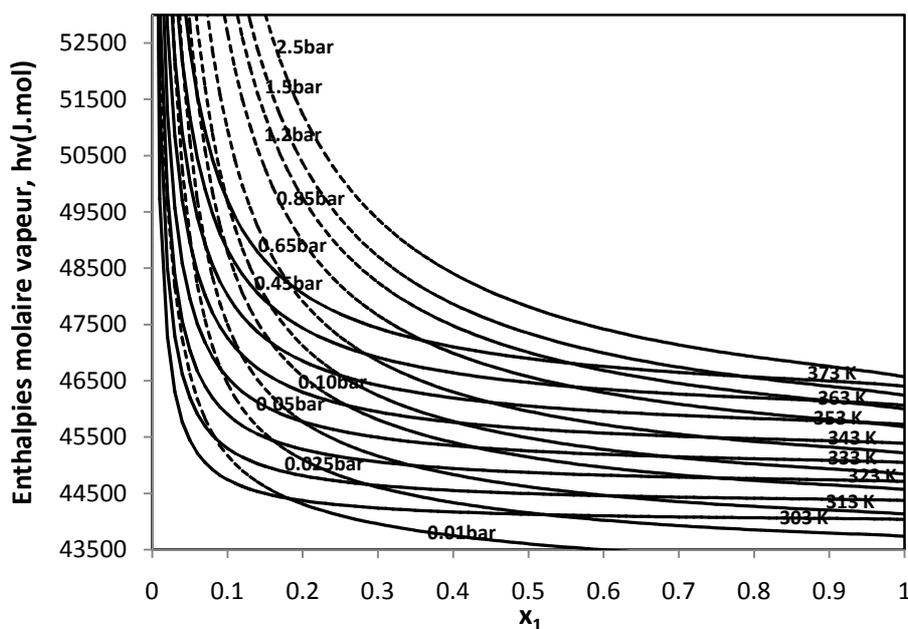


Figure 6.25 : Diagramme enthalpie – fraction molaire du couple frigorigène eau (1) – EG (2). UNIQUAC. (h^V -x-T) : Courbes en ligne continue ; (h^V -x-P) : Courbes en ligne discontinue.

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

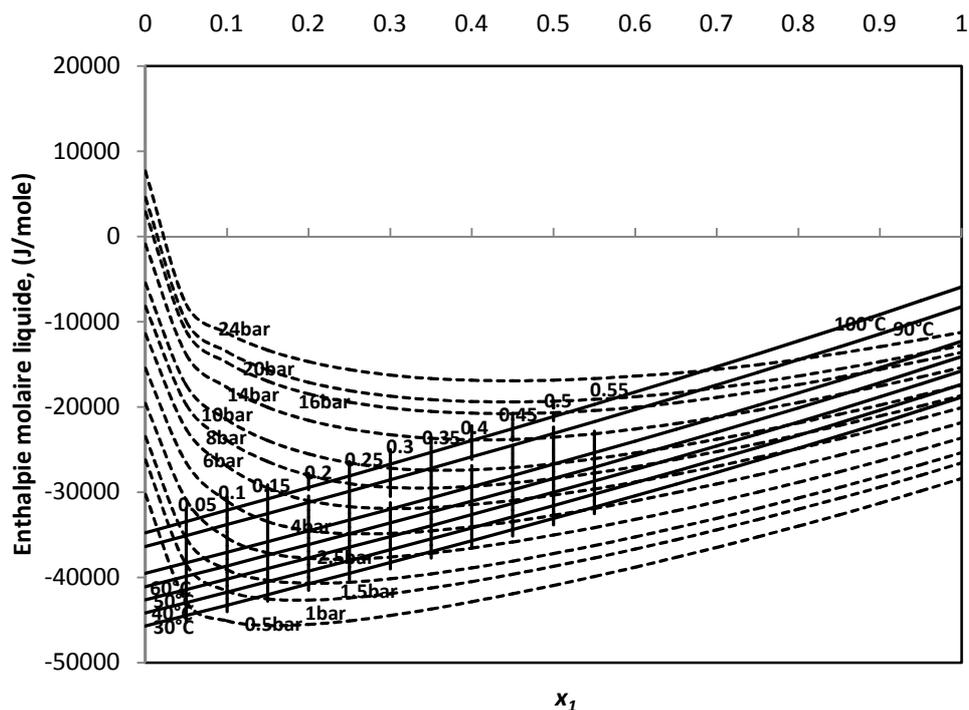


Figure 6.26 : Diagramme enthalpie – fraction molaire du couple frigorigène R134a (1) – DMF(2). UNIQUAC. (h^V -x-T) : Courbes en ligne continue ; (h^V -x-P) : Courbes en ligne discontinue.

6.5. Diagrammes d'Oldham des mélanges considérés

Puisque le diagramme d'Oldham est une base pour les machines à absorption le logarithme de la pression en fonction de $(1/T)$ a été représenté pour les systèmes étudiés. A titre d'illustration, les diagrammes d'Oldham pour quelques couples, ont été représentés par les figures suivantes :

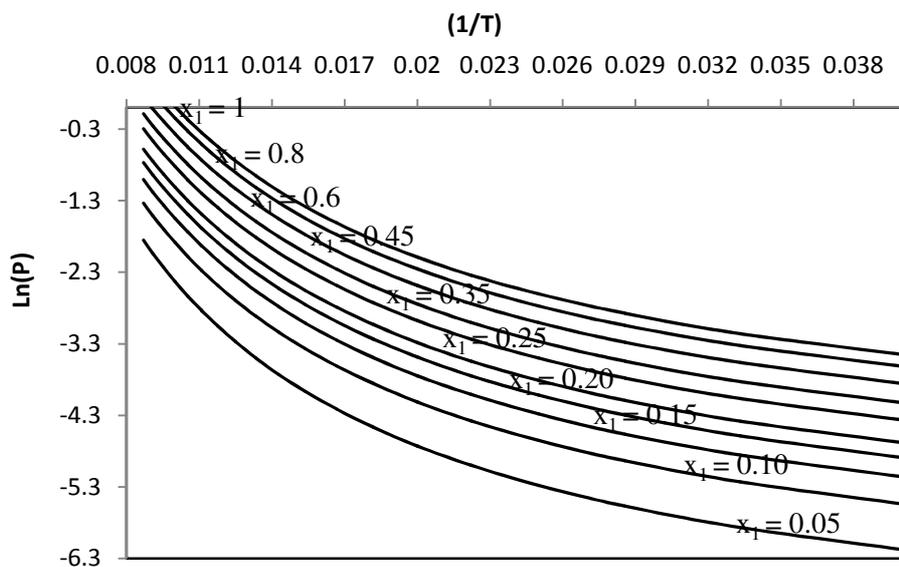


Figure 6.27 : Diagramme d'Oldham pour le couple frigorigène eau (1) – EG (2). UNIQUAC.

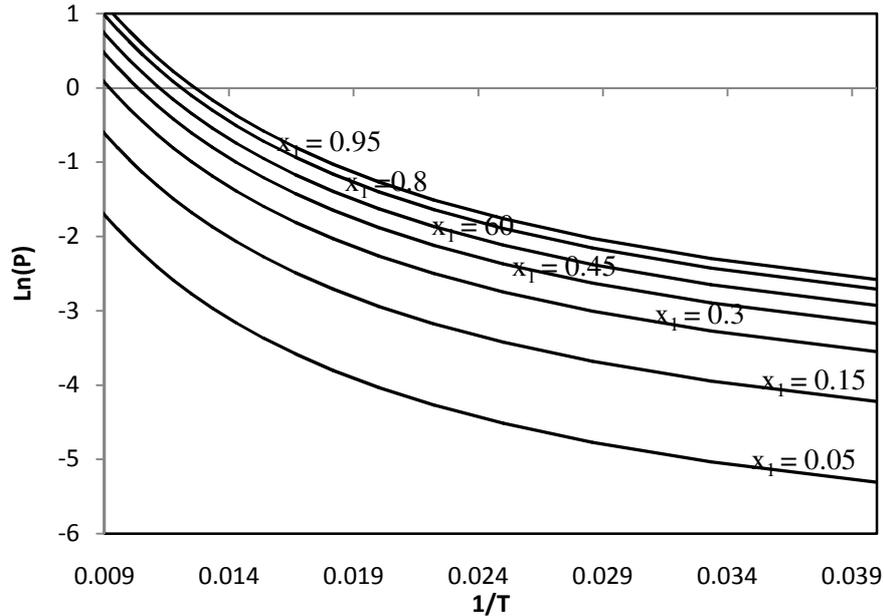


Figure 6.28 : Diagramme d'Oldham pour le couple frigorigène éthanol (1) – TEG (2).
UNIQUAC.

Vu la non disponibilité de données concernant l'opération la machine, la procédure est de procéder à des expériences numériques jusqu'à aboutir à des valeurs générant des résultats réalistes. Ces recherches ont été faites en utilisant les programmes de calculs des équilibres liquide-vapeur à température et à pression constante.

Le critère de sélection des conditions peut se faire en manipulant $\Delta\theta$ (l'élévation de la température) qui est directement lié à la puissance de la machine [165, 166, 167] : plus sa valeur est importante, plus la machine est puissante. Par conséquent lors des essais, il est préférable d'avoir des valeurs de ($\Delta\theta$) assez importantes. Cependant lors des essais et même avec des valeurs élevées de ($\Delta\theta$), des COP assez faibles ou même négatifs ont été obtenus et les valeurs des taux de circulation deviennent très élevées progressivement.

6.6. Calcul du coefficient de performance (COP) de la machine à absorption (AHT)

Le calcul de la performance de la machine à absorption étudiée dans ce présent travail, nécessite le calcul des enthalpies molaires du mélange, en phase liquide et en phase vapeur, qui interviennent dans la relation finale du coefficient de performance. Cette dernière est obtenue à partir des bilans massiques et énergétiques développées précédemment.

Afin de pouvoir comparer les résultats pour les couples étudiés, la même valeur de $\Delta\theta$ a été considérée (bien que pour un couple donnée, il peut exister des valeurs de $\Delta\theta$ plus grandes

que la valeur commune et donnant de bons résultats). La même chose a été adoptée pour la comparaison des autres paramètres.

6.6.1. Résultats de calcul pour les systèmes eau – glycols et eau – glycérol

Les résultats de calcul du coefficient de performance d'un transformateur de chaleur à absorption opérant, en utilisant les systèmes binaires eau – glycols et eau – glycérol, aux conditions de température de l'évaporateur et du générateur égale à 50°C et celle du condenseur égale à 30°C, sont illustrés par la figure 6.29. La température de l'absorbeur quant à elle, elle dépend de la valeur de l'élévation de température considérée ($\Delta\theta = 30^\circ\text{C}$, 40°C et 50°C).

Les résultats concernent l'effet de l'énergie libre d'excès de Gibbs (g_{Max}^E) sur le coefficient de performance (COP), le taux de circulation (Cr) pour une valeur de ($\Delta\theta$), bien déterminée sont montrés par les figures 6.29 – 6.32.

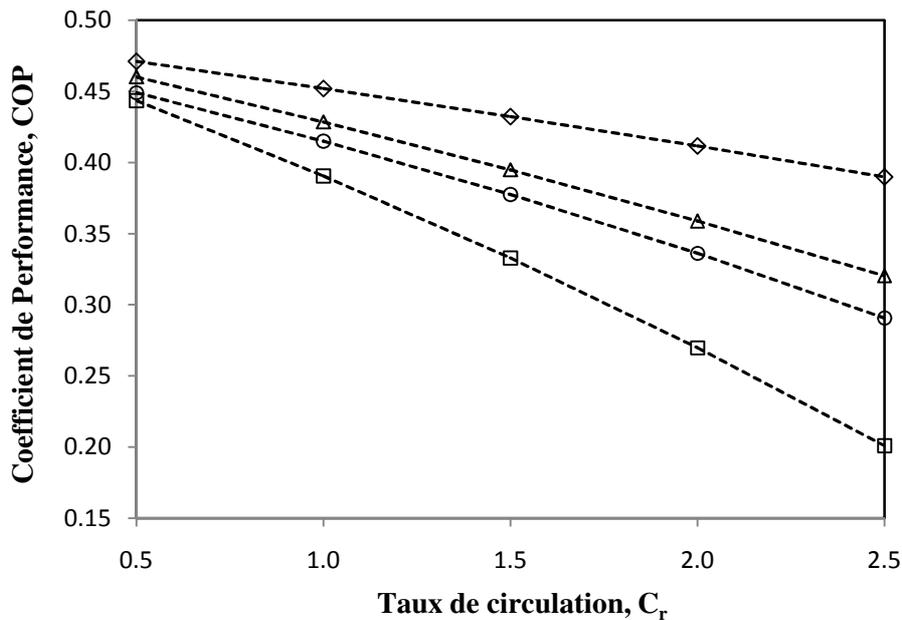


Figure 6.29 : Représentation de la variation du coefficient de performance en fonction du taux de circulation ($\Delta\theta = 30^\circ\text{C}$) : (□) eau (1) + GLR (2) ; (○) eau (1) + EG (2) ; (△) eau (1) + DEG (2) ; (◇) eau (1) + TEG (2)

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

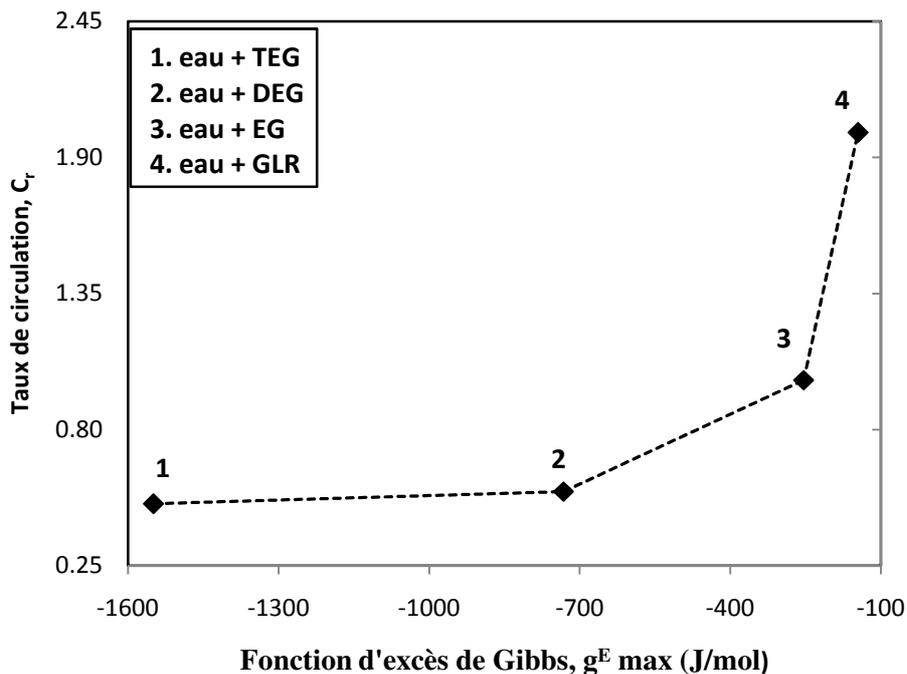


Figure 6.30 : Diagramme représentant l'effet de g^E_{Max} sur le taux de circulation C_r ($\Delta\theta = 30^\circ C$)

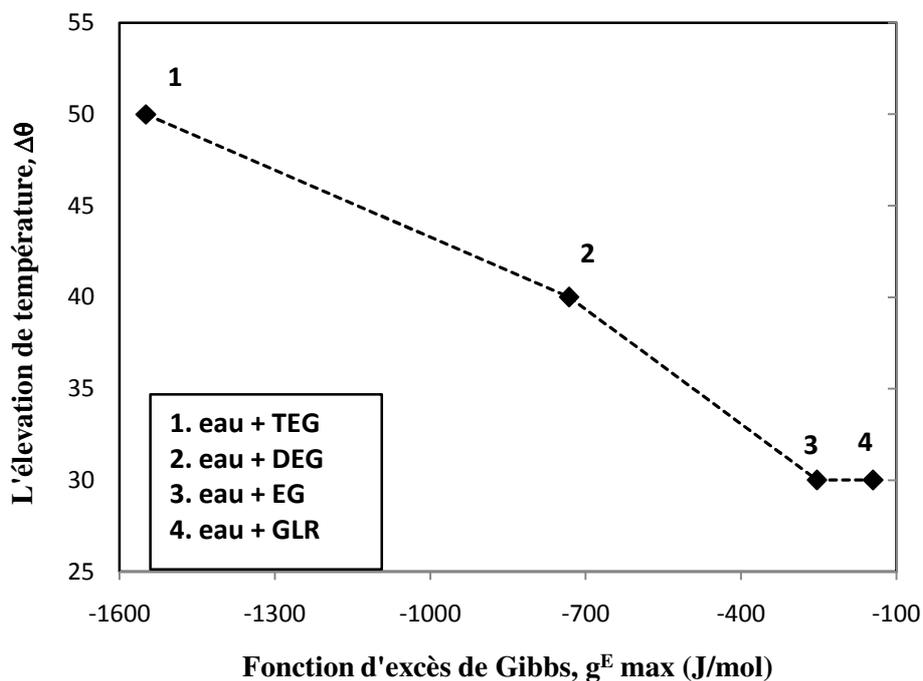


Figure 6.31 : Diagramme représentant les résultats de l'effet de g^E_{max} sur ($\Delta\theta$), COP = 0.4.

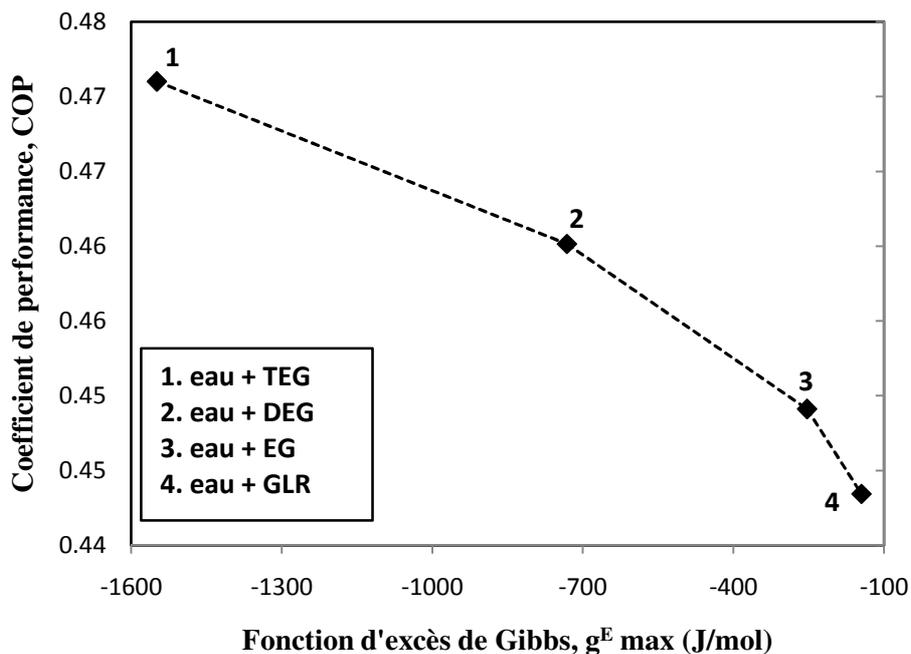


Figure 6.32 : Diagramme représentant les résultats de l'effet de g^E_{max} sur le coefficient de performance à $C_r = 0.5$ et ($\Delta\theta = 30^\circ\text{C}$).

6.6.2. Résultats de calcul pour les systèmes éthanol – glycols

Les résultats de calcul du coefficient de performance d'un cycle (AHT) opérant, en utilisant les systèmes binaires éthanol – glycols, aux conditions de température de l'évaporateur et du générateur égale à 50°C et celle du condenseur égale à 30°C sont illustrés comme suit :

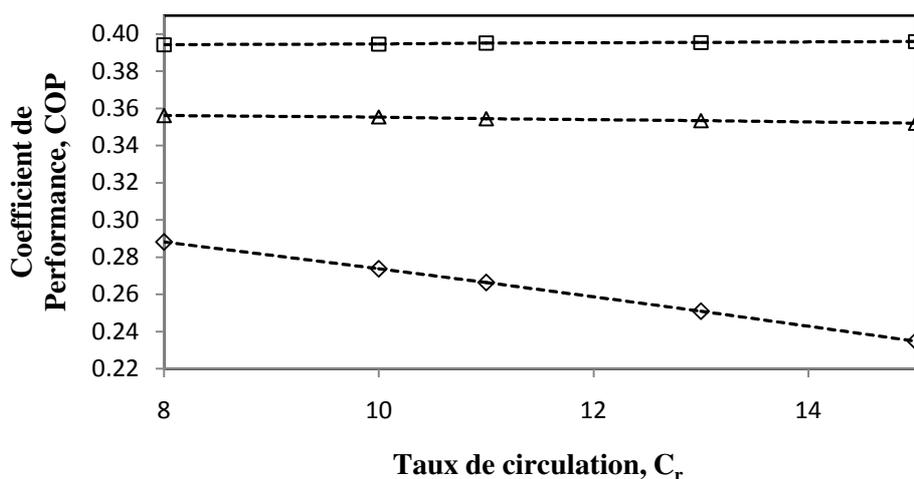


Figure 6.33 : Représentation de la variation du coefficient de performance en fonction du taux de circulation ($\Delta\theta = 30^\circ\text{C}$) : (□) éthanol (1) + DEG (2) ; (Δ) éthanol (1) + TEG (2) ; (◇) éthanol (1) + EG (2)

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

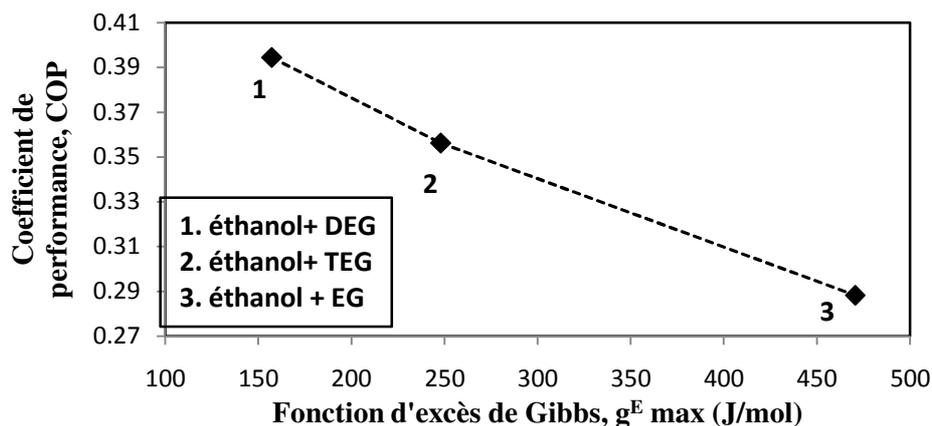


Figure 6.34 : Diagramme représentant les résultats de l'effet de g^E_{max} sur le coefficient de performance à $C_r = 8$ et ($\Delta\theta = 30^\circ\text{C}$).

Pour mesurer l'effet de g^E_{max} sur le taux de circulation (ou l'élévation de température $\Delta\theta$), il faut faire une comparaison pour une valeur fixe du coefficient de performance.

Cependant, pour les systèmes binaires éthanol-glycols des valeurs de COP communes n'ont pas été trouvées.

6.6.3. Résultats de calcul pour les systèmes R134a – DMF, DMEDEG et DMETrEG

Les valeurs calculées du coefficient de performance d'un cycle (AHT) opérant, en utilisant les systèmes binaires R134a – DMF, DMEDEG et DMETrEG, aux conditions de température de l'évaporateur et du générateur égale à 50°C et celle du condenseur égale à 30°C sont illustrés comme suit :

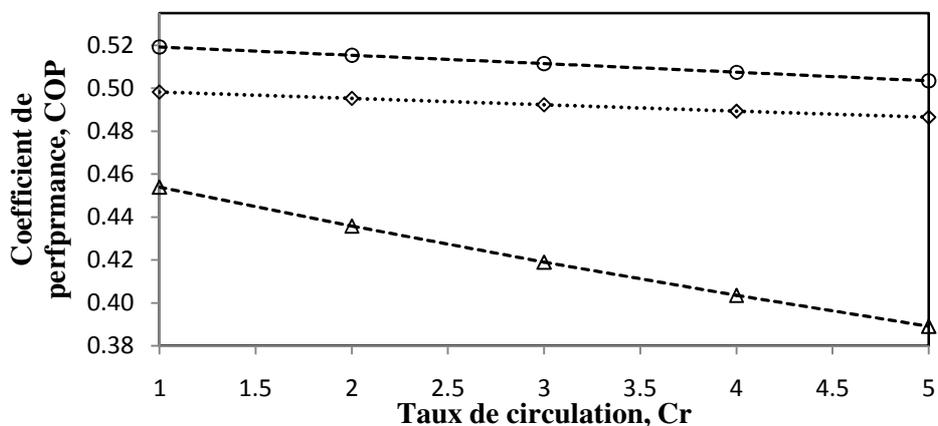


Figure 6.35 : Représentation de la variation du coefficient de performance en fonction du taux de circulation ($\Delta\theta = 30^\circ\text{C}$) : (\circ) R134a (1) + DMETrEG (2) ; (\diamond) R134a (1) + DMEDEG (2) ; (Δ) R134a (1) + DMF (2)

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

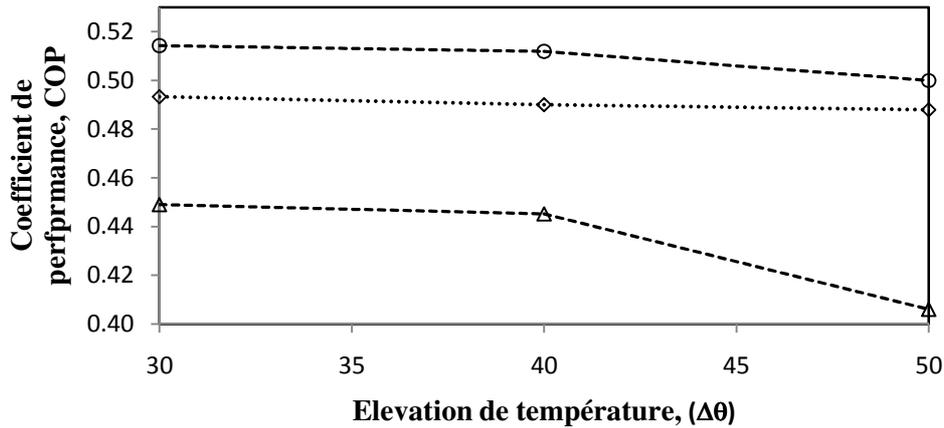


Figure 6.36 : Représentation de la variation du coefficient de performance en fonction de l'élévation de température ($\Delta\theta$) à une valeur fixe du taux de circulation: (○) R134a (1) + DMETrEG (2) ; (◇) R134a (1) + DMEDEG (2) ; (Δ) R134a (1) + DMF (2)

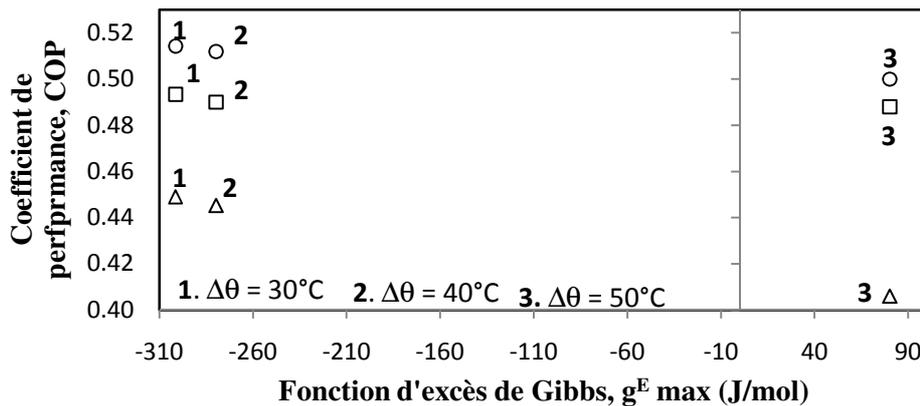


Figure 6.37 : Diagramme représentant les résultats de l'effet de g^E_{max} sur le coefficient de performance et l'élévation de température $\Delta\theta$ à $C_r = 1$: (○) R134a (1) + DMETrEG (2) ; (◇) R134a (1) + DMEDEG (2) ; (Δ) R134a (1) + DMF (2).

6.6.4. Discussion des résultats

Les résultats de calcul des coefficients de performance d'un transformateur de chaleur à absorption utilisant les systèmes binaires étudiés dans cette étude, sont des résultats comparables aux valeurs des coefficients de performance des transformateurs de chaleur existants, où le $\text{H}_2\text{O-LiBr}$ est utilisé comme fluide actif et où le coefficient de la performance de la majorité des transformateurs de chaleur varie de 0,45 à 0,49 [9].

Il faut noter que la valeur du taux de circulation de la solution devrait être aussi faible que possible de façon à réduire la puissance absorbée par la pompe [168], et que, plus (

$\Delta\theta = T_A - T_E$) est grand, plus le rendement calorifique est meilleur, indiquant que la machine à absorption étudiée (AHT) est puissante [53]. Pour le présent cas, les couples *éthanol – glycols* ne donnent des valeurs de COP acceptables que pour des valeurs du taux de circulation élevées, ce qui n'encourage pas à les utiliser comme fluides actifs dans la machine à absorption considérée. Par contre, pour les couples *eau – glycols*, *eau – glycérol* et *R134a – DMF*, *DMEDEG* et *DMETrEG*, les valeurs du taux de circulation sont assez faibles.

Les résultats de cette étude confirment d'une manière générale les travaux de Morrissey et al [169], car ils ont affirmé que l'une des conditions de base pour la combinaison (absorbant/réfrigérant) c'est quelle devrait montrer une déviation négative par rapport à la loi de Raoult. Cependant, une étude faite par Danxing Zheng et al. [53] à montré qu'une plus grande déviation négative par rapport à la loi de Raoult ne garantit pas un meilleur résultat et c'est ce qui a été constaté pour les couples eau- EG et eau – GLR.

Par conséquent, examiner la fiabilité des couple actifs, par rapport à la performance de la machine, selon la plus grande valeur de (g_{Max}^E) (désignant la plus grande déviation négative par rapport à la loi de Raoult), n'est pas toujours un moyen entièrement fiable. Cependant, il est remarqué que les valeurs les plus importantes du coefficient de performance (COP), résident dans l'intervalle des (g_{Max}^E) , correspondent à une déviation plus négative par rapport à la loi de Raoult, contrairement aux déviations positives qui donnent des valeurs du COP moins importantes (cas des systèmes binaires éthanol-glycols).

Il est remarqué aussi que plus la valeur de $\Delta\theta$ diminue, plus la valeur du coefficient de performance est de plus en plus importante, illustré par la figure 6.37.

6.7. Conclusion

Ce chapitre a présenté les différents résultats accompagnant la procédure de calcul du coefficient de performance. En commençant par les résultats du calcul des données d'équilibre liquide-vapeur, passant par les enthalpies en phases liquide et vapeur et terminant avec les résultats du calcul de la performance du cycle à absorption considéré en utilisant les couples actifs considérés dans cette étude (*eau – glycols*, *eau – glycérol*, *éthanol – glycols* et *R134a – DMF*, *DMEDEG* et *DMETrEG*).

Les résultats ont été aussi une confirmation des travaux de Danxing Zheng et al. [53], car le couple le plus performant est le couple eau – triéthylène glycol (il montre la déviation négative la plus importante, comparativement aux couples *eau – glycols*, *eau – glycérol*,

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de
Chaleur à Absorption (AHT)

éthanol). Cependant, les couples *éthanol – glycols* sont à déconseiller puisque ils ne peuvent pas être performants suite aux conditions de fonctionnement (des valeurs acceptables du COP, mais demeurant assez faibles, qu'à partir des valeurs du taux de circulation élevées). Finalement, parmi les couples *R134a – DMF*, *DMEDEG* et *DMETrEG*, le troisième (*R134a – DMETrEG*) a été le plus performant.

Conclusion générale

Conclusion

Cette étude a surtout permis d'améliorer nos connaissances sur la technologie des pompes à chaleur à absorption. Notre objectif était d'évaluer de la performance des cycles à absorption sur la base d'une analyse thermodynamique basée sur la fonction d'excès de Gibbs, pour différents fluides actifs.

La compréhension et la modélisation des cycles à absorption nécessitent, entre autre, la connaissance de l'équilibre thermodynamique entre les fluides frigorigène et l'absorbant (fluide actif) ainsi que les propriétés d'excès de ce fluide. C'est pourquoi nous avons proposé les méthodes de mesure « statique-analytique », pour étudier les équilibres liquide-vapeur entre ce couple de fluides, et la calorimétrie « C80 » pour mesurer les enthalpies molaires d'excès des fluides actifs. Les résultats obtenus nous ont permis d'étudier le comportement des différents couples considérés. Ceci a permis entre autre, d'atteindre un des objectifs fixés au début de l'étude : enrichir la base de données sur la solubilité des nouveaux couples frigorigène-absorbant. Les résultats de modélisation des enthalpies molaires d'excès des couples expérimentés (eau-glycols, eau-glycérol et éthanol-glycols) ont été en faveur du modèle UNIQUAC qui a offert une meilleure représentation. Cependant, l'utilisation du modèle UNIFAC est exclue du fait qu'il donne une mauvaise prédiction des enthalpies molaires d'excès. Les résultats de modélisation de l'équilibre liquide-vapeur des couples expérimentés (R134a-DMF, R134a-DMEDEG et R134a-DMETrEG) favorisent le modèle basé sur l'utilisation de l'équation d'état de Peng-Robinson combinée avec la fonction alpha de Mathias – Copeman, les règles de mélanges de Huron Vidal (HV et MHV1) et le modèle d'activité Non Random Two Liquids (NRTL) qui offre, selon nos analyses, la meilleure prédiction de la solubilité. Nous avons cependant utilisé nos données expérimentales, afin de vérifier les prédictions issues du modèle basé sur l'équation d'état PSRK, qui s'est montrée incapable de prédire les solubilités de couples étudiés.

L'utilisation appropriée des courbes de solubilité a démontré le caractère non-azéotropique des couples frigorigène-absorbant. L'effet de ce comportement se reflète directement sur le calcul d'enthalpie, une propriété clé pour l'évaluation des performances des cycles à absorption. En calculant les enthalpies on arrive à la dernière étape qui concerne le test de performance des différents couples étudiés sur le cycle d'un transformateur de chaleur à absorption (AHT).

Les résultats de la performance des cycles d'un (AHT), dans lesquelles les couples considérés dans cette étude sont utilisés comme fluides actifs, confirment que l'enthalpie libre molaire d'excès de Gibbs (g^E) a une influence importante. Par conséquent, la présente étude, révèle qu'une grande déviation négative par rapport à la loi de Raoult, donne un meilleur résultat, ce qui confirme les travaux de Morrissey et O'Donnell [169]. Cependant, elle confirme également l'étude faite par Danxing Zheng [53] qui montre qu'une plus grande déviation négative par rapport à la loi de Raoult ne garantit pas forcément un meilleur résultat. Mais pour un ou plusieurs systèmes leurs performances sont supérieures à celles des autres, dans des intervalles bien précis.

Durant cette étude on a pu constater que le processus 'facile à absorber mais difficile à séparer ou inversement' pour chaque couple actif, a pour conséquence de diminuer la performance du cycle à absorption considéré et que le taux de circulation (Cr) et l'élévation de température ($\Delta\theta$) contribuent au choix du couple frigorifique le plus performant.

En perspective de cette étude, plusieurs pistes peuvent être explorées. Tout d'abord, il serait souhaitable de poursuivre les essais de solubilité pour d'autres couples frigorigène-absorbant. Aussi il serait intéressant de considérer l'approche exergetique qui englobe le premier et le deuxième principe de la thermodynamique et qui permet d'évaluer quantitativement ce qu'on appelle qualitativement la dégradation de l'énergie, c'est-à-dire de calculer avec précision les conséquences des divers phénomènes d'*irréversibilité thermodynamique*, donc de quantifier correctement les *pertes thermodynamiques* d'un système. Par voie de conséquence, seule la compatibilité exergetique permet de définir correctement un rendement thermodynamique exprimant le degré de perfection, c'est-à-dire la *qualité thermodynamique* d'un système [170].

Enfin, les résultats de cette étude peuvent être développés plus, vu l'importance actuelle des machines à absorption.

Références bibliographiques

Bibliographie

1. Hermann Halozan, René Rieberer. *HFC ou anciens frigorigènes — de quoi l'avenir sera-t-il fait ?* Institute of Thermal Engineering, Graz University of Technology, Inffeldgasse, 25 / B, A-8010 Graz, Austria.
2. Maxime Duminil et Jean – Pierre Domblides. Histoire et évolution des systèmes frigorifiques : La production thermique du froid – 2^{ème} partie. Article de la Revue – 100 ans d'innovation dans le froid. Publié par la Revue Générale du froid et du conditionnement d'air, Edition 2008.
3. Cauchepin, J. L. *Les Pompes à Chaleur à Absorption : recherches, développements, perspectives*. 1983, PYC Edition, Paris.
4. Maxime Duminil. Théorie des machines frigorifiques, Machine à compression mécanique. B 9 730, traité Génie énergétique, Techniques de l'Ingénieur. fév. 1996.
5. La recherche en matière de chauffage thermodynamique. *Extrait de la stratégie nationale de recherche énergétique. Approche thématique : les énergies renouvelables*. <http://www.developpement-durable.gouv.fr/cgi->
6. Altenkirch, E. 1913a, 1913b, 1913c, 1914, 1918, 1920. Reversible absorptionsmaschinen, *Zeitschrift für die gesamte Kalte-Industrie*, Vol. 20, No. 1, pp 1-9; Vol. 20, No. 6, pp 114-119; Vol. 20, No. 8, pp 150-161; Vol. 21, No. 2, pp 21-24; Vol. 25, No. 7, pp 49-53; Vol. 27, No. 4, pp 77-81.
7. Nesselmann, K. 1933. Zur theorie der wärmetransformation, *Wissensch Veröffentl Sitemens Konzern*, Vol. 12, No. 4, pp 77-81.
8. Niebergall, W. 1955. Absorptionsanlagen als wärmepumpen wärmetransformationsanlagen, *Gesundheits.-Ing.*, Vol. 76, No. 7-8, pp 129-137.
9. Cunzhen Zhuo. Absorption Heat transformer with TFE-Pyr as the Working Pair. *Thesis (Doctorat) Delft University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering and Marine Technology*. 1995.
10. Mashimo, K. 1987. Overview of heat transformer in Japan, *Heat pumps: Prospects In Heat Pump Technology and Marking*, Florida, USA, pp 271-285.
11. Suhr, L., Paikert, P., Bokelmann, H. 1985. Operational experience with an industrial-scale heat transformer, *Proc. Of the Int. Workshop on Heat transformer and Storage, Ispra, Italy*, pp 381-393.
12. Bouma, J.W.J. 1990. Experience with a heat transformer in the chemical industry, *IEA Heat Pump Centre Newsletter*, Vol. 8, No. 4, pp 12-15.

13. Artamo, 1993. Steam generating heat transformer, *Heat Pumps for Energy Efficiency and Environmental Progress*, Elsevier Science Publisher BV, Amsterdam, The Netherlands, pp 463-468.
14. Stephan K. Seher, D. 1984a. Heat transformer cycles – I. one and two-stage processes, *J. of Heat Recovery Systems*, Vol. 4, No. 5, pp 365-369.
15. Stephan K. Seher, D. 1984b. Heat transformer cycles – II. Thermodynamic analysis and optimization of a single-stage absorption heat transformer, *J. of Heat Recovery Systems*, Vol. 4, No. 5, pp 371-375.
16. Nokanishi, T. 1981. Industrial high temperature heat pump for waste heat recovery, *Conference on New Energy Conservation Technologies and Their Commercialisation*, Berlin, Germany.
17. Watanabe, H. 1981. Absorption type heat pump now in practical use, *Conference on New Energy Conservation Technologies and Their Commercialisation*, Berlin, Germany.
18. Kripalani, V.M., Murthy. S.S., Murthy, M.V.K. 1984. Performance analysis of a vapour absorption heat transformer with different working fluid combinations. *J. of Heat Recovery Systems*, Vol. 4, No. 3, pp 129-140.
19. Grossman, G. 1986. Heat and mass transfer in film absorption, *Handbook of Heat and Mass Transfer*, Vol. 2, Gulf publishing company, Houston, USA, pp 211-257.
20. Rojey, A., Cohen, G., Cariou, J.P. 1983. Heat transformers: present state of a new technology, *IMEch E*, Vol. 197A, No. 12, pp 71-77.
21. Ertas, A., Gandhidasan, P., Luthan, J.J. 1987. Feasibility study of ammonia-water vapour absorption heat transformer, *ASME Trans.*, Vol. 109, pp 96-100.
22. Ismail, M. (1995). Upgrading of heat through absorption heat transformers. *Int. J. Refrig.* Vol. 18, No. 7, pp. 439-446.
23. Berntsson, K.M., Berntsson, T., Franck, P. Holmberg, P., Wallin, E. 1989. *Learning from experiences with heat transformers in industrial processes*, CADDET, sittard, The Netherlands.
24. Alefeld, G., Ziegler, F. 1985. Advanced heat pump and air conditioning cycles for the working pair water/LiBr, part 2: industrial applications, *ASHRAF Trans.*, Vol. 91, Part 2, pp 2072-2080.
25. Bokelmann, H. 1987. Industrial heat recovery with heat transformers – practical applications and development of advanced systems, *Heat Pumps: Prospects in Heat Pump Technology and Marking*. Florida, USA, pp 287-301.
26. Felli, M., Cotana, F., Asdrubali, F. 1991. Design and performances of a two stages absorption heat transformer, *18th Int. Congress of Refrig.*, Montreal, Canada, pp 1020-1028.
27. Yamanaka, G. 1989. Research on two-stage absorption heat transformer, *IEA Heat Pump Centre Newsletter*, Vol. 7, No. 1, pp 6-8.

28. Seher, D., Stephan, K. 1983. Trifluorethanol als arbeitsstoff für absorptionswärmepumpen und absorbtion wärmetransformatoren, *Ki Klima-Kälte-Heizang*, No. 7-8, pp 295-301.
29. Bokelmann H., Steimle, F. 1986. Development of advanced heat transformers utilizing new working fluids, *Int. J. of Refrig.*, Vol. 91, pp 51-59.
30. Nowaczyk, U., Schmidt E.L., Steimle, F. 1987. New working fluids systems for absorbtion heat and absorbtion heat transformers, *17th Int. Congress of Refrig., Com. E.*, Wien, Austria. Pp 815-822.
31. Borde, I. 1988. Development of absorbtion heat pumps with organic working fluids for refrigeration and heating applications, *Proc. of the Int. Symp. on Recent Developments in Heat Pump Technology*, Tokyo, Japan, pp 123-132.
32. Tyagi, K.P., Mathur, S., Singh, A., Srinivas, A. and Mathur, G. Working fluids for heat transformers. *Heat Recovery Systems & CHP*, Vol. 9, No. 2, pp 175-181, 1989.
33. Zhuo, C. Z. and Machielsen, C. H. M. Performance of high-temperature Absorption Heat Transformers using Alktrate as the Working Pair. *Applied Thermal Engineering* Vol. 16, No. 3, pp. 255-262, 1996.
34. Vincenzo Tufano. Simplified criteria for the development of new absorbtion working pairs. *Applied Thermal Engineering* Vol. 18, Nos 3-4, pp. 171-177, 1998.
35. Xuehu Ma, Jiabin Chen, Songping Li, Qingyun Sha, Aiming Liang, Wei Li, Jiayan Zhang, Guojun Zheng, Zhihao Feng. Application of absorbtion heat transformer to recover waste heat from a synthetic rubber plant. *Applied Thermal Engineering* 23 (2003) 797–806.
36. Adnan Sözen. Effect of irreversibilities on performance of an absorbtion heat transformer used to increase solar pond's temperature. *Renewable Energy* 29 (2003) 501–515.
37. M. Bourouis, A. Coronas, R.J. Romero, J. Siqueiros. Purification of seawater using absorbtion heat transformers with water–(LiBr+LiI+LiNO₃+LiCl) and low temperature heat sources. *Desalination* 166 (2004) 209–214.
38. Rosenberg J. Romero, A. Rodríguez-Martínez. Optimal water purification using low grade waste heat in an absorbtion heat transformer. *Desalination* 220 (2008) 506–513.
39. J.A. Hernández, R.J. Romero, D. Juárez, R.F. Escobar, J. Siqueiros. A neural network approach and thermodynamic model of waste energy recovery in a heat transformer in a water purification process. *Desalination* 243 (2009) 273–285.
40. Velazquez, V.M., Hernández, J.A., D. Juárez, J. Siqueiros, S.F. Mussati. On-line LiBr+H₂O estimation for the performance of a water purification process integrated to an absorbtion heat transformer. *Desalination and Water Treatment*. 5 (2009) 12–18
41. Escobar, R.F., J. Uruchurtu, D. Juárez, J. Siqueiros, J.A. Hernández. On-line indirect measures estimation for the performance of an absorbtion heat transformer integrated to a water purification process. *Measurement* 42 (2009) 464–473.
42. Rabah Gomri. Thermal seawater desalination: Possibilities of using single effect and double effect absorbtion heat transformer systems. *Desalination* 253 (2010) 112–118.

43. Rabah Gomri. Energy and exergy analyses of seawater desalination system integrated in a solar heat transformer. *Desalination* 249 (2009) 188–196.
44. Juan Yin, Lin Shi, Ming-Shan Zhu, Li-Zhong Han. Performance analysis of an absorption heat transformer with different working fluid combinations. *Applied Energy* 67 (2000) 281-292.
45. Xu Shiming, Liu Yanli, Zhang Lisong. Performance research of self regenerated absorption heat transformer cycle using TFE-NMP as working fluids. *Int. J. of Refrig.* 24 (2001) 510-518.
46. Zongchang Zhao, Xiaodong Zhang, Xuehu Ma. Thermodynamic performance of a double-effect absorption heat-transformer using TFE/E181 as the working fluid. *Applied Energy* 82 (2005) 107–116.
47. Shi L., Yin J., Wang X., Zhu M. (2001). Study on a new ejection-absorption heat transformer. *Applied Energy*. Vol. 68. pp 161-171.
48. Dominique Alonso, Thierry Cachot, Jean-Marie Hornut. Performance simulation of an absorption heat transformer operating with partially miscible mixtures. *Applied Energy* 72 (2002) 583–597.
49. Zongchang Zhao, Yongpo Ma, Jiabin Chen. Thermodynamic performance of a new type of double absorption heat transformer. *Applied Thermal Engineering* 23 (2003) 2407–2414.
50. Adnan Sözen, Erol Arcaklioglu Exergy analysis of an ejector absorption heat transformer using artificial neural network approach. *Applied Thermal Engineering* 27 (2007) 481–491.
51. Adnan Sözen, Erol Arcaklioglu, Mehmet Özalp, Serdar Yücesu. Performance parameters of an ejector-absorption heat transformer. *Applied Energy* 80 (2005) 273–289.
52. IEA Industrial Heat Pumps Centre products and service. Experiences, Potential and Global Environmental Benefits. HPP-AN21-2 (1995).
53. Danxing Zheng Peijun J. Maximum Gibbs Excess Function of Working Pairs and Absorption Cycle Performance. *Int. J of refrigeration* 24 (2001) 834-840.
54. Alex Bertrand. La production de froid dans le milieu agro-alimentaire, industriel et tertiaire (Impacts environnementaux et applications techniques). Centre de Ressources des Technologies pour l'environnement (CRTE), 2004.
55. ASHRAE, Fundamentals Handbook (SI), Thermodynamics and Refrigeration Cycles, 2001.
56. Keith E. Herold, Reinhard Radermacher, Sanford A. Klein. *Absorption Chillers and Heat Pumps*. 1996, CRC Press Inc. Boca Raton, New York, London, Tokyo.
57. E. Kurem, I. Horuz. A comparison between Ammonia-Water and Water-Lithium Bromide Solutions in Absorption heat transformer. *Int. Comm. Heat Transfer*, Vol. 28, No. 3, pp. 427-438, 2001.
58. Ishida, M.; Ji, J. Graphical exergy study on single stage absorption heat transformer. *Applied Thermal Eng.* 1999, 19, 1191-1206.
59. Duminil Maxime. Machines thermofrigorifiques, systèmes à éjection et à absorption. Be 9 735, traité Génie énergétique, Techniques de l'Ingénieur.

60. Arzu Sencan, Önder Kızılkın, Nalan C. Bezir, Soteris A. Kalogirou. Different methods for modeling absorption heat transformer powered by solar pond. *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 724–735
61. <http://www.setaram.fr/History-fr.htm>.
62. A.R.H. Goodwin, K.N. Marsh and W.A. Wakeham. Measurement of the thermodynamic properties of single phases. *Experimental thermodynamics volume VI*. Elsevier. 2003.
63. Setaram ® Calvet C80 Calorimeter User Manual – Mise en service, 2005.
64. E. Calvet, H. Part, H.A. Skinner, *Recent Progress in Microcalorimetry*, Pergamon Press, New York, 1963.
65. S. Schrödle, E. Königsberger, P.M. May, G. Hefter, *Geochim. et Cosmochim. Acta* 72 (2008) 3124–3138.
66. Sophie Ringuette. Études des triglycérides et de leurs mélanges par calorimétrie et diffraction des rayons X. Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval pour l'obtention du grade de maître es sciences (M. Sc.). Août 1999.
67. Nicolas Guillet. Etude d'un capteur de gaz potentiométrique influence et rôle des espèces oxygénées de surface sur la réponse électrique. Thèse de doctorat préparée dans le centre de recherche "sciences des processus industriels et naturels". Saint-Étienne, France 2001.
68. Setaram ® Calvet C80 Calorimeter - Exploitation – Cellules Expérimentales, 2005.
69. Raouf Zehioua, C. Coquelet, Chien-Bin S., D. Richon, A-H Meniai. Experimental and predicted excess molar enthalpies of some working pairs for absorption cycles. *Thermochimica Acta* 495 (2009) 72–80.
70. K.N. Marsh, R.H. Stokes, *J. Chem. Therm.* 1 (1969) 223–225.
71. J.D. Raal and A.L. Mühlbauer, *Phase Equilibria: Measurement and Computation*, CRC, 1997.
72. Waheed AFZAL. Phase Equilibria of Glycol-Natural Gas Systems. Thèse de Doctorat Européen. Spécialité "Génie des Procédés". L'école Nationale Supérieure des Mines de Paris. Soutenue le 24 Novembre 2009.
73. R.D. Weir and T.W. de Loos, eds., *Measurement of the Thermodynamic Properties of Multiple Phases (Experimental Thermodynamics, Vol VII)*, IUPAC Commission on Thermodynamics-Elsevier Science, 2005.
74. D. Richon, *Elements de Thermodynamique Experimentale* (Cours de Thermodynamique CB 302 & 2242), MINES ParisTech (Unpublished), 1997.
75. D. Richon, "New experimental developments for phase equilibrium measurements," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 116, 1996, pp. 421-428.
76. J.D. Raal and A.L. Mühlbauer, "The measurement of high pressure vapour-liquid equilibria: Part I: Dynamic methods," *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, vol. 2, 1994, pp. 69-87.
77. J.D. Raal and A.L. Mühlbauer, "The measurement of high pressure vapour-liquid equilibria: Part II: Static methods," *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, vol. 2, 1994, pp. 88-104.
78. Xavier Courtial. Détermination de coefficients de partage et de limites de solubilité du méthanol dans des mélanges liquides comportant azote et hydrocarbure(s) aux conditions opératoires des unités de fractionnement du gaz naturel. Thèse de Doctorat. Spécialité

- “Génie des Procédés”. L'école Nationale Supérieure des Mines de Paris. Soutenue le 12 Décembre 2008.
79. J.D. Raal, A.L. Mühlbauer, *Phase Equilibria: Measurement and Computation*, Taylor & Francis, 1997.
 80. R.D. Weir, Th.W. De Loos. Measurement of the thermodynamic properties of multiple phases, experimental thermodynamics. *IUPAC 2005*, volume VII.
 81. Salim Makraoui. Mesures et Modélisation des Solubilités Mutuelles dans les Systèmes Aqueux Hydrocarbures - Alcanolamines. Thèse de Doctorat. Spécialité “Génie des Procédés”. L'école Nationale Supérieure des Mines de Paris. Soutenue le 21 Décembre 2006.
 82. M. Christov, R. Dohrn. High-pressure fluid phase equilibria. Experimental methods and systems investigated. *Fluid Phase Equilib.* 2002, 202, 153-218.
 83. D. Legret, D. Richon, H. Renon, Static still for measuring vapor liquid equilibria up to 50 bar, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1980, 19, 122-126.
 84. Legret D., Richon D., Renon H., *Static still for measuring vapour liquid equilibria up to 50 bar*, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 19, p 122-126, 1980.
 85. Fontalba F., Richon D., Renon H., *Simultaneous determination of vapour-liquid equilibria and saturated densities up to 45 MPa and 433 K*, *Rev. Sci. Instrum.*, 55, p 944-951, 1984.
 86. Bouchot C., Richon D., *Direct PVT and VLE measurements with a single equipment using a vibrating tube densimeter up to 393 K and 40 MPa: Description of the original apparatus and new data*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, p 3295-3304, 1998.
 87. Christophe Coquelet. Etude des fluides frigorigènes. Mesure et Modélisations. Thèse de Doctorat. Spécialité “Génie des Procédés”. L'école Nationale Supérieure des Mines de Paris. Soutenue le 24 Octobre 2003.
 88. Laugier, S.; Richon, D. New Apparatus to Perform Fast Determinations of Mixture Vapor-Liquid Equilibria up to 10 MPa and 423 K. *Rev. Sci. Instrum.* 1986, 57, 469–472.
 89. Guilbot, P.; Valtz, A.; Legendre, H.; Richon, D. Rapid on-Line Sampler-Injector; a Reliable Tool for HT-HP sampling and on-line GC Analysis. *Analisis* 2000, 28, 426–431.
 90. F. Franks, D.J.G. Ives, *Quart. Rev.* 20 (1966) 1–44.
 91. S.O. Jonsdottir, R.A. Klein, *Fluid Phase Equilib.* 132 (1997) 117–137.
 92. K. Rehm, H.-J. Bitttrich, *Z. Phys. Chem.* 251 (1972) 109–121.
 93. Y. Matsumoto, H. Touhara, K. Nakanishi, N. Watanabe, *J. Chem. Therm.* 9 (1977) 801–805.
 94. J.-Y. Huot, E. Battistel, R. Lumry, G. Villeneuve, J.-F. Lavalée, A. Anusiem, C. Jolicoeur, *J. Solution Chem.* 17 (1988) 601–631.
 95. C. Kracht, P. Ulbig, S. Schulz, *J. Chem. Therm.* 31 (1999) 1113–1127.
 96. S.E.M. Haman, G.C. Benson, M.K. Kumaran, *J. Chem. Therm.* 17 (1985) 973–976.
 97. Y. Marcus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 4891–4896.
 98. H. Huemer, E. Platzler, K. Rehak, *Thermochim. Acta* 187 (1991) 95–112.
 99. H. Huemer, E. Platzler, K. Rehak, *Thermochim. Acta* 231 (1994) 21–30.
 100. A.-H. Meniai, D.M.T. Newsham, *Fluid Phase Equilib.* 158–160 (1999) 327–335.
 101. C. Kracht, P. Ulbig, S. Schulz, *Thermochim. Acta* 337 (1999) 209–217.
 102. A. Nagashima, S. Yoshii, H. Matsuda, K. Ochi, *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 286–290.
 103. A. Bigi, F. Comelli, *Thermochim. Acta* 430 (2005) 191–195.

104. *Dortmund Data Bank (DDB)*, Version 97; DDBST Software and Separation Technology GmbH: Oldenburg, Germany, 1997.
105. T.E. Daubert, R.P. Danner, H.M. Sibel, C. C. Stebbins. Physical and thermodynamic properties of pure chemicals. Data Compilation, Taylor & Francis, Washington, D.C. 1997.
106. Duran-Valencia, C.; Valtz, A.; Galicia-Luna, L. A.; Richon, D. Isothermal Vapor-liquid equilibria of the Carbon dioxide (CO₂) N, N-Dimethylformamide (DMF) system at temperatures from 293.15 to 338.05 K and Pressures up to 12 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2001**, *46*, 1589–1592.
107. Coronas, A.; Mainar, A. M.; Patil, K. R.; Conesa, A.; Shen, S.; Zhu, S. Solubility of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane in Triethylene Glycol Dimethyl Ether. *J. Chem. Eng. Data* **2002**, *47*, 56–58.
108. Marchi, P.; Scalabrin, G.; Ihmels, E. C.; Fischer, K.; Gmehling, J. Bubble pressure measurements for the (1,1,1,2-tetrafluoroethane + triethylene glycol dimethyl ether) system. *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, *38*, 1247–1253.
109. López, E. R.; Mainar, A. M.; Garcia, J.; Urieta, J. S.; Fernández, J. Experimental and Predicted Solubilities of HFC134a (1,1,1,2-Tetrafluoroethane) in Polyethers. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 1523–1529.
110. Marchi, P.; Scalabrin, G.; Ihmels, E. C.; Fischer, K.; Gmehling, J. PpTx Measurements for (1,1,1,2-Tetrafluoroethane + Triethylene Glycol Dimethyl Ether) at High Haloalkane Content. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 992–996.
111. Comunas, M. J. P.; Fernández, J.; Baylaucq, A.; Canet, X.; Boned, C. PpTx Measurements for HFC-134a + triethylene glycol dimethylether system. *Fluid Phase Equilib.* **2002**, *199*, 185–195.
112. Monsalvo, M. A.; Baylaucq, A.; Quinones-Cisneros, S. E.; Boned, C. High-pressure viscosity behavior of x 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a) + (1-x) triethylene glycol dimethylether (TriEGDME) mixtures: Measurements and modeling. *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *247*, 70–79.
113. H. Renon. L. Asselineau. Calcul sur ordinateur des équilibres liquide – vapeur et liquide – liquide. Edition Technip. Paris. (1971).
114. J. D. Van der Waals, Over de Continuïteit van den Gas- en Vloestoftoestand. (Über die Kontinuität des Gas- und Flüssigkeitszustands), 1873, Dissertation, Universität Leiden, Niederlande, deutsche Übersetzung, Leipzig, (1899).
115. O. Redlich, J. N. S. Kwong, On the Thermodynamics of solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions, *Chem. Rev.* 1949, *44*, 233-244.
116. G. Soave. Equilibrium constants for modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.* 1972, *4*, 1197-1203.
117. D. Y. Peng, D. B. Robinson, A new two parameters Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1976, *15*, 59-64.
118. S. I. Sandler. Chemical Engineering Thermodynamics. *Wiley*, 3rd edition. 1999.
119. J.V. Sengers, R.F. Kayser, C.J. Peters, H. J. White, Jr. Equations of state of fluids and fluid mixtures. *Elsevier*. 2000.

120. J.O. Valderrama. The state of the cubic equations of state. *Ind. Chem. Eng. Res.* 2003,42, 1603-1618.
121. G.G. Fuller. A modified Redlich-Kwong-Soave Equation of state capable of representing the liquid state, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1976, 34, 4351-4363.
122. G. Heyen. A cubic equation of state with extended range of application, *Chem. Eng. Thermodynamics*, S. A. Newman, 1980, p 175, Ann Arbor Science.
123. G. Schmidt, H. Wenzel, A modified van der Waals type equation of state, *Chem. Eng. Sci.* 1980, 35, 1503-1512.
124. Harmens, H. Knapp. Three-Parameter Cubic Equation of State for Normal Substances, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1980, 19, 291-294.
125. W.L. Kubic. A modification of the Martin Equation of state for calculating vapour liquid equilibria, *Fluid phase Equilib.* 1982, 9, 79-97.
126. N.C. Patel, A.S. Teja. A new Cubic Equation of State for Fluids and Fluid mixtures, *Chem. Eng. Sci.* 1982, 37, 463-473.
127. Y. Adachi, B.C.-Y. Lu, A.H. Sugie, Three parameter equation of state, *Fluid Phase Equilib.* 1983, 13, 133-142.
128. M.A. Trebble, P.R. Bishnoi. Development of a new four parameter cubic equation of state, *Fluid Phase Equilib.* 1987, 35, 1-18.
129. F. Zielke, D.A. Lempe, Generalized calculation of phase equilibria by using cubic equations of state. *Fluid Phase Equilib.* 1997, 141, 63-85.
130. C. Coquelet, A. Chapoy, D. Richon, Development of a new alpha function for the Peng-Robinson equation of state: Comparative study of alpha function models for pure compounds and water - gas systems, *Int. J. Thermophysics*, 25, 2004, 133-158.
131. P. M. Mathias, A Versatile. Phase Equilibrium Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1983, 22, 385.
132. P.M. Mathias, T.W. Copeman. Extension of the Peng Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilib.* 1983, 13, 91-108.
133. G. Soave. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.* 1972, 27, 1197.
134. Stryjek, R.; Vera, J. H. PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures. *Can. J. Chem. Eng.* 1986, 64, 323.
135. G.A. Melhem,; R. Saini, B.M. Goodwin. A Modified Peng-Robinson Equation of State. *Fluid Phase Equilib.* 1989, 47,189.
136. J. M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler E.G. Azevedo. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. *Prentice Hall*, 3rd edition. 1999.

137. S.I. Sandler. Models for thermodynamic and phase equilibria calculations. *Dekker New York*, 1994.
138. M.J. Huron, J. Vidal. New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non ideal mixtures, *Fluid Phase Equilib.*, 1979, 3, 255-271.
139. M.L. Michelsen, A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state, *Fluid Phase Equilib.* 1990, 60, 213.
140. S. Dahl, M.L. Michelsen, High pressure vapor liquid equilibrium with a UNIFAC based equation of state, *AIChE J.*, 1990, 36, 1829-1836.
141. D.S. H. Wong, S. I. Sandler, A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equation of State. *AIChE. J.* 1992, 38, 671-680.
142. T. Holderbaum, J. Gmehling, PSRK : A group contribution equation of state based on UNIFAC, *Fluid Phase Equilib.*, 1991, 70, 251-265.
143. H. Renon, J. M. Prausnitz. Local Composition in Thermodynamic Excess Function for Liquid Mixtures. *AIChE J.* 1968, 14, 135-144.
144. G. Maurer, J.M. Prausnitz. On the derivation and extension of the UNIQUAC equation, *Fluid Phase Equilib.*, 1979, 2, 91-99.
145. D.S. Abrams, J.M. Prausnitz. Statistical thermodynamics of liquid mixture: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.* 1975, 21, 116-128.
146. Robert C. Reid, John M. Prausnitz, Bruce E. Poling - The Properties of Gases and Liquids – Fourth edition, Mc. Graw-Hill, Inc (1987).
147. E. J. Henley. J. D. Seader. Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering. John Wiley and Sons, Inc. (1981).
148. H.C. Van Ness, M.M. Abbott. Introduction to chemical engineering thermodynamics. *McGraw-Hill's* 7th edition. 2005.
149. H. Renon. L. Asselineau. Calcul sur ordinateur des équilibres liquide – vapeur et liquide – liquide. Edition Technip. Paris. (1971).
150. J. Vidal. Thermodynamiques méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique – Edition TECHNIP, Tomme 2 – Paris 1973.
151. Lee, B. I., and M. G. Kesler : *Aiche j.*, 21 ; 510 (1975).
152. Rackett, H. G: *J. Chem. Eng. Data*, 15: 514 (1970).
153. Spencer, C. F., and R. P. Danner: *J. Chem. Eng. Data*, 17:236 (1972).44
154. O. Redlich, A.T. Kister, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 345–348.
155. A. Fredenslund, R.L. Jones, J.M. Prausnitz, *AIChE. J.* 21 (1975) 1086–1099.
156. J.D. Raal, A.L. Mühlbauer, *Phase Equilibria: Measurement and Computation*, Taylor & Francis, Washington, 1999.

157. Larsen, B. L.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A. A modified UNIFAC group contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, 26, 2274-2286.
158. Amedeo Lancia, Dino Musmarra and Francesco Pepe, Isothermal P-T-X-Y Data : Water + Ethylene Glycol at 98°C. *J. Chem. Eng. Japan*, 29, 449 (1996).
159. Lee, H. S., J. H. Yoon and H. Lee, Isobaric P-T-X-Y Data : Water + Ethylene glycol at 1 atm, *J. KICHE*, 30, 553 (1992).
160. Mme DERGAL. Contribution a l'étude Thermodynamique Des systèmes binaires fortement polaires à l'aide des méthodes de contribution de groupes. Thèse de Magister (Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen) 2006. pp, 1-98.
161. Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed.; McGraw-Hill Book Company: New York, 2000.
162. Åberg, E. R.; Gustavsson, A. G. Design and evaluation of modified simplex methods. *Anal. Chim. Acta* **1982**, 144, 39–53.
163. Matthys H, Trepp Ch. Working fluids for high temperature absorption cycles. *Int J of Refrigeration* 1989 ;11 :327-31.
164. Narodowslawsky M, Otter G, Moser F. New working pairs for medium and high temperature industrial absorption heat pumps. *Heat Recovery Systems & CHP* 1988,8(5) ;332-91.
165. W.G. Haije. J.B.J. Veldhuis - Solid sorption based heat transformers for Application in industrial processes - Accepted for publication in the "Proceedings International sorption heat pump conference" Shanghai, September (2002). ENC-RX-02-037.
166. P.W. Bach. W.G. Haije - Heat Storage and Transformation - Paper presented at the ZAE-Symposium 2001, 'Heat and Cold Storage 'Munich, 3-5 October (2001). ENC-RX-01-036.
167. IEA Heat Pump Centre. Natural Refrigerants for Heat Pumps Applications. Vol 16. No 4 (1989).
168. J.L. Cauchepin – Les pompes à chaleur à absorption – PYC édition. Paris (1983).
169. Morrissey AJ, O'Donnell JP. Endothermic solutions and their application absorption heat pumps. *Chem Eng Res Des* 1986 ; 64 :404-6.
170. Lucien Borel – Thermodynamique et Energétique – volume 1, 3^{ème} édition, Presses polytechniques et universitaires romandes, CH-1015 Lausanne. (1991).

Annexe.1
Présentation du Progiciel THERMOPACK

Présentation du Progiciel THERMOPACK

A1.1. Introduction

Il est primordial pour un laboratoire de thermodynamique de posséder ses propres outils de modélisation. En effet, par ce moyen, il pourra prédire ses données, ajuster ses résultats et comparer avec d'autres sources. De plus, la connaissance des modèles et des algorithmes de résolution permet d'optimiser les calculs et de gérer les éventuelles erreurs ce qui ne peut être fait avec un progiciel commercial. C'est pourquoi, le laboratoire de Thermodynamique et des équilibres entre Phases (TEP) a développé le progiciel THERMOPACK. Il fonctionne avec le langage de programmation PASCAL sous un environnement DELPHI qui permet de manipuler des objets informatiques (base de données, graphiques, ... etc.) [87].

A1.2. Présentation du progiciel

La fenêtre principale se présente sous la forme suivante :

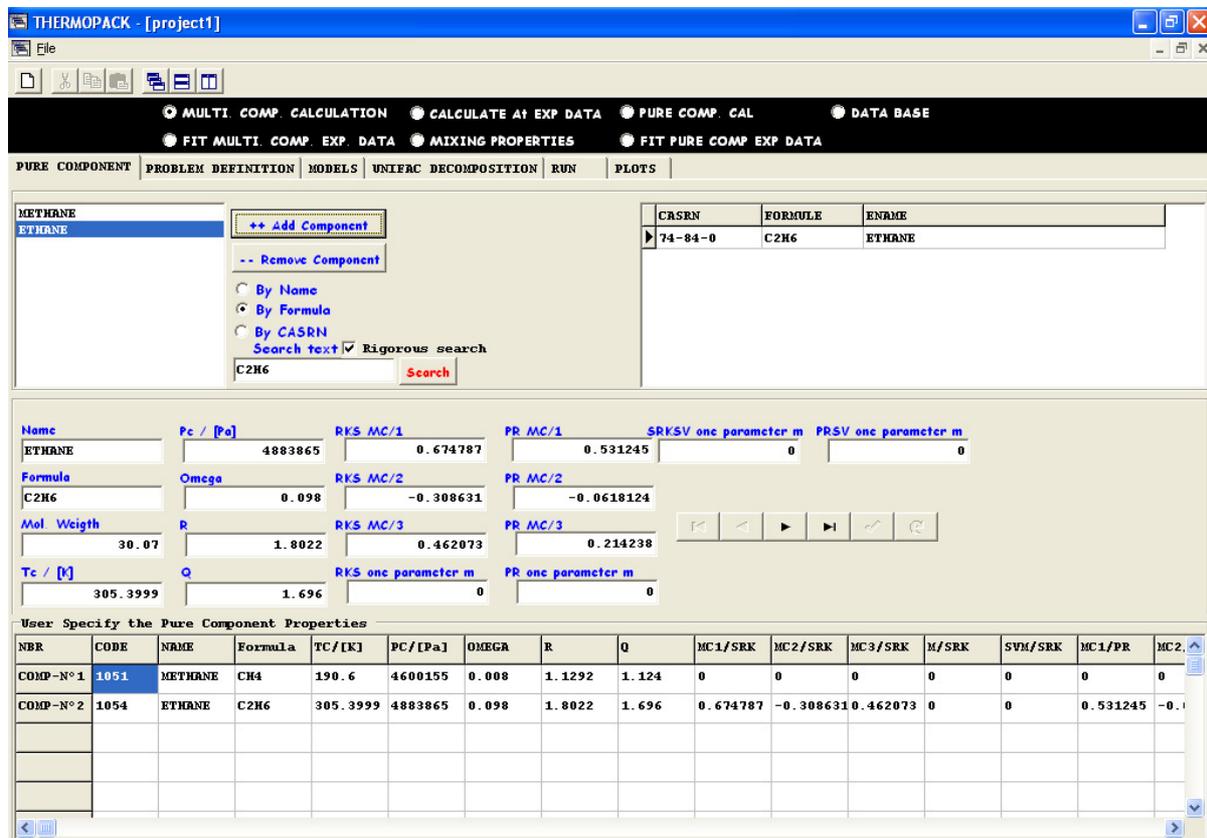


Figure A1.1 : Fenêtre principale THERMOPACK

Etude de l'influence de la fonction d'excès de GIBBS sur la performance d'un Transformateur de Chaleur à Absorption (AHT)

Ainsi, nous pouvons sélectionner les composés, atteindre leurs propriétés thermodynamiques et éventuellement les modifier. L'étape suivante consiste à choisir le type de calcul que l'on souhaite réaliser (prédiction ou ajustement) ainsi que les différents modèles [87].

A1.3. Organigramme et structure du progiciel

THERMOPACK est un progiciel en évolution par rapport aux différents calculs que l'on peut réaliser en thermodynamique. L'organigramme suivant présente les principales dispositions du progiciel.

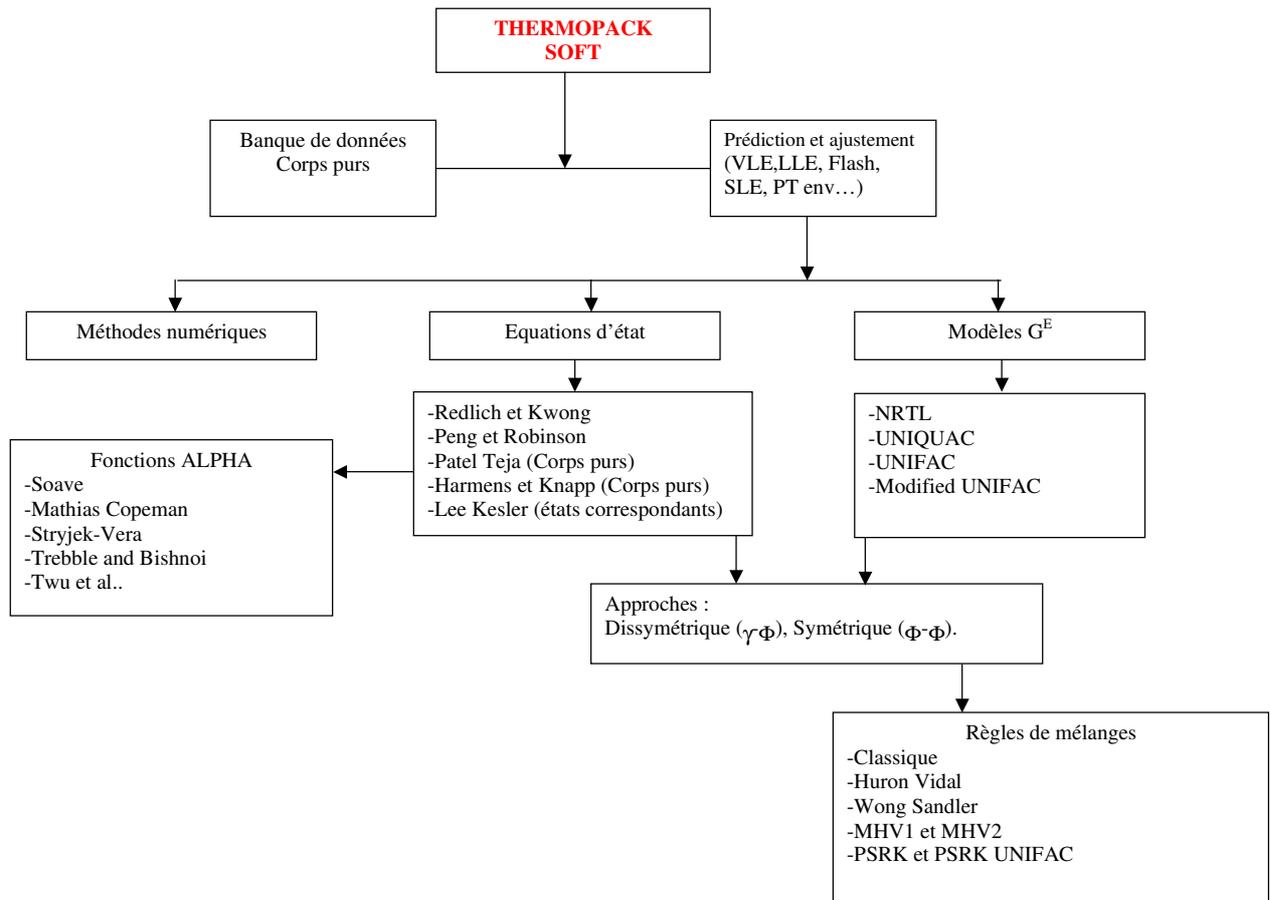


Figure A1.2 : Organigramme du progiciel THERMOPACK [87].

Annexe.2

Travaux publiés

1. **R. ZEHIOUA**, C. Coquelet, S. Chien-ben, D. Richon, A. H. Meniai.
Experimental and Predicted Excess Molar Enthalpies of Some Working Pairs for Absorption Cycles.
Journal of Thermochemica Acta, 495 (2009) 72-80.
2. **R. ZEHIOUA**, C. Coquelet, A. H. Meniai, D. Richon.
Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (R134a) + Dimethylformamide (DMF) Working Fluids for an Absorption Heat Transformer. **Journal of Chemical Engineering Data**, 2010, 55 (2), pp 985–988.
3. **R. ZEHIOUA**, C. Coquelet, A. H. Meniai, D. Richon.
 $p - T - x$ measurements of some Working Fluids for an Absorption Heat Transformer: 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (R134a) + Dimethylether diethylene glycol (DMEDEG) and Dimethylether triethylene glycol (DMETrEG).
Journal of Chemical Engineering Data, 2010, 55), pp 2769–2775.

ملخص

تبعاً للمخاوف تجاه البيئة الصادرة عن البروتوكول Kyoto و إلتزاما بالتعليمات الأوروبية، بحظر استعمال الأفراد الكيميائية (CFC) و (HCFC)، نظراً للخطر الذي تسببه على طبقة الأوزون، و كل الأفراد الكيميائية التي قد تضر البيئة، كالتالي تسبب الاحتباس الحراري مثلاً. كان عاملاً محفزاً للانطلاق عدة بحوث بهدف الوصول إلى مركبات كيميائية جديدة. في الوقت ذاته يجب أن تكون الأجهزة التي تستعمل هذه الأخيرة ذات فعالية و منه، من المهم دراسة تأثير كل العوامل على فعالية هذه الأفراد الكيميائية الجديدة.

من هذا المنطلق و في هذه الدراسة قمنا بدراسة تأثير دالة الزيادة لـ GIBBS للأزواج الكيميائية، محل الدراسة، على فعالية دورة محول الحرارة بالامتصاص. ومنه توصلنا أن لعوامل الزيادة و خصوصاً لدالة الزيادة لـ GIBBS أهمية معتبرة في اختيار الأفراد الكيميائية المناسبة. لإنجاز هذه الدراسة، أجريت دراسة للخصائص الترموفيزيائية للأفراد الكيميائية محل الدراسة، إستناداً على التجربة و على المعادلات الترموديناميكية.

النتائج المحصل عليها في هذه الدراسة يمكن أن تكون ذات أهمية بالغة في حساب أو تصميم الأجهزة التي تعمل كمحول للحرارة بالامتصاص.

الكلمات المفتاحية

COP محول الحرارة بالامتصاص، المبردات، عوامل الزيادة، معامل الفعالية

RÉSUMÉ

Suite aux contraintes environnementales découlant du protocole de Kyoto et aux directives européennes les plus récentes, l'utilisation des substances chloro-fluoro-carbonés (CFC) et hydro-chloro-fluoro-carbonés (HCFC), qui sont agressives envers la couche d'ozone ainsi que celle de toute autre substances pouvant représenter des effets négatives envers l'environnement, tel que l'effet de serre par exemple, est interdite. Ceci interpelle les frigoristes aujourd'hui à mener des travaux de recherches afin de développer de nouveaux substituts. Cependant la performance des machines utilisant ces derniers est aussi un souci constant et donc, il est important d'étudier l'influence de tout paramètre sur l'efficacité de ces nouveaux composés.

Par conséquent dans ce travail l'influence de la fonction d'excès de Gibbs des couples actifs étudiés sur la performance du cycle d'un transformateur de chaleur à absorption, a été considérée. Il a été montré que les propriétés d'excès, particulièrement la fonction d'excès de Gibbs, peuvent être d'une importance non négligeable pour le choix du couple frigorigène. Pour la réalisation de ce travail, une étude des propriétés thermophysiques, des couples frigorifiques considérés, basée sur des mesures expérimentales et sur des modèles thermodynamiques a été effectuée.

Les résultats obtenus par simulation peuvent être d'une grande utilité pour le calcul ou design des machines opérant comme transformateur de chaleur à absorption.

Mots clés

Transformateur de chaleur à absorption, Réfrigérants, Propriétés d'excès, COP

ABSTRACT

Due to the environmental constraints issuing from the Kyoto Protocol and European most recent restrictions, the use of substances chloro-fluorocarbon (CFC) and hydro-chloro-fluorocarbon (HCFC), which are aggressive towards ozone layer and that of any other substances that represents negative effects towards environment, causing the greenhouse effect for example, is prohibited. Therefore researchers are called today to carry works in order to develop new substitutes. However the performance of machines using these compounds, has been of a constant concern and therefore, it is important to study the influence of any parameter on the efficiency of these new compounds.

Consequently, in this work the influence of the excess Gibbs function of the studied active couples, on the absorption cycle performance, has been considered. It has been shown that excess properties, particularly the excess Gibbs function, can have a non negligible importance for the choice of the refrigerant couple. This work has been achieved through experimental measurements and using thermodynamics models.

The obtained results from the simulation can be of a great utility for the design of machines operating as absorption heat transformer (AHT).

Key words

Absorption heat transformer, Refrigerants, Exces properties, COP