

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

**UNIVERSITE CONSTANTINE 3 SALAH BOUBNIDER**



**FACULTE DE GENIE DES PROCEDES  
DEPARTEMENT DE GENIE PHARMACEUTIQUE**

N° d'ordre :  
Série :

**THESE**

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

**OPTION : Génie des procédés**

**PRESENTEE PAR**

**DJEZZAR Souad Epouse MAHSNI**

**ETUDE DE MELANGES D'ALCANES DANS LES MACHINES  
DE REFRIGERATION A ABSORPTION ET MODELISATION  
DE LEURS PROPRIETES ET PERFORMANCES**

**Soutenue publiquement le :**

**Devant le jury composé de :**

**Mme W. LOUAER  
Mr A-H.MENIAI  
Mr A. BELHAMRI  
Mr H. MADANI  
Mr A. ZERMANE  
Mme O. LARKECHE**

**Prof Univ. Salah Boubnider Constantine 3  
Prof Univ. Salah Boubnider Constantine 3  
Prof Univ. Frères Mentouri Constantine 1  
Prof Univ. Mustapha Ben Boulaid Batna 2  
MCA Univ. Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi  
MCA Univ. Salah Boubnider Constantine 3**

**Présidente  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Examinatrice**

**Année universitaire 2018- 2019**

## *Remerciements*

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donnée la force et la patience au cours de ces dernières longues années pour mener à terme ce travail de thèse.

Je voudrais remercier en premier lieu mon directeur de thèse le professeur A-H. Meniai, de l'université Constantine 3 pour tout le temps consacré à l'encadrement, sa patience avec moi, sa confiance, ses conseils, sa compréhension et sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce travail.

C'est un grand honneur pour moi que le professeur Madame Wahida Louaer de l'université Constantine 3 ait accepté de présider le jury de soutenance de cette thèse. Je la remercie pour cela ainsi que pour ses encouragements.

Je remercie aussi vivement Messieurs A. Belhamri professeur à l'université des Frères Mentouri Constantine 1, H. Madani professeur à l'université de Batna, A. Zermane Maître de conférence à l'université Larbi Ben M'Hidi OEB, Madame O. Larkeche Maître de conférence à l'université de Constantine 3, d'avoir tous accepté de faire partie du jury de cette thèse. Je ne peux évidemment pas oublier de remercier Monsieur M. Bencheikh Lehocine Professeur à l'université Constantine 3 pour ses encouragements permanents.

Enfin, je tiens à exprimer spécialement ma gratitude à ma famille, à mon mari et à ma raison de vivre Djihane, pour leur patience quand mon travail prenait une grande partie de mon temps, et aussi à mes amies et collègues.

**A la mémoire de:**

**Ma mère dont j'ai hérité la patience;**

**Mon père dont j'ai hérité la volonté ;**

**Mes deux frères Ahcene et Nabil**

---

**SOMMAIRE**

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	1
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
1.1 Introduction	4
1.2 Principe de production du froid	4
1.2.1 Modes de production du froid	5
1.3. Historique des machines frigorifiques	5
1.3.1 Machines frigorifiques à compression mécanique	5
1.3.2 Machines frigorifiques à absorption	6
1.3.2a Machine frigorifique à absorption (simple effet)	7
1.3.2b Machine frigorifique à double effet	8
1.3.2c Cycles à triple effets	10
1.4. Autres systèmes continus à absorption	10
1.4.1 Cycle GAX	10
1.4.2 Transformateur de chaleur à absorption	11
1.4.3 Système à absorption-diffusion	12
1.5. Autres Systèmes utilisant la vaporisation d'un frigorigène	13
1.5.1 Machine frigorifique à éjection de vapeur	13
1.5.2 Machine frigorifique à adsorption	14
1.5.3 Cycle combiné absorption-compression	15
1.5.4 Thermo frigo pompe –Pompe à chaleur	15
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>ASPECTS THEORIQUES DES MACHINES FRIGORIFIQUES A</b>	
<b>ABSORPTION</b>	
2.1 Introduction	17
2.2 Cycles thermodynamiques de production de froid	17
2.2.1 Cycle ditherme - machine frigorifique à compression de vapeur	17
2.2.2 Cycle tritherme- machine consommant de l'énergie thermique	19
2.2.3 Machine frigorifique à compression mécanique	20
2.2.4 Machine frigorifique à absorption	22
2.2.5 Comparaison entre machines frigorifiques à absorption et à compression	22

---

2.2.6 Diagrammes utilisés dans les cycles à absorption	23
2.3 Fluides frigorigènes	27
2.3.1 Fluides frigorigènes et l'environnement	27
2.4 Mélanges pour machine à absorption (réfrigérant-absorbant)	28
2.4.1 Mélanges pour machines à absorption	28
2.4.1a Propriétés fondamentales requises de fluides frigorigènes	28
2.4.1b Propriétés de l'absorbant	28
2.4.1c Propriétés combinées du mélange	28
2.4.2 Mélanges binaires classiques utilisés	29
2.4.3 Fluides de travail utilisés	30
2.4.3a Les alcanes comme fluides frigorigènes	30
2.4.3b Utilisation des hydrocarbures	31
2.4.4 Machine frigorifique à absorption objet de l'étude	32
2.5 Performances de la machine à absorption étudiée	34
2.5.1 Coefficient de performance théorique ou COP de Carnot	34

### **CHAPITRE III**

#### **MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASES LIQUIDE-VAPEUR**

3.1 Introduction	35
3.2 Modélisation des équilibres de phases	35
3.2.1 Equations d'état	36
3.2.1a Equation de Viriel	36
3.2.1b Equation de van der Waals	37
3.2.1c Equation de Redlich et Kwong	38
3.2.1d Equation de Soave	38
3.2.1e Equation de Peng-Robinson	38
3.2.2 Modèles de calcul du coefficient d'activité	41
3.2.2a Modèle UNIFAC	41
3.2.2b Modèle NRTL	43
3.3 Calcul des propriétés des mélanges	44
3.4 Equilibre de phases liquide-vapeur	45
3.4.1 Fugacité en phase vapeur	45
3.4.2 Fugacité en phase liquide	45

---

3.5 Calcul de l'équilibre liquide-vapeur	46
3.6 Calcul des enthalpies de mélanges	47
3.6.1 Calcul de l'enthalpie de la phase vapeur	47
3.6.2 Calcul de l'enthalpie de la phase liquide	48
3.7 Calcul de la performance de la machine à absorption	50
3.7.1 Conditions opératoires et hypothèses	51
3.7.2 Bilan massique et énergétique	52

## **CHAPITRE IV**

### **METHODES D'OPTIMISATION DES PARAMETRES D'INTERACTION**

#### **POUR LE MODELE NRTL**

4.1 La méthode d'optimisation de Nelder-Mead (Simplex)	55
4.1.1 Organigramme	58
4.2 L'algorithme génétique (AG)	59
4.2.1 Principes de l'algorithme génétique	60
4.2.2 Le codage	61
4.2.3 Opérateurs génétiques	62
4.2.3a Génération de la population initiale	62
4.2.3b Opérateur de sélection	62
4.2.3c Opérateur de croisement ou cross over	63
4.2.3d Opérateur de mutation [87,88]	65
4.3 Applications des deux méthodes d'optimisation pour le calcul des paramètres d'interaction	66
4.3.1 Application de la méthode de Nelder-Mead au calcul des paramètres du modèle NRTL	66
4.3.2 Application de la méthode de l'algorithme génétique au calcul des paramètres du modèle NRTL	67

## **CHAPITRE V**

### **RESULTATS ET DISCUSSION**

5.1 Introduction	68
5.2 Mélanges binaires étudiés	68
5.2.1 Equilibre de phases liquide-vapeur des mélanges binaires	69
5.2.1a Le modèle UNIFAC	69
5.2.1b Le modèle NRTL	70
5.2.2 Utilisation de différentes combinaisons Modèle d'activité-Equation d'état	73

5.3 Performance de la machine à absorption	82
5.3.1 Calcul des enthalpies des courants liquides et vapeurs	82
5.3.1a Enthalpie des courants liquides	82
5.3.1b Enthalpie des courants vapeurs	85
5.3.2 Coefficient de performance (COP)	86
5.4 Calcul de la performance de la machine à absorption	89
5.4.1 Influence de la température du générateur sur le coefficient de performance	90
5.4.2 Influence de la pression d'évaporation sur le coefficient de performance	92
5.4.3 Taux de circulation	93
5.5 Conclusion	95
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	96
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	98
<b>ANNEXE I</b>	105
<b>ANNEXE II</b>	108

---

**NOMENCLATURE**
**Symboles**

$a$	Activité du constituant $i$
$a_{mn}$	Paramètre d'interaction entre les groupes fonctionnels
$a_i$	aire de van der Waals du groupe $k$ [ $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
$A_{wk}$	paramètre de l'équation d'état (paramètre de covolume) [ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
$b$	second coefficient du Viriel [ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
$B_{ij}$	second coefficient du Viriel [ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
$B^M$	second coefficient du Viriel du mélange $M$ [ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
$f_i$	fugacité du constituant $i$
$f_i^0$	fugacité à saturation du constituant $i$
$g^E$	enthalpie libre de Gibbs d'excès [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
$h$	enthalpie molaire [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
$K_{ij}$	paramètre d'interaction du mélange
$m$	débit massique [ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$N$	nombre de mole
$P$	pression [Pa]
$P_C$	pression de condensation [Pa]
$P_E$	pression d'évaporation [Pa]
$P_i^s$	pression de saturation du constituant $i$ [Pa]
$\dot{Q}$	puissance thermique [W]
$q_i$	paramètre de surface de Van der Waals
$r_i$	paramètre de volume de Vander Waals
$R$	constante universelle des gaz parfaits [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]
$T$	température [K]
$T_C$	température de condensation [K]
$T_E$	température d'évaporation [K]
$U_{nm}$	énergie d'interaction entre les groupes $n$ et $m$ [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
$U$	paramètre identifiant le type d'équation d'état
$V$	volume [ $\text{m}^3$ ]
$V^s$	volume molaire à saturation [ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
$\dot{w}_p$	puissance mécanique de la pompe [W]
$w$	constante liée à l'équation d'état
$X$	teneur molaire en frigorigène dans la phase liquide



---

Y	teneur molaire en frigorigène dans la phase vapeur
z	facteur de compressibilité

**Lettres grecques**

$\Gamma_k$	coefficient d'activité résiduel du groupe k dans le mélange
$\gamma_i$	coefficient d'activité du constituant i
$\tau_{ij}$	paramètres d'interaction du modèle NRTL
$\varphi_i$	coefficient de fugacité
$\theta_i$	fraction de la surface moléculaire
$\mu_i$	potentiel chimique du constituant i
$\Delta T$	pincement thermique [K]
$\Delta T_{SR}$	sous-refroidissement [K]

**Indices et exposants**

A	Absorbeur
C	Condenseur
E	Evaporateur
G	Générateur
$R_{EC}$	Rectifieur
C	propriété à l'état critique
cal	propriété calculée
Exp	propriété déterminée expérimentalement
i, j	relatifs aux composés i ou j
L	état liquide
V	état vapeur
s	propriété à l'état de saturation

**Abréviations**

COP	coefficient de performance
NRTL	Nom Random two liquids
UNIFAC	Universal functional activity coefficient
UNIQUAC	Universal quasi chemical

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1.1 :</b>	Machine frigorifique à sorption	7
<b>Figure 1.2 :</b>	Machine frigorifique à double effet (écoulement en série fonctionnement à trois niveaux de pression)	8
<b>Figure 1.3 :</b>	Cycle à absorption à double effet à écoulement parallèle fonctionnant à deux niveaux de pression	9
<b>Figure 1.4 :</b>	Cycle à triple effet opérant avec 4 niveaux de pression	10
<b>Figure 1.5 :</b>	Schéma de fonctionnement d'un cycle GAX.	11
<b>Figure 1.6 :</b>	Transformateur de chaleur à absorption [16].	12
<b>Figure 1.7 :</b>	Machine frigorifique à absorption-diffusion	13
<b>Figure 1.8 :</b>	Machine frigorifique à éjection [28]	14
<b>Figure 1.9 :</b>	Représentation schématique des composants d'un cycle intermittent à adsorption [2]	14
<b>Figure 1.10 :</b>	Machine à double service pour production combinée de froid et de chaleur [29]	15
<b>Figure 1.11 :</b>	Schéma de principe d'une pompe à chaleur [5]	16
<b>Figure 2.1 :</b>	Application du second principe de la thermodynamique à une machine frigorifique à compression d'une vapeur [5]	18
<b>Figure 2.2 :</b>	Système ditherme	18
<b>Figure 2.3 :</b>	Pompe à chaleur/Machine frigorifique (système ditherme)	19
<b>Figure 2.4 :</b>	Principe d'une machine frigorifique tritherme avec $T_M > T_C > T_F$	20
<b>Figure 2.5 :</b>	Principe d'une pompe à chaleur tritherme avec $T_C > T_M > T_F$	20
<b>Figure 2.6 :</b>	Système frigorifique à compression mécanique de vapeur [33]	21
<b>Figure 2.7 :</b>	Exemple de cycle frigorifique à compression de vapeur	21
<b>Figure 2.8 :</b>	Système frigorifique à absorption	22
<b>Figure 2.9 :</b>	Comparaison entre une machine frigorifique à compression Vapeur (a) et d'une machine frigorifique à compression thermique (b) [5]	23
<b>Figure 2.10 :</b>	Diagramme d'Oldham du couple ammoniac-eau [25]	24
<b>Figure 2.11 :</b>	Diagramme de Merkel (enthalpie-concentration) du couple ammoniac-eau [25]	25
<b>Figure 2.12 :</b>	Diagramme d'équilibre liquide-vapeur (p-x) du mélange binaire à	26

	pression et température constantes du générateur	
<b>Figure 2.13 :</b>	Machine frigorifique à absorption étudiée	34
<b>Figure 4.1:</b>	Organigramme la méthode de Simplexe Nelder-Mead	58
<b>Figure 4.2:</b>	Organigramme d'un algorithme génétique	60
<b>Figure 4.3:</b>	Les cinq niveaux d'organisation d'un algorithme génétique [86]	61
<b>Figure 4.4:</b>	Illustration du codage binaire des variables d'optimisation	62
<b>Figure 4.5:</b>	Sélection par la roue de loterie biaisée	63
<b>Figure 4.6:</b>	Opération de croisement a) à un point de coupure, b) à deux points de coupure	65
<b>Figure 4.7:</b>	Une mutation	66
<b>Figure 5.1:</b>	Pression expérimentale et calculée par le modèle(NRTL-Viriel) les paramètres d'interaction du modèle NRTL sont déterminés par deux méthodes d'optimisation de simplexe et d'algorithme génétique	71-72
<b>Figure 5.2:</b>	Prédiction des équilibres vapeur-liquide des mélanges d'alcanes à différentes températures et pressions utilisant les modèles UNIFAC et NRTL	73-78
<b>Figure 5.3:</b>	Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur isobares et isothermes du système Butane/n-Décane en utilisant le modèle (UNIFAC + Virial)	80
<b>Figure 5.4:</b>	Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur isobares, isothermes du système Butane/n- Octane	81
<b>Figure 5.5:</b>	Variations de l'enthalpie molaire d'excès avec la fraction molaire liquide pour les systèmes a) Propane/n-Decane ; b) Butane/n-Decane.	82-83
<b>Figure 5.6:</b>	Variations des enthalpies molaires liquides avec la fraction molaire du réfrigérant des systèmes a) Propane/n-Decane ; b) Butane/n-Decane	84
<b>Figure 5.7:</b>	Variations des enthalpies molaires vapeurs avec la fraction molaire du réfrigérant des systèmes a) Propane/n-Decane ; b) Butane/n-Decane	86
<b>Figure 5.8:</b>	Variation du $COP$ en fonction de la température du générateur, des systèmes a) $C_3H_8/n-C_8H_{18}$ ; b) $C_4H_{10}/n-C_8H_{18}$	91
<b>Figure 5.9:</b>	Variation du $COP$ en fonction de la température du générateur, des systèmes a) $C_3H_8/n- C_{10}H_{22}$ ; b) $C_4H_{10}/n-C_{10}H_{22}$	91
<b>Figure 5.10:</b>	Variation du $COP$ avec $P_E$ pour les systèmes: a) $C_3H_8/n-C_{10}H_{22}$ ; b) $C_4H_{10}/n- C_{10}H_{22}$ (refroidissement avec l'eau)	93
<b>Figure 5.11:</b>	Variation du taux de circulation la température du générateur pour les systèmes a) $C_3H_8/n-C_{10}H_{22}$ ;b) $C_4H_{10}/n-C_{10}H_{22}$	94

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 2.1 :</b>	Caractéristiques de quelques fluides frigorigènes [32]	32
<b>Tableau 3.1 :</b>	Paramètres a et b pour corps pur	40
<b>Tableau 3.2 :</b>	Conditions opératoires et hypothèses	52
<b>Tableau 3.3 :</b>	Bilans massiques et énergétiques	53
<b>Tableau 5.1 :</b>	Mélanges binaires d'alcane considérés	69
<b>Tableau 5.2 :</b>	groupes élémentaires	69
<b>Tableau 5.3 :</b>	Paramètres géométriques UNIFAC	70
<b>Tableau 5.4 :</b>	Paramètres d'interaction pour le modèle NRTL par la méthode Simplexe et par l'algorithme génétique	70
<b>Tableau 5.5 :</b>	Données d'équilibre liquide-vapeur expérimentales et calculées	71
<b>Tableau 5.6 :</b>	paramètres d'interaction du modèle NRTL	73
<b>Tableau 5.7 :</b>	Evaluation des différentes combinaisons de modèles	79
<b>Tableau 5.8 :</b>	Résultats de calcul des enthalpies des différents points du cycle frigorifique à différentes températures du générateur pour le système $C_3H_8/n-C_8H_{18}$	86
<b>Tableau 5.9 :</b>	Résultats de calcul des enthalpies des différents points du cycle frigorifique à différentes températures du générateur pour le système $C_4H_{10}/n-C_8H_{18}$	87
<b>Tableau 5.10 :</b>	Résultats de calcul des enthalpies des différents points du cycle frigorifique à différentes températures du générateur pour le système $C_4H_{10}/n-C_{10}H_{22}$	88
<b>Tableau 5.11 :</b>	Performance de la machine frigorifique avec les fluides binaires proposés dans le cas du refroidissement avec l'air	91
<b>Tableau 5.12 :</b>	Performance de la machine frigorifique avec les fluides binaires proposés dans le cas du refroidissement avec l'eau ( $T_g=403.15K$ )	91

# **INTRODUCTION GENERALE**

## **INTRODUCTION GENERALE**

Les besoins en réfrigération et en climatisation sont en perpétuelle expansion de par l'accroissement des populations ainsi que le développement socio-économique, particulièrement concernant certains secteurs assez sensibles comme celui de la santé, de l'habitat, de l'informatique et des industries agroalimentaires et pharmaceutiques. Cependant le développement industriel a induit des changements climatiques allant jusqu'à basculer des régions toutes entières vers des climats assez chauds nécessitant impérativement la production de froid et de réfrigération pour y vivre. Ces facteurs sont parmi les principaux stimulants pour un très grand nombre de travaux concernant le développement des systèmes de réfrigération ou de climatisation qui tout en devant être assez performants pour satisfaire les besoins grandissants doivent aussi veiller à ne pas avoir d'impact négatif envers l'environnement, visant à promouvoir des fluides pouvant remplacer efficacement les fluides classiques bannis à jamais tels que les CFC et les HCFC.

Dans le contexte actuel caractérisé par une hausse importante des prix de l'électricité, le recours à des machines à absorption fonctionnant avec des fluides frigorigènes qui ne détruisent pas la couche d'ozone et ne contribuent pas à l'effet de serre, est devenu impératif. Ces machines offrent la possibilité de climatiser des espaces entiers avec une grande efficacité énergétique et sont considérées comme une solution alternative aux machines à compression mécaniques grandes consommatrices d'énergie électrique et qui utilisent des fluides frigorigènes tels que les Hydrofluoro-Carbone ou HFC qui ont remplacé les (Chloro-Fluoro-Carbone) CFC et les (Hydro-Chloro-Fluoro-Carbone) HCFC nocifs pour l'environnement et qui sont interdits comme mentionné ci-dessus. Cependant les HFC sont caractérisés par un potentiel de destruction de l'ozone nul (ODP) mais un potentiel global de réchauffement assez important (GWP). En dépit de cet inconvénient ils restent assez utilisés en mélange dans le domaine de froid.

La majorité des machines à absorption actuelles opèrent en utilisant les paires classiques: Bromure de lithium-Eau et Ammoniac-Eau. Cependant ces deux systèmes présentent des inconvénients majeurs où pour la première paire les machines à absorption ne peuvent pas

descendre en dessous 8°C pour la production de froid et peuvent faire face à des problèmes de cristallisation des sels [1] tandis que pour celles utilisant la paire Ammoniac- Eau, une corrosion des parties métalliques de la machine peut être induite, particulièrement si elles sont de cuivre qui est thermiquement le plus recommandé.

Par conséquent il est aussi nécessaire de chercher des substituts qui n'engendrent pas les problèmes montrés par les systèmes Chlorure de lithium-Eau et Ammoniac-Eau, tout en étant capables de satisfaire les besoins assez importants de la réfrigération. Pour cela et en dépit du fait qu'ils soient inflammables, les mélanges d'hydrocarbures ont montré des propriétés de réfrigération assez intéressantes avec absence d'impact négative sur l'environnement et donc ils peuvent être considérés comme des substituts adéquats ce qui a motivé leur étude.

En effet dans le cadre de cette étude, tout l'intérêt est porté vers la modélisation de la machine à absorption et au test des mélanges d'hydrocarbures particulièrement d'alcane légers (Propane et Butane) et lourds (n-Heptane, Octane et décane) comme réfrigérants et absorbants, respectivement et aussi des mélanges d'un alcane léger (Propane) comme substituts aux fluides classiques qui ont été bannis.

L'opération des machines frigorifiques à absorption fait intervenir des équilibres de phases vapeur-liquide dans certains compartiments et donc ce travail a aussi été une opportunité de modéliser ces équilibres de phases et aussi tester certains modèles thermodynamiques pour le calcul des coefficients d'activité et de fugacité, et aussi différentes combinaisons Equation d'état-Règle de mélange. Ceci a permis de mesurer l'importance du choix du modèle le plus adéquat et son influence sur la précision des résultats.

Pour cela le manuscrit sanctionnant cette thèse est structuré de la manière suivante :

Le premier chapitre représente l'état des connaissances dans la littérature concernant le froid et les machines frigorifiques qui le produisent.

Un deuxième chapitre traite les bases et les principes de la thermodynamique

Cet outil puissant qui a été conçu pour définir les performances des machines thermiques en termes de chaleur et de travail, selon lequel fonctionnent les machines frigorifiques à absorption objet de cette étude.

L'accent est mis aussi sur les fluides de travail naturels et l'importance de leur choix suivant les critères appropriés.

Le troisième chapitre concerne la description de la problématique, c'est un préambule à l'étude plus précise des modèles thermodynamiques et leur application tels les équations d'états, les modèles d'activités UNIFAC et NRTL.

Un effort particulier est également porté sur la capacité des modèles et équations utilisés pour prédire les équilibres liquide-vapeur et le comportement des hydrocarbures choisis circulant dans ces machines.

Au cours de ce chapitre nous avons mis en évidence les énergies mises en jeu par le calcul des enthalpies et la détermination des performances de la machine étudiée avec les différents étapes de calcul, les algorithmes des programmes de calcul.

Le quatrième chapitre donne la description des méthodes d'optimisation de Simplex version Nelder-Mead et celle basée sur l'algorithme génétique ; utilisées dans le calcul des paramètres d'interaction du modèle NRTL, ainsi que leur comparaison.

Le cinquième chapitre présente les résultats de la simulation de la machine considérée avec les nouveaux fluides testés et proposés et la discussion de ces résultats, la comparaison des modèles utilisés.

Ce manuscrit est clôturé par une synthèse du travail réalisé et une conclusion générale.



# **CHAPITRE I**

## **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## **CHAPITRE I**

### **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

#### **1.1 Introduction**

Les besoins du froid et de la climatisation sont exprimés dans pratiquement tous les secteurs, particulièrement ceux de l'habitat, industriels, alimentaires, pharmaceutiques, etc. La diversification des énergies primaires, le caractère écologique et la surcharge des réseaux électriques durant les périodes de températures élevées, ont relancé l'utilisation et le développement des machines à absorption qui ont aussi montré des caractéristiques très positives de par le fait qu'elles ne font intervenir qu'une seule pompe et donc une consommation d'énergie assez insignifiante qui peut même être fournie à partir de la valorisation énergétique d'un grand nombre de rejets industriels. Par conséquent il peut être admis qu'actuellement les machines à absorption constituent les systèmes thermiques les plus répandues dans le monde à cause de leur technologie considérée sensiblement assez évoluée mais comparativement à la technologie de production du froid à partir du solaire.

#### **1.2 Principe de production du froid**

D'une manière générale le froid est caractérisé par une extraction de la chaleur à un corps, d'où une baisse de sa température pouvant même engendrer des changements d'état qui peuvent donner lieu par exemple à une condensation ou à une solidification.

La production du froid est généralement réalisée selon un cycle thermodynamique qui globalement permet le transport de la chaleur d'une source froide vers une autre chaude. Cependant et d'après le second principe de la thermodynamique ce transfert de chaleur 'contre nature' ne peut jamais avoir lieu d'une manière spontanée où la chaleur passera d'un corps froid vers un corps chaud, sans aucune quelconque intervention de l'extérieur. Par conséquent de l'énergie, particulièrement sous forme de travail doit être apportée au système. Par conséquent la réfrigération d'un produit peut être considérée comme un processus endothermique qui peut mettre

en œuvre des dispositifs technologiques variés, impliquant des fluides d'une grande diversité qui servent aussi bien pour la production du froid que pour son transport vers les lieux d'utilisation.

### **1.2.1 Modes de production du froid**

La production du froid qui consiste à absorber de la chaleur renfermée dans un milieu peut être obtenue suivant les différents modes suivants:

- La sublimation d'un solide: elle consiste à le faire passer de l'état solide directement à l'état vapeur par absorption de chaleur. Le cas le plus courant est celui du CO<sub>2</sub> qui à la pression atmosphérique a une température de sublimation de  $-78.9^{\circ}\text{C}$ ;
- La détente d'un gaz comprimé elle repose sur le principe de l'abaissement de la température d'un fluide lors de sa détente (avec ou sans travail extérieur). Cependant, cet abaissement est plus important lors de la détente sans travail extérieur (détente Joule -Thomson: étranglement à travers une vanne);
- Le refroidissement thermoélectrique (effet Peltier): il est utilisé pour produire de très petites quantités de froid. Il consiste à faire passer un courant continu dans un thermocouple constitué de conducteurs de natures différentes reliés alternativement par des ponts de cuivre.
- La désaimantation adiabatique: elle consiste en une réorganisation du cortège électronique d'un corps, ce qui permet l'obtention de très basses températures.
- La vaporisation d'un liquide en circuit fermé: elle permet de produire du froid par l'absorption de la chaleur à travers un échangeur (évaporateur), la vapeur ainsi produite étant ultérieurement liquéfiée dans un autre échangeur (condenseur). Le fluide décrit ainsi un cycle au sein d'une machine fonctionnant de manière continue. Les machines utilisant ce principe peuvent être regroupées en deux grandes familles qui sont les machines à compression mécanique et les machines à absorption.

## **1.3 Historique des machines frigorifiques**

### **1.3.1 Machines frigorifiques à compression mécanique**

Les premières machines à compression qui pouvaient produire de la glace ou refroidir des saumures sont dues à l'écossais James Harrison (brevets en 1855-1856 et 1857) [2]. Ensuite la technologie des systèmes frigorifiques à compression évolua vers l'utilisation des différents frigorigènes, dont récemment les chlorofluorocarbones (CFC). La mise en évidence de l'action néfaste du chlore sur la couche d'ozone conduisit au protocole de Montréal en 1987 visant l'interdiction de ces composés qui furent alors remplacés par les hydrofluorocarbones (HFC) purs

ou en mélanges. Ces fluides n'ont pratiquement aucune action sur la couche d'ozone, mais contribuent au réchauffement de la planète d'où leur abondance au profit des fluides frigorigènes classiques tels que l'ammoniac, l'eau et les hydrocarbures qui présentent une action très faible ou presque nulle sous forme d'effet de serre. Le développement des compresseurs a aussi beaucoup contribué à l'évolution de ces machines. Donc il est assez important de considérer le problème du choix des fluides de travail à utiliser de par les nouvelles contraintes et leurs conséquences environnementales, ce qui sera discuté plus en détail dans le chapitre suivant.

### **1.3.2 Machines frigorifiques à absorption**

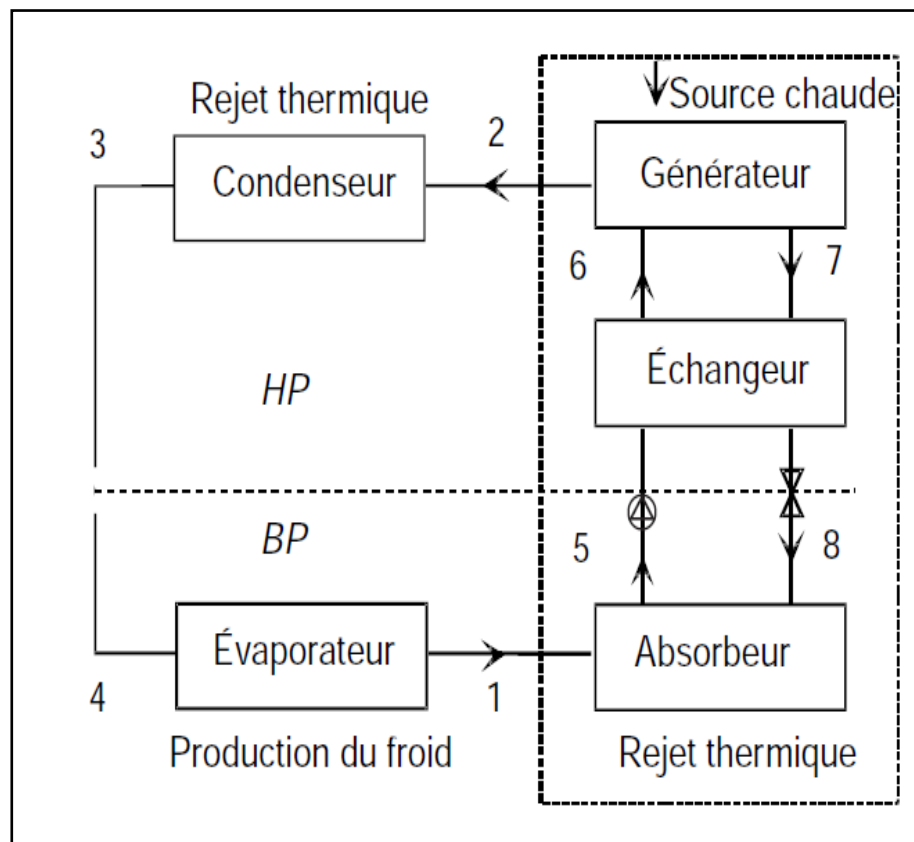
Le procédé de production de froid le plus ancien opérant selon le cycle frigorifique à absorption fût connu depuis 1777. Ce n'est qu'en 1810 que J. Leslie construisit la première machine frigorifique à vide fonctionnant avec de l'eau et de l'acide sulfurique comme fluide frigorigène et agent absorbant, respectivement [3-4]. Puis en 1859, Ferdinand Carré réussit une découverte fondamentale concrétisée par la mise au point d'une machine frigorifique à absorption travaillant en continu à partir du mélange binaire ammoniac/eau. Ces machines furent aussitôt opérationnelles mais leur étude thermodynamique fût entamée par l'allemand Edmund Altenkirch [5], ce qui a permis l'apparition aux états unis de la machine à absorption utilisant le couple Eau –Bromure de lithium, vers les années 1940 son utilisation dans la climatisation selon une puissance de 523 kW [5]. Les machines à absorption sont utiles pour valoriser une source de chaleur à température modérée (rejets industriels, énergie solaire, biomasse). Elles offrent l'avantage de ne pas faire intervenir des machines tournantes, à l'exception d'une pompe pour faire fonctionner le cycle où une chaleur est utilisée à la place de l'énergie mécanique.

Ces machines utilisent un mélange de travail constitué d'un composé léger, le réfrigérant et d'un composé lourd, l'absorbant. Une caractéristique essentielle de tous les systèmes à absorption est d'utiliser des fluides naturels comme l'eau et l'ammoniac [6], particulièrement dans le contexte actuel d'élimination des CFC, HCFC et la lutte contre les gaz à effet de serre (HFC). C'est un argument majeur en faveur des systèmes à absorption dont les fluides sont sans action néfaste sur l'environnement et c'est aussi la raison pour laquelle ces systèmes trouvent d'importants débouchés dans les pays développés comme les états unis, le Japon et la Corée du sud. Leur marché connaît actuellement un fort développement en Chine. Néanmoins en Europe, les pics de consommation électriques ont lieu en hiver ce qui explique une demande moins intense sur l'absorption liquide. Cependant sur le marché, des unités sont proposées dans une gamme de puissance frigorifique allant de 100 kW à plusieurs MW, selon plusieurs configurations différentes parmi lesquelles se distinguent les suivantes:

### 1.3.2a Machine frigorifique à absorption (simple effet)

Ce cycle est représenté dans la figure 1.1 et est constitué de quatre éléments principaux: un bouilleur, un condenseur, un évaporateur et un absorbeur. Il utilise trois sources de chaleur : la source froide (correspondant à la température de l'évaporateur), la source chaude, d'où vient l'énergie thermique utile, nécessaire au chauffage du bouilleur, et enfin la température intermédiaire de rejet thermique pour le condenseur.

Ce cycle est utilisé dans le cas de températures modérées dans le générateur et a fait l'objet de plusieurs études dont celles de Meunier [7], Bulgan [8], Joudi [9] et plus récemment Mansouri [10].



**Figure 1.1:** Machine frigorifique à sorption [11]

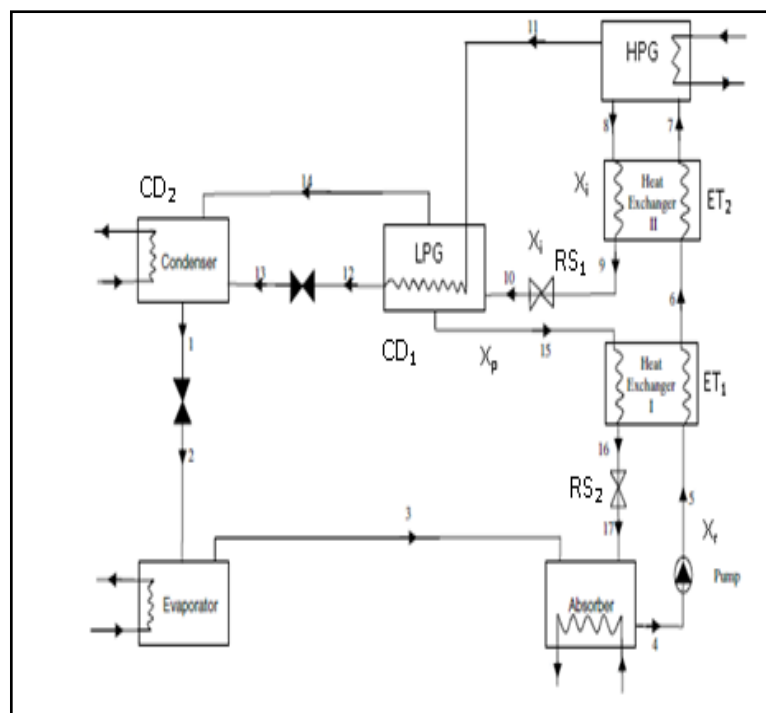
Dans certaines machines les phénomènes d'absorption et de désorption s'effectuent en deux ou plus étages, d'où les cycles frigorifiques multi-étagés.

Le recours à des machines à plusieurs effets a pour but d'améliorer l'efficacité thermodynamique et devient inévitable dès que certaines températures limites sont atteintes pour un fonctionnement à un seul étage, ce qui nécessiterait un taux de compression excessif. Donc la multiplication du nombre d'effets est directement liée à l'amélioration du COP de la machine à absorption. Ceci justifie le grand nombre de travaux rapportés et concernant surtout les machines à double et à triple effets.

### 1.3.2b Machine frigorifique à double effet

Le cycle à double effet fût introduit entre 1956 et 1958 [12, 13]. Il existe plusieurs variantes surtout si l'intérêt est pour la production simultanée de froid et de chaleur (thermo-frigo-pompes). Des recherches ont montré qu'avec un cycle à double effet un coefficient de performance de 1.2 peut être atteint [14, 15]. Ce cycle comporte deux configurations classiques qui sont représentées dans les figures 1.2 et 1.3 [15, 16].

La figure 1.2 montre le schéma d'une machine à absorption bi-étagée, fonctionnant avec le couple Eau/Bromure de lithium. Elle comporte deux générateurs, un condenseur, un évaporateur, un absorbeur, une pompe, deux échangeurs de solution, deux organes de détente et deux réglers de solution.

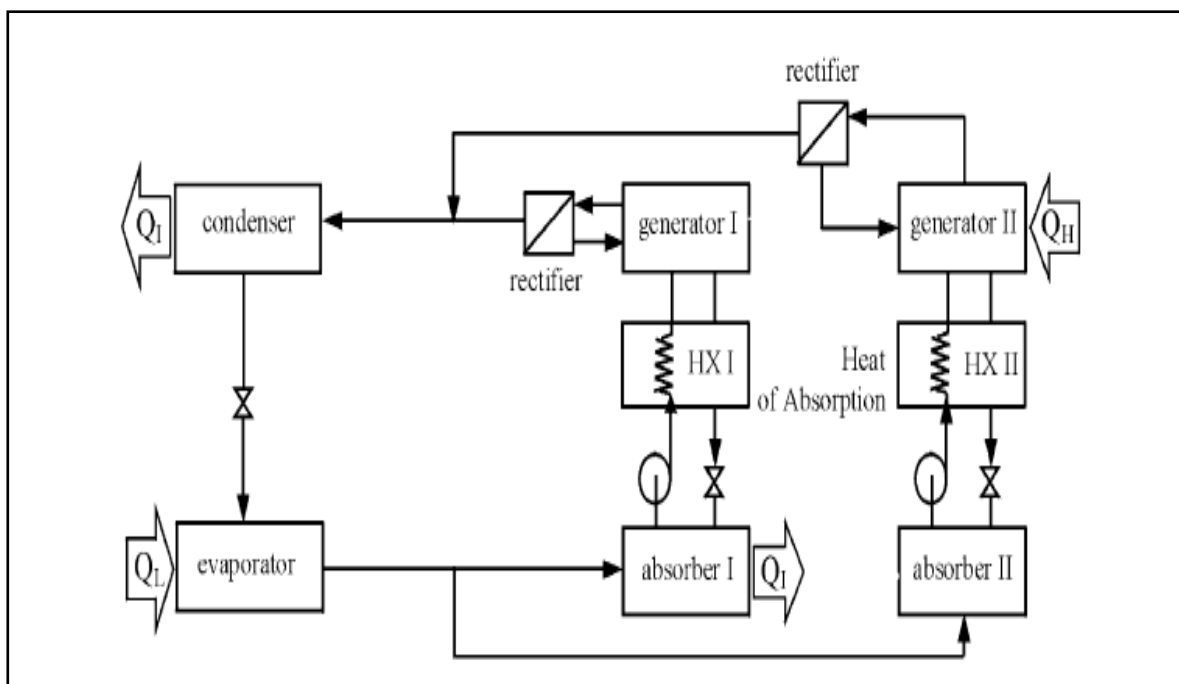


**Figure 1.2 :** Machine frigorifique à double effet (écoulement en série fonctionnement à trois niveaux de pression) [15]

Le cycle à double effet est un cycle tritherme à trois pressions où la solution riche en fluide frigorigène issue de l'absorbeur est envoyée par la pompe vers le générateur (HPG) à haute pression, en traversant successivement deux échangeurs (ET<sub>1</sub> et ET<sub>2</sub>) pour atteindre progressivement la température de sortie du générateur ( $T_M$ ), provoquant la désorption partielle du frigorigène dont la vapeur (supposée pure pour le couple eau/bromure de lithium, mais nécessitant toutefois une rectification pour le couple ammoniac/eau) chauffe le second générateur (GE<sub>2</sub>) par condensation dans le condenseur (CD<sub>1</sub>).

La solution sort du générateur ( $GE_1$ ) à haute pression avec un titre intermédiaire  $x_i$ , après un refroidissement dans l'échangeur ( $ET_2$ ) et une détente jusqu' à  $P_1$  (pression intermédiaire) dans le régleur  $RS_1$ , pénètre dans le générateur ( $GE_2$ ), où chauffée par le condenseur ( $CD_1$ ), elle libère de la vapeur de frigorigène qui va se liquéfier dans le condenseur ( $CD_2$ ). Elle y rejoint la fraction de frigorigène qui s'est condensée dans ( $CD_1$ ) et qui y pénètre en traversant le régleur ( $DT_1$ ), la solution intermédiaire s'épuise ainsi partiellement et se transforme en solution pauvre de titre  $x_p$ , elle se refroidit dans l'échangeur de ( $ET_1$ ), se détend et passe dans l'absorbeur.

Le fluide frigorigène pur liquide se détend et passe dans l'évaporateur puis dans l'absorbeur, où il rencontre la solution pauvre, entamant un nouveau cycle.



**Figure 1.3 :** Cycle à absorption à double effet à écoulement parallèle fonctionnant à deux niveaux de pression [3]

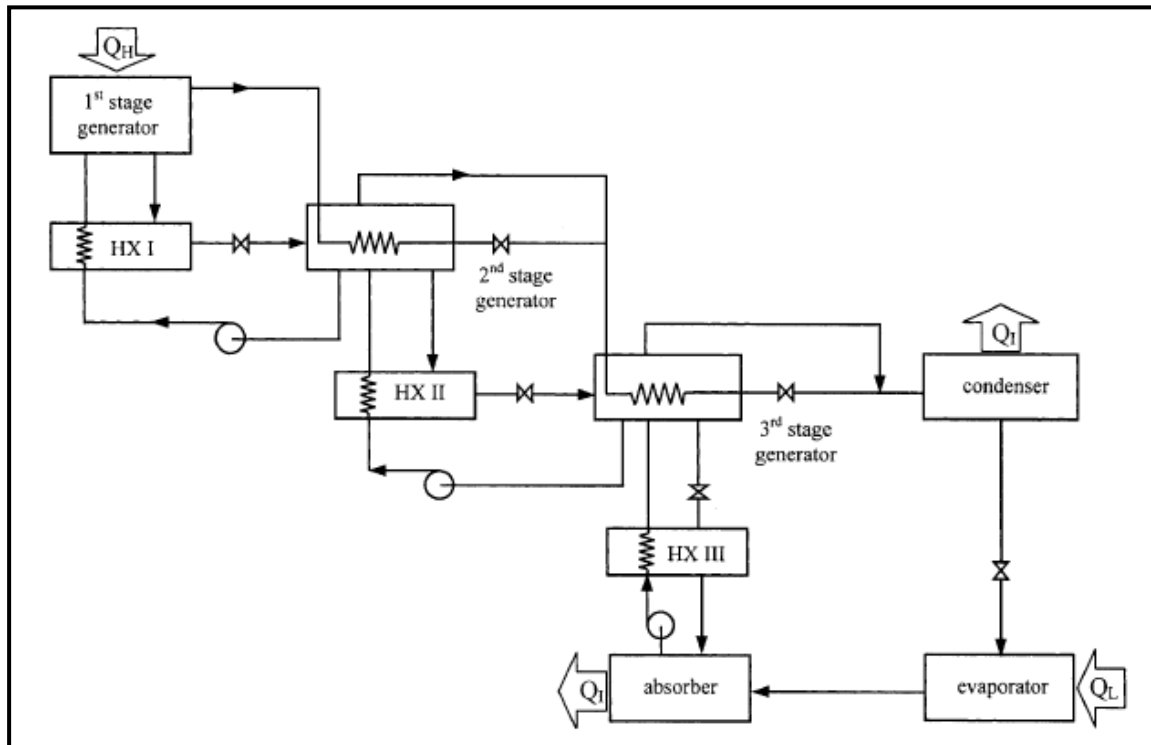
La figure 1.3 représente une autre configuration d'un cycle à double effet à écoulement parallèle fonctionnant avec le système binaire  $NH_3$ /eau et où il n'y a que deux niveaux de pression avec l'eau comme absorbant, évitant ainsi des problèmes de cristallisation dans l'absorbeur. Pour cette configuration une source de chaleur extérieure fournit de la chaleur au générateur 2, mais la chaleur dégagée lors de l'absorption est utilisée comme énergie motrice pour le générateur 1.

Dans le domaine de la climatisation plusieurs climatiseurs individuels de faible puissance (à partir de 10kW) sont produits en série et peuvent être alimentés par de l'eau chaude pressurisée, par de

la vapeur à moyenne pression (5bar) ou à partir de chaudières à gaz. Ceux à double effet ont un COP variant de 1 à 1.1 et pouvant atteindre 1.2 à 1.3 si l'alimentation est de la vapeur [2].

### 1.3.2c Cycles à triple effets

Dans la recherche d'un COP plus élevé, le cycle à triple effet a été étudié pendant de nombreuses années par plusieurs laboratoires et constructeurs [14, 17]. Un COP compris entre 1.5 et 1.6 a été montré [18]. La figure 1.14 représente un tel cycle.



**Figure 1.4 :** Cycle à triple effet opérant avec 4 niveaux de pression. La chaleur de condensation venant de l'étage de pression supérieure est utilisée pour la séparation du réfrigérant dans l'étage le plus bas de pression [16].

## 1.4 Autres systèmes continus à absorption

### 1.4.1 Cycle GAX

Ce cycle considéré comme avancé fût introduit en 1911 par Altenklich et Tenckhoff [5,6]. La figure 1.5 montre le schéma de fonctionnement d'un tel cycle. Il est considéré comme une évolution du cycle simple mais il comprend un échangeur de chaleur plus sophistiqué entre l'absorbeur et le régénérateur, d'où le nom GAX (Générateur/Absorbeur/HX). Il est à deux niveaux de pression, avec des variations importantes de température dans le régénérateur et l'absorbeur et donc de changements de concentrations. Ce cycle diffère du cycle à absorption à simple effet, dans la gestion de la chaleur au niveau des sources pour l'absorbeur et le générateur+rectifieur.



Ce cycle GAX, a été testé dans le conditionnement d'air par Garimella en 1996 [19]. Il permet d'obtenir des COP supérieurs au cycle simple d'environ 50%.

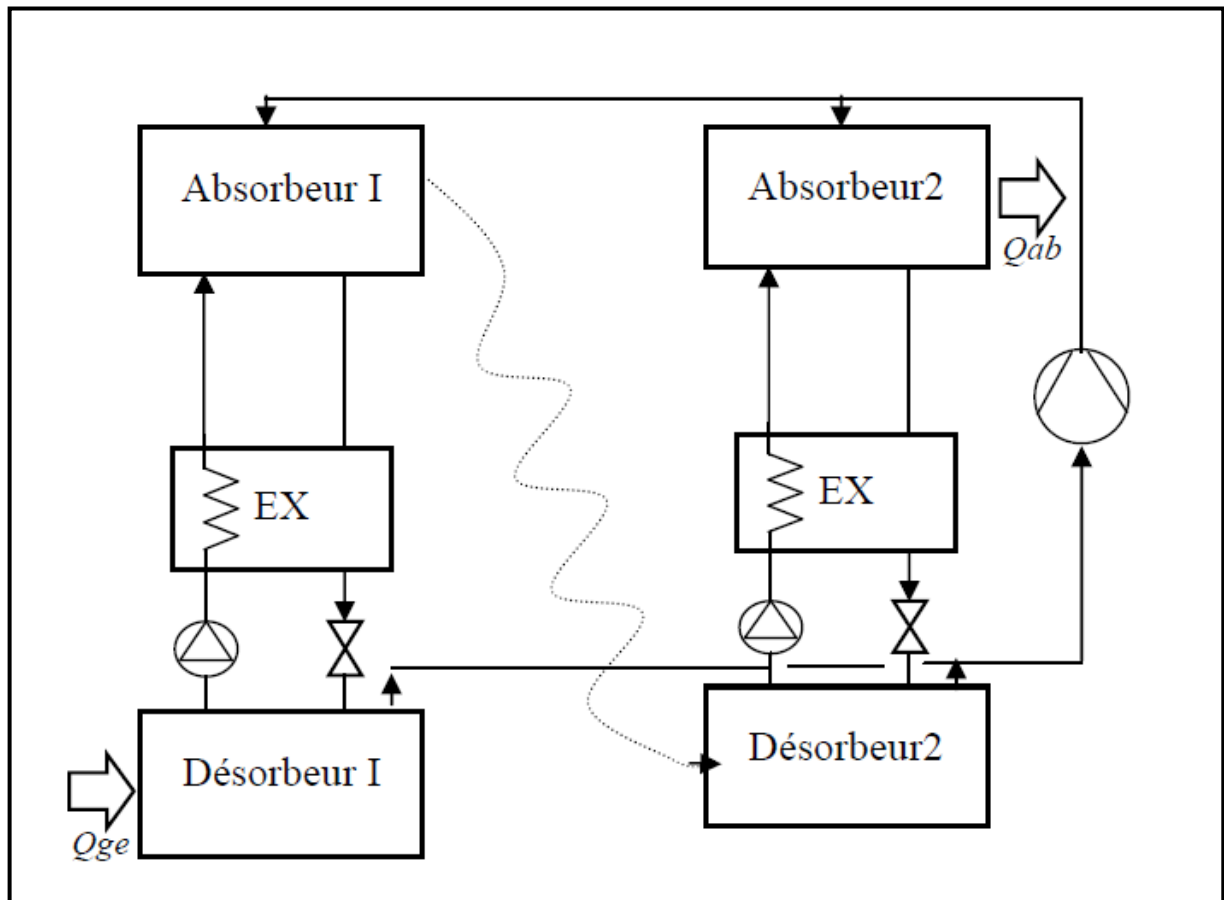


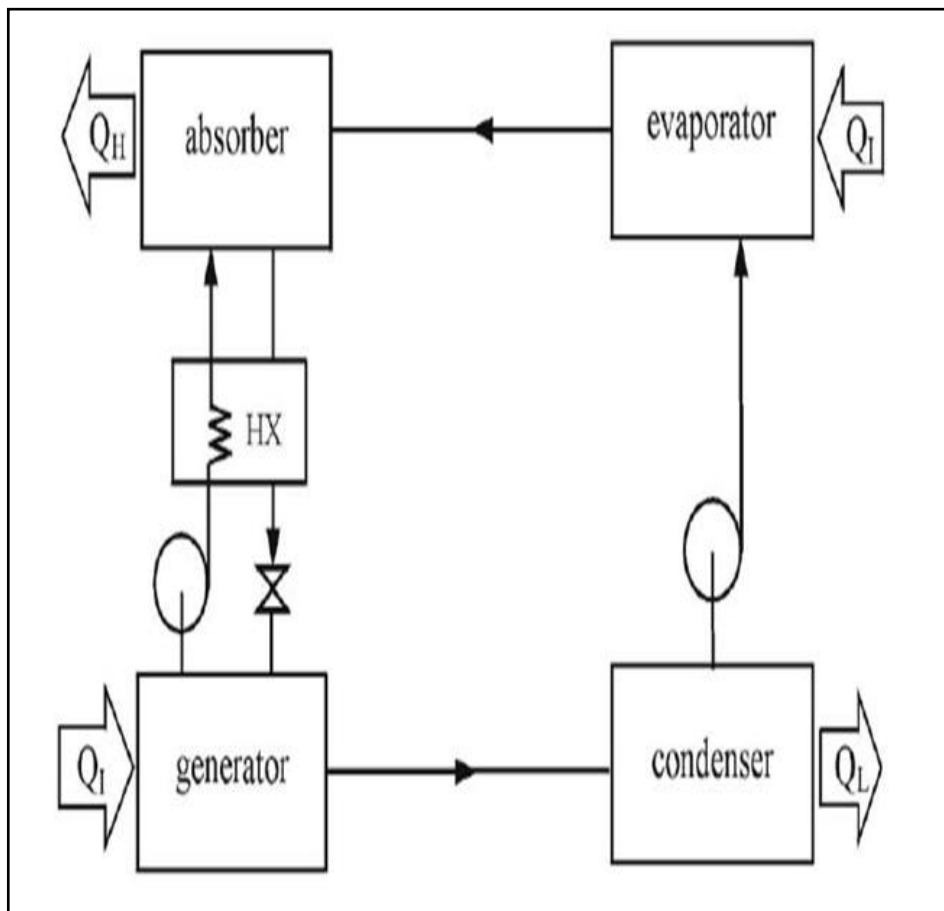
Figure 1.5 : Schéma de fonctionnement d'un cycle GAX.

#### 1.4.2 Transformateur de chaleur à absorption

Un bon nombre d'études concernant les transformateurs de chaleur sont rapportées dans la littérature et ont été menées par exemple par Berntsson et al. [20], Stephan K et al. [21] et Mashino [22], et plus récemment par Escobar, R. F et al. [23] et Velasquez et al. [24].

Figure 1.6 montre le schéma d'un tel transformateur où dans ce système la température de la chaleur motrice est comprise entre celle du puits chaud  $T_C$  et de la source froide  $T_F$ , donnant lieu à une thermopompe, puisque la source à basse température (condenseur) ne cède pas de la chaleur mais en reçoit une partie de l'énergie thermique motrice apportée au système à la température  $T_M$ , répartie entre le générateur et l'évaporateur et transférée à l'extérieur par l'absorbeur AB, à un niveau de température supérieur, constituant l'effet utile du transformateur thermique. Le restant est cédé à l'extérieur, à un niveau inférieur par le condenseur dans ce système [25] qui est souvent de forte

puissance avec l'avantage d'utiliser de l'énergie gratuite. Il est assez rencontré dans l'industrie chimique.



**Figure 1.6 :** Transformateur de chaleur à absorption [16].

### 1.4.3 Système à absorption-diffusion

Ce système avait été mis au point vers 1922 par les ingénieurs suédois Platen et Munsters [26]. La figure 1.7 montre le schéma d'une petite machine frigorifique à absorption fonctionnant avec un mélange binaire d'ammoniac et d'eau et qui présentant une particularité avec la présence au niveau de l'évaporateur de petites quantités d'hydrogène ou d'hélium à travers lesquelles l'ammoniac peut diffuser. L'autre particularité de cette machine à diffusion provient du fait qu'elle ne comporte pas de pompe de circulation et donc il n'y a aucune pièce en mouvement qui nécessiterait de l'entretien, d'où une consommation énergétique exclusivement thermique.

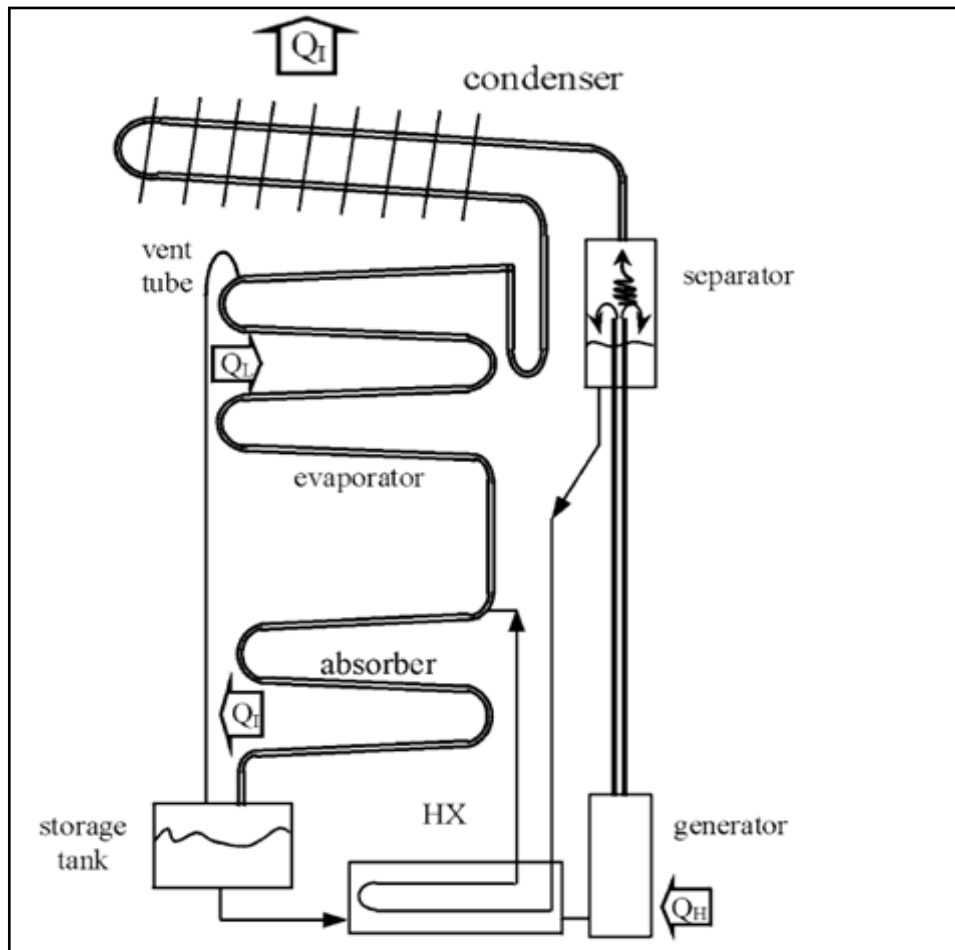
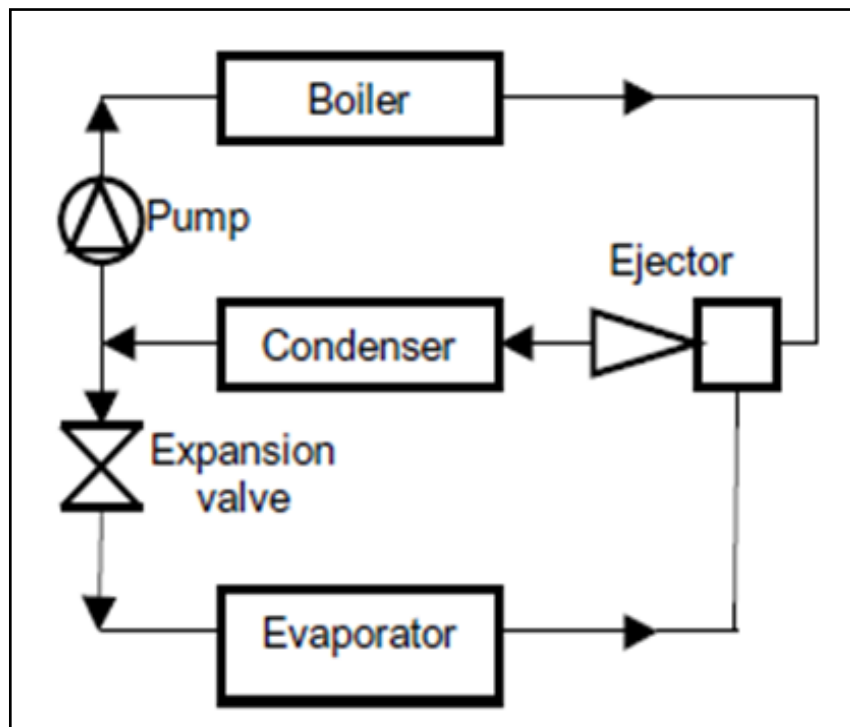


Figure 1.7 : Machine frigorifique à absorption-diffusion

## 1.5 Autres Systèmes utilisant la vaporisation d'un frigorigène

### 1.5.1 Machine frigorifique à éjection de vapeur

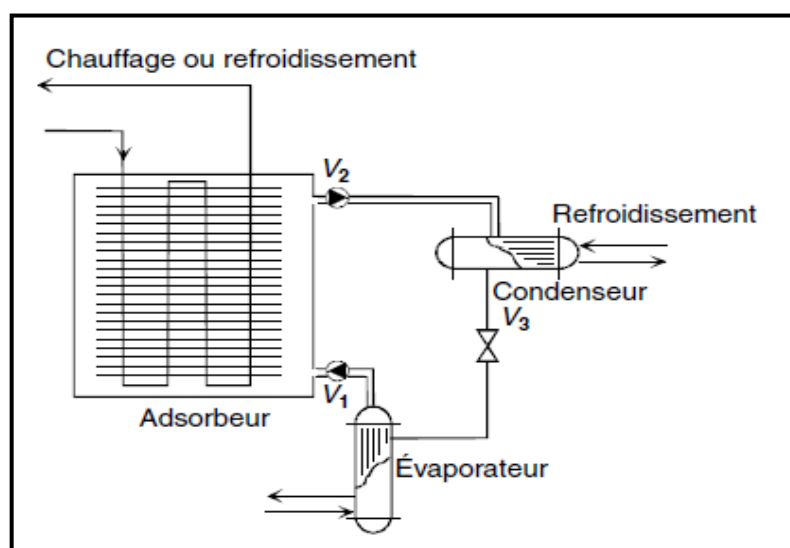
Parmi les machines thermodynamiques à trois sources de chaleur, la machine à éjecto-compresseur [27] présente un intérêt certain en raison de sa simplicité de conception dans le cas d'une utilisation d'énergie gratuite (énergie solaire) ou à bas niveau de température (rejets thermiques). Elle est constituée de deux boucles [28]: une motrice, avec un bouilleur en contact avec la source chaude et l'autre frigorifique composée d'un évaporateur en contact avec la source froide. Ces deux boucles sont reliées par l'éjecteur compresseur et par le condenseur. A la sortie du condenseur, le fluide moteur est mis sous pression grâce à une pompe alors que le fluide générateur traverse un détendeur.



**Figure 1.8:** Machine frigorifique à éjection [28]

### 1.5.2 Machine frigorifique à adsorption

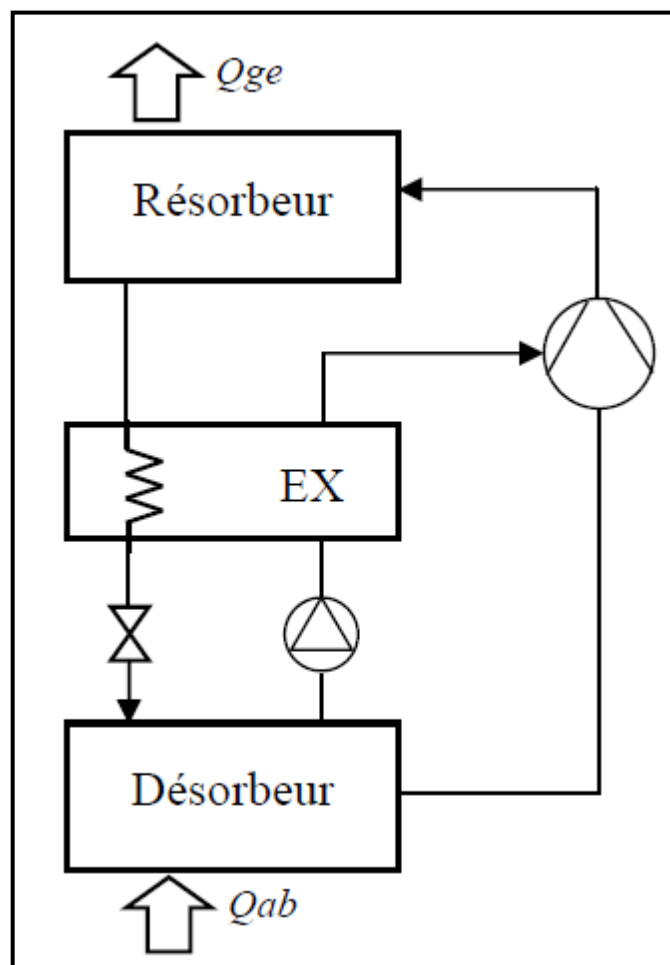
C'est un système tritherme dont lequel la fixation de la vapeur de frigorigène se fait sur la surface de l'adsorbant solide qui présente une grande affinité pour le frigorigène et l'adsorption de la vapeur s'accompagne d'un fort dégagement de chaleur. Il faut noter que ces systèmes ont un fonctionnement intermittent avec très peu d'utilisation pratique.



**Figure 1.9 :** Représentation schématique des composants d'un cycle intermittent à adsorption [2].

### 1.5.3 Cycle combiné absorption-compression

Altenkirch en 1950 proposa pour la première fois ce cycle qui peut fonctionner comme pompe à chaleur par couplage de la partie compression du système à compression et de la partie froid de la machine à absorption [5]. Il a une configuration identique à celle du système à compression de vapeur ordinaire, avec seulement une différence en remplaçant le compresseur et l'évaporateur par un résorbeur et un désorbeur qui absorbe et qui génère les vapeurs, respectivement.



**Figure 1.10 :** Machine à double service pour production combinée de froid et de chaleur [29]

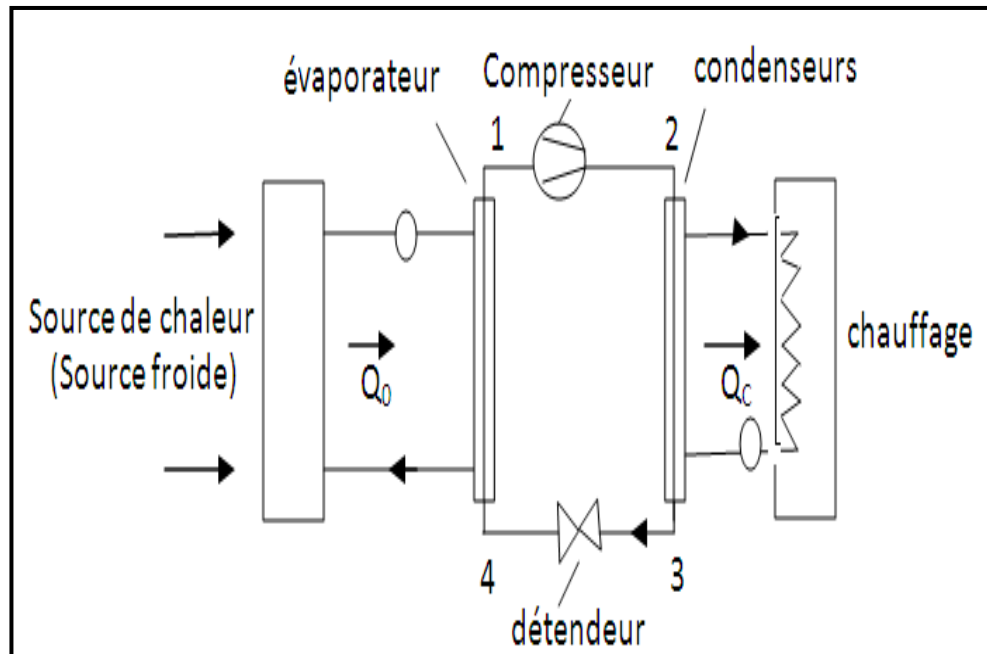
### 1.5.4 Thermo frigo pompe –Pompe à chaleur

Ce sont les systèmes frigorifiques utilisés simultanément pour la production de froid et de chaleur utiles. Ils sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels et leurs études ont considérées par plusieurs chercheurs comme Meunier et al. [30, 31].

Une pompe à chaleur est une installation frigorifique dans laquelle le but n'est pas de produire du froid dans l'évaporateur, mais plutôt de produire de la chaleur dans le condenseur. Le terme pompe

vient du fait de l'élévation dans le condenseur du niveau thermique d'une certaine quantité de chaleur disponible à la température de l'évaporateur.

Le cycle de la pompe de chaleur est donc le même que celui de la machine frigorifique, comme montré par la figure 1.11 suivante:



**Figure 1.11** : Schéma de principe d'une pompe à chaleur [5]

Finalement il faut souligner que le fonctionnement des machines frigorifiques à absorption est basé sur l'application des bases et des principes de la thermodynamique, particulièrement en ce qui concerne leurs performances. Ceci est l'objet du chapitre suivant.

## **CHAPITRE II**

# **ASPECTS THEORIQUES DES MACHINES FRIGORIFIQUES A ABSORPTION**

## **CHAPITRE II**

### **ASPECTS THEORIQUES DES MACHINES FRIGORIFIQUES A ABSORPTION**

#### **2.1 Introduction**

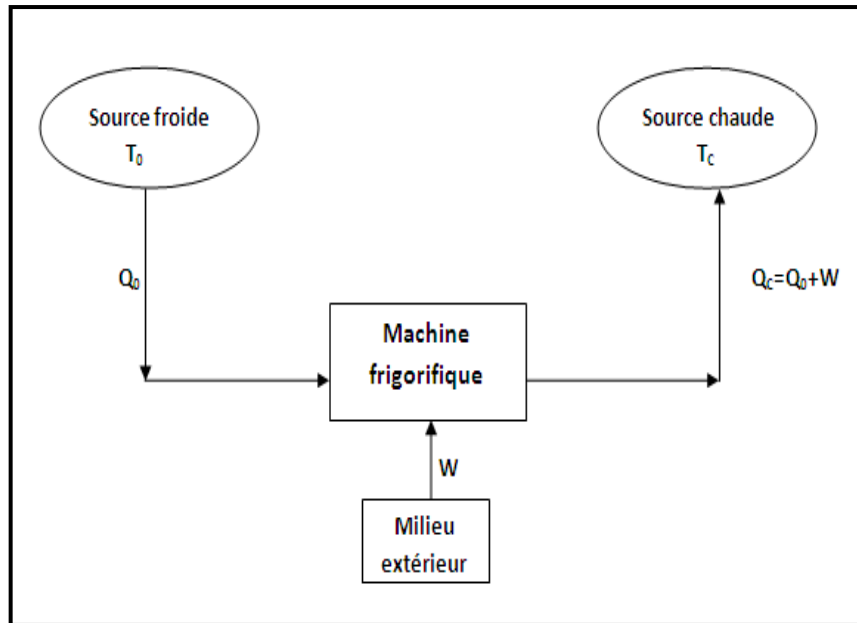
Une bonne compréhension du fonctionnement d'une machine frigorifique à absorption nécessite la connaissance des principes de base de la thermodynamique et la maîtrise des transformations subies par le fluide qui circule dans le circuit de cette machine. Ce chapitre considère surtout l'importance du choix du couple frigorigène-absorbant pour obtenir des performances satisfaisantes et acceptables tout en tenant compte de la contrainte environnementale. En effet les problèmes connus et liés à l'environnement qui ont conduit au bannissement des CFC et HCFC constituent un argument de taille en faveur des systèmes à absorption qui connaissent actuellement un développement appréciable. Ceci est surtout soutenu par leur caractéristique essentielle d'utiliser de nouveaux fluides autres que ceux classiques, capables de donner de meilleurs efficacités énergétiques, particulièrement lorsqu'ils sont couplés au solaire, renforçant ainsi la tendance de produire du froid à partir du chaud.

#### **2.2 Cycles thermodynamiques de production de froid**

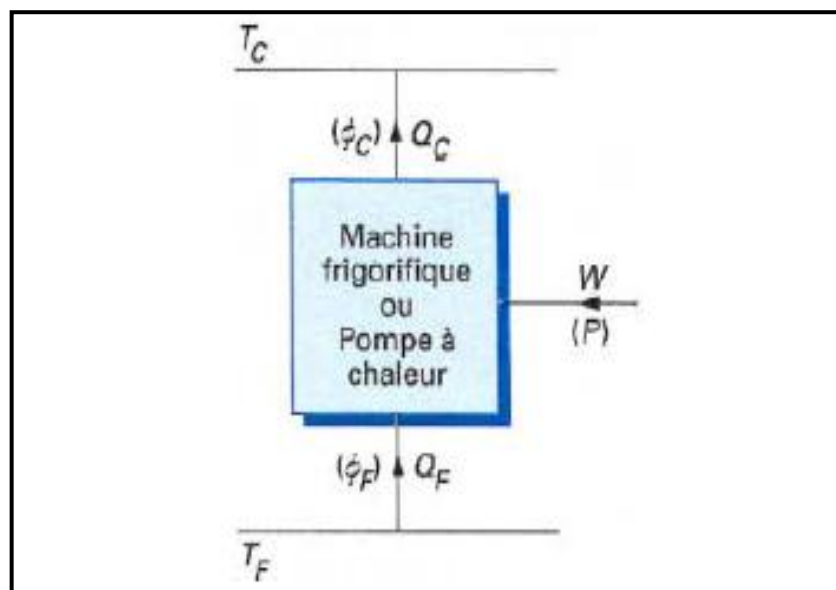
##### **2.2.1 Cycle ditherme - machine frigorifique à compression de vapeur**

Le principe de fonctionnement d'une machine frigorifique à compression d'une vapeur découle directement de l'application du second principe de la thermodynamique. Dans une telle machine, il est nécessaire de disposer d'au moins deux sources de chaleur [32], l'une sera appelée source froide où a lieu le soutirage de chaleur et l'autre source chaude où a lieu la restitution ou le rejet de cette chaleur,  $W$  étant l'énergie mécanique reçue, comme montré par les figures 2.1 et 2.2 suivantes:





**Figure 2.1** : Application du second principe de la thermodynamique à une machine frigorifique à compression d'une vapeur [5]



**Figure 2.2** : Système ditherme

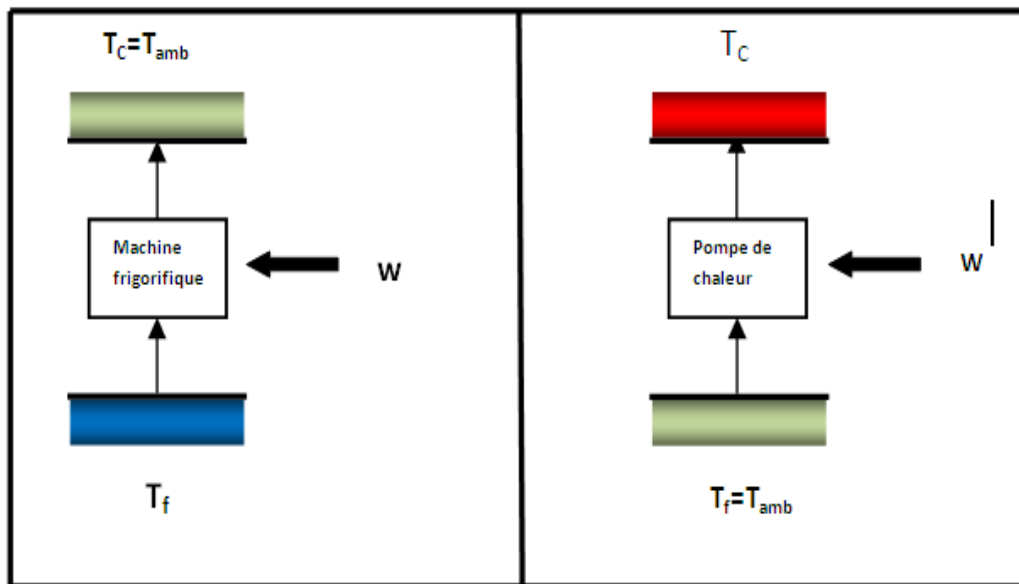


Figure 2.3 : Pompe à chaleur/Machine frigorifique (système ditherme)

### 2.2.2 Cycle tritherme- machine consommant de l'énergie thermique

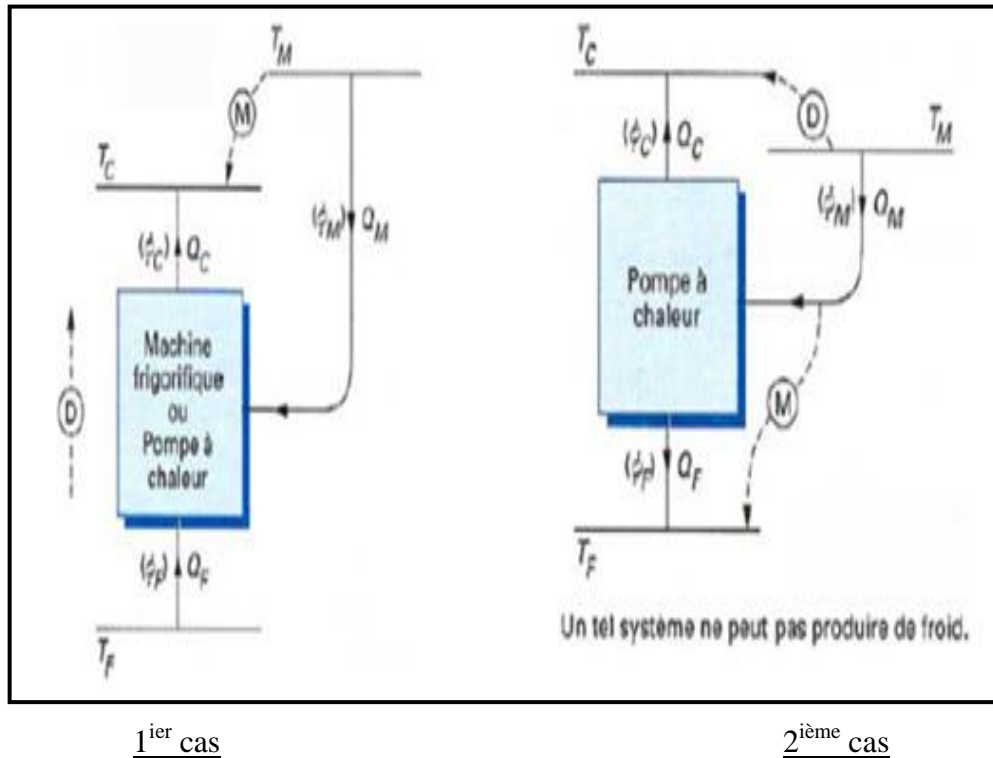
Ces machines sont utiles pour valoriser une 3<sup>ème</sup> source à température modérée  $T_M$  (rejets industriels, énergie solaire, biomasse) qui selon son niveau thermique, deux cas peuvent être envisagés [32]:

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

Le cycle ditherme est remplacé par un apport de « chaleur motrice » à un niveau supérieur à la source chaude  $T_C$ . De la chute de température entre la source  $T_M$  et la source  $T_C$ , il est possible d'obtenir un effet moteur et la chaleur est ainsi déplacée de  $T_F$  à  $T_C$ .

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

La chaleur motrice de la troisième source est à température intermédiaire entre  $T_C$  et  $T_F$  pour produire l'effet moteur de la chaleur rejetée et n'a qu'une seule issue possible: le puits froid à  $T_F$  et par conséquent c'est une pompe de chaleur et ce système ne peut pas produire du froid, car la chaleur est cédée à la source froide. Les figures ci-dessous montrent les deux cas.



**Figure 2.4 :** Principe d'une machine frigorifique tritherme avec  $T_M > T_C > T_F$

**Figure 2.5:** Principe d'une pompe à chaleur tritherme avec  $T_C > T_M > T_F$

### 2.2.3 Machine frigorifique à compression mécanique

C'est le principe le plus couramment rencontré (90% des installations frigorifiques). Il produit du froid grâce à un fluide frigorigène qui refroidit le milieu en s'évaporant et relargue de la chaleur vers le milieu extérieur en se condensant. Ce système fonctionne à partir d'énergie mécanique fournie par un système électrique. Dans sa version la plus simple un cycle à compression de vapeur (cycle ditherme) comprend essentiellement :

- Un évaporateur dans lequel le fluide frigorigène se vaporise en enlevant une certaine quantité de chaleur  $Q_F$  aux milieux extérieurs :
- Un compresseur mécanique qui aspire les vapeurs formées dans l'évaporateur à la pression  $P_F$ , les comprime et les refoule à une pression  $P_C$ . Le compresseur absorbe l'énergie mécanique  $W$ .
- Un condenseur dans lequel le fluide frigorigène se condense en cédant une certaine quantité de chaleur  $Q_C$  aux milieux extérieurs.
- Un détendeur fixe, qui laisse passer le fluide frigorigène liquide du condenseur vers l'évaporateur en abaissant sa pression de  $P_C$  à  $P_F$ .

Le cycle fondamental d'une telle machine est représenté dans la figure 2.6 suivante:

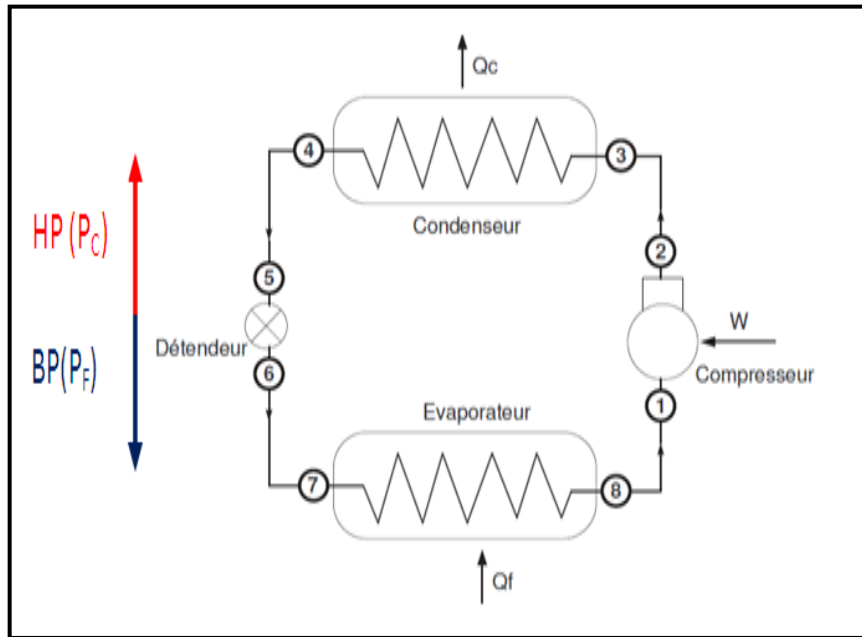


Figure 2.6 : Système frigorifique à compression mécanique de vapeur [33]

Un exemple simple de ce cycle fonctionnant avec le R134a comme fluide frigorigène est représenté par la figure 2.6 où les pertes de charges au niveau du condenseur et de l'évaporateur sont négligées, la compression est supposée isentropique et la détente isenthalpique. Une représentation du diagramme P-h (Mollier) est montrée par la figure 2.7

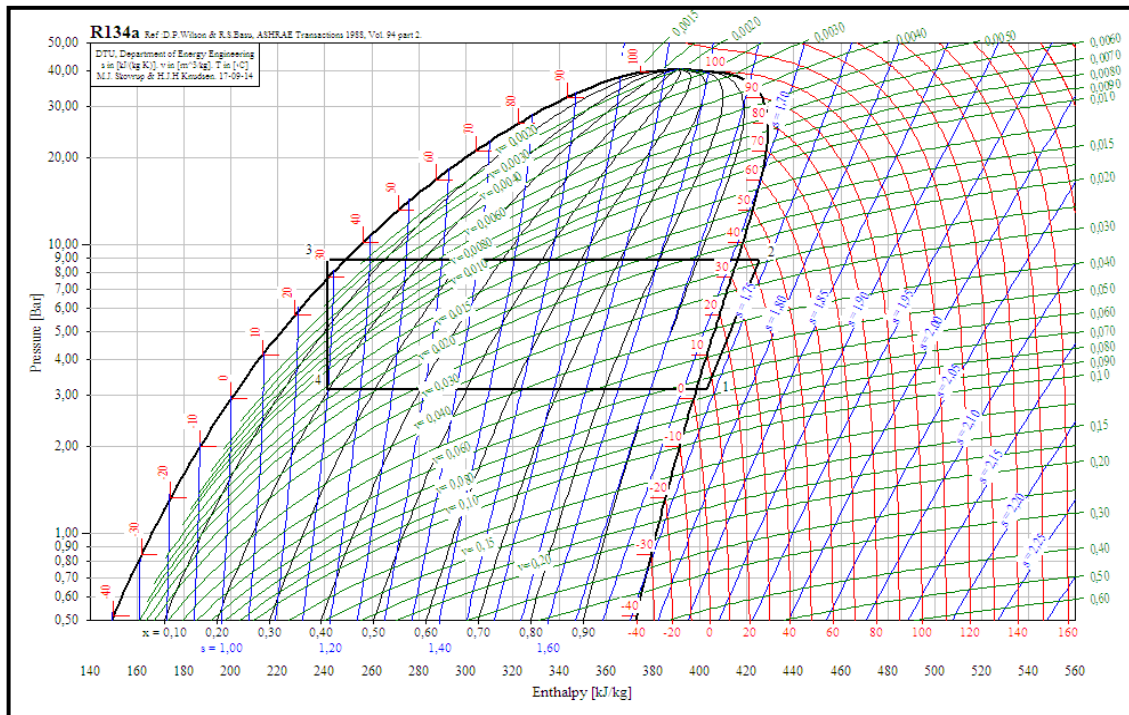


Figure 2.7 : Exemple de cycle frigorifique à compression de vapeur

### 2.2.4 Machine frigorifique à absorption

C'est une machine thermique à vapeur tritherme qui permet un fonctionnement sans apport de travail et qui offre l'avantage de ne pas comprendre de machines tournantes à l'exception d'une pompe. La figure 2.8 montre le circuit de cette machine à absorption dont le principe de fonctionnement est comme suit : la vaporisation du fluide frigorigène liquide détendu se fait en puisant de la chaleur au médium à refroidir, en l'occurrence de l'eau glacée par exemple (2<sup>ème</sup> fluide qui circule dans l'évaporateur). Les vapeurs de fluide frigorigènes parviennent ensuite à l'absorbeur où elles sont absorbées par la solution pauvre venant de l'échangeur de chaleur (contient un faible pourcentage de fluide frigorigène). Cette absorption libère une certaine quantité de chaleur appelée chaleur de sorption. Le mélange (solution pauvre et fluide frigorigène) ayant augmenté son titre en fluide frigorigène est alors dénommé solution riche (grand pourcentage en fluide frigorigène), grâce à pompe de circulation, la solution riche rejoint alors le bouilleur après avoir traversé l'échangeur de chaleur. Dans ce dernier, la solution riche se réchauffe au détriment de la solution pauvre. Le mélange binaire qui arrive au bouilleur y reçoit une certaine quantité de chaleur ce qui permet le dégazage du fluide frigorigène qui passe dans le condenseur tandis que l'absorbant se dirige vers l'absorbeur après passage dans l'échangeur de chaleur. Lorsque l'absorbant est volatil, une certaine quantité d'absorbant passe également en phase vapeur. Une rectification peut alors s'avérer nécessaire (c'est le cas lorsque l'on utilise le couple Ammoniac-Eau).

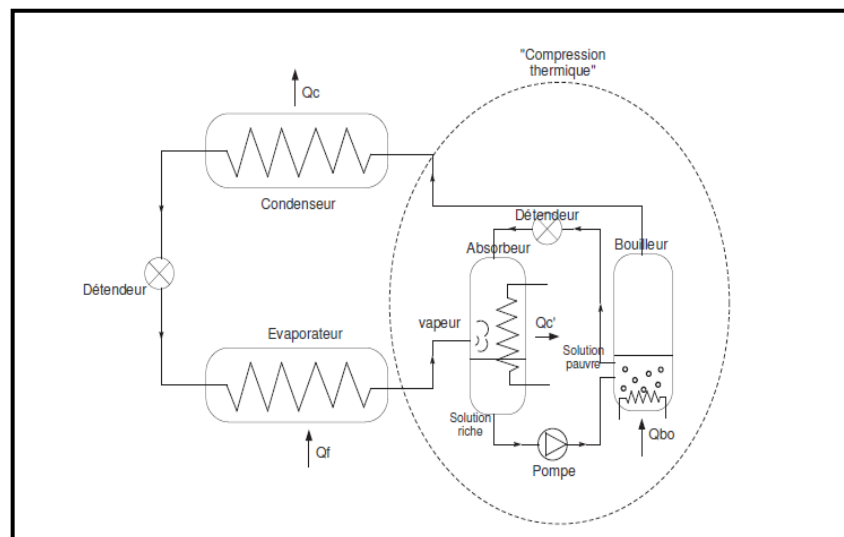
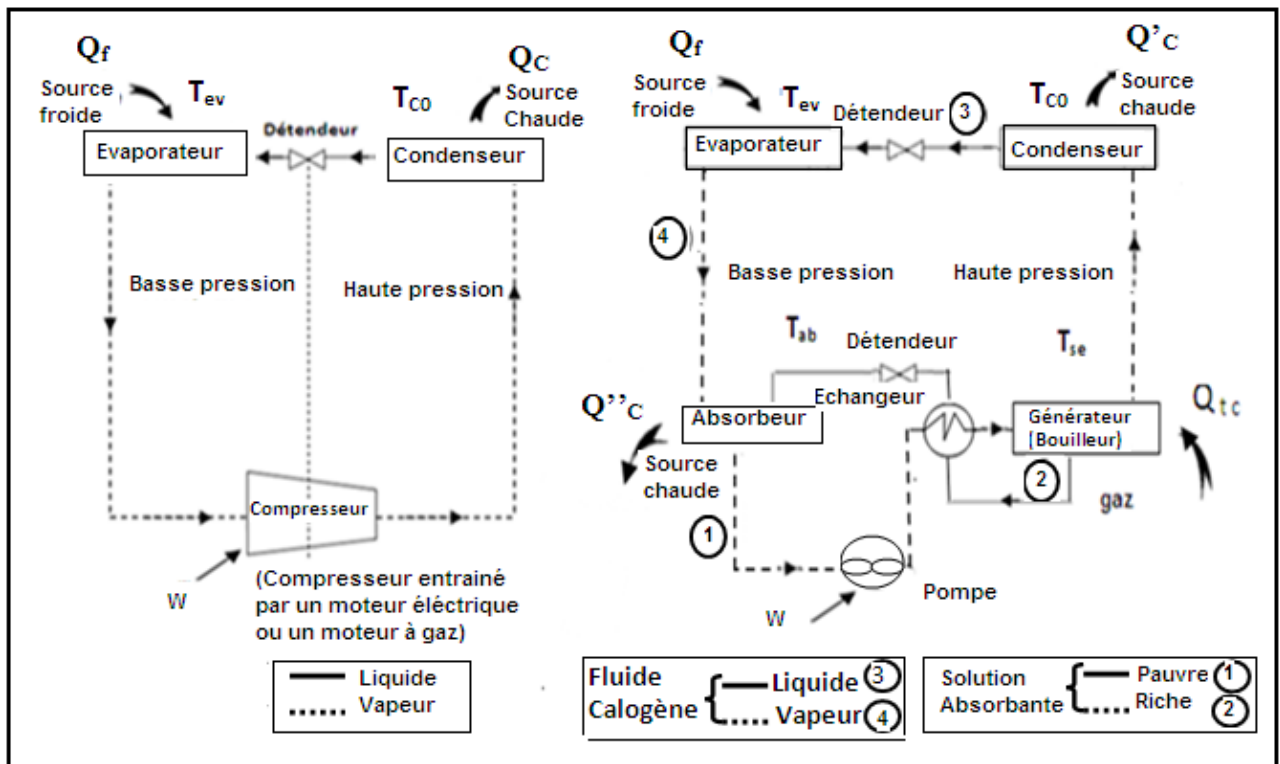


Figure 2.8 : Système frigorifique à absorption [30]

### 2.2.5 Comparaison entre machines frigorifiques à absorption et à compression de vapeur

La comparaison des deux machines frigorifiques permet de constater que les deux machines possèdent un ensemble d'éléments communs qui sont le condenseur, le détendeur et l'évaporateur. Par contre le compresseur mécanique de la machine à compression d'une vapeur est remplacé par

un ensemble d'éléments qui sont le bouilleur, le détenteur, l'absorbeur et la pompe de circulation [34], comme montré par la figure 2.9.



**Figure 2.9 :** Comparaison entre une machine frigorifique à compression mécanique d'une vapeur (a) et d'une machine frigorifique à compression thermique (b) [5].

### 2.2.6 Diagrammes utilisés dans les cycles à absorption

L'étude d'une machine à absorption s'effectue au moyen d'un diagramme, similairement au cas d'une machine frigorifique à compression de vapeur. Toutefois d'autres diagrammes sont utilisés et sont soit le diagramme d'Oldham du mélange binaire considéré, soit celui de Merkel [25]. Le diagramme de Oldham est le plus pratique car les courbes représentant l'équilibre du système binaire en phases vapeur et liquide sont représentées par des droites dans un système de coordonnées dont l'axe des abscisses est gradué en  $^{\circ}\text{C}$  et celui des ordonnées en  $P$ . La figure 2.10 correspond au tracé de ce diagramme pour le couple binaire Ammoniac-Eau, en traits pleins, montrant des courbes correspondant aux points de bulle de 5 mélanges liquides de ce binaire à des teneurs massiques en ammoniac ( $X_l$ ) donnés. Le diagramme comporte en outre à gauche, la courbe correspondant aux pressions de vapeur de l'ammoniac pur, à droite la courbe des pressions de vapeur de l'eau pure et les courbes des points de rosée de 5 mélanges gazeux dont les teneurs massiques en ammoniac ( $X_v$ ) sont indiquées. Il est à noter que la phase gazeuse est beaucoup plus riche que la phase liquide en ammoniac qui est le constituant le plus volatil.

Le second diagramme qui peut être utilisé est celui représentant la variation de l'enthalpie massique avec la concentration des mélanges liquides en frigorigène, proposé par Merkel d'où la dénomination de diagramme de Merkel –Bosnjakovic. Il est représenté dans la figure 2.11 qui correspond au couple Ammoniac-Eau.

Ce diagramme permet une étude complète de la machine à absorption car il fournit les bilans thermiques des différents compartiments du circuit par lecture directe des différences d'enthalpies. L'axe des abscisses porte la concentration pondérale en fluide frigorigène du mélange binaire et l'axe des ordonnées les enthalpies massiques.

Il comporte les courbes suivantes :

- des courbes isobares de bulle B en forme de selle. Au dessous de chacune d'elle est le domaine des mélanges liquides sous-refroidis à la pression considérée ;
- des courbes isobares de rosée R assez étendues et proches les unes des autres. Au dessus de chacune d'elles est le domaine des mélanges gazeux surchauffés à cette pression ;
- des courbes isobares de construction C qui n'ont pas, comme les précédentes, un sens physique mais qui servent à rechercher les compositions d'équilibre des phases coexistantes liquide et vapeur;
- les isothermes des mélanges liquides  $\theta_l$  également en forme de selle ;
- Quelquefois, mais pas toujours, les courbes d'égale teneur massique en frigorigène de la phase gazeuse ici,  $X_{v, NH_3}$ .

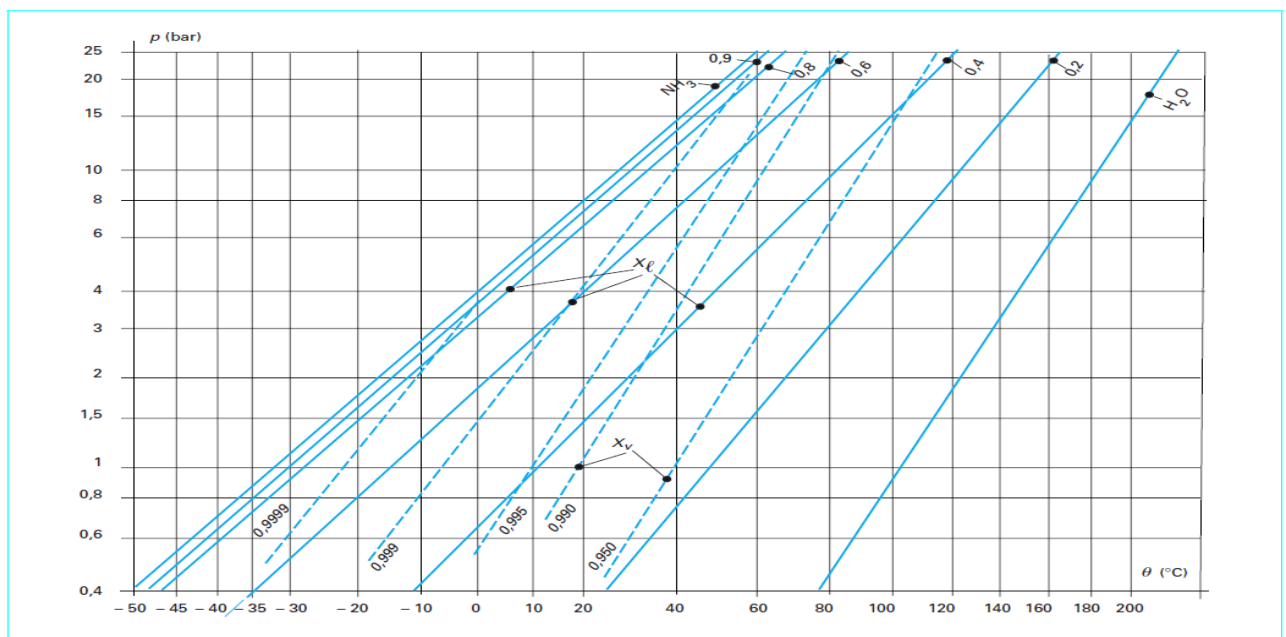


Figure 2. 10 : Diagramme d'Oldham du couple ammoniac-eau [25]



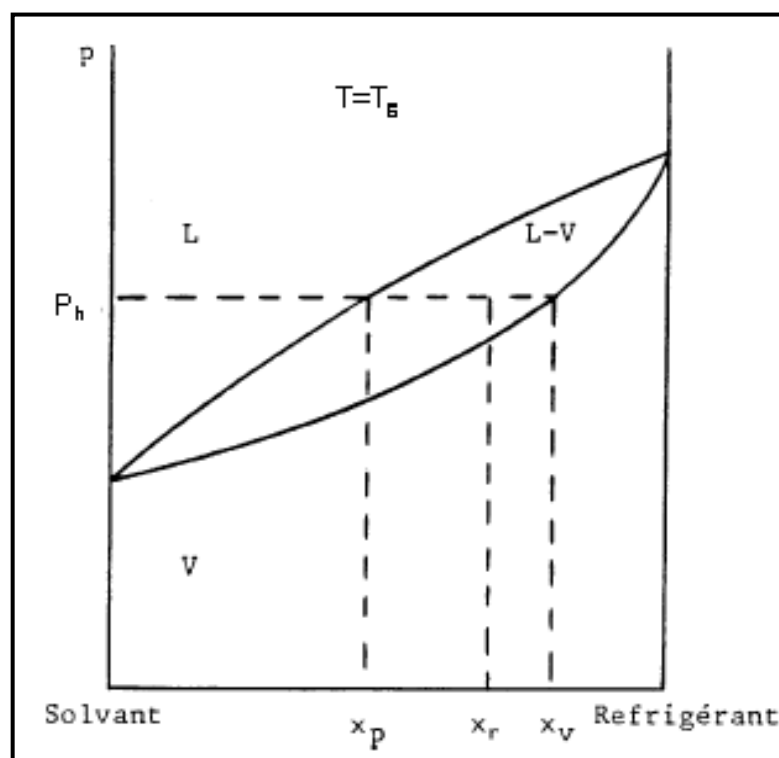


plus ou moins complète, des constituants du mélange binaire par circulation, à contre courant dans une colonne. Les deux phases liquide et vapeur échangent de la matière et de la chaleur.

- La colonne de rectification peut être très simple ou complexe selon la puissance faible ou élevée de la machine [25].

- L'équilibre atteint au niveau des différents compartiments de la machine à absorption en considérant un mélange binaire Ammoniac/Eau est décrit comme suit:

À la température du bouilleur  $T_g$ , l'équilibre des phases liquide/vapeur d'un tel mélange en fonction de son titre et de la pression se présente comme suit :



**Figure 2.12 :** Diagramme d'équilibre liquide-vapeur (p-x) du mélange binaire (Ammoniac/Eau) à pression et température constantes du générateur.

À une pression  $p_h$ , le mélange de titre massique en réfrigérant  $x_r$  se sépare en une phase vapeur plus riche (titre  $x_v$ ) en réfrigérant volatil et un liquide plus pauvre (titre  $x_p$ ) : c'est le principe de la distillation.

La vapeur riche en réfrigérant est condensée à température ambiante dans le condenseur, détendue dans la vanne et évaporée à basse température dans l'évaporateur.

## **2.3 Fluides frigorigènes**

Avant de présenter dans les détails les fluides frigorigènes, il est peut être utile de décrire brièvement leur historique en ciblant particulièrement les contraintes liées à la protection de l'environnement et la sécurité des personnes qui ont été à l'origine de toutes les actions entreprises dans ce secteur qui est la production du froid ou de la climatisation.

En effet l'utilisation de la compression de vapeur pour la production du froid a démarré avec les fluides dits naturels. L'invention de la production du froid par compression de vapeur [2] fût attribuée à Perkin en 1834, puis Harrison en 1856. Quatre fluides frigorigènes s'imposèrent à cette époque et furent le dioxyde de carbone( $\text{CO}_2$ ) en 1866, l'ammoniac( $\text{NH}_3$ ) en 1873 et le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) en 1874, puis le chlorure de méthyle ou Fréon ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) à partir de 1878.

Au même temps la production de froid par absorption fût inventée par Carré en 1859 et celle par détente de l'air fût introduite par Kirk en 1862.

Le vingtième siècle a vu le développement de la chaîne de froid dans différents domaines (transport, entreposage, usage domestique, etc.). Les fluides naturels présentaient tous des inconvénients pour leur manipulation et c'est dans les années 1930 que les chimistes proposèrent les chlorofluorocarbures(CFC) comme fluides frigorigènes. Ces derniers étaient plus facilement manipulables.

Les CFC sont caractérisés par une plus grande stabilité chimique, comparativement aux hydro chlorofluorocarbures dénotés HCFC qui sont moins stables à cause de l'hydrogène présent dans leurs molécules. Enfin les hydrofluorocarbures HFC sont aussi moins stables chimiquement que les HCFC mais ont l'avantage de l'absence du chlore et donc ne détruisent pas la couche d'ozone.

Les CFC et HCFC ont dominé le secteur des fluides frigorigènes environ 60 ans en dépit de la résistance de l'ammoniac qui fait partie des fluides naturels. Cependant depuis une vingtaine d'années les CFC et les HCFC ont été bannis au profit des HFC qui ont aussi été éliminés plus tard dans certains secteurs.

### **2.3.1 Fluides frigorigènes et l'environnement**

Deux contraintes environnementales sont venues perturber l'utilisation des fluides frigorifiques. La première concerne la dégradation de la couche d'ozone et la seconde c l'intensification de l'effet de serre. Des potentiels ont été introduits pour mesurer et quantifier l'impact de ces fluides sur l'environnement, distinguant alors :

a- Le potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone (PAO) ou en anglais Ozone Depletion Potential (ODP);

b- Le potentiel de réchauffement planétaire (PRG) ou en anglais Global Warming Potential (GWP).

## **2.4 Mélanges pour machine à absorption (réfrigérant-absorbant)**

### **2.4.1 Mélanges pour machines à absorption**

Les machines à absorption utilisent des mélanges binaires d'un fluide frigorigène et d'un agent d'absorption. Les propriétés physiques, chimiques et thermodynamiques des deux corps ne sont pas sans effet sur les propriétés du mélange et donc son comportement.

#### **2.4.1a Propriétés fondamentales requises des fluides frigorigènes**

Les contraintes d'environnement ont une influence directe sur le choix des fluides de travail, particulièrement en ce qui concerne leurs propriétés physiques et autres, comparativement aux contraintes thermodynamiques et techniques qui étaient auparavant les plus importantes. En effet un bon nombre de caractéristiques sont requises des fluides utilisés dans les machines à compression et à détente avec un changement de phase [5], telles que:

- Des relations P, V, T adéquates;
- Une chaleur latente de vaporisation élevée ;
- Moins de toxicité (le fluide doit être non inflammable, non explosif, non corrosif, non toxique, et ne pas avoir d'action physiologique dangereuse ou même trop gênante,,
- Une bonne stabilité chimique,
- Une viscosité faible et conductivité thermique élevée,
- Un coût modéré.

#### **2.4.1b Propriétés de l'absorbant**

L'agent absorbant doit aussi répondre aux caractéristiques suivantes:

- La tension de vapeur à la température nécessaire dans le bouilleur doit être négligeable ou très faible par comparaison à la tension de vapeur du fluide frigorigène ;
- L'agent d'absorption doit rester liquide dans tout le cycle et ne pas donner lieu à des possibilités de cristallisation. Il doit être chimiquement stable et pas corrosif ;
- La chaleur massique doit être faible ;
- La conductivité thermique doit être élevée, la viscosité et la tension superficielle faibles pour favoriser la transmission de chaleur et l'absorption [35].

#### **2.4.1c Propriétés combinées du mélange**

La solubilité du fluide frigorigène dans l'absorbant doit être aussi élevée que possible dans les conditions de température et de pression de l'absorbeur, et aussi faible que possible dans celles du bouilleur.

Finalement il peut être constaté que nombreux sont les critères sur la base desquels est fait le choix d'un mélange binaire, qui généralement est le résultat d'un compromis entre ces différents critères.

#### **2.4.2 Mélanges binaires classiques utilisés**

L'enjeu pour les machines frigorifiques à absorption est d'améliorer les performances énergétiques et la majorité des travaux de recherches correspondant sont menés à cet effet, se basant sur les points suivants :

- Amélioration des machines frigorifiques classiques par l'utilisation des systèmes à plusieurs effets ;
- Amélioration des systèmes frigorifiques par l'utilisation de nouveaux couples de travail. Ce dernier constitue l'un des objectifs du présent travail;
- Résolution des inconvénients engendrés par les mélanges classiques utilisés qui sont les systèmes binaires  $H_2O/LiBr$  et  $NH_3 /H_2O$  et qui influencent les performances des machines frigorifiques à absorption ;

Cependant ces systèmes classiques ne présentent pas que des inconvénients mais aussi des avantages, comme montré ci-dessous [5].

Le couple  $H_2O/LiBr$  qu'est très utilisé en climatisation. a montré les inconvénients suivants:

- Une plage de travail de ce binaire assez étroite car limitée d'un côté par le point de congélation de l'eau à  $0^\circ C$  et de l'autre par la courbe de cristallisation de la solution. Autrement dit il est impossible de descendre en dessous du point de congélation de l'eau;
- Une solubilité limitée des sels de bromure de lithium dans l'eau;
- Des risques de corrosion pouvant résulter d'une réaction avec l'oxygène de l'air.

Les avantages de ce système  $H_2O/LiBr$  sont cités comme suit:

- Une faible tension de vapeur de l'eau qui permet d'adopter des épaisseurs de matériaux assez réduites;
- Un encombrement réduit de la machine pour des productions frigorifiques importantes;
- Une non nécessité d'une colonne de rectification du fait que les solutions de bromure de lithium ne sont pas volatiles dans le domaine des températures rencontrées dans le générateur, d'où une vapeur d'eau issue du chauffage pure.

Pour le système  $NH_3 /H_2O$  il n'y a plus de limite vers les basses températures d'où la possibilité de descendre à  $-60^\circ C$ , et aussi il n'y a pas de problèmes issus d'une cristallisation. Il présente aussi un

excellent coefficient de conductivité thermique ce qui rend possible l'utilisation d'acier de qualité courante.

Cependant les inconvénients suivants sont relevés:

- Une pression élevée du fluide frigorigène nécessitant de prévoir des épaisseurs de matériaux importantes;
- Une volatilité du solvant nécessitant une colonne de rectification;
- Une toxicité de l'ammoniac qui présente aussi une grande capacité de corrosion en contact du cuivre et de ses alliages;
- Une nécessité pour la machine à absorption opérant avec ce couple de chaleurs motrices élevées à de hautes températures, excluant donc l'utilisation de l'énergie solaire où les températures sont modérées;

Par conséquent tous ces inconvénients ont encouragé des travaux pour trouver d'autres composés ou pour étudier la possibilité de considérer en avec d'autres fluides afin d'améliorer leurs performances. A titre d'exemple des travaux de recherche peuvent être cités comme celui de Bhaduri [36] qui a considéré le R<sub>22</sub> en mélange avec cinq composés organiques comme absorbants. Aussi d'autres chercheurs comme Nowaczyk [37] et Borde [38] ont considéré d'autres mélanges comme fluides de travail qui ont été testés dans ces machines donnant des performances acceptables.

### **2.4.3 Fluides de travail utilisés**

#### **2.4.3a Les alcanes comme fluides frigorigènes**

Les hydrocarbures parmi autres substances surtout inorganiques ont, jusqu'à ce jour, fait l'objet de nombreuses études bien qu'ils soient utilisés depuis des années dans des installations frigorifiques, citant le propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) dénoté comme le R<sub>290</sub> ou le butane (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) connu sous la désignation R<sub>600a</sub>; et qui sont assez exploitées. Contrairement aux HCFC et CFC, les hydrocarbures ne détruisent pas la couche d'ozone (ODP=0) et ont un effet de serre faible (GWP=3). Ils présentent d'excellentes caractéristiques frigorifiques mais restent inflammables. En raison des dispositifs de sécurité existant, les pertes de fluides frigorigènes sont toutefois presque nulles, aussi leur mise en œuvre est de préférence dans des installations ne nécessitant que de faibles quantités de fluides frigorigènes.

L'utilisation des hydrocarbures et des alcanes légers dans les installations à compression mécanique a été largement abordée dans la littérature, citant les différents travaux rapportés par [39-43] et plus récemment concernant leur utilisation en mélanges [44].

Par contre les travaux de recherche menés sur l'utilisation des mélanges d'alcane dans les machines à absorption sont assez rares, citant seulement quelques études comme celle de Chakir et al [45 ] qui ont fait une simulation numérique de la machine à absorption et ont appliqué les équations de conservation de matière et d'énergie pour déterminer les propriétés thermodynamiques des fluides en chaque point de la machine afin de pouvoir évaluer ses performances. Dans une autre étude, ils ont évalué la performance énergétique de la machine avec le butane/octane comme fluide de travail [46].

Semanani-Rahbar et al [47] ont également étudié les frigo pompes et les thermo frigo pompes à absorption avec des couples d'hydrocarbures. Ils ont montré que ces couples possèdent des compositions chimiques assez proches en ce qui leurs pressions de vapeur (volatilité) donnent ainsi de meilleurs coefficients de performances.

Dardour et al. [48] ont analysé et étudié le comportement global ainsi que les performances d'un système à absorption fonctionnant avec des mélanges d'alcane légers. La simulation et la modélisation de la machine ont été élaborées à l'aide du logiciel de flowsheeting, Aspen plus.

#### **2.4.3b Utilisation des hydrocarbures**

Dans un grand nombre de pays développés, des hydrocarbures individuellement ou en mélange, tels que généralement l'isobutane (R<sub>600a</sub>), le propane (R<sub>290</sub>) ou le mélange isobutane-propane, sont assez utilisés pour le fonctionnement de l'équipement domestique tels que la majorité des réfrigérateurs et congélateurs ménagers [2].

Cependant de par leur caractère explosif et selon leur degré d'inflammabilité, les fluides frigorigènes sont répartis en classes (norme EN 378-1) et leur utilisation nécessite la prise de plusieurs mesures de sécurité telles que:

- Placement des systèmes de production de froid dans un local technique pour la distribution du froid au moyen d'un fluide secondaire.
- Utilisation des détecteurs de gaz munis d'alarmes pour éviter les dépassements de la limite inférieure d'inflammabilité.
- Utilisation de système de ventilation du lieu d'implantation de ces machines.
- Utilisation de matériel électrique antidéflagrant pour éviter tout risque d'étincelle.

Le tableau 1.1 suivant présente certaines caractéristiques de quelques fluides frigorigènes tels que la nomenclature, la formule brute ; la classe d'inflammabilité, la masse molaire ; le GWP, l'ODP :

Tableau 2.1 : Caractéristiques de quelques fluides frigorigènes [32]

Fluide		Groupe	Description Composition massique	Formule	Masse molaire (g/mol <sup>-1</sup> )	GWP (Keg.eq.Co <sub>2</sub> /kg)	ODP
R <sub>134a</sub>	HFC	A <sub>1</sub>	1,1,1,2-Tétrafluoroéthane	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F	102	1430/1300	0
R <sub>152a</sub>	HFC	A <sub>2</sub>	1,1-Difluoroéthane	CHF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	66	124/140	0
R <sub>413a</sub>	HFC	A <sub>2</sub>	R <sub>600a</sub> /218/134 <sub>a</sub> (3/9/88)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> +C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> +CF <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	104	3100	0
R <sub>404A</sub>	HFC	A <sub>1</sub>	R <sub>125</sub> /143 <sub>a</sub> /134 <sub>a</sub> (44/52/4)	CF <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub> +CF <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F	97.2	3900/3800	0
R <sub>22</sub>	HFC	A <sub>1</sub>	Chlorodifluorométhane	CHClF <sub>2</sub>	86.5	1700	0.055
R <sub>407C</sub>	HFC	A <sub>1</sub>	R <sub>32</sub> /125/134 <sub>a</sub> (23/25/52)	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> +CF <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub> +CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F	86.2	1800/1600	0
R <sub>410A</sub>	HFC	A <sub>1</sub>	R <sub>32</sub> /125(50/50)	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> +CF <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub> +CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F	106.7	2300/2140	0
R <sub>417A</sub> MO59	HFC	A <sub>1</sub>	R <sub>600</sub> /125/143 <sub>a</sub> (3.4/46.6/50)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> +CF <sub>3</sub> CH+C F <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F	106.7	2300/2140	0
R <sub>507A</sub>	HFC	A <sub>1</sub>	R <sub>125</sub> /R <sub>143a</sub> (50/50)	CF <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub> +CF <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	98.8	4000/3800	0
R <sub>717</sub>	Naturel	B <sub>2</sub>	Ammoniac	NH <sub>3</sub>	17	0	0
R <sub>32</sub>	HFC	A <sub>2</sub>	Difluorométhane	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	50	675/650	0
R <sub>125</sub>	HFC	A <sub>1</sub>	Pentafluoroéthane	CF <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	120	3500/3200	0
R <sub>23</sub>	HFC	A <sub>1</sub>	Trifluorométhane	CHF <sub>3</sub>	70	14800/12100	0
R <sub>508A</sub>	HFC	A <sub>1</sub>	R <sub>23</sub> /116(39/61)	CHF <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	100.08	12300	0
R <sub>508B</sub>	HFC	A <sub>1</sub>	R <sub>23</sub> /116(46/54)	CHF <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	95.4	12300	0
MO8 9	HFC	A <sub>1</sub>	R <sub>125</sub> /218/290 (86/915)	CF <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	113.9		0
R <sub>600</sub>	HC	A <sub>3</sub>	Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58.1	3	0
R <sub>600a</sub>	HC	A <sub>3</sub>	Isobutane	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	58.1	3	0
R <sub>290</sub>	HC	A <sub>3</sub>	Propane	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	58.1	3	0
R <sub>744</sub>	Naturel	Naturel	Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	44	1	0
R <sub>1150</sub>	HC	HC	Ethylène	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	28.1	0	0
R <sub>1234yf</sub>	HFO	A <sub>2</sub> (A <sub>2</sub> L)	2,3,3,3-Tétrafluoroprop-1-ène	C <sub>3</sub> F <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	114	4	
R <sub>422D</sub> (MO29)	HFC	A <sub>1</sub>	R <sub>125</sub> /134 <sub>a</sub> /600 <sub>a</sub> (65.1/31.5/3.4)	CF <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub> +CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F+CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	109.9	2700	
R <sub>422D</sub> (MO29)	HFC	A <sub>1</sub>	R <sub>125</sub> /134 <sub>a</sub> /600 <sub>a</sub> (85.1/11.5/3.4)	CF <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub> +CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F+CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	116	3100	
R <sub>427A</sub> (FX 100)	HFC	A <sub>1</sub>	R <sub>134a</sub> /125/32/143 <sub>a</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F+CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> +CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	90.4	2100	

#### **2.4.4 Machine frigorifique à absorption**

Le présent travail est concerné par l'étude des performances d'une machine à absorption comportant en plus des organes classiques, des échangeurs de chaleur (échangeur liquide/vapeur et échangeur de solution). Des mélanges binaires d'alcane légers et relativement lourds.

##### **Principe de fonctionnement :**

La figure 2.13 montre la machine considérée qui est composée de quatre compartiments dans lesquels une phase liquide et une phase vapeur sont en équilibre et maintenues aux conditions opératoires suivantes:

- Le bouilleur à la température  $T_G$  de la source chaude à haute pression ;
- Le condenseur à la température  $T_C$  de la source gratuite à haute pression ;
- L'évaporateur à la température  $T_E$  de la source froide à basse pression ;
- L'absorbeur à la température  $T_A$ , ( $T_A = T_C$ ) de la source gratuite à basse pression.

Une pompe de circulation de la solution sert à comprimer le liquide prélevé dans l'absorbeur (solution riche en fluide frigorigène), alors que le liquide prélevé dans le bouilleur et celui sortant du condenseur sont détendus à basse pression au moyen d'une vanne de détente.

La machine est constituée de deux parties principales :

- Un compresseur formé de l'ensemble bouilleur-absorbeur, dont le but est de fournir au point 1 un réfrigérant à haute pression et de l'aspirer à basse température au point 5.
- Un ensemble condenseur-vanne – évaporateur semblable à celui de la machine à compression.

Le compresseur fonctionne en utilisant comme fluide actif un mélange comprenant un réfrigérant volatil, et un absorbant peu volatil.

Le cycle comporte également deux échangeurs de chaleur :

- Echangeur de solution, placé entre le bouilleur et l'absorbeur dans lequel la solution (pauvre) chaude prélevée du bouilleur point 10 sert à réchauffer la solution riche sortant de la pompe de circulation au point 8.
- Echangeur liquide/vapeur dans lequel la vapeur froide sortant de l'évaporateur au point 5 sert à refroidir le liquide sortant du condenseur au point 2.



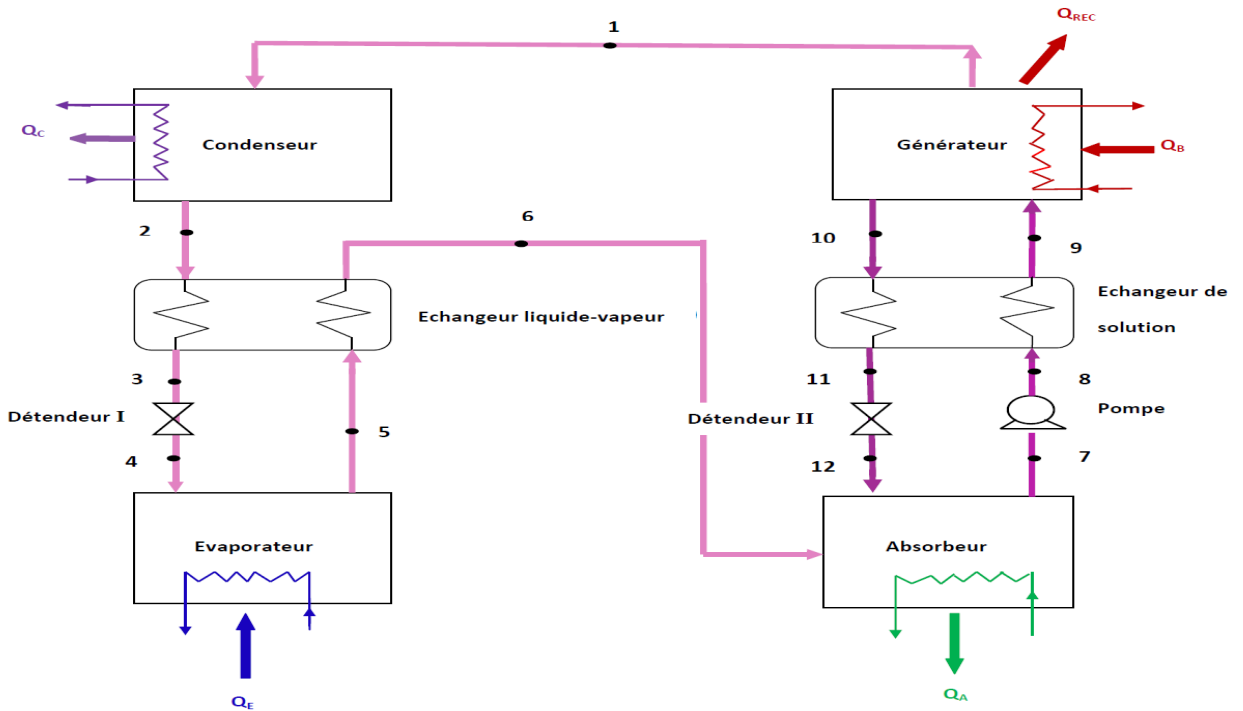


Figure 2.13 : Machine frigorifique à absorption étudiée

## 2.5 Performances de la machine à absorption étudiée

### 2.5.1 Coefficient de performance théorique ou Cop Carnot

L'application du premier principe au cycle frigorifique, en négligeant la puissance consommée par la pompe donne [32]:

$$|Q_E| + |Q_G| - |Q_C| = 0 \quad (2.1)$$

Où  $Q_E$  est la chaleur reçue de la source froide,  $Q_C$  la chaleur reçue de la source chaude et  $Q_G$  la chaleur reçue par cette source à haute température.

Le coefficient de performance frigorifique  $COP$  de ce système est :

$$COP = \frac{|Q_E|}{|Q_G|} \quad (2.2)$$

Le système étant idéal et en supposant que les échanges de chaleur se font à la température des sources, le système doit satisfaire à la relation de Clausius :

$$\frac{|Q_E|}{T_E} - \frac{|Q_C|}{T_C} + \frac{|Q_G|}{T_G} = 0 \quad (2.3)$$

Par division de l'équation (2.1) par  $T_C$  et par soustraction de l'équation (2.3) le coefficient de Carnot idéal du système réversible tritherme est obtenu comme suit:

$$COP_{Carnot} = \frac{T_G - T_C}{T_G} \left( \frac{T_E}{T_C - T_E} \right) \quad (2.4)$$

Ce chapitre a regroupé toutes les notions théoriques nécessaires au développement, d'un modèle thermodynamique afin de modéliser la machine étudiée.

# **CHAPITRE III**

## **MODELISATION DES EQUILIBRES**

### **DE PHASES**

#### **LIQUIDE-VAPEUR**

## CHAPITRE III

### MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASES LIQUIDE-VAPEUR

#### 3.1 Introduction

La modélisation de la machine à absorption considérée passe impérativement par la modélisation des équilibres de phases liquide-vapeur ayant lieu dans certains compartiments, la détermination des enthalpies des différents courants de mélanges, l'écriture et la résolution des bilans de masse et d'énergie, se basant aussi sur les principes classiques de la thermodynamique. Ceci permettra de déterminer la performance de la machine.

#### 3.2 Modélisation des équilibres de phases

Pour le calcul des équilibres de phases liquide-vapeur deux types d'approches existent:

L'approche symétrique ( $\phi$ - $\phi$ ), et l'approche asymétrique ( $\gamma$ - $\phi$ ),  $\phi$  et  $\gamma$  sont les coefficients de fugacité et d'activité, respectivement.

- Approche symétrique ( $\phi$ - $\phi$ )

Cette approche est dite symétrique ou homogène et utilise une équation d'état pour décrire les deux phases d'équilibres liquide et vapeur en calculant les fugacités dans les deux phases.

- Approches ( $\gamma$ - $\phi$ )

Elle est dite asymétrique ou hétérogène et l'équation d'état est appliquée pour le calcul du coefficient de fugacité en phase vapeur et un modèle d'énergie de Gibbs pour le calcul du coefficient d'activité en phase liquide.

Dans cette étude, la deuxième approche a été adoptée où deux équations d'état, celle du Viriel et celle cubique de Peng-Robinson ont été testées pour le calcul du coefficient de fugacité en phase vapeur, généralement selon la valeur de la pression. Pour la prédiction du coefficient d'activité en phase liquide, les modèles UNIFAC et NRTL ont été utilisés.

La fugacité joue le rôle d'une pression pour le cas d'un gaz et se présente comme 'une pression effective' qui correspondrait à la tendance des molécules du fluide d'une phase à s'échapper.

La condition d'un équilibre liquide –vapeur repose sur le calcul des potentiels chimiques qui s'expriment en fonction des fugacités dans les deux phases liquide –vapeur. Les étapes et les détails de calcul de ces équilibres sont décrits ci dessous.

### 3.2.1 Equations d'état

Ces équations qui expriment une relation entre la pression, le volume et la température permettent de calculer le coefficient de fugacité selon la relation générale classique suivante:

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_i} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \frac{PV}{n_T RT} \quad (3.1)$$

Avec  $n_T$  le nombre total de moles et  $R$  la constante des gaz parfaits.

Comme mentionné ci dessus, deux équations d'état ont été utilisées, celles du Viriel et de Peng-Robinson (cubique) qui sont décrites comme suit:

#### 3.2.1a Equation du Viriel

L'équation de Viriel a été proposée la première fois par Thiesen en 1885 sur des bases empiriques et représente le comportement volumétrique d'un fluide réel peu dense. Elle s'écrit sous forme d'un développement polynomial infini en pression ou en densité [49]. Le domaine de validité de cette équation d'état est suffisant pour les calculs d'équilibre de phases à pression modérée.

L'équation du Viriel écrite sous forme de série en fonction de la pression et limitée aux deux premiers termes est exprimée comme suit [50] :

$$PV = RT + B^M P \quad (3.2)$$

Avec  $B^M$  le deuxième coefficient de Viriel pour le mélange  $M$  et qui est exprimé par le biais d'une règle de mélange comme suit:

$$B^M = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (3.3)$$

Avec  $B_{ij} = B_{ji}$

Pour le calcul des deuxièmes coefficients de Viriel  $B_{ii}$  du constituant pur et  $B_{ij}$  ou  $B_{ji}$  des deux constituants  $i, j$ , des corrélations exprimées en fonction des propriétés pseudo-critiques sont utilisées.

L'expression du coefficient de fugacité obtenue par substitution des équations 3.2 et 3.3 dans l'équation 3.1 donne:

$$\ln \varphi_i = \left( 2 \sum_{j=1}^n y_j B_{ij} - B^M \right) \frac{P}{RT} \quad (3.4)$$

La corrélation utilisée pour le calcul des coefficients  $B_{ij}$  est due à O'Connell et Prausnitz pour les gaz purs non polaires [50]. Elle rejoint celle de Pitzer et Curl [51] et est basée sur une théorie des états correspondants à trois paramètres : la température critique  $T_{ci}$ , la pression critique  $P_{ci}$  et le facteur acentrique  $\omega$ .

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

$$B_{ii} = \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \times f^{(NP)}(T_{ri}, \omega_i) \quad (3.5)$$

$$f^{(NP)}(T_{ri}, \omega_i) = 0.1445 - \frac{0.330}{T_{ri}} - \frac{0.1385}{T_{ri}^2} - \frac{0.021}{T_{ri}^3} + \omega_i \left( 0.073 + \frac{0.46}{T_{ri}} - \frac{0.5}{T_{ri}^2} - \frac{0.097}{T_{ri}^3} \right) \quad (3.6)$$

Pour le calcul des coefficients  $B_{ij}$ , les mêmes corrélations sont utilisées, en remplaçant seulement les paramètres  $T_{ci}$ ,  $P_{ci}$ ,  $\omega_{ij}$  par  $T_{cij}$ ,  $P_{cij}$ ,  $\omega_{ij}$  respectivement qui sont calculés selon les règles de mélange suivantes [52] :

$$T_{cij} = (T_{ci} \times T_{cj})^{0.5} \quad (3.7)$$

$$P_{cij} = \frac{4T_{cij} \times \left( \frac{P_{ci}V_{ci}}{T_{ci}} + \frac{P_{cj}V_{cj}}{T_{cj}} \right)}{\left( V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3} \right)^3} \quad (3.8)$$

$$\omega_{ij} = \frac{w_i + w_j}{2} \quad (3.9)$$

### 3.2.1b Equation de van der Waals

A la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle et plus précisément en 1873 Vander Waals proposa pour la première fois une équation qui tient compte des interactions moléculaires et qui est capable de représenter les propriétés thermodynamiques d'un fluide incluant l'équilibre liquide-vapeur [53-54]. Pour un corps pur, cette équation est comme suit:

$$P(T, V) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (3.10)$$

Avec 'a' désignant le paramètre d'attraction appelé (énergétique) et le paramètre b est le covolume afin de tenir compte des interactions répulsives. Le calcul de ces deux paramètres s'effectue en fonction des propriétés critiques ou ajustés sur des données expérimentales.

Cette équation est une équation cubique et sa résolution en volume pour une température donne trois solutions où les deux extrêmes correspondent au volume molaire des phases liquide et vapeur [55-60].

Une autre expression équivalente de l'équation (3.10) est la suivante :

$$Z^3 - (1 + b' - ub')Z^2 + (a' + \omega b'^2 - ub' - ub'^2)Z - a'b' - \omega b'^2 - \omega b'^3 = 0 \quad (3.11)$$

Avec  $Z$  le facteur de compressibilité et  $a' = \frac{aP}{(RT)^2}$ ,  $b' = \frac{bP}{RT}$

Notons que l'équation de vander Waals est peu précise, mais elle donne une excellente représentation qualitative de l'allure générale des phénomènes.

Des modifications ont été apportées sur le terme attractif 'a' dans le but d'améliorer l'équation de van der Waals, parmi lesquelles les suivantes:

### 3.2.1c Equation d'état de Redlich-Kwong

En 1949, Redlich et Kwong ont modifié le terme attractif a, en considérant sa variation avec la température [61].

Cette équation est plus précise pour la phase vapeur que celle de van der Waals mais n'améliore pas les calculs liés aux équilibres liquide-vapeur. Elle est exprimée comme suit:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (3.12)$$

$$a(T) = \Omega_a \frac{R_c^2}{P_c \sqrt{T_r}}, \quad b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.13)$$

$$\Omega_a \approx 0.42748, \quad \Omega_b \approx 0.08664 \quad (3.14)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (3.15)$$

### 3.2.1d Equation de Soave

En 1972, Soave apporta une modification de la fonction a(T) exprimée comme suit [62-63]:

$$a(T) = \Omega_a \frac{R_c^2 T_c^2}{P_c} [1 + f_\omega (1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (3.16)$$

$$\text{Avec : } \Omega_a \approx 0.4278 \quad \text{et} \quad f_\omega = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (3.17)$$

L'équation de Soave-Redlich-Kwong est encore une des plus utilisées à l'échelle industrielle.

### 3.2.1e Equation de Peng-Robinson

En 1976, Peng et Robinson ont proposé l'équation d'état qui porte leurs noms [64,66] et qui est dénotée (PR<sub>76</sub>). Elle s'inspire des travaux scientifiques antérieurs de Soave où le terme attractif de l'équation de van der Waals a été modifié et la fonction a(T) dépend du facteur acentrique pour une meilleure prédiction de la densité liquide. Pour un corps pur elle est exprimée comme suit:

$$P = \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{u^2+ubV+wb^2} \quad (3.18)$$

Avec  $u$  et  $w$  prenant des valeurs entières égales à 2 et -1, respectivement et  $a$  et  $b$  calculés à partir des propriétés critiques comme suit :

$$a = \frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} \left(1 + f_w(1 - T_r^{1/2})\right)^2 \quad (3.19)$$

Avec:

$$f_w = 0.37464 + 1.542274\omega - 0.2699\omega^2 \quad (3.20)$$

$$b = \frac{0.0788RT_c}{P_c} \quad (3.21)$$

Le coefficient de fugacité peut être exprimé d'une manière générale par :

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i(Z-1)}{b} - \ln(Z - b^*) + \frac{a^*}{b^* \sqrt{u^3 - 4w_i}} \left( \frac{b_i}{b} - \delta_i \right) \ln \frac{2Z + b^* \left( u + \sqrt{u^2 - 4w} \right)}{2Z + b^* \left( u - \sqrt{u^2 - 4w} \right)} \quad (3.22a)$$

Avec:

$$\frac{b_i}{b} = \frac{T_{ci} / P_{ci}}{\sum_j y_j T_{cj} P_{cj}} \quad (3.22b)$$

$$\delta_i = \frac{2a_i^{1/2}}{a} \sum_j x_j a_j^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (3.22c)$$

$$a^* = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (3.22d)$$

$$b^* = \frac{bP}{RT} \quad (3.22e)$$

$Z$  le facteur de compressibilité obtenu par la résolution de l'équation (3.11).

Les paramètres de cette équation sont fonctions uniquement des propriétés critiques ( $P_c$  et  $T_c$ ) et du facteur acentrique ( $\omega$ ) des constituants, l'application de cette équation reste fiable au voisinage du point critique notamment pour le calcul du facteur de compressibilité et de la densité liquide. Les règles de mélange ne nécessitent qu'un seul paramètre d'interaction binaire, indépendant de la température, de la pression et de la composition.

L'équation de Peng Robinson est considérée adéquate pour le calcul d'équilibre liquide-vapeur des systèmes de composés des hydrocarbures. Elle est assez rigoureuse pour tous les systèmes

composés d'une seule phase, bi phasiques ou triphasiques avec des degrés d'efficacité et de précision élevés et est applicable sur une grande gamme de conditions.

Le tableau 3.1 suivant présente les différentes équations cubiques avec les valeurs des paramètres a et b.

**Tableau 3.1 :** Les paramètres a et b pour corps pur [70]

Equation	u	$\omega$	b	A
Van der Waals	0	0	$\frac{RT_C}{8P_C}$	$\frac{27R^2T_C^2}{64P_C}$
Redlich-Kwong	1	0	$\frac{0.08664RT_C}{P_C}$	$\frac{0.42748R^2T_C^{2.5}}{P_C T_C^{\frac{1}{2}}}$
Soave	1	0	$\frac{0.08664RT_C}{P_C}$	$\frac{0.42748R^2T_C^2}{P_C} \left[ 1 + f_\omega \left( 1 - T_r^{\frac{1}{2}} \right) \right]^2$  $f_\omega = 0.48 + 1.57\omega - 0.176\omega^2$
Peng Robinson	2	-1	$\frac{0.07780RT_C}{P_C}$	$\frac{0.45724R^2T_C^2}{P_C} \left[ 1 + f_\omega \left( 1 - T_r^{\frac{1}{2}} \right) \right]^2$  $f_\omega = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$

Les équations d'état ont été développées initialement pour les fluides purs, puis leurs applications ont été étendues aux mélanges. Cette extension a nécessité l'utilisation des règles de mélanges afin de pouvoir calculer les paramètres de mélanges en fonction de ceux des corps purs.

Il existe plusieurs types de règles de mélange, on applique souvent la règle de mélange de van der Waals ou « quadratique ». Cette règle permet d'estimer les paramètres  $a_m$  et  $b_m$  pour un mélange à n constituants à partir des relations suivantes :

$$a_m = \sum_i^n \sum_j^n z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.23)$$

$$b_m = \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n z_i z_j (b_i + b_j) (1 - l_{ij}) \quad (3.24)$$



Avec  $z_i$  la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange,  $k_{ij}$  et  $l_{ij}$  les paramètres d'interaction binaires qui expriment les forces d'interaction binaire dues aux forces d'interaction exercées entre les particules  $i$  et  $j$  qui constituent le mélange, [68,69],  $l_{ij}$  est pris égal à zéro, ce qui permet d'écrire le second coefficient sous la forme  $b_m = \sum_i^n z_i b_i$ . D'autre part il faut noter que  $k_{ij} = k_{ji}$  et que  $k_{ii} = k_{jj} = 0$ , dans le cas des hydrocarbures [70].

### 3.2.2 Modèles de calcul du coefficient d'activité

Le coefficient d'activité est le paramètre qui mesure la déviation de l'idéalité d'une phase liquide. Il est indispensable dans tout calcul d'équilibre de phases (vapeur-liquide, liquide-liquide et solide-liquide) et est exprimé en fonction de l'énergie libre d'excès comme suit:

$$RT \ln \gamma_i = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{n_j, i \neq j} \quad (3.25)$$

Avec  $G^E$  l'énergie libre d'excès,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température du système et  $n_i$  le nombre de moles du constituant  $i$ .

Plusieurs modèles ont été développés pour le calcul de ce coefficient d'activité, chacun proposant une expression pour  $G^E$ . Les plus courants parmi ces modèles sont:

- le modèle NRTL (*Non Random Two Liquids*).
- le modèle UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical Activity Coefficient*).
- les modèles prédictifs UNIFAC et modified UNIFAC (*Universal Functional Activity Coefficient*).

Pour le travail présent considérant des mélanges d'alcanes, les deux modèles UNIFAC et NRTL ainsi que les équations d'état Viriel et de Peng-Robinson, ont été utilisés pour le calcul des coefficients d'activité et de fugacité, respectivement.

#### 3.2.2a Modèle UNIFAC

Le modèle UNIFAC fût développé par Fredenslund et Prausnitz [70] à partir d'une extension du modèle UNIQUAC, qui consista en l'introduction du concept de contribution de groupes où la valeur d'une propriété d'un constituant est supposée être la somme de contributions dues à chaque groupe de la molécule de ce constituant. Par conséquent la connaissance des paramètres , de volume et de surface d'un nombre restreint de groupes permet le calcul des propriétés de centaines de milliers de constituants.

Généralement les données expérimentales d'équilibres de phases ne sont pas toujours disponibles et sont assez difficiles à mesurer. Une des solutions passe par l'utilisation des méthodes de contribution de groupes pour le calcul des paramètres tels que le coefficient qui permettent la détermination de ces équilibres de phases. Les systèmes sont donc assimilés à des mélanges de groupements fonctionnels plutôt de constituants.

Dans cette méthode le coefficient d'activité est composé de deux parties, la première combinatoire (entropique) concernant la structure et la taille des molécules dans le mélange, tandis que la deuxième résiduelle (énergétique) prenant en compte les énergies d'interaction entre les différents groupements fonctionnels. Les deux contributions sont exprimées comme suit:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (3.26)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\theta_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (3.26a)$$

Avec :

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) ; \quad z = 10 \quad (3.26b)$$

$$\left. \begin{aligned} \theta_i &= \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \\ \phi_i &= \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \\ r_i &= \sum_k v_k^{(i)} R_k \\ q_i &= \sum_k V_k^{(i)} Q_k \end{aligned} \right\} \quad (3.26c)$$

Avec  $\theta_i$  et  $\phi_i$  les fractions de surface et de volume moléculaire du constituant  $i$ , respectivement et  $v_k^{(i)}$  le nombre de groupe de type  $k$  dans la molécule  $i$ .

$R_k$  et  $Q_k$  sont des paramètres de volume ( $R_k$ ) et de surface ( $Q_k$ ) obtenus à partir des relations suivantes [71]:

$$R_k = \frac{V_{WK}}{15.17} ; \quad Q_k = \frac{A_{WK}}{2.5 \times 10^9} \quad (3.26d)$$

$V_{WK}$  en [cm<sup>3</sup>/mole] et  $A_{WK}$  en [cm<sup>2</sup>/mole] sont le volume et la surface du groupe  $k$ .

Les constantes 15.17 et  $2.5 \times 10^9$  sont les facteurs dérivés par Abrams et Prausnitz [71].

Le terme résiduel est donné par l'expression suivante :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (3.26e)$$

Où  $\Gamma_k$  and  $\Gamma_k^{(i)}$ , sont les coefficients d'activité résiduels du groupe  $k$  dans le mélange et dans un liquide pure  $i$ , respectivement.

Le coefficient d'activité résiduel du groupe  $k$  est donné par:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln(\sum_m \theta_m \Psi_{mK}) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{Km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (3.26f)$$

$$\Theta_m = \frac{Q_m \cdot X_m}{\sum_n q_n \cdot x_n} \quad (3.26g)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} \cdot x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} \cdot x_j} \quad (3.26h)$$

Où,

$\Theta_m$  : la fraction de surface du groupe m dans le mélange.

$X_m$  : la fraction molaire du groupe m dans le mélange.

Le paramètre d'interaction entre les groupes m et n est calculé par:

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{u_{mn} - u_{mm}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (3.26i)$$

$\Psi_{mn}$  est le facteur de Boltzmann correspondant au paramètre d'interaction  $a_{mn}$  ( $a_{mn} = U_{mn} - U_{nn}$ ) exprimé en [Kelvin] et  $a_{mn} \neq a_{nm}$ .

### 3.2.2b Modèle NRTL

Le modèle NRTL (Non Random Two Liquids) fut développé en 1968 par Renon et Prausnitz [42]. Il est fondé sur le concept de composition locale [72]. Il nécessite un certain nombre de données expérimentales afin de déterminer ses trois paramètres d'interaction pour la phase liquide. Il permet de bien représenter le comportement de mélanges divers et prédit d'une façon fiable les équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide des systèmes binaires et multi-constituants.

Dans ce modèle le coefficient d'activité s'exprime par :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_l \tau_{il} G_{il} x_l}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (3.27)$$

Avec :

$$\tau_{ji} = \frac{C_{ji}}{RT} \quad G_{ji} = \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{RT}\right) \quad \tau_{ii} = \tau_{jj} = 0 \quad (3.28)$$

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

$$g^E = \sum_i x_i \sum_j \frac{x_j \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{RT}\right)}{\sum_k x_k \exp\left(-\alpha_{ki} \frac{C_{ki}}{RT}\right)^{\tau_{ji}}} \quad (3.29)$$

Les paramètres ajustables du modèle sont  $\tau_{12}$ ,  $\tau_{21}$  et  $\alpha_{ij}$  qui traduit le caractère non aléatoire de la répartition des molécules des deux constituants et prend en général des valeurs fixes de 0.2, 0.3 ou même 0.47 pour certaines familles de mélanges.

### 3.3 Calcul des propriétés des mélanges

Le calcul des propriétés des mélanges à partir des propriétés des constituants purs tels que la pression de saturation et le volume liquide molaire à saturation, est primordial dans le calcul des équilibres liquide-vapeur.

#### ▪ Pression de saturation

Pour l'estimation de la pression de saturation du liquide pur la corrélation suivante proposée par Pitzer a été utilisée [70]:

$$\ln P^S = f^{(0)}(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r) \quad (3.28)$$

$T_r$  : température réduite.

$\omega$ : Facteur acentrique

$f^{(0)}$  et  $f^{(1)}$  sont exprimées sous forme analytique par Lee Kesler comme suit [73]:

$$f^{(0)}(T_r) = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.28862 \ln T_r + 0.169347 \times T_r^6 \quad (3.29a)$$

$$f^{(1)}(T_r) = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.471 \ln T_r + 0.43577 \times T_r^6 \quad (3.29b)$$

#### ▪ volume liquide molaire saturé

Pour le calcul du volume liquide molaire saturé d'un constituant pur, la corrélation de Rackett [50] ainsi que les équations d'état de Peng-Robinson et Soave ont été utilisées.

Notons que le coefficient de fugacité est fonction de ce volume, qui représente le paramètre essentiel qui dicte le comportement d'un fluide réel désigné aussi par la distance intermoléculaire.

Le volume molaire déterminé par la Corrélation de Rackett [50], et modifié par Spencer et Danner [74, 75] est exprimé comme suit:

$$v_s = \frac{RT_c}{P_c} Z_{RA}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad (3.30)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (3.31a)$$

$$Z_{RA} = 0.29056 - 0.08775\omega \quad (3.31b)$$

$T_r$  : Temperature réduite

$\omega$  : Facteur acentrique

$Z_{RA}$  : Facteur de compressibilité de Rackett

### 3.4 Equilibre de phases liquide-vapeur

Le calcul des équilibres liquide-vapeur est basé sur le concept d'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans chaque phase élaboré par Gibbs [51] et est basé sur la résolution de l'équation d'isofugacité suivante:

$$f_i^L = f_i^V \quad (3.32)$$

Avec  $f_i^L$  et  $f_i^V$  représentant les fugacités dans les phases liquide et vapeur, respectivement.

Les fugacités peuvent être calculées dans chaque phase comme suit :

#### 3.4.1 Fugacité en phase vapeur

La fugacité dans la phase vapeur est fonction du coefficient de fugacité  $\varphi_i$  du constituant,  $i$  défini comme suit :

$$\varphi_i(T, P, y_i) = \frac{f_i^V(T, P, y_i)}{P y_i} \quad (3.33a)$$

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left( \bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (3.33b)$$

Avec  $P$ ,  $T$  et  $R$  comme définis précédemment et  $\bar{v}_i$  le volume molaire partiel du constituant  $i$  qui peut être obtenu par différentiation de l'équation d'état du mélange vapeur suivante :

$$\bar{v}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (3.34)$$

Comme précisé auparavant l'équation d'état adoptée est soit celle du Viriel ou de Peng-Robinson.

#### 3.4.2 Fugacité en phase liquide

La fugacité en phase liquide est donnée par la relation suivante:

$$f_i^L = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (3.35)$$

Ou plus explicitement par :

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^{L*}(T, x_i) \exp \int_0^P \frac{\bar{v}_i^L}{RT} dP \quad (3.36)$$

Avec  $\gamma_i$  le coefficient d'activité du constituant  $i$  dans la phase liquide,  $f_i^L$  et  $f_i^{L*}$  les fugacités du constituant  $i$  dans le mélange liquide aux pressions  $P$  et nulle, respectivement et  $\bar{v}_i^L$  le volume molaire partiel du constituant  $i$  dans le mélange liquide.

Pour la phase liquide, le volume total est exprimé par l'équation:

$$V = \sum N_i \times v_i^s(T) \quad (3.37)$$

Avec  $v_i^s$  le volume molaire liquide à saturation du constituant  $i$ .

Le choix de cette équation d'état est justifié par le fait que le volume d'un mélange liquide dépend très peu de la pression et que le changement du volume par mélange est très faible.

La substitution de l'équation 3.37 dans 3.36 donne:

$$f_i^l(T, P, x_i) = f_i^{L*}(T, x_i) \exp \frac{v_i^s \cdot P}{R \cdot T} \quad (3.38)$$

Avec

$$f_i^{L*}(T, x_i) = \gamma_i(T, P, x_i) \cdot x_i \cdot f_i^{0L*} \quad (3.39)$$

En appliquant les relations (1), (2) et (4) on obtient :

$$f_i^{0L*} = P_i^s(T) \cdot \varphi_i^s(T, P_i^s) \exp \left( -\frac{v_i^s \cdot P}{RT} \right) \quad (3.40)$$

Avec  $P_i^s$  la pression de saturation du corps pur  $i$  à la température  $T$  et  $\varphi_i^s$  le coefficient de fugacité de la vapeur saturée du corps  $i$ .

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

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

$$v = C + 2 - P \quad (3.41)$$

$C$  et  $P$  sont respectivement le nombre des constituants et des phases et  $v$  étant la variance (degré de liberté).

Pour le cas présent de mélanges binaires,  $C = 2$  et  $P = 2$ , d'où  $v = 2$ , donc il suffit de fixer les valeurs de deux paramètres intensifs du système dont l'équilibre liquide-vapeur est considéré, par exemple en fixant la température et la composition de la phase liquide, la pression et la composition de la phase vapeur doivent être déterminées.

Dans le présent travail, les deux cas d'équilibre à température et à pression constantes ont été considérés, se basant sur l'approche asymétrique ( $\gamma - \varphi$ ) comme mentionné au début du chapitre. L'algorithme de calcul pour les deux cas est décrit comme suit:

- **Température constante:**

Pour ce cas les différentes étapes de ce calcul sont comme suit:

1-Introduction des données nécessaires pour le calcul des propriétés des constituants de mélange tels que, la température ( $T$ ), la fraction molaire liquide ( $x_i$ ) et les propriétés critiques du réfrigérant et de l'absorbant formant le mélange binaire ( $T_C, P_C, V_C$ ) ainsi que les paramètres du modèle UNIFAC ou NRTL;

2-Calcul de la pression de saturation ( $P^s$ ) par l'équation (3.28);

3-Calcul du volume liquide à saturation ( $v^s$ ) par l'équation (3.30);

4-Calcul du coefficient de fugacité par les équations d'état du Viriel (Equations 3.2-3.9) ou de Peng-Robinson avec les règles de mélanges choisies (Equations 3.22-3.24), comme décrit ci dessus;

5-Calcul des coefficients d'activité par les modèles UNIFAC équations (3.26a-i) ou NRTL équations (3.27-3.29);

6-Calcul des fugacités à saturation avec les équations (3.33a-b) ;

7-Initialisation de la pression et du coefficient de fugacité (posant  $\phi_i = 1$ )

8-Calcul des fugacités selon l'équation (3.33a-b);

9-Calcul des fractions molaires de la vapeur par la relation :

$$\left( y_i = \frac{f_i}{P\phi_i} \right) \quad (3.42)$$

10-Ajustement de la pression par la relation :

$$P = P \sum_i y_i \quad (3.43)$$

Si  $\sum_i y_i = 1$  le calcul est terminé, sinon le calcul du coefficient de fugacité par les équations (3.33a-b) est refait avant retour à l'étape 7 et ce jusqu'à convergence du processus itératif.

▪ **Pression constante**

Les étapes sont pratiquement les mêmes sauf le fait que la pression constante est introduite comme donnée et que c'est la température qui est ajustée selon la variation de  $\sum_i y_i$  comme suit:

- Si  $\sum_i y_i = 1$  le calcul est terminé,
- Si  $\sum_i y_i > 1$  on diminue la température ( $T=T-\Delta T$ ) ;
- Si  $\sum_i y_i < 1$  on augmente la température ( $T=T+\Delta T$ ) ;

Il faut noter que pour ce cas aussi un processus itératif est utilisé où les fractions de la phase vapeur  $y_i$  sont normalisées à chaque fois en les divisant par  $\sum_i y_i$  et le calcul du coefficient de fugacité est refait et ce jusqu'à convergence.

Ces étapes de calcul des équilibres de phases liquide-vapeur pour les deux cas de température et pression constantes sont illustrées par les organigrammes insérés en Annexe I

**3.6 Calcul des enthalpies de mélanges**

Le calcul des équilibres liquide-vapeur aux niveaux des différents compartiments de la machine doit être complété par la détermination des enthalpies molaires de mélange, dans les deux phases liquide et vapeur en chaque point du cycle frigorifique. Pour clarifier le calcul de ces enthalpies molaires les détails sont montrés avec l'équation du Viriel à titre d'exemple, comme suit:

**3.6.1 Calcul de l'enthalpie de la phase vapeur**

L'enthalpie du mélange à l'état de vapeur est exprimée par [43]:

$$h^V = \sum_{i=1}^n y_i \bar{h}_i^V = \sum y_i h_i^* + \left( B^M - T \frac{dB^M}{dT} \right) \times \frac{P}{J} \quad (3.44)$$

Avec  $B^M$  le deuxième coefficient du Viriel du mélange,  $J$  un facteur de conversion dépendant des unités choisis égale à 41.3, si  $B$  est exprimé en [cm<sup>3</sup>/mole] et  $h^v$  en [cal/mole],  $y_i$  la fraction de  $r$  du constituant  $i$  dans la phase vapeur,  $\bar{h}_i^v$  l'enthalpie molaire partielle du mélange à l'état de vapeur et  $h_i^*$  l'enthalpie molaire du constituant pur à la température  $T$  et à l'état de gaz parfait.

### 3.6.2 Calcul de l'enthalpie de la phase liquide

Pour la phase liquide l'enthalpie molaire du mélange s'écrit [51] :

$$h^L = \sum x_i \bar{h}_i^L = \sum x_i h_i^* + h^E \quad (3.45)$$

$$+ \sum x_i \left[ -T/J (B_{ii} + RT/P - V_i^s) \frac{dP_i^s}{dT} + \left( B_{ii} - T \frac{dB_{ii}}{dT} \right) \frac{P_i^s}{J} + \left( V_i^s - T \frac{dV_i^s}{dT} \right) \frac{P - P_i^s}{J} \right]$$

$x_i$  : La fraction molaire liquide du constituant  $i$ ,

$V_i^s$  : Volume molaire du constituant  $i$  liquide à saturation en [cm<sup>3</sup>/mole],

$B_{ii}$  : Le second coefficient du Viriel du corps pur  $i$ ,

$h^E$  : Enthalpie molaire d'excès,

$P_i^s$  : Pression de saturation du constituant  $i$ .

Les différents termes des équations sont calculés comme suit :

L'expression de l'enthalpie molaire du constituant  $i$  pur à la température  $T$  et à l'état de gaz parfait  $h_i^*$  est donnée sous la forme polynomiale obtenue à partir de la corrélation de Rihani (1965) suivante [51] :

$$h_i^* = h_0^* + \int C_p^0 dT \quad (3.46)$$

Où  $C_1, C_2, C_3, et C_4$  sont des constantes tabulées [50]. Par substitution et intégration la relation (3.46) devient :

$$h_i^* = h_0^* + C_1 T + \frac{10^{-2}}{2} C_2 T^2 + \frac{10^{-4}}{3} C_3 T^3 + \frac{10^{-6}}{4} C_4 T^4 + C_5 T^5 \quad (3.47)$$

▪ Calcul de l'enthalpie d'excès  $h^E$

Pour le calcul de l'enthalpie d'excès  $h^E$ , la thermodynamique classique permet d'écrire :

$$g^E = RT \times \sum x_i \ln \gamma_i \quad (3.46)$$

$$S^E = - \frac{\delta g^E}{\delta T} \quad (3.47)$$

L'expression de l'enthalpie d'excès  $h^E$  s'écrit alors :

$$h^E = g^E - T \frac{\partial g^E}{\partial T} = RT \sum x_i \ln \gamma_i - RT \left( \sum x_i \ln \gamma_i + T \sum x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) = -RT^2 \sum x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \quad (3.48)$$



Le coefficient d'activité  $\gamma_i$  du constituant  $i$  dans le mélange liquide calculé selon le modèle UNIFAC décrit précédemment. Le calcul de  $h^E$  exige la détermination du rapport  $\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}$ .

En dérivant l'équation (3.26) par rapport à  $T$  donne :

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} = \frac{\partial \ln \gamma_i^C}{\partial T} + \frac{\partial \ln \gamma_i^R}{\partial T} \quad (3.49)$$

$\frac{\partial \ln \gamma_i^C}{\partial T} = 0$  car le terme  $\ln \gamma_i^C$  est indépendant de la température, d'où :

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} = \frac{\partial \ln \gamma_i^R}{\partial T} = \sum_k V_k^{(i)} \left( \frac{\partial \ln \Gamma_K}{\partial T} - \frac{\partial \ln \Gamma_K^{(i)}}{\partial T} \right) \quad (3.50)$$

$$\frac{\partial \ln \Gamma_K}{\partial T} = Q_K \left[ - \frac{\sum_m \theta_m \Psi_m \frac{a_{mk}}{T^2}}{\sum_m \theta_m \Psi_{mk}} - \sum_m \frac{(\theta_m \Psi_{km} \frac{a_{km}}{T^2})(\sum_n \theta_n \Psi_n)}{(\sum_m \theta_m \Psi_m)^2} \right] \quad (3.51)$$

Le rapport  $\left( \frac{\partial \ln \Gamma_K^{(i)}}{\partial T} \right)$  est la dérivée de l'équation (3.24e), il est identique à celui de  $\frac{\partial \ln \Gamma_K}{\partial T}$ .

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

En dérivant l'équation (3.4), nous allons pouvoir donner la variation du coefficient de Viriel en fonction de la température sous la forme suivante :

$$\frac{dB_{ii}}{dT} = \frac{R}{P_{Ci}} \left[ \frac{0.33}{T_r^2} + 2 \frac{0.1385}{T_r^3} + 3 \frac{0.0121}{T_r^4} + \omega \left( \frac{0.46}{T_r^2} + 2 \frac{0.5}{T_r^3} + 3 \frac{0.097}{T_r^4} + 8 \frac{0.0073}{T_r^9} \right) \right] \quad (3.52)$$

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

Pour le calcul de la dérivée de la pression de saturation, on dérive l'équation (3.28) pour obtenir :

$$\frac{dP^s}{dT} = P^s \frac{d \ln P^s}{dT} \quad (3.53)$$

$$\frac{dP^s}{dT} = d \frac{\left( (f^0(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r)) \right)}{dT} \exp \left( f^0(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r) \right) \quad (3.54)$$

La dérivation des expressions polynomiales (3.29a) et (3.29b) par rapport à la température donne :

$$\frac{df^{(0)}}{dT} = - \frac{6.0948}{T_c} - 1.28862 \frac{1}{T} + \frac{101604}{T_r^6} T^5 \quad (3.55)$$

$$\frac{df^{(1)}}{dT} = - \frac{15.6875}{T_c} - 13.4724 \frac{1}{T} + \frac{2.61462}{T_r^6} T^5 \quad (3.56)$$

- Calcul de la dérivée du volume liquide à saturation

La dérivation par rapport à la température de l'expression du volume molaire à saturation donnée par l'équation (3.30) donne :

$$\frac{dV_i^s}{dT} = \frac{d}{dT} \left( \frac{RT}{P_c} \left( Z_{RA}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \right) \right) \quad (3.57)$$

Pour aboutir à l'expression suivante :

$$\frac{dV_i^s}{dT} = \frac{2}{7} \ln Z_{RA} \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{5}{7}} \left( - \frac{1}{T_c} \right) V_i^s \quad (3.58)$$

### 3.7 Calcul de la performance de la machine à absorption

- Description du système:

Comme montré par la figure 2.13 ci-dessous, les principaux composants du système à absorption à simple effet sont le générateur, l'absorbeur, condenseur et évaporateur, une pompe de solution, détendeur I, détendeur II, un échangeur de solution et un sous-refroidisseur.

$Q_B$  est l'apport de chaleur ou taux de source de chaleur au générateur.  $Q_C$  et  $Q_A$  sont les rejets de chaleurs du condenseur et de l'absorbeur respectivement, et  $Q_E$  est le taux d'apport de chaleur de la charge de refroidissement à l'évaporateur. Comme le montre la figure II .13, l'apport de chaleur  $Q_B$  qui a lieu au bouilleur permet d'extraire le fluide frigorigène le plus volatil contenu dans la solution riche en fluide frigorigène, en provenance de l'échangeur de solution (9), les vapeurs extraites traversent alors la colonne de rectification au niveau du bouilleur, puis arrivent au condenseur (1-2) et à l'évaporateur (5) à travers le sous-refroidisseur (3) et le détendeur I (4). Enfin la solution liquide riche en absorbant retourne à l'absorbeur à travers l'échangeur de solution ou elle est détendue dans le détendeur II, respectivement (10-11-12). De l'absorbeur, elle est pompée par la pompe de circulation (7-8), elle passe dans l'échangeur de solution (9), puis dans le bouilleur et permet ainsi un nouveau cycle.

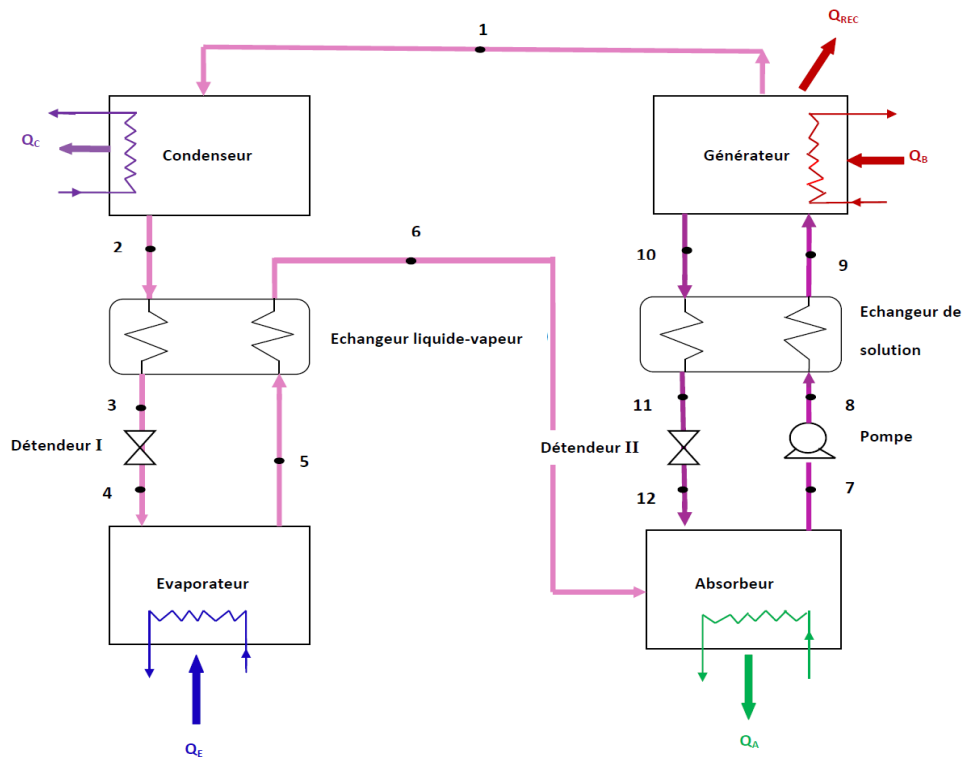


Figure 2.13 : Machine frigorifique à absorption étudiée

### 3.7.1 Conditions opératoires et hypothèses [45]

Afin de pouvoir estimer la fiabilité des résultats concernant la performance de la machine de réfrigération à cycle d'absorption, des conditions opératoires rapportées dans la littérature ont été adoptées dans le présent travail et sont comme suit:

- L'analyse a été faite sous les conditions stables.
- Le réfrigérant (propane ou butane) à la sortie du condenseur est un liquide saturé.
- Le réfrigérant à la sortie de l'évaporateur est une vapeur saturée
- Les températures de sortie de l'absorbeur et des générateurs correspondent aux conditions d'équilibre du mélange et de la séparation, respectivement.
- Les pertes de pression dans les pipelines et tous les échangeurs de chaleur ont été supposées négligeables.
- L'échange de chaleur entre le système et l'environnement, autre que celui prescrit par le transfert de chaleur au générateur, à l'évaporateur, au condenseur et à l'absorbeur, a été supposé inexistant.

La machine de réfrigération considérée utilisait de l'eau à 7 ° C. Des simulations sont effectuées pour une capacité de réfrigération constante de 17,5KW. Efficacité de la pompe  $\eta_p=95\%$ . Efficacité de l'échangeur de la solution thermique  $\varepsilon = 85\%$ .

La température à la sortie de l'évaporateur est fixée à 2 ° C.

Les températures de sortie du condenseur et de l'absorbeur sont égales ( $T_C = T_A$ ), ils sont refroidis soit par l'air ambiant à 35 ° C, soit par l'eau à 25 ° C [76], les températures de fin de condensation et d'absorption sont supposées être supérieur de 12 à 15 ° C au fluide de refroidissement lors du refroidissement à l'air ( $T_C = 45$  ° C) et de 5 ° C lors du refroidissement à l'eau ( $T_C = 30$  ° C).

La vapeur de réfrigérant quittant le générateur vers le condenseur est supposée saturée. La solution pauvre à la sortie du générateur est un liquide saturé à  $T_{10}$ . Le pompage de la solution riche à la sortie de l'absorbeur par la pompe de solution est considéré comme isentropique.

Le liquide sortant du condenseur et de l'absorbeur est supposé être sous-refroidi de 4 K. Les deux échangeurs de chaleur sont supposés être adiabatiques et caractérisés chacun par une pincée de températures. Le pincement du sous refroidisseur (échange liquide / vapeur) est fixé à 10 K, ( $T_4 = 12$  °C) et celui de l'échangeur de solution (échange liquide / liquide) à 5 K, ( $T_{12} = 35$  ° C).

Les conditions opératoires et les hypothèses sont résumées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 3.2 :** Conditions opératoires et hypothèses

Température de condensation	$T_C$	50°C (refroidissement avec l'air) 30°C (refroidissement avec l'eau)
Pression d'évaporation	$P_E$	Valeur optimale
Puissance frigorifique	$Q_E$	17.5 kW
Température à la sortie de l'évaporateur	$T_5$	2°C
Sous-refroidissement dans le condenseur	$\Delta T_{SRC}$	4K
Sous-refroidissement dans l'absorbeur	$\Delta T_{SRA}$	4K
Teneur en vapeur de frigorigène		99%
Température motrice du cycle	$T_{10}$	150°C (refroidissement avec l'air) 130°C (refroidissement avec l'eau)
Pincement thermique dans l'échangeur de solution	$\Delta T_{ES}$	5k
Pincement thermique dans l'échangeur (échange liquide/vapeur)	$\Delta T_{PR}$	10k
<b>Hypothèses</b>		
Vapeur du frigorigène quittant la tête du générateur saturé		
Solution pauvre quittant le générateur saturée		
Evolution isentropique dans la pompe		

Dans ce travail les pressions de condensation retenues pour les systèmes étudiés vont de 3bar à 17bar et les pressions d'évaporation ne dépassent pas 5bar.

Deux modes de refroidissement du condenseur et de l'absorbeur sont considérés l'eau à 25°C et l'air à 35°C.

### 3.7.2. Bilan massique et énergétique

Après le calcul des équilibres de phases et des enthalpies molaires de mélange, on passe à l'écriture des bilans de masse et d'énergie, ces derniers seront représentés dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Bilans massiques et énergétiques

Schémas des composants	Bilan massique global	Bilan massique individuel	Bilan énergétique	Energie fournie
	$m_9 = m_{10} + m_1$	$m_9 X_9 = m_{10} X_{10} + m_1 X_1$	$Q_B - Q_{REC} + m_9 h_9 = m_{10} h_{10} + m_1 h_1$	$Q_B - Q_{REC} = m_{10} h_{10} + m_1 h_1 - m_9 h_9$
	$m_1 = m_2$	$m_1 X_1 = m_2 X_2$	$m_1 h_1 = m_2 h_2 + Q_C$	$Q_C = m_1 h_1 - m_2 h_2$
	$m_4 = m_5$	$m_4 X_4 = m_5 X_5$	$m_4 h_4 + Q_E = m_5 h_5$	$Q_E = m_5 h_5 - m_4 h_4$
	$m_7 = m_{12} + m_6$	$m_7 X_7 = m_{12} X_{12} + m_6 X_6$	$m_7 h_7 + Q_A = m_{12} h_{12} + m_6 h_6$	$Q_A = m_{12} h_{12} + m_6 h_6 - m_7 h_7$
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ <math>m_1</math> : débit massique du fluide frigorigène.</li> <li>○ <math>m_7</math> : débit massique de la solution riche en fluide frigorigène.</li> <li>○ <math>m_{10}</math> : débit massique de la solution pauvre en fluide frigorigène.</li> </ul>				

La performance de la machine est obtenue à partir du calcul du coefficient de performance qui est défini par le rapport de l'effet frigorifique et l'énergie du bouilleur, avec le travail fourni à la pompe de circulation ( $Q_B + W_P$ ) [25] avec :

$$W_P = m_9(h_8 - h_7) \quad (3.59)$$

L'expression du coefficient de performance COP :

$$COP = \frac{Q_E}{Q_B + W_P} \quad (3.60)$$

La substitution de  $Q_B$ ,  $Q_E$  et  $W_P$  des équations des bilans donne :

$$COP = \frac{m_5 h_5 - m_4 h_4}{m_1 h_1 + m_{10} h_{10} - m_9 h_9 + m_9 (h_8 - h_7)} \quad (3.61)$$

Le débit du fluide frigorigène  $m$  est tel que:

$$m = m_3 = m_4 = m_1$$

Avec  $f = m_9/m$ , le rapport du débit de la solution riche et du réfrigérant. Utilisant le bilan de masse à travers le générateur, le  $COP$  peut être exprimé par :

$$COP = \frac{h_5 - h_4}{(h_1 - h_{10}) + f(h_{10} - h_9) + f(h_8 - h_7)} \quad (3.62)$$

Toutes les méthodes établies dans ce chapitre tels que le calcul des équilibres liquide-vapeur avec les équations utilisées à savoir l'équation de Viriel et de Peng-Robinson avec les règles de mélanges classiques et les modèles de solution et avec les modèles d'activité, le calcul des enthalpies de mélanges et l'écriture du bilan massique et énergétique ont pour but la détermination des performances de la machine étudiée fonctionnant avec les nouveaux fluides testés. Les résultats de cette modélisation sont détaillés dans le chapitre V.

# **CHAPITRE IV**

## **METHODES D'OPTIMISATION DES PARAMETRES D'INTERACTION POUR LE MODELE NRTL**

## CHAPITRE IV

### METHODES D'OPTIMISATION DES PARAMETRES D'INTERACTION POUR LE MODELE NRTL

L'utilisation du modèle NRTL pour le calcul du coefficient d'activité dépend de la disponibilité de paramètres moléculaires d'interaction binaires ( $\tau_{12}, \tau_{21}$ ) qui ne sont pas toujours disponibles. Cependant la détermination de ces paramètres est impérative nécessitant l'utilisation de méthodes d'optimisation assez fiables dont le choix est une tâche assez délicate et très importante ce qui a encouragé dans le présent travail, le test de deux techniques d'optimisation assez robustes qui sont basées sur la méthode de Simplex, version Nelder Mead et sur l'algorithme génétique. Elles sont décrites dans les sections suivantes.

#### **4.1 La méthode d'optimisation de Nelder-Mead (Simplexe)**

Cette méthode d'optimisation fût présentée pour la première fois par Nelder et Mead en 1965 [77]. Elle est directe se basant tout simplement sur des évaluations de la fonction pour tendre vers l'optimum, avec une capacité de traiter des systèmes multidimensionnels. Elle est aussi assez rapide point de vue temps de calcul, robuste, simple et performant.

En effet pour un système à  $n$  dimensions, la méthode de minimisation de Nelder –Mead requiert initialement  $(n+1)$  points représentant des sommets du 'Simplexe'. A titre d'exemple, pour un système bidimensionnel le simplexe est un triangle. La fonction objective est évaluée générant  $(n+1)$  valeurs qui sont comparées pour identifier le sommet correspondant à la plus grande valeur de la fonction qui subit une réflexion par rapport au centre de gravité des autres  $n$  sommets du simplexe. Cette procédure est répétée permettant à la fonction de décroître progressivement jusqu'à atteinte de l'optimum.



Afin d'améliorer la performance de cette méthode et la convergence vers l'optimum, certaines variantes ont été introduites comme l'expansion et la contraction du simplexe au cours du processus de calcul. Ceci a surtout pour objectif d'éviter à la fonction d'être coincée dans un 'puits' (optimum local).

Généralement les étapes de la méthode de Simplex, version Nelder-Mead peuvent être décrites comme suit :

A priori, le premier sommet du simplexe initial ( $P_0$ ) constitue le point initial et est introduit comme donnée. Les autres points du simplexe sont calculés à partir de la relation suivante:

$$P_i = P_0 + \theta e_i \quad (4.1)$$

avec  $i$  allant de 1 à  $n$ ,  $P_0$  le point initial,  $\theta$  un coefficient et  $e_i$  le vecteur unitaire dans la direction  $i$ .

### **1<sup>ère</sup> étape :**

La fonction objective  $F$  est considérée à  $n$  variables indépendantes et est évaluée à  $(n+1)$  points ( $P_0, P_1, P_2, \dots, P_n$ ).

Les points dans le simplexe initial ne doivent pas être très éloignés ni très rapprochés les uns des autres pour permettre d'atteindre la convergence.

### **2<sup>ème</sup> étape :**

Le sommet  $P_h$  correspondant à la plus grande valeur  $F_h$  de  $F$  est réfléchi par rapport au barycentre (centre de gravité)  $P_C$  des autres sommets pour donner le point  $P_I$  dont les coordonnées sont données en fonction de  $P_h$  et  $P_C$  comme suit:

$$P_I = P_C + \alpha(P_C - P_h) \quad (4.2)$$

La valeur du coefficient de réflexion est généralement prise égale à 1.

### **3<sup>ème</sup> étape :**

- Si la valeur de la fonction  $F_I$  correspondant au sommet  $P_I$  est minimale, une expansion du Simplexe a lieu selon l'étape 4 ;
- Si  $F_I$  n'est pas plus grande que  $F_h$ ,  $P_h$  est remplacé par  $P_I$ , procédant vers l'étape 6
- Si  $F_I$  est plus grande que les autres valeurs de  $F$ , et plus petite que  $F_h$ ,  $P_h$  est remplacé par  $P_I$  et il est procédé vers l'étape 5.
- Si  $F_I$  est aussi plus grande que  $F_h$ , il est procédé vers l'étape 5

### **4<sup>ème</sup> étape**

Une expansion du simplexe définit un nouveau point  $P_{II}$ , selon la relation :

$$P_{II} = P_C + \gamma(P_I - P_C) \quad (4.3)$$

- Si  $F^{II}$  est minimale,  $P_h$  est remplacé par  $P^{II}$ , passant à l'étape 6.
- Sinon  $P_h$  est remplacé par  $P^I$ , aller à l'étape 6.

La valeur du facteur d'expansion est généralement égale à 2.

### **5<sup>ème</sup> étape**

Une contraction du simplexe définit un nouveau point d'essai  $P^{II}$  par la relation :

$$P^{II} = P_C - \beta(P_C - P_h) \quad (4.4)$$

Le facteur de contraction  $\beta$  prend généralement la valeur de 0.5.

- Si la valeur de  $F^{II}$  au point  $P^{II}$  est plus petite que  $F_h$ ,  $P_h$  est remplacé par  $P^{II}$  suivi du passage à l'étape 6.
- Sinon tous les points seront remplacés par les points calculés selon l'équation 4.5 suivante:

$$P_i = P_i + (P_i - P_L)/2 \quad (4.5)$$

avec  $P_L$  correspondant au point où  $F$  est la plus faible, puis passage à l'étape 6.

### **6<sup>ème</sup> étape**

C'est l'étape de convergence où il est vérifié si la valeur minimale de la fonction atteinte est satisfaisante ou pas en calculant la déviation standard pour comparer la valeur obtenue avec celle prédéfinie au début qui est généralement de l'ordre de  $10^{-6}$ . La déviation est calculée selon la relation suivante:

$$SD^2 = \sum (F_i - M)^2 / n \quad (4.6)$$

avec  $M$  la valeur moyenne des  $F_i$ .

Si la valeur de  $SD$  est supérieure à celle prédéfinie, alors passage à l'étape 2.

Sinon la convergence de la fonction est atteinte donnant les paramètres d'interaction pour lesquels la valeur de  $F$  est minimale.

4.1.1 Organigramme

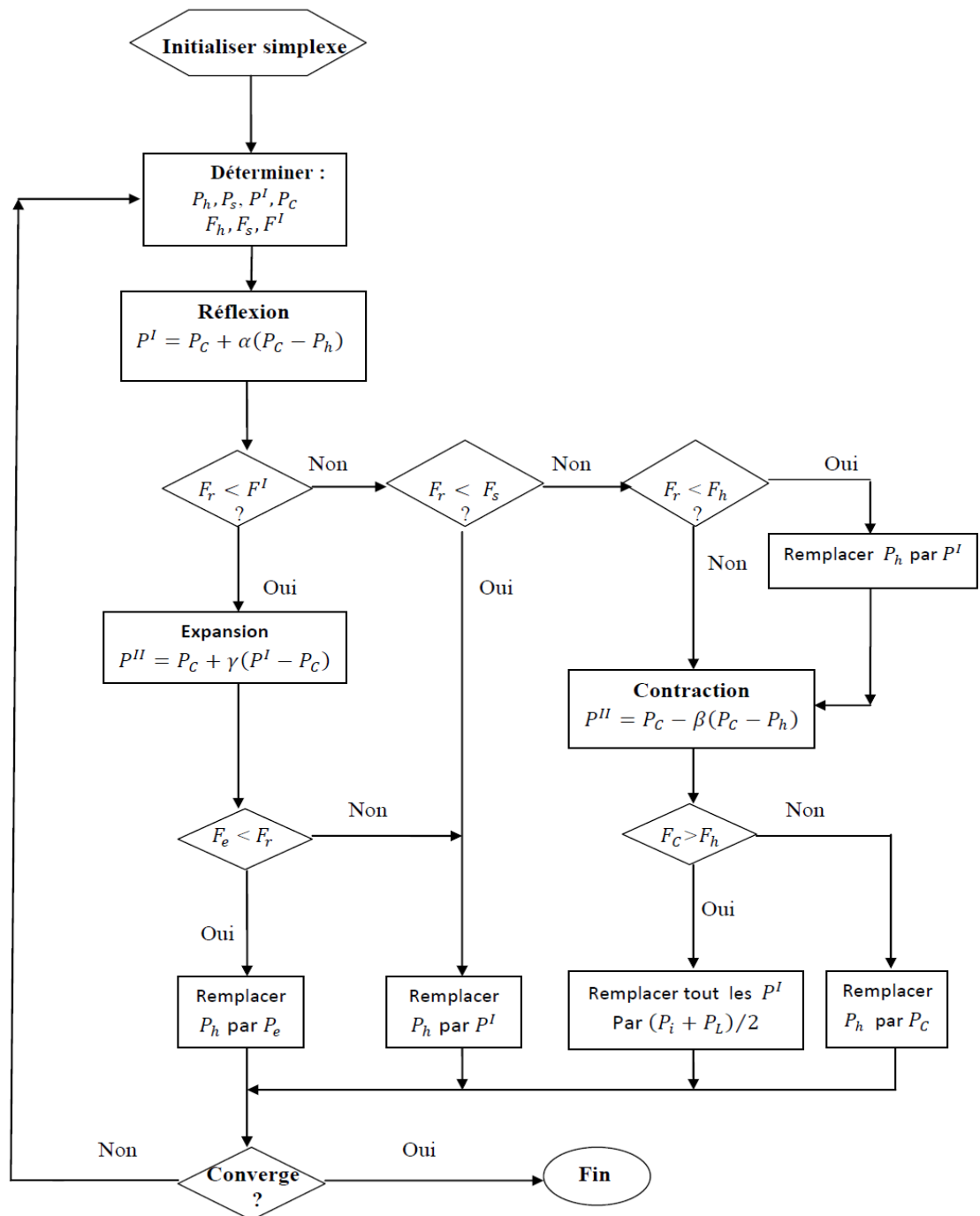


Figure 4.1 : Organigramme de la méthode de Simplexe Nelder-Mead.

## **4.2 L'algorithme génétique (AG).**

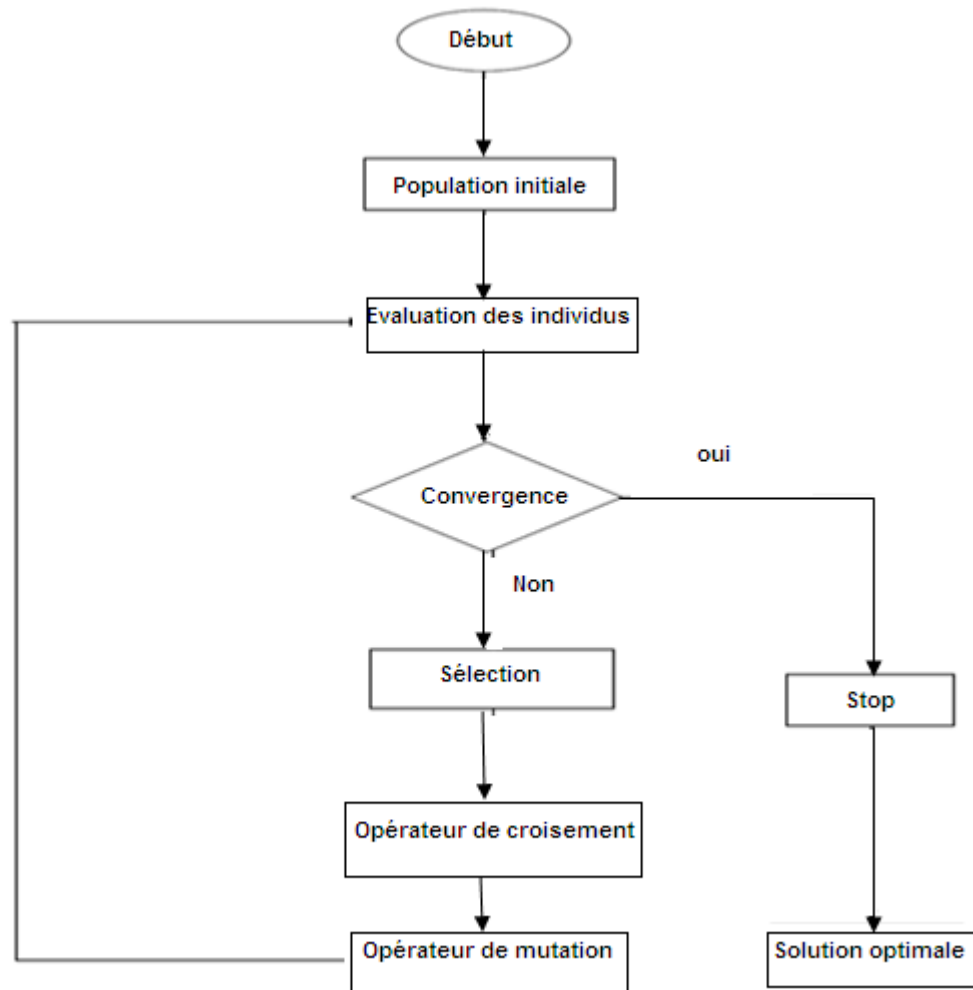
L'optimisation utilisant l'algorithme génétique a été encouragée par la facilité de son implémentation dans un code de calcul, développé en langage Fortran par exemple, ainsi que sa capacité de pouvoir converger vers la solution optimale du problème.

En effet les AG appartiennent à la famille des algorithmes qui sont de nature évolutive et qui s'appuient sur des lois de la génétique, de l'évolution et de la sélection naturelle introduites par Darwin au 19<sup>ème</sup> siècle [79] ainsi que les méthodes basées sur des combinaisons de gènes introduites par Mendel au 20<sup>ème</sup> siècle [79]. Cependant ce n'est qu'au début des années 60 que les premiers travaux furent présentés par Holland et al [78] pour aboutir en 1975 à la publication du livre intitulé 'Adaptation in Natural and Artificial Systems [79] puis celui de Goldberg [80,81] en 1989 dans lequel il résuma divers domaines d'applications des AG, principalement l'optimisation dans différents secteurs. Ceci marqua le début d'intérêt scientifique croissant pour cette nouvelle technique d'optimisation dont le développement fût poursuivi par Gen et Cheng [82].

Fondamentalement l'algorithme génétique combine une stratégie de 'survie des plus forts' avec un échange aléatoire mais structuré. Selon ce principe l'évolution d'une population d'individus est initiée dans le but de les améliorer et où les meilleurs sont ceux qui présentent de meilleures chances de se reproduire et de transmettre une partie de leur héritage génétique à la génération suivante, créant ainsi une nouvelle population en combinant les gènes des parents (croisement).

Une population constitue donc un ensemble de chromosomes composés de gènes. D'une itération à l'autre la population évolue selon ce qui est connu comme des générations jusqu'à ce que la satisfaction du critère d'arrêt spécifié et adopté au début. Cependant il y a possibilité qu'il y ait au cours de la reproduction une modification de la structure génétique d'un individu d'une population, donnant lieu au phénomène de mutation qui se produit d'une manière aléatoire.

Pour récapituler, la structure d'un algorithme génétique est montrée par la figure suivante [83]:



**Figure 4.2 :** Organigramme d'un algorithme génétique

#### 4. 2.1 Principes de l'algorithme génétique

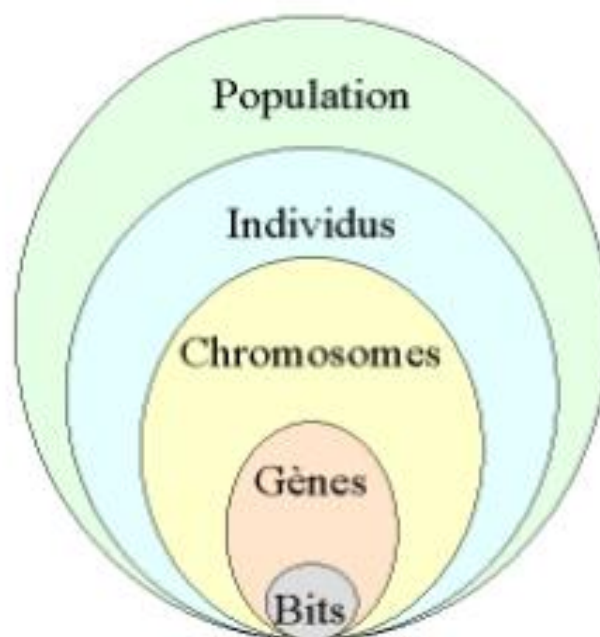
Les algorithmes génétiques sont basés sur des méthodes directes ne nécessitant que des évaluations de la fonction considérée, excluant celles de la fonction dérivée ou toute autre fonction, ce qui représente un avantage minimisant les temps de calcul.

Ce sont des méthodes robustes dont la convergence n'est pas liée à la valeur initiale fixée et donc elles sont indépendantes de l'initialisation du processus de calcul. Elles permettent d'atteindre l'optimum global d'une fonction ou de s'en approcher, d'où une grande capacité dans la résolution des problèmes fortement non linéaires et discontinus. Leur efficacité est due au fait que les populations évoluent vers plusieurs solutions potentielles et donc pas une seule solution seulement [84, 81, 85]. En revanche leur inconvénient majeur réside dans le nombre important d'évaluations

nécessaires et leurs temps de convergences. Le point fondamental de l'approche se trouve dans le codage du problème et dans le choix de la fonction objective appelée « fitness ».

#### 4.2.2 Le codage

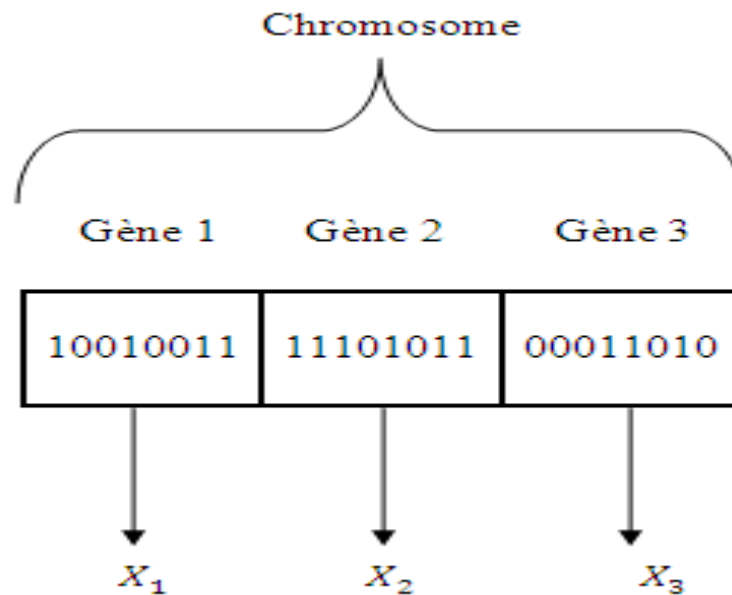
Un algorithme génétique AG comporte les cinq niveaux d'organisation suivants: **une population** qui représente un ensemble d'**individus** où chacun possède un ensemble de **chromosomes** qui sont des chaînes de **gènes** où chacun peut prendre plusieurs valeurs les allèles (**Bits**). Ceci est illustré par la figure suivante:



**Figure 4.3 :** Les cinq niveaux d'organisation d'un algorithme génétique [86]

Le codage consiste en la représentation de la variable dont on cherche la valeur optimale sous différents états. Dans un algorithme génétique il est représenté par une chaîne de caractères d'alphabet de longueur finie. Ce type de codage a l'avantage de permettre de créer des opérateurs simples de croisement et de mutation.

Il existe principalement deux types de codage : le codage binaire et le codage réel. Le codage binaire est le premier et le plus utilisé dans les AG où chaque gène dispose du même alphabet (0, 1) et peut être représenté par un entier long (32 bits) Les chromosomes sont représentés par des tableaux de gènes et les individus par des tableaux de chromosomes, comme montré ci dessous.



**Figure 4.4 :** Illustration du codage binaire des variables d'optimisation

### 4.2.3 Opérateurs génétiques

Le passage d'une génération à la suivante se déroule en plusieurs étapes, comme décrit ci dessous:

#### 4.2.3a Génération de la population initiale

Le choix de la population initiale est crucial car il affecte non seulement la qualité de la solution mais également le temps pour atteindre la convergence [87]. Généralement la population initiale est générée d'une manière aléatoire suivant une loi de probabilité uniforme en prenant en considération sa taille, qui doit être moyenne pour une bonne exploration de l'espace de recherche et une bonne performance de l'algorithme.

#### 4.2.3b Opérateur de sélection

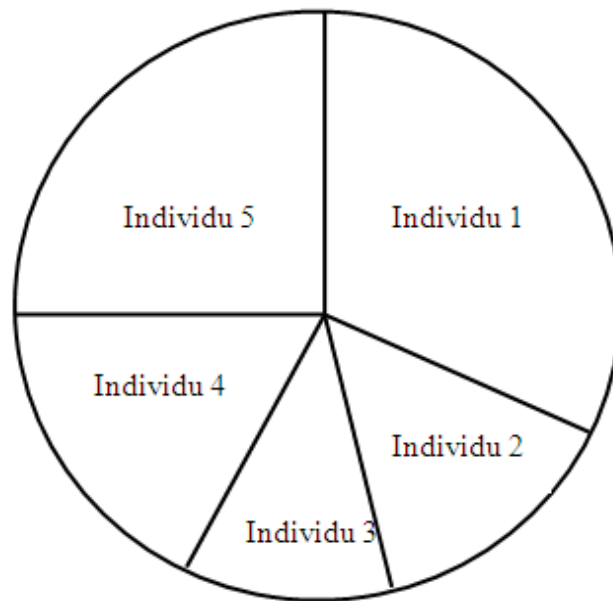
Cet opérateur est peut être le plus important car il permet d'identifier les meilleurs individus d'une population qui peuvent être les plus performants et les mieux adaptés à leurs environnement local et donc qui ont le plus de chance de survivre et d'avoir un plus grand nombre de descendants.

Selon la littérature, il existe quatre types de méthodes de sélection [86, 88] :

- La méthode de la "loterie biaisée" de Goldberg ;
- La méthode "élitiste" ;
- La sélection par tournois ;
- La sélection universelle stochastique

La loterie biaisée ou (roulette Wheel) est un opérateur simple où selon cette sélection chaque individu d'une population occupe une surface ou case de la roue, dont la longueur est proportionnelle à sa performance et à son adaptation, autrement dit à la valeur de sa fonction (fitness).

Une fois la roue est lancée, l'individu sélectionné est celui sur lequel la roue s'arrête. En pratique, une roue est divisée en N secteurs proportionnellement à la probabilité de sélection  $\mathcal{P}_{\text{sélection (i)}}$  de chaque individu i, comme montré ci-dessus pour le cas de cinq individus:



**Figure 4.5 :** Sélection par la roue de loterie biaisée

La roue est lancée autant de fois qu'il ya d'individus et l'individu pointé par l'aiguille est reporté dans la nouvelle population.

C'est donc une méthode largement répandue qui favorise les meilleurs individus mais qui peut réduire la diversité génétique et aboutir à une convergence prématurée vers un optimum local.

#### **4.2.3c Opérateur de croisement ou cross over**

Le croisement a pour but d'enrichir la diversité de la population en manipulant la structure des chromosomes. Cet opérateur produit deux descendants à partir de deux parents.

On remplace un certain nombre de paires de séquences tirées aléatoirement par le croisement de ces paires (le lieu de croisement dans la séquence de bits est également choisi de façon aléatoire).

Un enfant prend une section avant le point de croisement d'un parent et prend l'autre section après le point de croisement de l'autre parent puis recombine les deux sections pour former une nouvelle



chaîne binaire. L'autre enfant se construit inversement. Le taux maximal de croisement est contrôlé par la probabilité de croisement  $P_C$  et afin de respecter le principe qui consiste en le croisement des individus les plus performants, la relation suivante est proposée :

$$P_C(p_{r_1}, p_{r_2}) = Coefc \frac{(Popsz - mean(r_1, r_2))}{popsz} \quad (4.7)$$

Avec *Coefc* une constante de l'ordre de 0.85, *popsz* est la taille de la population et *mean*( $r_1, r_2$ ) la moyenne des rangs  $r_1, r_2$  des parents  $p_{r_1}$  et  $p_{r_2}$ , respectivement et qui prennent des valeurs entières comprises entre 1 et *popsz*.

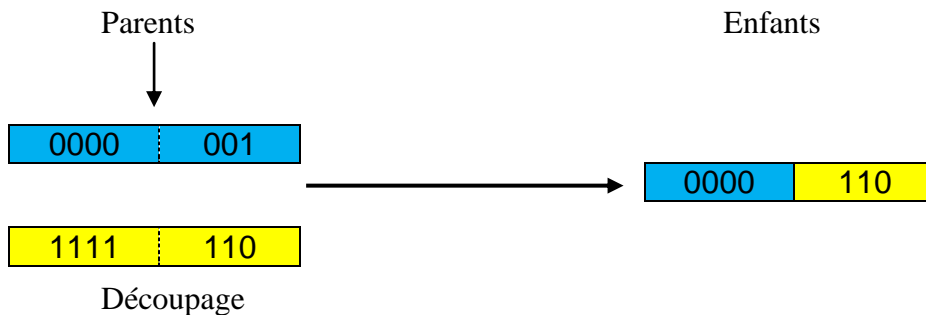
Le quotient de l'équation est alors supérieur à 0 et inférieur à 1, par conséquent, une probabilité  $P_C$  comprise entre 0 et *Coefc*.

On peut noter que le nombre de points de croisement et la probabilité de croisement permettent d'introduire plus ou moins la diversité.

Les opérateurs de croisement sont souvent à un ou à deux points. Ils peuvent être illustrés par l'exemple suivant en considérant deux chaînes binaires de longueur  $n = 7$  comme parents, voir la figure.4.5.

#### a- croisement à un point

Un enfant prend une section avant le point de croisement d'un parent et prend l'autre section après le point de croisement de l'autre parent, puis recombine les deux sections pour former une nouvelle chaîne binaire. L'autre enfant se construit d'une façon inverse.



#### b- croisement à deux points

Parents

Enfants

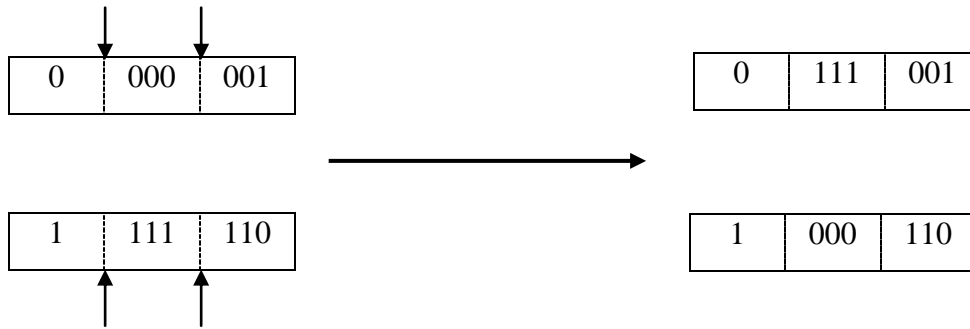


Figure 4.6 : Opération de croisement a) à un point de coupure, b) à deux points de coupure.

#### 4.2.3d Opérateur de mutation [87,88]

La mutation est un opérateur génétique qui produit un nouvel individu à partir d'un seul individu. Il favorise la diversification dans la population et change les valeurs de certains gènes avec une faible probabilité afin d'empêcher une convergence trop rapide. Contrairement au croisement, la mutation est une opération qui implique un seul chromosome.

La mutation dans le cadre du codage binaire est particulièrement simple, elle consiste en l'inverse d'un bit, se trouvant en un locus d'un chromosome bien particulier.

Soit  $P_m$  la probabilité d'une mutation, pour chaque bit une valeur aléatoire  $p$  est attribuée dans l'intervalle  $[0, 1]$  selon les cas suivants:

- Si  $P < P_m$  alors le bit est complémenté
- Un individu  $X_i$  choisi aléatoirement dans la population, mute si sa probabilité de mutation  $P_m(X_i)$  vérifie la condition  $rand \leq P_m(X_i)$  [83], avec  $rand$  une valeur générée aléatoirement dans l'intervalle  $[0, 1]$

Les individus performants sont transmis aux générations futures par croisement, comme il a été mentionné dans la section précédente, afin d'éviter de les altérer par mutation. Une distribution qui favorise la mutation des individus les moins performants est proposée comme suit:

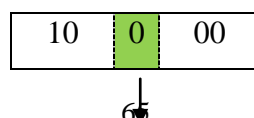
$$P_m(X_i) = Coef_m \left( \frac{r_i}{popsz} \right) \quad (4.8)$$

Avec  $Coef_m \approx 0.2$ , cette valeur étant obtenue après plusieurs tests numériques,  $r_i$  le rang de l'individu  $X_i$  et  $popsz$  la taille de la population [80].

Considérant l'exemple suivant représenté par la figure.4.6 :

A=10000 (avant mutation)

A'=10100 (après mutation)



Mutation

10	1	00
----	---	----

Figure 4.7 : Une mutation

### 4.3 Applications des deux méthodes d'optimisation pour le calcul des paramètres d'interaction

Comme mentionné au début de ce chapitre le choix de la méthode d'optimisation conditionne en grande partie la fiabilité des résultats. Par conséquent pour le présent travail elles ont été testées pour la détermination des paramètres d'interaction moléculaires pour le modèle NRTL par le biais des deux systèmes Propane-n-Décane et Butane-n-Decane qui sont aussi utilisés comme mélange d'alcane dans la machine frigorifique à absorption.

En effet la prédiction de l'équilibre liquide-vapeur des systèmes étudiés par le modèle NRTL, décrit précédemment dans le chapitre 3, nécessite la connaissance des paramètres d'interaction dont l'estimation repose sur des données expérimentales. La procédure est de minimiser une fonction objective exprimée par la somme des différences des fractions molaires calculées et expérimentales des constituants  $i$  du système binaire dans la phase liquide, selon l'expression suivante:

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^N \left[ x_{exp,ij} - \frac{\varphi_{ij} \gamma_{exp,ij} P_j}{\gamma_{ij} P_i^S \varphi_{ij}^S \exp \left[ v_i^S \left( \frac{P_j - P_{ij}^S}{RT} \right) \right]} \right]^2 \quad (4.9)$$

Avec  $N$  le nombre de données de points d'équilibre vapeur-liquide.

#### 4.3.1 Application de la méthode de Nelder-Mead au calcul des paramètres du modèle NRTL

Un code de calcul en Fortran a été élaboré pour le calcul de ces paramètres et dont les étapes sont décrites comme suit:

- Introduction des données : Température, nombre de constituants et données expérimentales pour chaque phase (liquide et vapeur);
- Estimation initiale des paramètres du modèle NRTL
- Optimisation des paramètres par minimisation de la fonction objective selon les différentes étapes de la méthode de Simplexe version Nelder-Mead, incluant particulièrement la contraction et l'expansion du Simplexe;

- Test de convergence après chaque itération ;
- Arrêt des calculs lorsque la valeur de la fonction ne change plus

### **4.3.2 Application de la méthode de l'algorithme génétique au calcul des paramètres du modèle NRTL**

Similairement à la méthode de Simplexe, celle basée sur l'algorithme génétique et décrite ci-dessus, aussi été testée selon les étapes suivantes:

- Génération d'une population d'individus de taille N:  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_N$ .
- Calcul des chances de survie (qualité ou encore fitness)  $f_{(X_1)}, f_{(X_2)}, f_{(X_3)}, \dots, f_{(X_N)}$  de chaque individu;
- Vérification si le critère de terminaison est atteint. Si oui, terminer;
- Choix d'une paire d'individus pour la reproduction (selon les chances de survie de chaque individu);
- Application des opérateurs génétiques selon les probabilités associées;
- Insertion des individus produits dans la nouvelle population;
- Vérification si la taille de la nouvelle population est correcte. Si non, retour à l'étape 4.
- Remplacement de l'ancienne population d'individus par la nouvelle.
- Retour à l'étape 2.

Les résultats concernant la comparaison entre les deux méthodes sont présentés dans le chapitre suivant.

# **CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION**

## CHAPITRE V

### RESULTATS ET DISCUSSION

#### 5.1 Introduction

Ce chapitre concerne les résultats obtenus dans le cadre de la présente étude et qui concernent principalement la partie de modélisation de la machine de réfrigération à absorption dont le fonctionnement est lié à la nature du réfrigérant et de l'absorbant, leurs propriétés thermo physiques et de transport et aux équilibres de phases liquide-vapeur qui ont lieu au sein de certains de ses différents compartiments.

L'ensemble des modèles et équations décrits précédemment ont été utilisés pour la détermination des paramètres clés comme les enthalpies des courants liquides et vapeurs, qui s'avèrent nécessaires et essentielles à l'évaluation des performances de la machine frigorifique à absorption ainsi qu'à l'identification et test de nouveaux mélanges en vue d'aboutir à un mélange optimal.

Le problème majeur réside dans le choix de la combinaison des coefficients d'activité et de fugacité la plus appropriée parmi quatre combinaisons coefficient d'activité/Equation d'état considérés dans ce travail à savoir : NRTL/Peng Robinson, NRTL/Viriel, UNIFAC/Peng Robinson, UNIFAC/Viriel.

La validation de tous les résultats obtenus a été réalisée par le biais de comparaisons avec les valeurs expérimentales rapportées dans la littérature. Ces dernières ont aussi été utilisées pour l'optimisation de paramètres d'interaction non disponibles pour le modèle d'activité NRTL.

#### 5.2 Mélanges binaires étudiés

Les différents systèmes considérés par cette étude sont des mélanges d'alcanes dont certains ont été déjà considérés expérimentalement dans la littérature [89-91] alors que d'autres ont été proposés dans la présente étude, comme montré dans le tableau 5.1 suivant:

**Tableau 5.1 : Mélanges binaires d'alcane considérés**

Mélanges issus de la littérature	Mélanges testés
Propane (1)- n-Heptane (2)	Propane (1)- n-Decane (2)
Propane (1)- n-Octane (2)	Butane- n-Decane (2)
Butane- n-Octane (2)	

Tous les mélanges binaires ont été testés par modélisation dans la machine de réfrigération à cycle d'absorption.

### 5.2.1 Equilibre de phases liquide-vapeur des mélanges binaires

Comme mentionné dans le chapitre III la modélisation d'un équilibre de phases vapeur-liquide nécessite un modèle d'activité. Dans le présent travail, deux modèles ont été utilisés l'UNIFAC et NRTL. Le premier (UNIFAC) est basé sur le concept de contribution de groupes et donc les paramètres d'interaction requis concernent les différents groupes impliqués dans les systèmes de mélanges d'alcane considérés sont tous disponibles et rapportés dans la littérature. Cependant pour le cas présent le problème est simplifié puisque tous les groupes ne sont que des  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$  qui sont de la même famille et donc les paramètres d'interaction binaires correspondants sont tous nuls.

Pour le deuxième modèle d'activité qu'est NRTL qui est de nature moléculaire, les paramètres d'interaction binaires ne sont pas disponibles dans la littérature et doivent donc être déterminés par optimisation comme décrit dans le chapitre III.

#### 5.2.1a Le modèle UNIFAC

Pour ce modèle les molécules sont décomposées en groupes élémentaires comme montré dans le tableau suivant pour les constituants d'alcane considérés:

**Tableau 5.2:** Groupes élémentaires

Constituant	Formule brute	Groupes élémentaires
Propane	$\text{C}_3\text{H}_8$	$2\text{CH}_3$ ; $1\text{CH}_2$
Butane	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$2\text{CH}_3$ ; $2\text{CH}_2$
n-Heptane	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	$2\text{CH}_3$ ; $5\text{CH}_2$
n- Octane	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	$2\text{CH}_3$ ; $6\text{CH}_2$
n-Decane	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$2\text{CH}_3$ ; $8\text{CH}_2$

Pour le modèle UNIFAC les paramètres de surface et de volume caractérisant les groupements élémentaires des systèmes considérés sont montrés dans le tableau 5.3:

**Tableau 5.3 :** Paramètres géométriques UNIFAC

Groupe	$R_Q$	$Q_K$
CH <sub>3</sub>	0.9011	0.848
CH <sub>2</sub>	0.6744	0.540

Pour les paramètres d'interaction ils sont tous nuls du fait que les groupes impliqués sont des CH<sub>3</sub> et des CH<sub>2</sub> qui font partie de la même famille.

### 5.2.1b Le modèle NRTL

Pour le modèle NRTL contrairement au modèle UNIFAC les paramètres d'interaction ont été calculés par le biais de l'optimisation de la fonction objective (Eq. 4.9) testant deux méthodes : la méthode Simplexe et celle basée sur l'algorithme génétique.

Les deux systèmes considérés sont Propane- n-Decane et Butane -n-Decane. Les paramètres d'interaction obtenus sont montrés dans le tableau suivant :

**Tableau 5.4 :** Paramètres d'interaction pour le modèle NRTL par la méthode Simplexe et par l'algorithme génétique

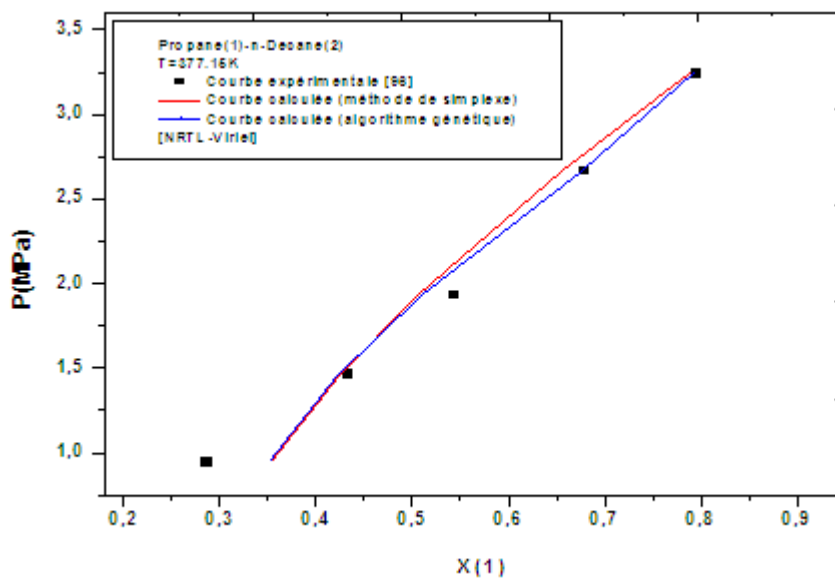
Mélanges binaires	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$
<b>Simplexe version Nelder-Mead</b>		
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (1) / C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> (2)	155.0305	-143.1118
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (1) / C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> (2)	-338.201	584.520
<b>Algorithme génétique</b>		
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (1) / C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> (2)	-387.860	646.306
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (1) / C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> (2)	117.785	-104.099

Pour examiner la fiabilité de ces paramètres d'interaction obtenus par le biais des deux méthodes d'optimisation, ils ont été testés en modélisant pour ces systèmes les équilibres vapeur-liquide à température constante utilisant l'équation du Viriel comme équation d'état. Les résultats sont montrés par le tableau 5.5 ainsi que les figures 5.1 montrant les diagrammes d'équilibre de phases vapeur-liquide.

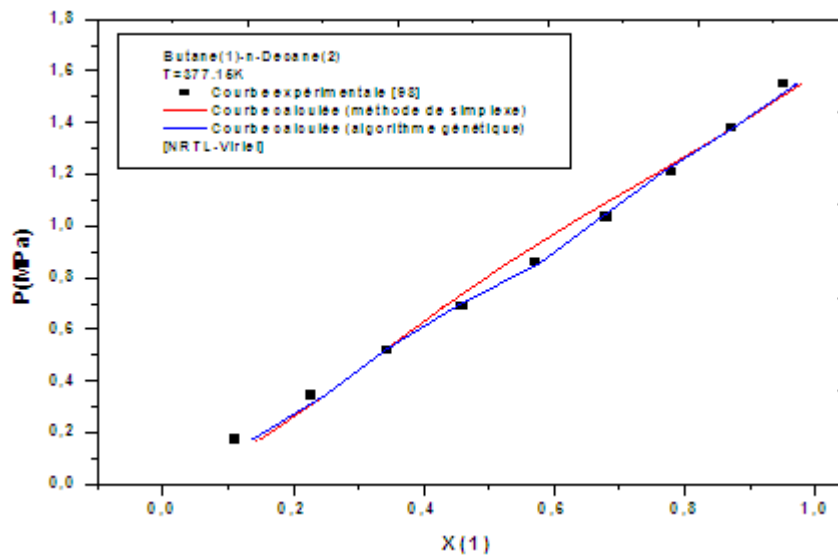


**Tableau 5.5:** Données d'équilibre liquide-vapeur expérimentales et calculées

P, bar	X(1) Expérimental	X(1) Calculé –Simplexe	X(1) Calculé –Algorithme génétique
<b>Propane(1)-n-Decane (2)</b>			
9.45	0.2869	0.3541	0.3510
14.62	0.4338	0.4240	0.4220
19.31	0.5445	0.5060	0.5100
26.68	0.6793	0.6553	0.6766
32.41	0.7960	0.7881	0.7920
<b>Butane(1)-n-Decane (2)</b>			
1.7237	0.1103	0.1450	0.1333
3.4474	0.2272	0.2505	0.2501
5.1711	0.3435	0.3396	0.3410
6.8948	0.4590	0.4301	0.4489
8.6184	0.5720	0.5305	0.5800
10.3421	0.680	0.6422	0.6750
12.0658	0.7794	0.7599	0.7670
13.7895	0.8706	0.8749	0.8740
15.5132	0.9513	0.9771	0.9701



(a)



(b)

**Figure 5.1 :** Pression expérimentale et calculée par le modèle NRTL-Viriel, les paramètres d'interaction du modèle NRTL sont déterminés par deux méthodes d'optimisation de simplexe et d'algorithme génétique

Les figures ci-dessus montrent que les résultats issus des deux techniques d'optimisation de Simplexe et de l'algorithme génétique sont assez proches. Cependant l'optimisation par le biais de l'algorithme génétique a été adoptée de par l'autonomie de cette méthode du choix de l'initialisation du processus d'optimisation comparativement à la méthode de Simplexe. Le choix de cette méthode a aussi été principalement motivé par le fait que les techniques globales pour ce type de problème n'a pas été suffisamment testé, contrairement aux méthodes déterministiques sur lesquelles sont basées les méthodes connues de l'intervalle de Newton, la méthode de la continuation d'homotopie [92] et les méthodes de l'algorithme de Lipschitz [93], bien que les mathématiques impliquées sont assez complexes. Par conséquent ceci a encouragé l'utilisation de la méthode basée sur l'algorithme [94, 95] qui est de nature stochastique et n'a pas besoin de mathématiques complexes et peut être considérée comme une méthode de recherche de l'optimum global avec plusieurs avantages tels que l'absence d'hypothèse concernant la fonction à optimiser, un compromis est réalisé entre les point actuels et nouveaux dans le domaine d'optimisation qui est assez bien balayé selon des probabilités, le problème des minimums locaux est évité en considérant plusieurs solutions simultanément utilisant les informations de l'itération actuelle pour aller à la nouvelle, une caractéristique de méthode directe ne nécessitant pas des fonctions dérivées, etc. Cependant l'inconvénient de la méthode basée sur l'algorithme génétique est surtout le temps de calcul qui peut être assez important.

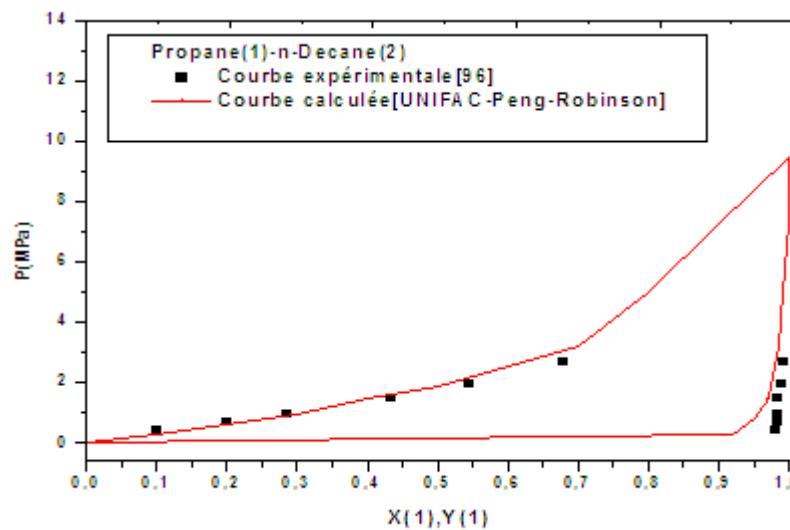
Par conséquent les paramètres d'interaction pour tous les autres mélanges binaires ont été déterminés en utilisant la méthode d'optimisation basée sur l'algorithme génétique. Les résultats sont montrés dans le tableau suivant:

**Tableau 5.6 :** paramètres d'interaction du modèle NRTL

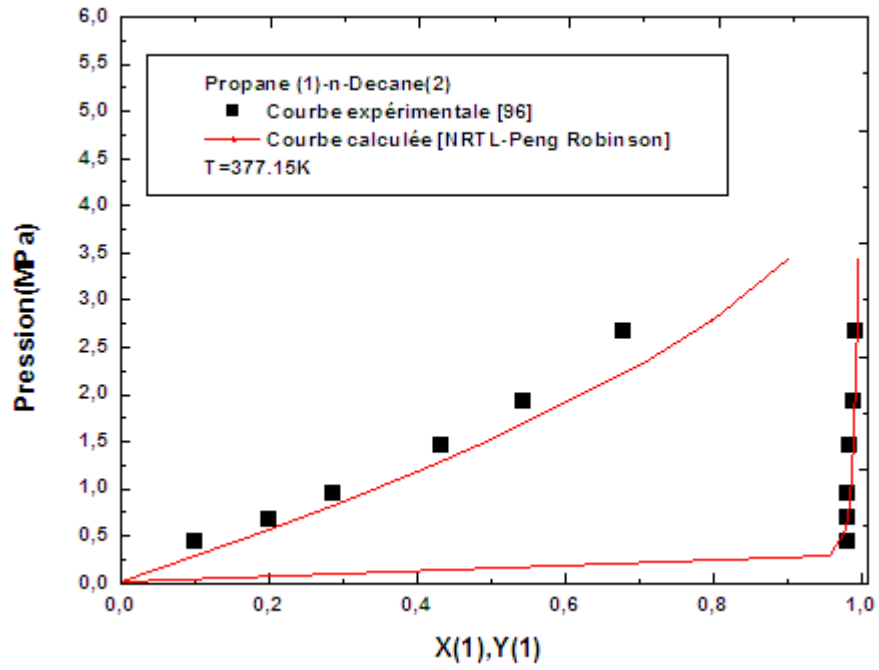
Mélanges binaires	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (1)/C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> (2)	-287.777	503.880
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (1)/C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (2)	-338.201	584.520
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (1)/C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (2)	209.816	-175.431
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (1)/C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> (2)	-387.860	646.306
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (1)/C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> (2)	117.785	-104.099

### 5.2.2 Utilisation de différentes combinaisons Modèle d'activité-Equation d'état

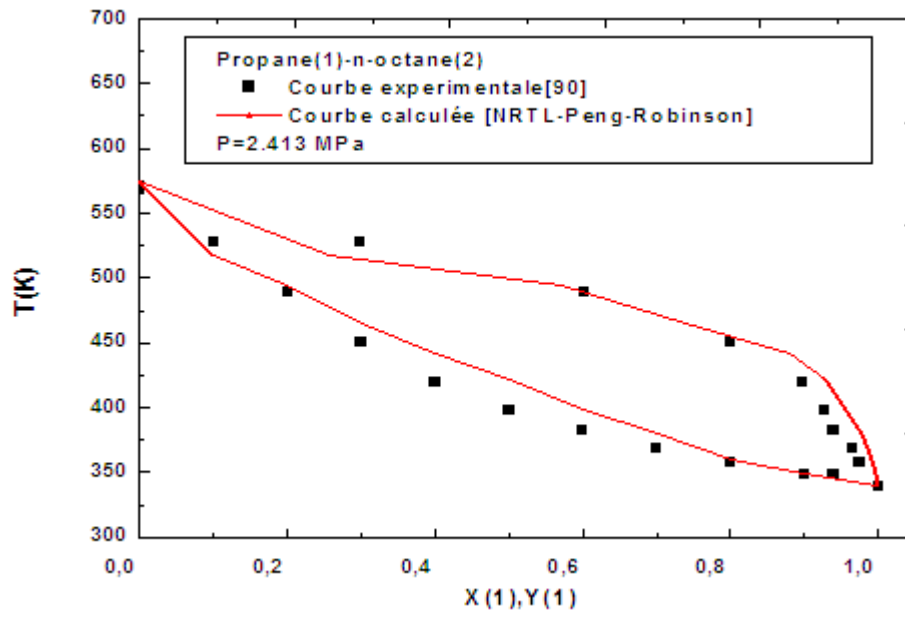
La modélisation des équilibres de phases vapeur-liquide pouvant avoir lieu dans certains compartiments de la machine de réfrigération pour tous les mélanges binaires considérés, par le biais de différentes combinaisons impliquant l'UNIFAC et NRTL pour le calcul du coefficient d'activité et les équations d'état du Viriel et de Peng-Robinson pour le calcul du coefficient de fugacité, a donné les résultats montrés par les figures 5.2 suivantes:



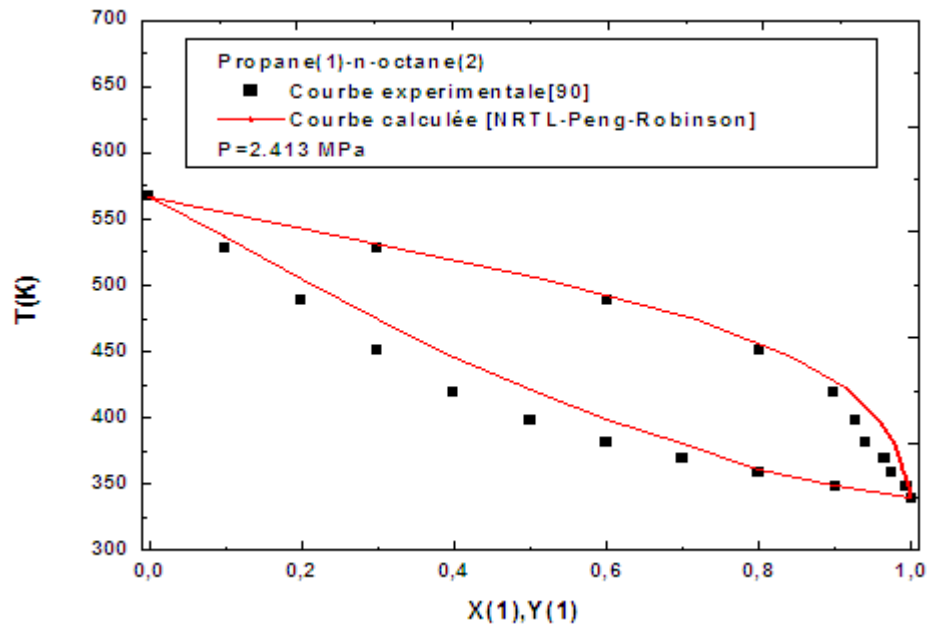
(a)



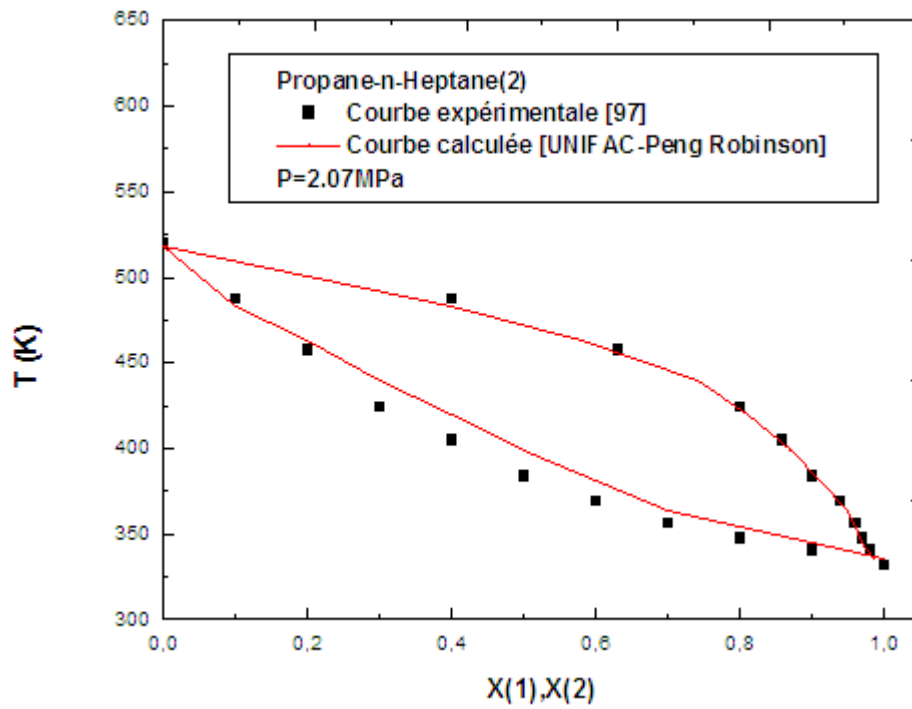
(b)



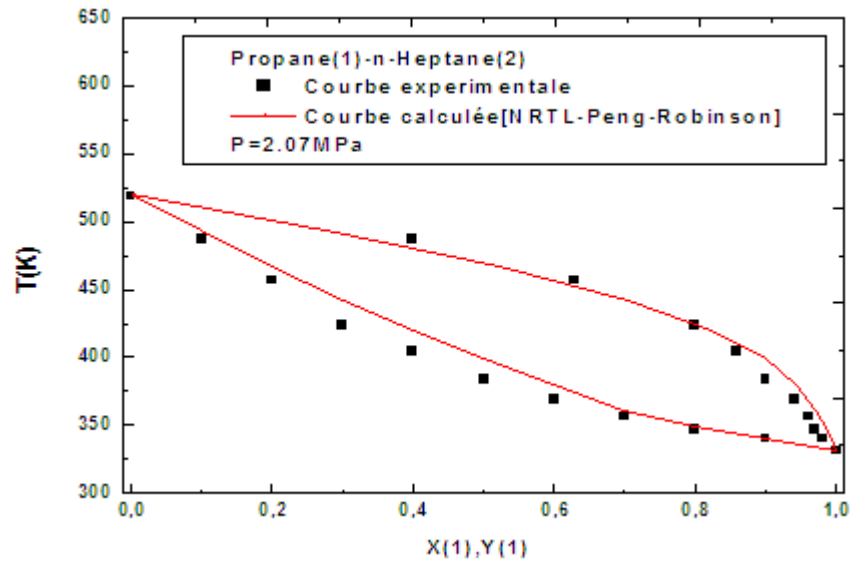
(c)



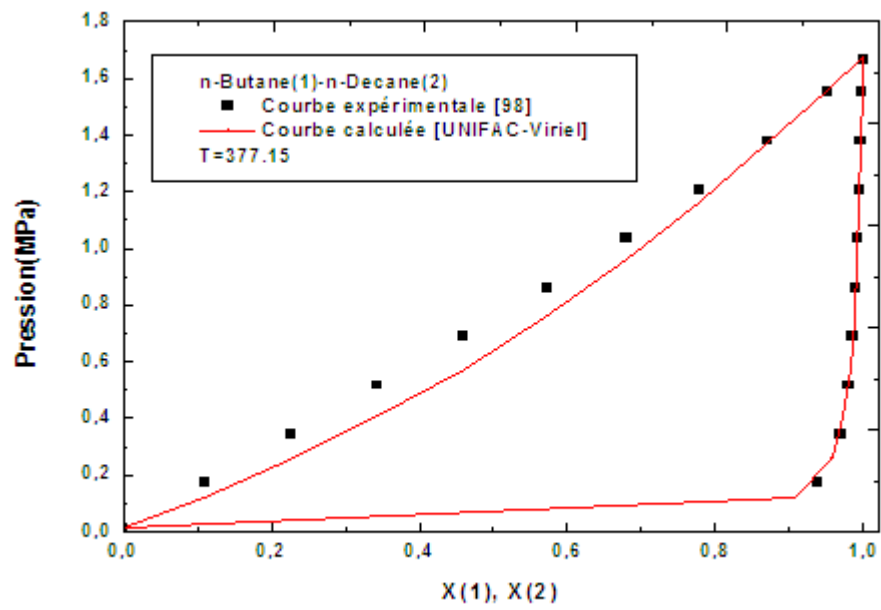
(d)



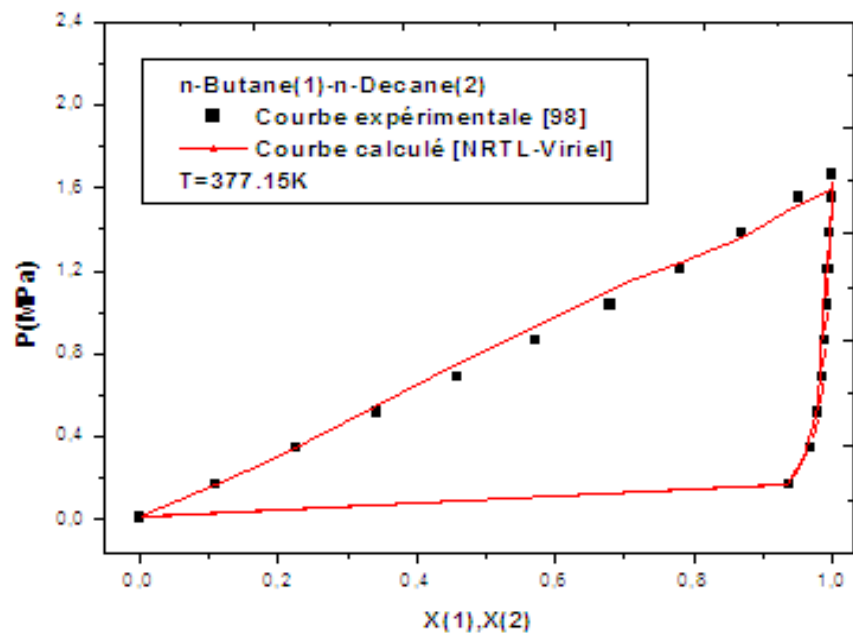
(e)



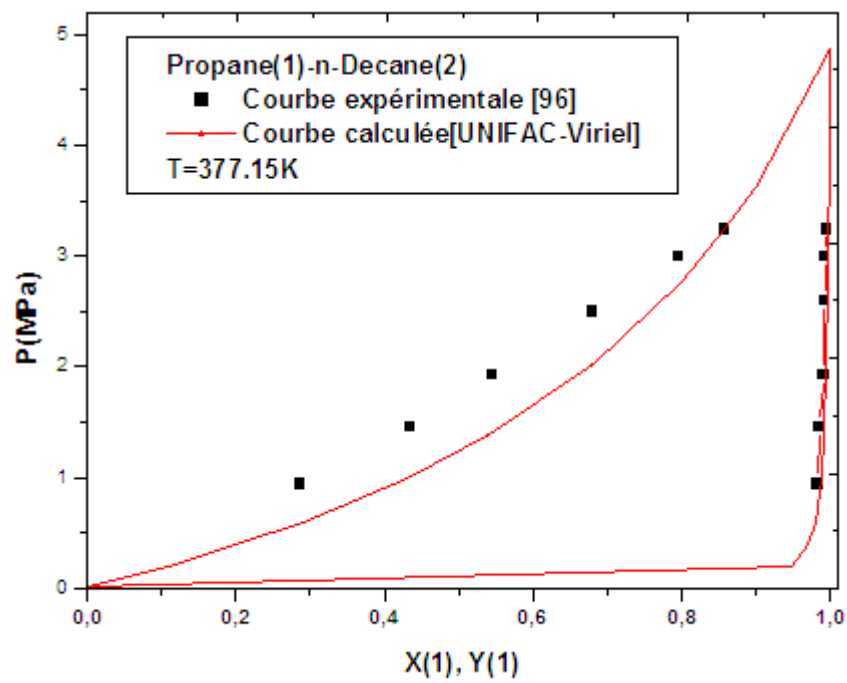
(f)



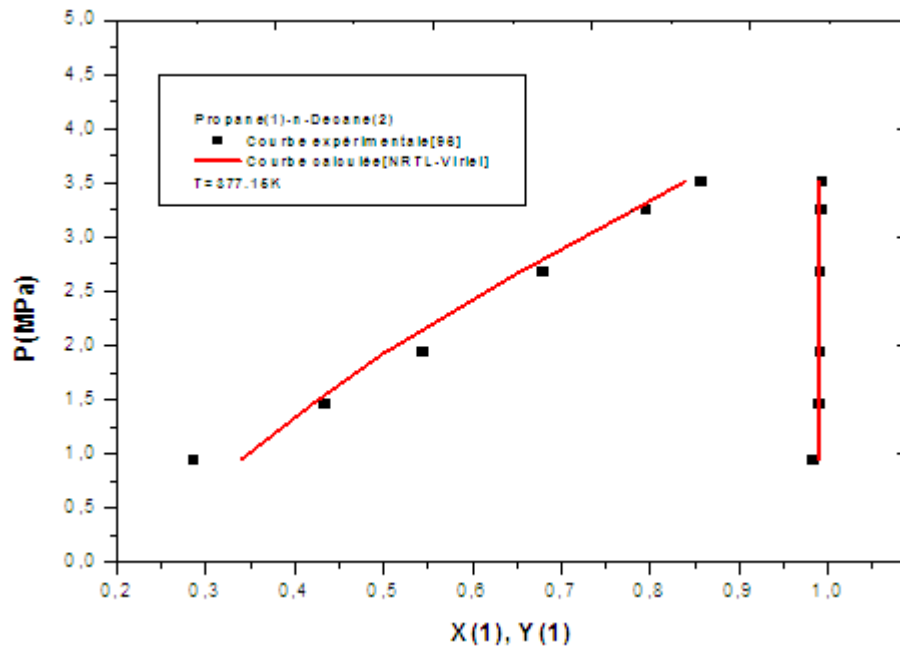
(g)



(h)



(i)



(j)

**Figure 5.2 :** Prédiction des équilibres vapeur-liquide des mélanges d'alcane à différentes Températures et pressions utilisant les modèles UNIFAC et NRTL

La grande majorité des courbes obtenues ont montré des allures typiques de celles des courbes d'équilibre, confirmant la fiabilité des résultats où la concordance avec des valeurs expérimentales rapportées de la littérature pour les différents systèmes considérés a été raisonnable [89-91, 96-98]. Ceci peut être considéré comme un outil assez important pour l'obtention des données d'équilibre de phases vapeur-liquide qui ne sont pas toujours disponibles ou assez difficiles à mesurer.

En effet afin d'évaluer l'utilisation de différentes combinaisons de modèles, l'écart de la moyenne quadratique relative (RMSD) a été calculé conformément à l'expression suivante pour une propriété (pression, température, ou fraction molaire du constituant), tableaux 5.7.

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_N \left( \frac{P_{calc}}{P_{exp}} - 1 \right)^2}{N}} \quad (5.1)$$

**Tableau 5.7 :** Evaluation des différentes combinaisons de modèles

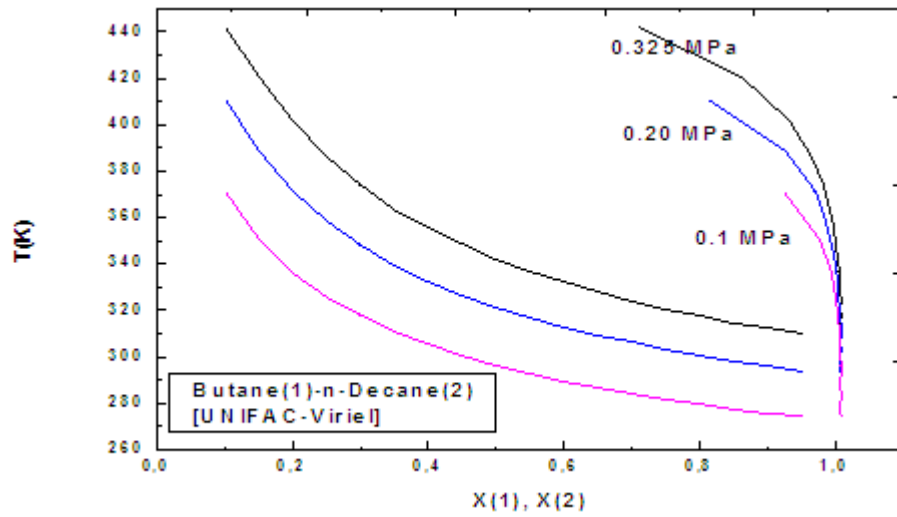


Paires de fluide de travail	Combinaison de modèle	RMSD [%]	RMSD (global) [%]
Propane(1)/n-decane(2)	UNIFAC-PR	5.19	4.71
Propane(1)/n-octane(2)		4.75	
Propane(1)/n-heptane(2)		4.40	
Propane(1)/n-Décane(2)	NRTL-PR	10.25	10.18
Propane(1)/n-octane(2)		8.34	
Propane(1)/n-heptane(2)		10.29	
Propane(1)/n-Decane(2)	UNIFAC-Viriel	12.65	13.77
Butane(1)/n-octane(2)		14.39	
Propane(1)/n-decane(2)	NRTL-Viriel	7.16	6.89
Butane(1)/n-octane(2)		5.69	

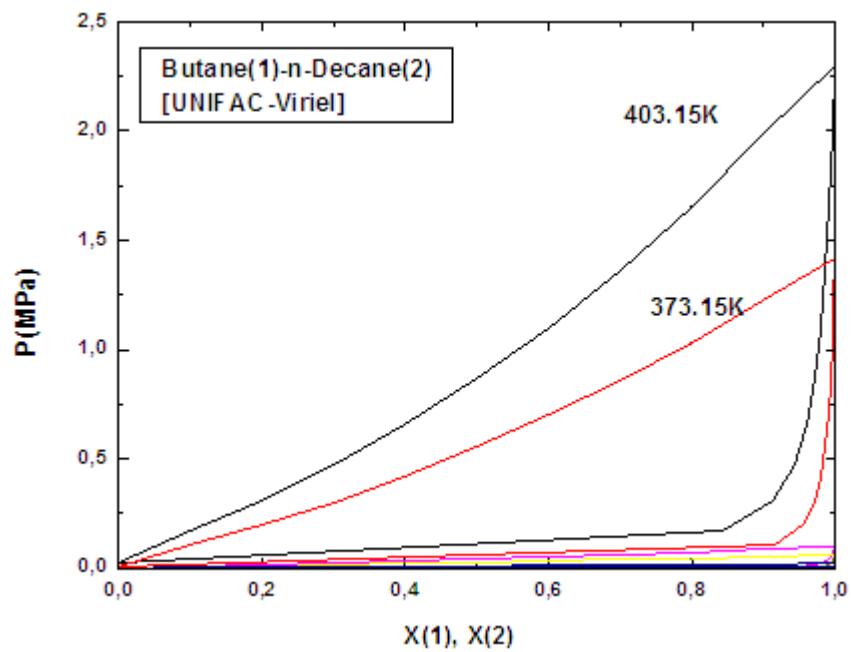
Les résultats montrent que la combinaison UNIFAC/Peng Robinson a donné les meilleurs résultats d'équilibre de phases vapeur-liquide pour les trois binaires  $C_3H_8/C_7H_{16}$ ,  $C_3H_8/C_8H_{18}$  et  $C_3H_8/C_{10}H_{22}$ , bien meilleurs que la combinaison NRTL/Peng Robinson, par comparaison avec les valeurs expérimentales rapportées dans la littérature [90, 97, 96, 98]. Ceci est paradoxal du fait que généralement le modèle NRTL de nature moléculaire donne de meilleurs résultats que le modèle UNIFAC qui est basé sur concept de contribution de groupes et donc est approximatif. Par contre les résultats issus de la combinaison NRTL-Viriel sont bien meilleurs que ceux donnés par UNIFAC-Viriel pour les systèmes binaires  $C_3H_8/n-C_{10}H_{22}$  et  $C_4H_{10}/n-C_8H_{18}$ . Cependant il est intéressant de noter à partir des résultats obtenus que le modèle UNIFAC bien qu'influencé par le problème d'isomères, a donné des résultats assez raisonnables comparativement au modèle NRTL qui considère les structures moléculaires telles quelles. Ceci peut être expliqué par le fait que tous les groupes intervenant dans les molécules des constituants considérés appartiennent à la même famille. Ceci peut constituer un résultat assez important quant à la recommandation de ce modèle.

L'autre point à noter est que l'équation du Viriel généralement destinée aux cas où les pressions sont modérées a donné des résultats assez acceptables pour les systèmes considérés, évitant ainsi les manipulations mathématiques complexes de l'équation de Peng Robinson.

Nous avons également calculé les équilibres liquide-vapeur du système Butane/n-Décane  $C_4H_{10}/n-C_{10}H_{22}$  à pression et température constantes avec le modèle UNIFAC/Viriel, les enveloppes d'équilibre sont montrées dans les figures 5.3, 5.4.

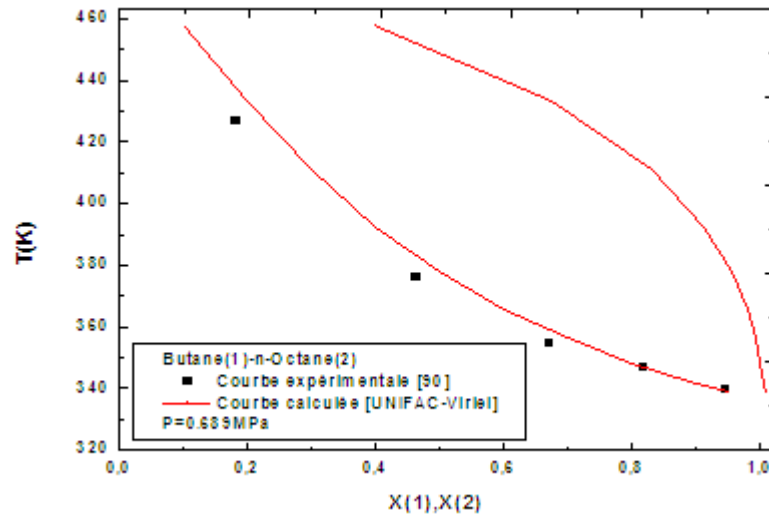


(a)

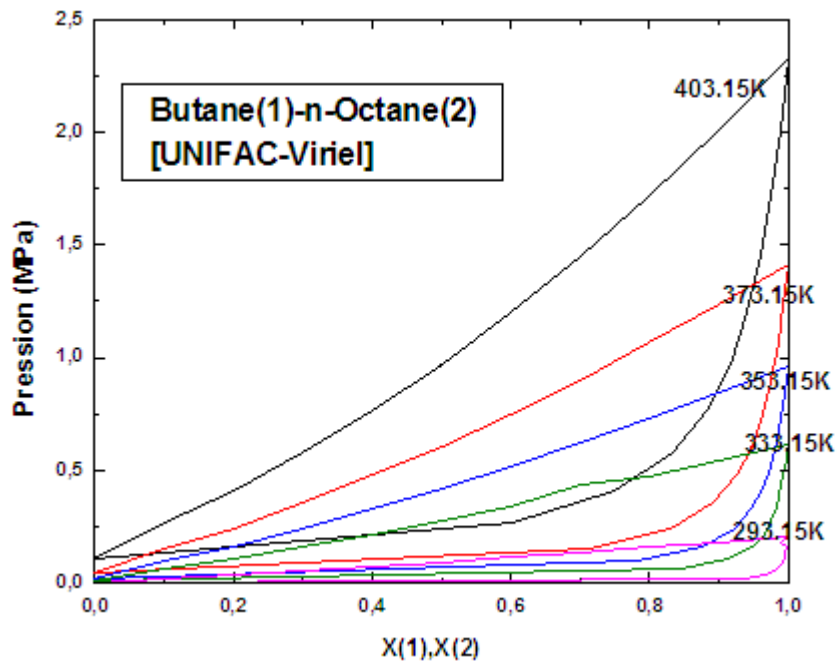


(b)

**Figure 5.3:** Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur isobares et isothermes du système Butane/n-Décane en utilisant le modèle (UNIFAC + Virial)



(a)



(b)

**Figure 5.4:** Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur isobares, isothermes du système Butane/n-Octane

### 5.3 Performance de la machine à absorption

La performance de la machine est quantifiée entre autres par un coefficient dénommé ‘Coefficient de performance’ ou COP. Il dépend de plusieurs paramètres dont les plus importants sont les conditions opératoires de température et de pression, la composition des différents courants et donc des enthalpies correspondantes au niveau de différents points du cycle frigorifique.

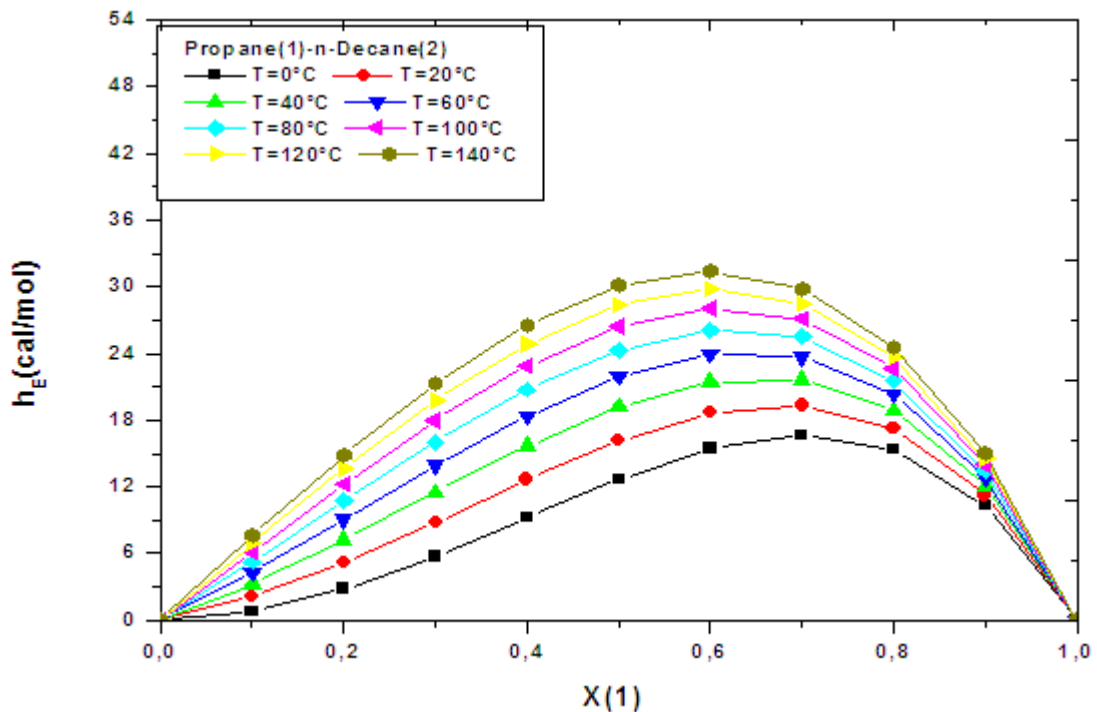
### 5.3.1 Calcul des enthalpies des courants liquides et vapeurs

Les différentes expressions des enthalpies des phases liquides et vapeurs sont rapportées dans le chapitre III et sont utilisées pour leur détermination.

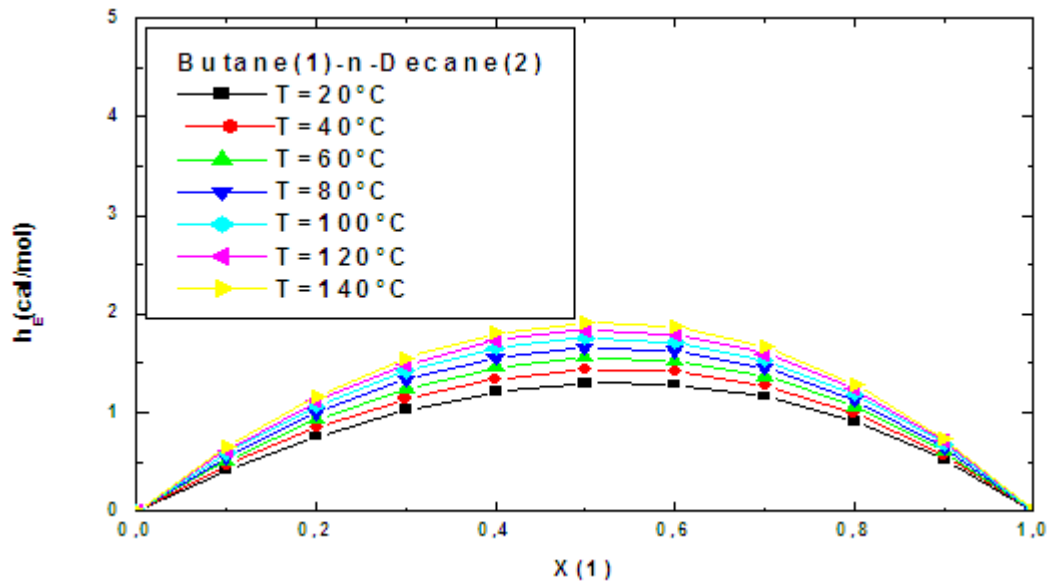
#### 5.3.1a Enthalpie des courants liquides

Les mélanges binaires liquides ne sont pas toujours idéaux et donc une enthalpie d’excès quantifiant tout écart de l’idéauté qui peut être importante, doit être calculée.

A priori son calcul a été réalisé par le biais du modèle NRTL seulement utilisant les paramètres d’interaction calculés, du fait que le modèle UNIFAC a donné des valeurs non réalistes. La figure 5.5 montre un exemple de résultats des variations de l’enthalpie molaire d’excès avec la composition à différentes températures, obtenus utilisant l’équation 3.48, pour les deux mélanges binaires Propane/n-Decane et Butane/ n-Decane.



(a)

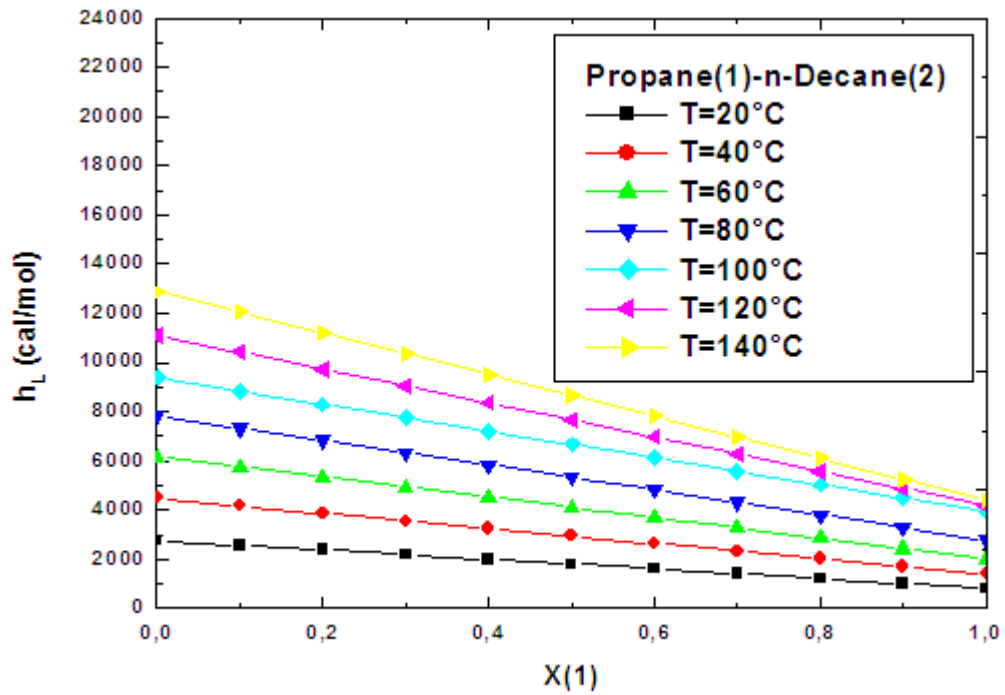


(b)

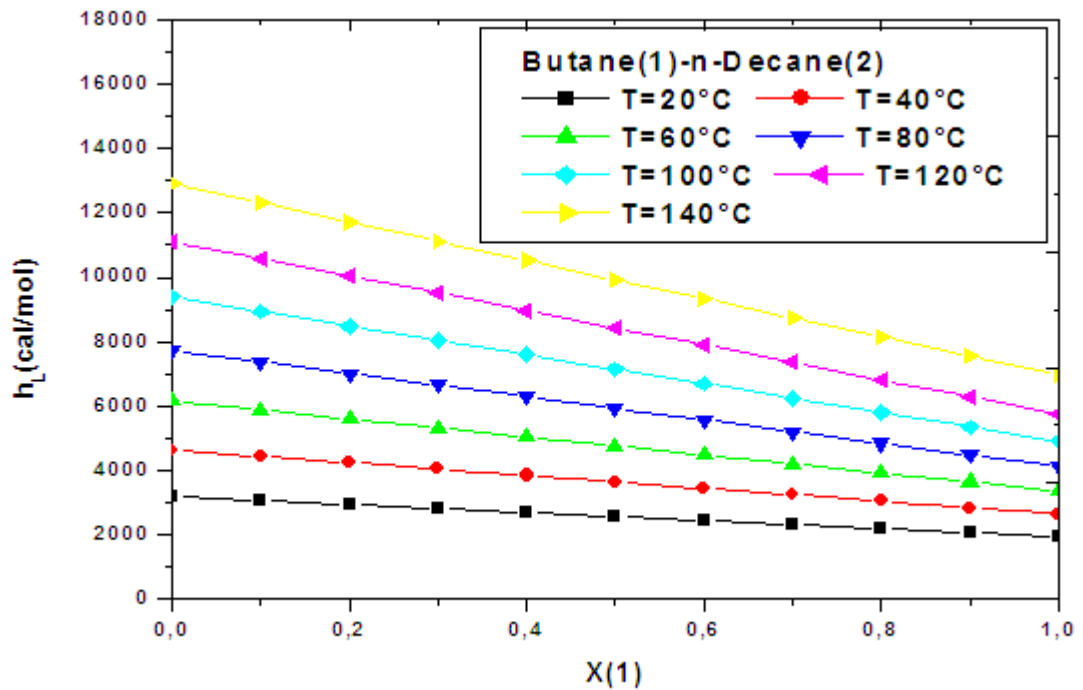
**Figure 5.5 :** Variations de l'enthalpie molaire d'excès avec la fraction molaire liquide pour les systèmes  $C_3H_8/n-C_{10}H_{22}$ ;  $C_4H_{10}/n-C_{10}H_{22}$

Les valeurs expérimentales des enthalpies molaires d'excès ne sont pas généralement disponibles pour des comparaisons. Cependant les valeurs obtenues sont positives et relativement faibles indiquant des déviations assez faibles de l'idéalité. Ceci peut être expliqué par la grande similarité dans la structure moléculaire et la nature des hydrocarbures considérés qui sont principalement non polaires et aussi par la similarité des interactions moléculaires mises en jeu [52]. Les valeurs maximales pour les enthalpies molaires d'excès ont été obtenues pour les fractions molaires du propane et du butane (les réfrigérants) de 0.6 et 0.5, respectivement.

Les enthalpies molaires de mélanges liquides de propane et de n-décane et butane-n-décane ont été calculées par le biais de l'équation 3.45. Leurs variations avec la composition à différentes températures sont montrées par les figures 5.6.



(a)

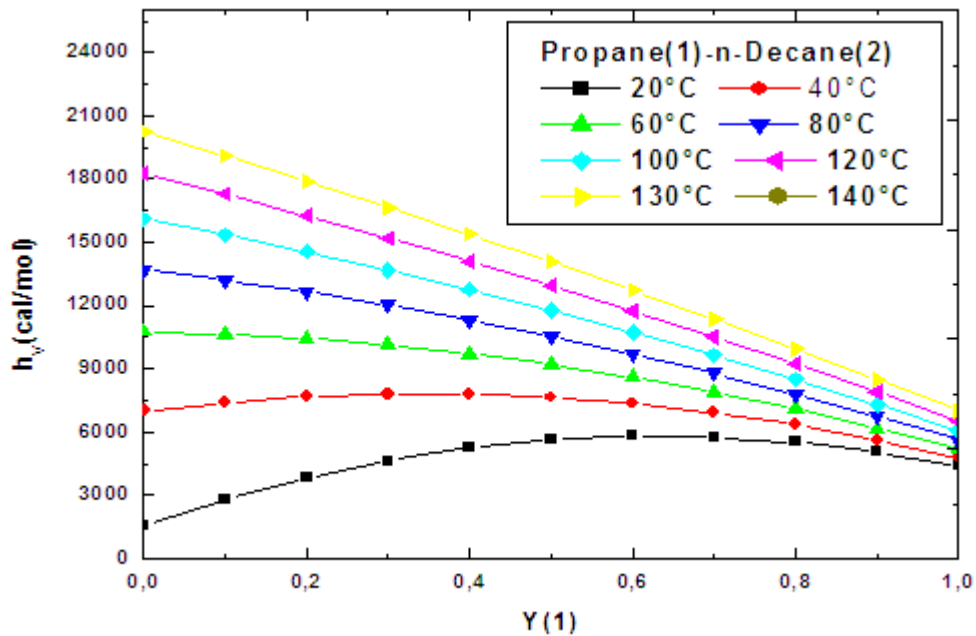


(b)

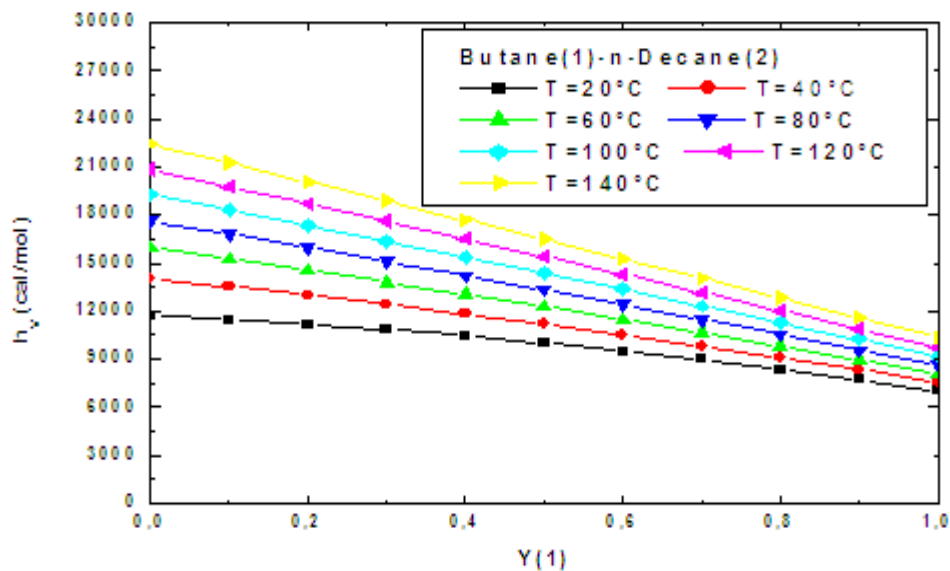
**Figure 5.6 :** Variations des enthalpies molaires liquides avec la fraction molaire du réfrigérant des systèmes (a) Propane/n-Decane, (b) Butane/n-Decane

### 5.3.1b Enthalpie des courants vapeurs

Les enthalpies molaires des courants vapeurs ont été calculées selon l'équation 3.44 pour les deux mélanges Propane/n-Decane et Butane/ n-Decane. Les résultats sont montrés par les figures suivantes :



(a)



(b)

**Figure 5.7 :** Variations des enthalpies molaires vapeurs avec la fraction molaire du réfrigérant des systèmes (a) $C_3H_8/n-C_{10}H_{22}$ ; (b)  $C_4H_{10}/n-C_{10}H_{22}$

Les valeurs de ces enthalpies sont utilisées pour le calcul de la performance (COP) de la machine de réfrigération à cycle d'absorption pour les deux cas de refroidissement à air et à eau.

### 5.3.2 Coefficient de performance (COP)

Pour quelques systèmes de fluides cités, nous exposons dans les tableaux ci-dessous, les résultats de calcul des enthalpies molaires liquides et vapeurs qui entrent dans la détermination du coefficient de performance, en maintenant les mêmes conditions de travail (refroidissement avec l'eau), pour une température motrice allant de 363.15 à 403.15K.

**Tableau 5.8** : Résultats de calcul des enthalpies des différents points du cycle frigorifique à différentes températures du générateur pour le système  $C_3H_8/n-C_8H_{18}$

Point du cycle	Etat	X(1)	P(MPa)	T(K)	H (J/mol)
<b>T<sub>G</sub> =363.15K</b>					
1	Vapeur	0.99	1.073	315.15	20608.53
4	Liquide	0.99	0.440	285.15	2367.922
5	Vapeur	0.99	0.440	275.15	18202.00
9	Liquide	0.4	1.073	354.15	21018.99
10	Liquide	0.369	1.073	363.15	24282.441
<b>T<sub>G</sub> =373.15K</b>					
1	Vapeur	0.99	1.073	325.15	21485.83
4	Liquide	0.99	0.440	285.15	2367.922
5	Vapeur	0.99	0.440	275.15	18202.00
9	Liquide	0.4	1.073	362.65	23608.52
10	Liquide	0.346	1.073	373.15	27308.96
<b>T<sub>G</sub> =383.15K</b>					
1	Vapeur	0.99	1.073	335.15	22376.51
4	Liquide	0.99	0.440	285.15	2367.922
5	Vapeur	0.99	0.440	275.15	18202.00
9	Liquide	0.4	1.073	371.15	25944.74
10	Liquide	0.338	1.073	383.15	29659.52



<b>T<sub>G</sub> =393.15K</b>					
1	Vapeur	0.99	1.073	345.15	23281.57
4	Liquide	0.99	0.440	285.15	2367.922
5	Vapeur	0.99	0.440	275.15	18202.00
9	Liquide	0.4	1.073	379.65	27781.31
10	Liquide	0.369	1.073	393.15	32239.57
<b>T<sub>G</sub> =403.15K</b>					
1	Vapeur	0.99	1.073	355.15	24201.75
4	Liquide	0.99	0.440	285.15	2367.922
5	Vapeur	0.99	0.440	275.15	18202.00
9	Liquide	0.4	1.073	388.15	29611.66
10	Liquide	0.31	1.073	403.15	34879.456

**Tableau 5.9 :** Résultats de calcul des enthalpies des différents points du cycle frigorifique à différentes températures du générateur pour le système C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/n-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>

Point du cycle	Etat	X(1)	P(MPa)	T(K)	H (J/mol)
<b>T<sub>G</sub> =363.15K</b>					
1	Vapeur	0.99	0.282	315.15	32070.80
4	Liquide	0.99	0.095	285.15	7605.66
5	Vapeur	0.99	0.095	275.15	28451.99
9	Liquide	0.3	0.282	354.15	18039.92
10	Liquide	0.262	0.282	363.15	20255.35
<b>T<sub>G</sub> =373.15K</b>					
1	Vapeur	0.99	0.282	325.15	33163.55
4	Liquide	0.99	0.095	285.15	7605.66
5	Vapeur	0.99	0.095	275.15	28451.99
9	Liquide	0.3	0.282	362.65	20155.73
10	Liquide	0.248	0.282	373.15	22847.52
<b>T<sub>G</sub> =383.15K</b>					
1	Vapeur	0.99	0.282	335.15	32070.80
4	Liquide	0.99	0.095	285.15	7605.66
5	Vapeur	0.99	0.095	275.15	28451.99

9	Liquide	0.3	0.282	371.15	28657.25
10	Liquide	0.235	0.282	383.15	32466.78
<b>T<sub>G</sub> =393.15K</b>					
1	Vapeur	0.99	0.282	345.15	35412.04
4	Liquide	0.99	0.095	285.15	7605.66
5	Vapeur	0.99	0.095	275.15	28451.99
9	Liquide	0.3	0.282	379.65	30850.30
10	Liquide	0.262	0.282	393.15	35358.01
<b>T<sub>G</sub> =403.15K</b>					
1	Vapeur	0.99	0.282	355.15	36569.16
4	Liquide	0.99	0.095	285.15	7605.66
5	Vapeur	0.99	0.095	275.15	28451.99
9	Liquide	0.3	0.282	388.15	33342.97
10	Liquide	0.262	0.282	403.15	38645.01

**Tableau 5.10 :** Résultats de calcul des enthalpies des différents points du cycle frigorifique à différentes températures du générateur pour le système C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>

Point du cycle	Etat	X(1)	P(MPa)	T(K)	H (J/mol)
<b>T<sub>G</sub> =363.15K</b>					
1	Vapeur	0.99	0.325	315.15	32100.63
4	Liquide	0.99	0.1	285.15	6994.65
5	Vapeur	0.99	0.1	275.15	28546.21
9	Liquide	0.33	0.325	354.15	27677.19
10	Liquide	0.29	0.325	363.15	30896.79
<b>T<sub>G</sub> =373.15K</b>					
1	Vapeur	0.99	0.325	325.15	33206.63
4	Liquide	0.99	0.1	285.15	6994.65
5	Vapeur	0.99	0.1	275.15	28546.21
9	Liquide	0.33	0.325	362.65	30076.90
10	Liquide	0.255	0.325	373.15	34512.15
<b>T<sub>G</sub> =383.15K</b>					
1	Vapeur	0.99	0.325	335.15	34332.36

4	Liquide	0.99	0.1	285.15	6994.65
5	Vapeur	0.99	0.1	275.15	28546.21
9	Liquide	0.33	0.325	371.15	32521.98
10	Liquide	0.22	0.325	383.15	38328.93
<b>T<sub>G</sub> =393.15K</b>					
1	Vapeur	0.99	0.325	345.15	35478.76
4	Liquide	0.99	0.1	285.15	6994.65
5	Vapeur	0.99	0.1	275.15	28546.21
9	Liquide	0.33	0.325	379.65	35017.51
10	Liquide	0.19	0.325	393.15	42246.28
<b>T<sub>G</sub> =403.15K</b>					
1	Vapeur	0.99	0.325	355.15	36646.51
4	Liquide	0.99	0.1	285.15	6994.65
5	Vapeur	0.99	0.1	275.15	28546.21
9	Liquide	0.33	0.325	388.15	37776.87
10	Liquide	0.18	0.325	403.15	45939.87

#### 5.4 Calcul de la performance de la machine à absorption

Le calcul du coefficient de performance COP, est effectué pour les systèmes  $C_3H_8/C_7H_{16}$ ,  $C_3H_8/C_8H_{18}$  et  $C_4H_{10}/C_8H_{18}$  pour une température motrice de 423.15K, dans le cas du refroidissement avec l'air, les résultats sont comparés avec la littérature et sont représentés dans le tableau 5.11 suivant :

**Tableau 5.11** : Performance de la machine frigorifique avec les fluides binaires proposés dans le cas du refroidissement avec l'air

Systèmes Binaires	P <sub>C</sub> (MPa)	P <sub>E</sub> (MPa)	T <sub>g</sub> (K)	COP [45]	COP Ce travail
$C_3H_8/C_7H_{16}$	1.664	0.460	423.15	0.356	0.350 <sup>a</sup>
$C_3H_8/C_8H_{18}$	1.664	0.470	423.15	0.332	0.340 <sup>a</sup>
$C_4H_{10}/C_8H_{18}$	0.480	0.100	423.15	0.372	0.410 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> NRTL- Peng-Robinson ; <sup>b</sup> UNIFAC- Virial

Dans le cas du refroidissement avec l'air, les résultats trouvés sont proches des résultats issus de la littérature pour les systèmes étudiés, ce qui confirme la fiabilité des modèles utilisés.

Les résultats de calcul du coefficient de performance de la machine frigorifique à absorption dans le cas où le condenseur est refroidi par de l'eau sont montrés dans le tableau 5.12 :

**Tableau 5.12** : Performance de la machine frigorifique avec les fluides binaires proposés dans le cas du refroidissement avec l'eau ( $T_g=403.15K$ )

Système binaire	$P_C$ (MPa)	$P_E$ (MPa)	COP [45]	COP [100]	COP Ce travail
$C_3H_8/C_7H_{16}$	1.073	0.440	0.599	0.39	0.415 <sup>a</sup>
$C_3H_8/C_8H_{18}$	1.073	0.440	0.634	0.49	0.530 <sup>a</sup>
$C_4H_{10}/C_8H_{18}$	0.282	0.095	0.623	0.38	0.454 <sup>b</sup>
$C_3H_8/C_{10}H_{22}$	1.200	0.500	/	/	0.632 <sup>a</sup>
$C_4H_{10}/C_{10}H_{22}$	0.325	0.100	/	/	0.616 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> NRTL- Peng-Robinson; <sup>b</sup> UNIFAC-Viriel

Il faut noter que pour les deux systèmes où l'absorbant est le n-décane le refroidissement avec l'air n'est absolument pas possible aux conditions mentionnées avec les hypothèses citées au début de l'étude. Quant au refroidissement avec l'eau, la littérature rapporte pour le cas de l'ammoniac des COP de 0.66 [45] et 0.6 [100], des valeurs qui sont comparables à celles déterminées dans cette étude pour les systèmes  $C_3H_8/n-C_{10}H_{22}$  et  $C_4H_{10}/n-C_{10}H_{22}$ , déterminés par les modèles NRTL-Peng Robinson et UNIFAC/Viriel et qui sont de 0.632 et 0.616, respectivement.

#### 5.4.1 Influence de la température du générateur sur le coefficient de performance

La variation du coefficient de performance avec la température motrice dans le cas des mélanges binaires  $C_3H_8/n-C_8H_{18}$  et  $C_4H_{10}/n-C_8H_{18}$  rapportés dans la littérature [45], est représentée dans les figures 5.8. Pour les nouveaux mélanges binaires  $C_3H_8/n-C_{10}H_{22}$  et  $C_4H_{10}/n-C_{10}H_{22}$  proposés, cette variation est montrée par la figure 5.9. La température motrice à ne pas dépassée dans le cas du refroidissement avec de l'eau est 130°C.

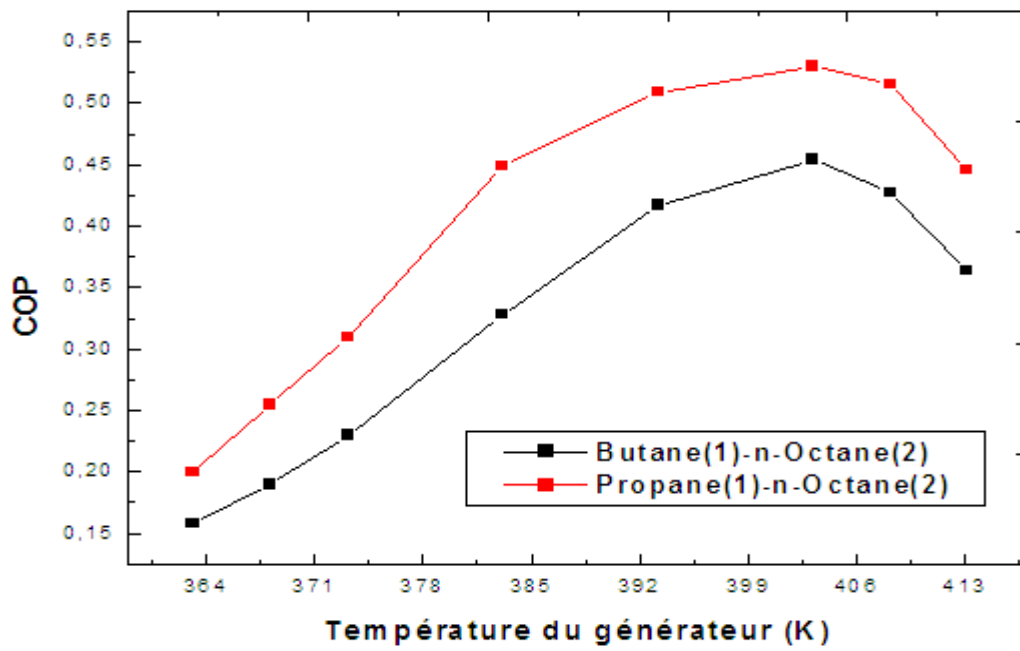


Figure 5.8 : Variation du *COP* en fonction de la température du générateur des systèmes

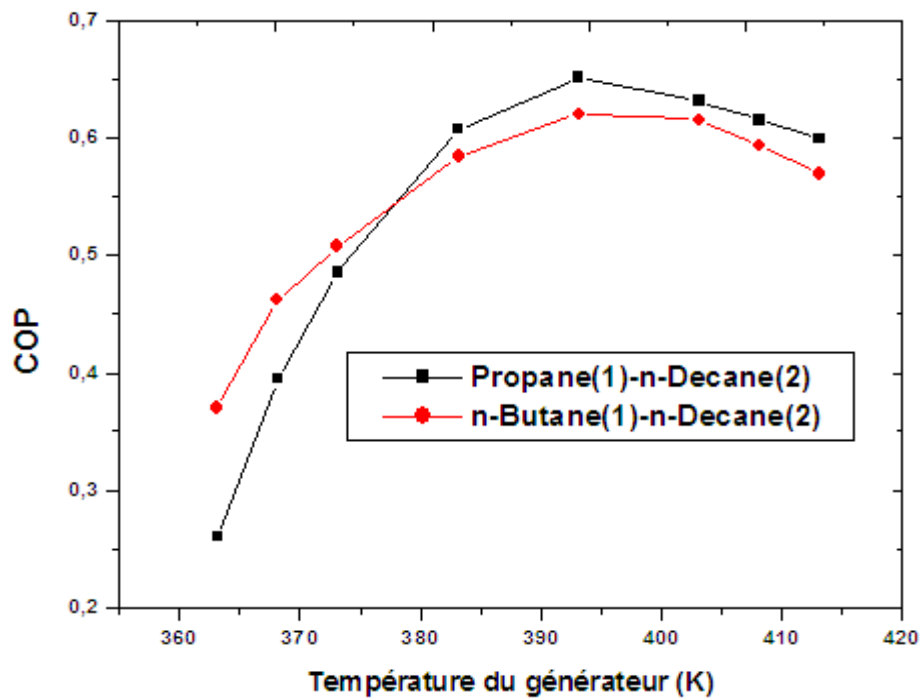
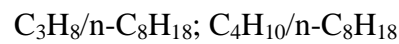
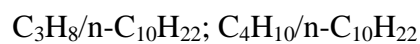


Figure 5.9 : Variation du *COP* en fonction de la température du générateur des systèmes

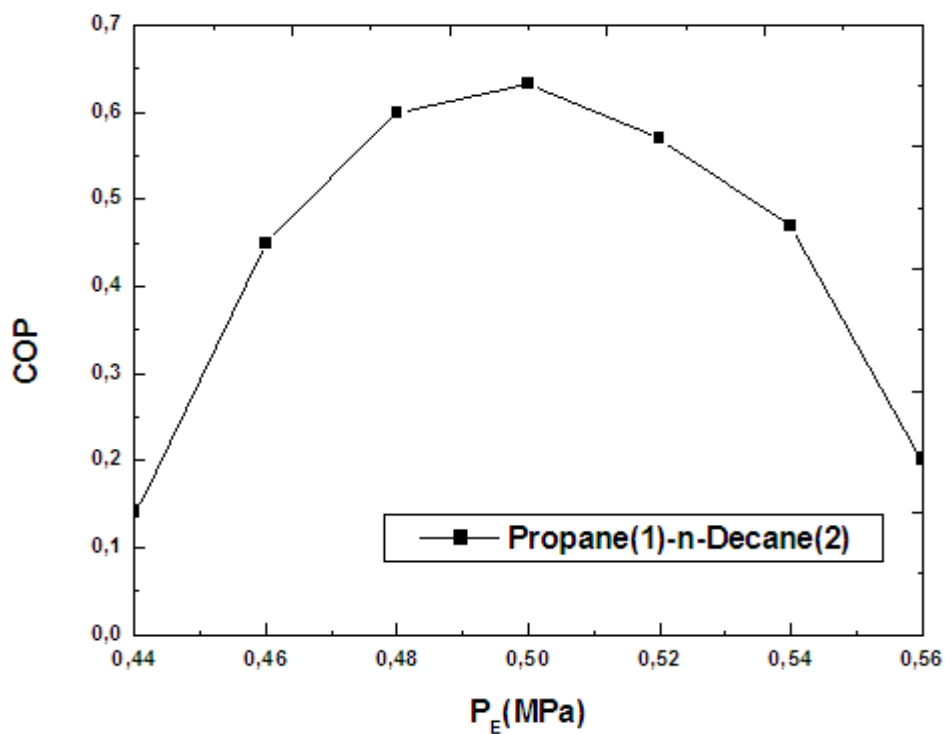


Nous remarquons également que les deux courbes ont une même allure avec un COP maximal à la même température de 393.15K.

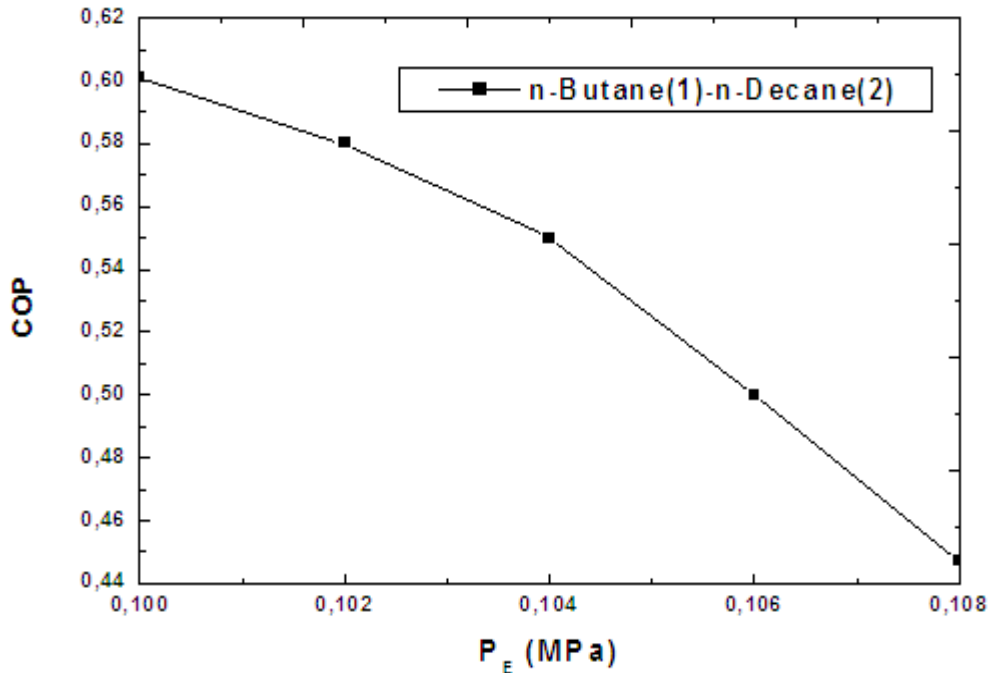
La Figure.5.9 montre l'évolution du *COP* avec la température motrice où il peut être noté que lorsque  $T_G$  augmente le *COP* augmente jusqu'à atteindre un maximum puis décroît.

#### 5.4.2. Influence de la pression d'évaporation sur le coefficient de performance

Dans la figure 5.10, est représenté les variations du *COP* en fonction de la pression d'évaporation du système  $C_3H_8/n-C_{10}H_{22}$ , le *COP* maximal dans l'intervalle [0.48-0.5 MPa]. Dans le cas d'un refroidissement avec l'eau, cette courbe a un aspect parabolique, évoqué également dans [45, 100]. Dans le même graphe on trouve la variation du COP avec  $P_E$  pour le système :  $C_4H_{10}/n-C_{10}H_{22}$ , (refroidissement avec l'eau).



(a)



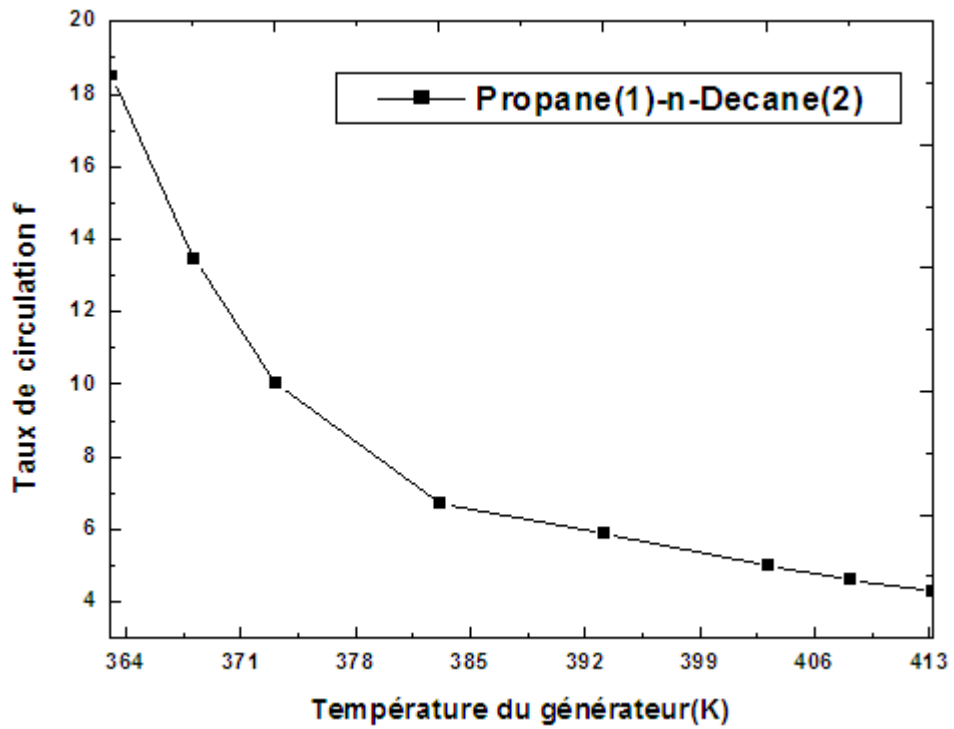
(b)

**Figure 5.10 :** Variation du COP avec  $P_E$  pour les systèmes:  $C_3H_8/n-C_{10}H_{22}$ ;  $C_4H_{10}/n-C_{10}H_{22}$  (refroidissement avec l'eau).

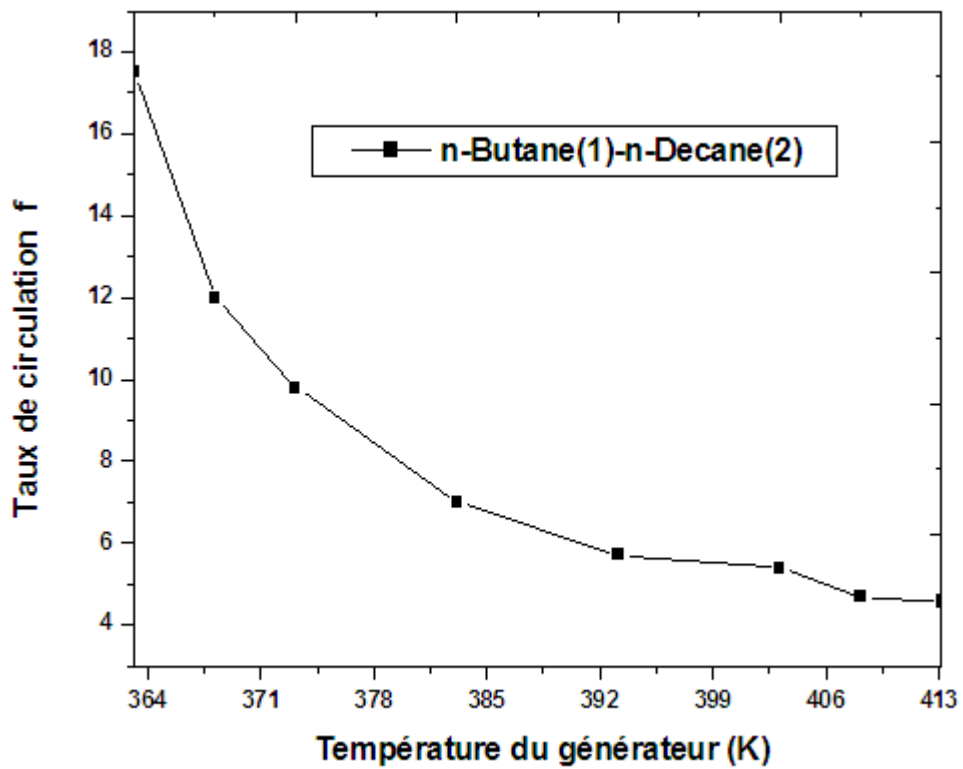
Le taux de reflux de la colonne de rectification a une influence sur la performance, il est relié au cop, ce dernier est d'autant plus important que le taux de reflux est petit.

### 5.4.3 Taux de circulation

Le taux de circulation est aussi un paramètre important dans la conception et l'optimisation de la machine, car il est directement lié à la taille et le cout du générateur, absorbeur et la pompe. Les figures 5.11 des deux nouveaux systèmes testés à savoir le  $C_3H_8/n-C_{10}H_{22}$ ;  $C_4H_{10}/n-C_{10}H_{22}$  montrent une variation du taux de circulation plus importante dans la plage inférieure des températures du bouilleur. Cette augmentation est due à la diminution de la plage de dégazage qui s'exprime par  $\Delta X = X_r - X_p$  [101]. Par conséquent il est nécessaire d'avoir une valeur du taux de compression aussi faible que possible de manière à réduire la puissance absorbée ou consommée par la pompe.



(a)



(b)

**Figure 5.11:** Variation du taux de circulation avec la température du générateur pour les systèmes : (a)  $C_3H_8/n-C_{10}H_{22}$  ; (b)  $C_4H_{10}/n-C_{10}H_{22}$



## 5.5 Conclusion

Le modèle UNIFAC a montré ses limites quant au calcul des coefficients d'activité et la représentation des enthalpies d'excès des mélanges binaires considérés, cependant il a bien représenté les équilibres liquide-vapeur avec les équations d'état de Peng Robinson et du Viriel pour les mélanges binaires issus de la littérature dont le propane est le réfrigérant, ainsi qu'avec le système  $C_4H_{10}/n-C_8H_{18}$ .

Dans la phase liquide Le modèle NRTL utilisé décrit mieux le comportement des différents mélanges, notamment le calcul de l'énergie d'excès et des enthalpies de mélanges aux différents points du cycle à absorption pour les conditions de pression et températures fixées.

Les meilleurs performances réalisés sous les conditions imposés dans cette étude sont celles d'une machine utilisant le mélange  $C_3H_8/n-C_{10}H_{24}$  avec un cop de 0.632 suivi par le  $n-C_4H_{10}/n-C_{10}H_{24}$  0.6 et donc peuvent concurrencer l'ammoniac cependant ils ont l'avantage d'être non toxiques.

D'autres mélanges HFC/alcanes peuvent être envisagés dans le futur. La machine à absorption est plus performante lorsqu'on refroidit à eau.

# **CONCLUSION GENERALE**

## **CONCLUSION GENERALE**

La présente étude a considéré le problème d'identification de fluides alternatifs aux fluides classiques comme  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$  utilisés généralement dans une machine frigorifique à absorption. L'objectif principal a été surtout le test de mélanges d'alcane (relativement légers et lourds) comme fluides de travail dans ce type de machines productrices de froid, en déterminant leurs performances.

Evidemment, il n'est pas assez facile de tester expérimentalement chaque paire de fluides (absorbant-réfrigérant). Par conséquent cette étude a montré l'utilité de la modélisation pour ce genre de systèmes. Cependant elle a aussi mis en évidence la difficulté pour une approche basée sur la modélisation et qui réside dans le choix de modèles ou leurs combinaisons les plus adéquats.

En effet le travail présent a accordé une attention particulière à la modélisation des équilibres de phases liquide-vapeur qui ont lieu dans les différents compartiments de la machine de réfrigération à absorption, et qui est basée sur une combinaison d'un modèle d'activité et d'une équation d'état accompagnée d'une règle de mélange. Les résultats obtenus ont bien montré combien il est difficile de choisir la bonne combinaison.

Cette étude a aussi été une opportunité de déterminer des paramètres d'interaction moléculaires pour le modèle NRTL qui généralement donne de bons résultats mais dont l'utilisation est toujours dépendante de la disponibilité ou pas de ces paramètres. Pour ce volet aussi la présente étude a montré l'importance du choix de la méthode d'optimisation pour l'obtention de ces paramètres. Deux méthodes ont été testées, celles du Simplexe et de l'algorithme génétique

En ce qui concerne la performance de la machine basée essentiellement sur deux critères de performance de la machine et qui sont le coefficient de performance et le taux de circulation. L'approche adoptée a été basée sur l'écriture des bilans de masse et d'énergie pour aboutir à l'expression du coefficient de performance (COP). Les enthalpies molaires des courants de fluides liquides et vapeurs qui interviennent dans le calcul du coefficient de performance ont été calculées se basant sur la thermodynamique classique, prenant en considération implicitement les bilans de masse et d'énergie sur les différents éléments de la machine à absorption.

Les résultats obtenus montrent que les deux modèles d'activité utilisés, NRTL et UNIFAC ont donné des résultats raisonnables. Cependant et paradoxalement le modèle UNIFAC s'est montré

plus précis dans certains cas, par comparaison avec des données expérimentales issues de la littérature. Par conséquent le résultat important pouvant être tiré de cela est le fait que lorsque les groupements fonctionnels impliqués dans les systèmes considérés sont tous issus de la même famille, une méthode de contribution de groupes peut donner de bons résultats comparables sinon mieux qu'une méthode moléculaire.

Dans un premier temps des mélanges binaires collectés de la littérature comme le  $C_3H_8/n-C_7H_{16}$ ,  $C_3H_8/n-C_8H_{18}$ , et  $C_4H_{10}/n-C_8H_{18}$  ont été étudiés. Dans un deuxième temps l'outil de modélisation a aussi été utilisé pour le test de nouveaux couples tels que  $C_3H_8/n-C_{10}H_{22}$  et  $C_4H_{10}/n-C_{10}H_{22}$ .

Les meilleurs résultats obtenus aux conditions opératoires fixées sont ceux où le mélange binaire le  $C_3H_8/n-C_{10}H_{22}$  avec un COP de 0.632, suivi par le  $C_4/n-C_{10} / n-C_{10}H_{22}$  avec 0.616. Ces fluides proposés pour la première fois peuvent facilement concurrencer l'ammoniac, en plus ils ont l'avantage d'être non toxiques. En outre il s'est avéré que pour ces deux binaires le refroidissement avec l'air n'est absolument pas possible sous le même concept avec les mêmes conditions et hypothèses citées au début de l'étude, et que la machine frigorifique à absorption est plus performante lorsque on refroidit avec l'eau, et cela pour tous les mélanges.

D'autres mélanges du type HFC/alcanes peuvent être envisagés dans les années à venir. Comme perspective, il sera envisageable d'étudier des machines à double et triple effets, en considérant une analyse exégétique des cycles, fonctionnant à partir de rejets thermiques ou à l'énergie solaire.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOPGRAPHIQUES

- [1] Wang K., Abdelaziz O., Kisari P., E. A. Vineyard E. A., *Int. J. of Refrig.*, 34 (6), 1325–1337, 2011.
- [2] Francis Meunier Paul Rivet Marie-France Terrier. « FROID INDUSTRIEL » RPF, Dunod, Paris, 2005, 2007, 2010, 2e édition, ISBN 978-2-10-055565-9
- [3] Herold K. E., Radermacher L., Absorption heat pump. *Mech. Eng.*, 68–73, Aug, 1989.
- [4] R. Mansouri R., Ph.D. Thesis, Universitat Rovira I Virgili Tarragona, Tarragona and Université de Monastir, Monastir, 2016.
- [5] Maake W., Eckert H.J., Jean Louis Cauchepin, le pohlmann manuel technique de froid, Tome I, édition PYC, 1993.
- [6] Ziegler F., Riesch P., Absorption cycles. A review with regard to energetic efficiency. *Heat Recovery Systems and CHP.*, 13 (2):147-59, 1993.
- [7] Meunier F., Neveu P., Equivalent Carnot cycles for sorption refrigeration: Cycles de Carnot équivalents pour la production de froid par sorption. *Int. J. of Refrig.*, vol. 21, n°6, pp.472-489, 1998.
- [8] Bulgan AT., Use of low temperature energy sources in aqua-ammonia absorption refrigeration systems. *Energy Convers Manage.*, 38(14), 1431–8, 1997.
- [9] Joudi KA., Lafta AH., Simulation of a simple absorption refrigeration system. *Energy Convers Manage.*, 42, 1575–605, 2001.
- [10] Mansouri R., Boukholda I., Bouruis M., Bellagi A., Modelling and testing the performance of a commercial ammonia/water absorption chiller using Aspen-plus platform. *Energy.*, 93,2374-2383, 2015.
- [11] Francis Meunier « aide-mémoire ». *Thermodynamique de l'ingénieur. Energétique. Environnement.*
- [12] Vliet G.C., Law M.B., Lithgow RA., Water-lithium bromide double-effect absorption cooling cycle analysis. *ASHRAE Trans.*, 88, 811–22, 1982.
- [13] Kaushik S.C., Chandra S., Computer modeling and parametric study of a double-effect generation absorption refrigeration cycle. *Energy Convers Mgmt.*, vol.25, n°1, pp.9–14, 1985.
- [14] Garimella S., Dayl Lacy and Roger E. Stout., Space-conditioning using triple-effect absorption heat pumps. *Applied Thermal Engineering.*, Vol. 17, n°12, pp. 1183-1197,1997

- [15] Gomri R. , Hakimi R., Second law analysis of double effect vapour absorption cooler system. *Energy Convers Mgmt.*, 49, 3343–3348, 2008.
- [16] Srihirin P., Aphornratana S., A review of absorption refrigeration technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*, 5, 343-372, 2001.
- [17] Ziegler F., Kahn R., Summerer Fand Alefeld G., MULTI-effect absorption chiller. *Int.J. Refrig.*, vol.16,n° 5, pp. 301-10,1993.
- [18] Berhane F., Gebresslassie H., Marc Medrano, Dieter Boer., Exergy analysis of multi-effect water–LiBr absorption systems:From half to triple effect. *Renewable Energy.*, 35, 1773-1782, 2010.
- [19] Garimella S., R. N. Christensen R.N., et al., Performance evaluation of a generator-absorber heat exchange heat pump. *Heat recovery systems.*, vol.16,n°7, pp.591-604, 1996.
- [20] Berntsson K.M., Berntsson T., Franck P., Holmberg P., Wallin E., Learning from experiences with heat transformers in industrial processes. *CADDET*, sittard, The Netherlands., 1989.
- [21] Stephan K., Seher D., Heat transformer cycles – II. Thermodynamic analysis and optimization of a single-stage absorption heat transformer. *J. of Heat Recovery Systems.*, Vol. 4, N°. 5, pp 371-375, 1984.
- [22] Mashimo K., Overview of heat transformer in Japan, *Heat pumps: Prospects In Heat Pump Technology and Marking*. Florida, USA., pp 271-285,1987.
- [23] Escobar R.F., Uruchurtu J., Juárez D., Siqueiros J., Hernández J.A., On-line indirect measures estimation for the performance of an absorption heat transformer integrated to a water purification process. *Measurement.*, 42 , 464–473, 2009.
- [24] Velazquez V. M., Hernández J.A., Juárez D., Siqueiros J., Mussati S.F., On-line LiBr+H<sub>2</sub>O estimation for the performance of a water purification process integrated to an absorption heat transformer. *Desalination and Water Treatment.*, 5,12–18, 2009.
- [25] Duminil M., Systèmes à éjection absorption, *Techniques de l'ingénieur, traité Machines thermofrigoriques*, BE 9735-9.
- [26] Platen B.C.V., Munters C.G., Refrigerator. US Patent n° 1,685,764, 1928.
- [27] Boumaraf L., Lallemand A., Performances d'une machine tritherme à éjecteur utilisant des mélanges de fluides frigorigènes. *Int. J. of Refrig.*, 22, 580±589, 1999.
- [28] Boumaraf L., Lallemand A., Modeling of an ejector refrigerating system operating in dimensioning and off-dimensioning conditions with the working fluids R142b and R600a. *Applied Thermal Engineering.*, 29, 265–274, 2009.
- [29] Machielsen CHM., Research activities on absorption systems for heating. *Cooling and industrial use. ASHRAE Trans.*, 96:1577–81, 1990.

- [30] Meunier M. F., Thermodynamic based comparison of sorption systems for cooling and heat pumping: Comparaison des performances thermodynamique des systèmes de pompes à chaleur à sorption dans des applications de refroidissement et de chauffage.
- [31] Cauchepin J.I., les pompes à chaleur à absorption PYC édition, Paris, 1983.
- [32] Maxime Duminil. Théorie des machines frigorifiques, Machine à compression mécanique. B 9 730, traité Génie énergétique, Techniques de l'Ingénieur. Fév 1996.
- [33] Froid et environnement Denis LEDUCQ, Cemagref, 2009.
- [34] Horuz I., A comparison between ammonia–water and water–lithium bromide solutions in vapor absorption refrigeration systems. Int. Commun. Heat. Mass Transfer ., vol.25, n°5, pp.711–21, 1998.
- [35] Théorie des machines frigorifiques par Jean Conan, techniques des ingénieurs, B 551.
- [36] Bhaduri S.C. and Vanna H.K., P-T-X Behaviour of R22 with Five different absorbents. Int. J. Refrig., Vol. 9, Nov, pp.362-366, 1986.
- [37] Nowaczyk U., Schmidt E.L., Steimle F., New working fluids systems for absorption heat and absorption heat transformers. 17th Int. Congress of Refrig., Com. E. Wien, Austria. pp 815-822, 1987.
- [38] Borde I., Jelinek M. and Daltrophe N.C., working fluids for an absorption system based on R124 and organic absorbents. Int. J. of Refrig., vol. 20, n°4, pp.256-266, 1997.
- [39] Fernando P., Palm B., Lundqvist P., Granryd E., Propane heat pump with low refrigerant charge: design and laboratory tests. Int. J. of Refrig., vol. 27, N° 7, pp. 761-773, 2004.
- [40] Granryd E., Hydrocarbons as refrigerants - an overview ., Int.J. of Refrig., vol. 24, N° 1, pp. 15-24, 2001.
- [41] Palm B., Hydrocarbons as refrigerants in small heat pump and refrigeration systems-A review. Int. J. of Refrig., vol. 31, n°4, pp.552-563, 2008.
- [42] Coquelet C., Chareton D., Valtz A., Baba-Ahmed A., Richon D., Vapor-Liquid equilibrium data for the Difluoromethane + Propane system at temperature from 294.83 to 343.26K and pressures up to 5.4 MPa. J. Chem. Eng. Data., 48, 317-323, 2003.
- [43] Coquelet C., Chareton D., Richon D., Vapeur-Liquid equilibrium Measurements and correlation of the Difluoromethane (R<sub>32</sub>)+Propane(R<sub>290</sub>)+1,1,1,2,3,3,3 Heptafluoro propane (R<sub>227ea</sub>) Ternary Mixture at temperatures from 269.85 to 328.35K. Fluid Phase Equilibria., 218, 209-214, 2004.



- [44]Gang Y., Cheng Feng C., Jianlin Y., Energy and exergy analysis of zeotropic mixture R290/R600a vapor-compression refrigeration cycle with separation condensation. *Int. J. Refrig.*, 53,155-162, 2015.
- [45] Chekir N., Mejbri Kh., Bellagi A., Simulation d'une machine frigorifique à absorption fonctionnant avec des mélanges d'alcane, *Int. J. of Refrig.*, vol. 29, n° 3, pp. 469-475, 2006.
- [46] Chekir N., Bellagi A., Performance improvement of a butane/octane absorption chiller, *Energy* 36, 6278-6284, 2011.
- [47] Semanani-Rahbar M., Le Goff P., Utilisation de couples d'hydrocarbures dans les frigo-pompes et les thermo frigo pompes à absorption, *Int. J. of refrig.*, vol. 25, n° 1, pp. 75-88, 2002.
- [48] Dardour H., Cézac P., Reneaume J.M., Bellagi A., Etude numé-rique d'une machine frigorifique à absorption-diffusion utilisant le couple C3H8/C9H20, SFGP 2011, 29 novembre .1 décembre, Lille, France, 2011.
- [49] Sandler S.I., Orbey H., Equations of State, Models for thermodynamic and Phase Equilibria Calculations, Ed. Sandler S. I., University of Delaware, 2, 87., 1992.
- [50]Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell J. P., The properties of gazes and liquids, Fifth Edition, Mc Graw-Hill, 2001.
- [51] Renon H., Asselineau L., Cohen G., Raimbault C., Calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide, Edition Technip, Paris, 1971.
- [52] Vidal J, Thermodynamique méthodes appliqués au raffinage et génie chimique, Edition Technip, (Tome 2), Paris, 1973.
- [53] Vander Waals J.D., Over de Continuïteit van den Gas-en Vloestoestand. (Über die Kontinuität des Gaz-und Flüssigkeitszustands), 1873, Dissertation, Universität Leiden, Niederlande, deutsche Übersetzung, Leipzig, 1899.
- [54] Schmidt G., Wenzel H., A modified van der Waals Type Equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, 35, 1503-1512,1980.
- [55] Heyen G., A cubic equation of state with extended range of application. *Chem. Eng. Thermodyn.*, S. A. Newman, p 175, Ann Arbor Science ,1980.
- [56] W. L. Kubic W.L., A modification of the Martin Equation of state for calculating vapour liquid, *Equilibria, Fluid phase Equilib.*, 9 , 79-97, 1982.
- [57] Adachi Y., Lu B.C.-Y., Sugie A.H., Three parameter equation of state. *Fluid Phase Equilib.*, 13, 133-142, 1983.
- [58] Ji W.R., Lempe D.A., A systematic study of cubic three-parameter equations of statefor deriving a structurally optimized PVT relation. *Fluid Phase Equilib.*, 147, 85-103,1998.

- [59] Harmens A., Knapp H., Three- Parameter Cubic Equation of State for Normal Substances, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 19, 291-294, 1980.
- [60] Trebble M.A., Bishnoi P.R., Accuracy and Consistency Comparison of Ten Cubic Equations of State for Polar and Non Polar Compounds. *Fluid Phase Equilib.*, 29, 465-474, 1986.
- [61] Redlich O., Kwong J.N.S., On the Thermodynamics of solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chem. Rev.*, 44, 233-244, 1949.
- [62] Soave G., Equilibrium constants for modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, 4, 1197-1203, 1972.
- [63] Soave G., Improvement of the Vander Waals equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, 39,1357, 1984.
- [64] Peng D.Y., Robinson D.B., A new two parameters Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59-64, 1976.
- [65] Stryjek R., Vera J.H., PRSV: A improved Peng-Robinson Equation of state for pure compounds and mixtures. *Can.J. Chem. Fundam.*, 15, 59-64, 1976.
- [66] Valderrama, J.O. The state of the cubic equations of state. *Ind. Chem. Eng. Res.* 2003, 42,1603-1618.
- [67] Vidal J., Lermite Ch., les règles de mélange appliquées aux équations d'état. *Revue de l'institut français du pétrole*, vol. 43, n°1, Janvier 1988.
- [68] Raabe G., Phase equilibria in the system nitrogene-ethane and their prediction using cubic equation of state with different types of mixing rule. *Fluid Phase Equilibria*, 3, 9, 222-223, 2004.
- [69] Vidal, mixing rules and excess properties in cubic equation of state. *Chem. Eng.Sci.*, 33, 787-791, 1978.
- [70] Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling E. *The properties of gases and liquids*, fourth edition, Mc. Graw- Hill., 1987.
- [71] Abrams D.S., Prausnitz J.M., *Aiche.j.*, 21-116, 1975.
- [72] Renon H., Prausnitz J. M., Local Composition in Thermodynamic Excess Function for Liquid Mixtures. *AICHE J.*, 14, 135-144, 1968.
- [73] Lee B. I., and Kesler M.G., *Aiche. j.*, 21, 510, 1975.
- [74] Rackett H.G., *J.Chem.Eng.Data*, 15, 514, 1970.
- [75] Spencer C. F., Danner R.P., *J. Chem. Eng. Data.*, 17, 236,1972.
- [76] P. Jacquard. *La revue pratique de froid et du conditionnement d'air* (1999) 872.
- [77] Nelder, J.A.; Mead, R.; *Comp*, 7, 7-308,1965.
- [78] Holland J.H., Outline for a Logical Theory of Adaptive Systems. *J. ACM* 9(3), 297-314, 1962.

- [79] Holland J.H., *Adaptation in Natural and Artificial System*. Ann Arbor: University of Michigan Press, 1975.
- [80] Goldberg D.E., *Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning*. Reading, Mass. Addison-Wesley, 1989.
- [81] Goldberg D.E., Real-coded genetic algorithms, virtual alphabets and blocking. *Complex Systems*. 5, 139-167, 1991.
- [82] Gen M., Cheng R., *Genetic algorithms and engineering design*. New York, N.Y., J. Wiley and Sons, 1997.
- [83] Sid, B., *Optimisation topologique des structures par algorithmes génétiques* (Ph. D. Thesis) Sciences pour l'ingénieur, université de technologie de Belfort-Montbéliard et université de Franche-comté, 2006.
- [84] Bridges C.L., Goldberg D.E., An analysis of reproduction and crossover in a binary-coded genetic algorithm. In *Proceedings of the Second International Conference on Genetic Algorithm*. ICGA, 1987.
- [85] Fogel L.J., Owens A. J., Walsh M.J., *Artificial Intelligence Through Simulated Evolution*. Wiley and sons. NY, 1966.
- [86] Alloto P., et al, Stochastic algorithms in electromagnetic optimization, *IEEE Trans. Magn*, vol., 34, n°5, 3674-3684, 1996.
- [87] Sait S.M, Youssef H., *Iterative computer Algorithms with Applications in Engineering: Solving Combinatorial Optimization Problems*. IEEE Computer Society Press Los Alamitos, CA, USA, 1999.
- [88] Hajji O, *contribution au développement de méthodes d'optimisation stochastiques. application à la conception des dispositifs électrotechniques*, (Ph.D. Thesis) université des sciences et technologies de Lille, 2003.
- [89] Hyduk W., Walter E. B., Simpson P., *J. Chem. Eng. Data.*, 17, 59–61, 1972.
- [90] Kay W. B., Genco J. M., Fichtner D. A., Vapor-liquid equilibrium of binary systems Propane-n-Octane and n-Butane-n-Octane. *J. Chem. Eng. Data.*, 19, 275-280, 1974.
- [91] J. L. Guillevic, D. Richon, H. Renon, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 22, 495, 1983.
- [92] Sun A.C., Seider W.D., *Fluid Phase Equilib.*, 103, 213–249, 1995.
- [93] Zhu Y., Xu Z., *Fluid Phase Equilib.*, 162, 19–29, 1999.
- [94] Hasseine A., Meniai A.H., Korichi M., Bencheikh Lehocine M., H.-J. Bart. *Chem. Eng. Technol.*, 29 (12), 1–9, 2006.
- [95] Bezaze H., Meniai A.H., *Int. J. Hydrogen Energy.*, 42 (17), 1–6, 2017.

- [96] Jennings D.W., Schucker R.C., Comparison of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures of CO<sub>2</sub> or Propane with Nonane and C<sub>9</sub> Alkylbenzenes, *J. Chem. Eng. Data*, 41, 831-838, 1996.
- [97] Kay W.B., Vapor-liquid equilibrium of binary systems Propane-n-Alkane Systems, n-Hexane and n-Heptane. *J. Chem. Eng. Data.*, vol. 16, n° 2, 137-140, 1971.
- [98] Reamer H.H., Sage H., *J. Chem. Eng. Data.*, 9 (1), 24–28, 1964.
- [99] Jadot G. R., Equilibre liquide-vapeur de mélanges d'éthers fluorés in high temperature-high pressure, vol. 26, 1994.
- [100] Dardour H., Etude des machines frigorifiques à absorption et à absorption –diffusion utilisant un mélange d'alcane: Etude systémique et modélisation rigoureuses de l'absorbeur (Ph. D. Thesis) génie énergétique, école nationale d'ingénieur de Monastir, 2012.
- [101] Kilic M., Kaynakli O., Theoretical second law-based thermodynamic analysis of water-lithium bromide absorption refrigeration system. *Energy.*, 32,8, 1505-1512, July, 2007.

# **ANNEXES**

## METHODE DE LAGUERRE

### A. I. 1. Introduction

Le principe dominant la recherche de racines d'équations est celui de méthodes itératives. La méthode de Laguerre est une méthode spécifique pour la recherche de racines des équations algébriques non linéaires, elle permet de trouver toutes les racines. Elle utilise le fait que les dérivées logarithmiques successives d'un polynôme divergent au voisinage d'une racine.

On considère le polynôme de degrés n suivant :

$$P_n(x) = a_1 + a_2x + a_3x^2 \dots \dots a_n x^{n-1} + a_{n+1}x^n = 0$$

$a_1, a_2, \dots, a_n$  Sont des coefficients constants (réels et/ou complexes).

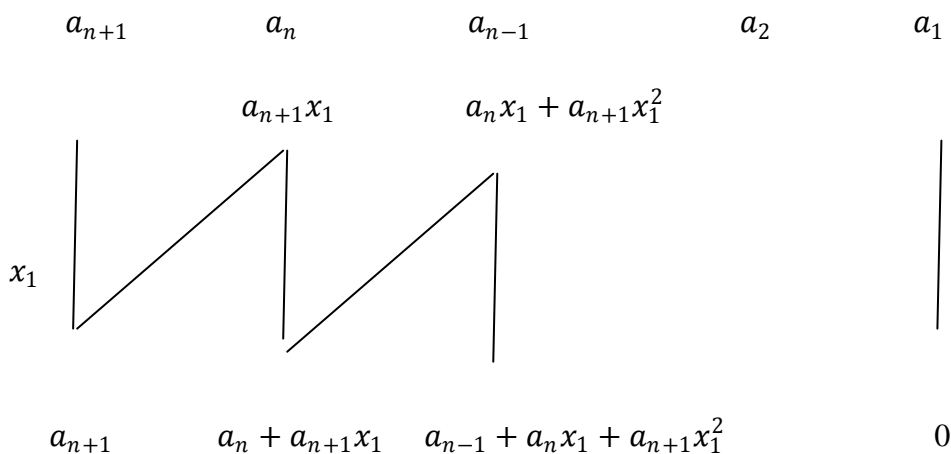
$P_n(x)$  a n racines (réelles et /ou complexes).

Cette méthode doit être combinée à la division synthétique.

$$P_n(x) = a_1 + a_2x + a_3x^2 \dots \dots a_n x^{n-1} + a_{n+1}x^n = 0$$

$$P_n(x) = \frac{a_1 + a_2x + a_3x^2 \dots \dots a_n x^{n-1} + x^n}{a_{n+1}} = 0$$

Supposons  $x_1, x_2, \dots, x_n$  sont les racines de  $P_n(x)$  alors on peut écrire :



### A.I.2. Fonctionnement de la méthode de Laguerre

On considère les dérivées première et seconde du polynôme  $P_n(x)$  :

$$\frac{d}{dx} [\ln|a_{n+1}|] = [\ln|a_{n+1}|]' + \frac{1}{x-x_1} + \frac{1}{x-x_2} + \dots + \frac{1}{x-x_n} = G(x) \quad (1)$$

$$\text{D'où } G(x) = \frac{P_n'(x)}{P_n(x)} \quad (2)$$

$$\frac{-d^2}{dx^2} [\ln|P_n(x)|] = \frac{1}{(x-x_1)^2} + \frac{1}{(x-x_2)^2} + \dots + \frac{1}{(x-x_n)^2} = H(X)$$

$$H(x) = \left[ \frac{P_n'(x)}{P_n(x)} \right]^2 - \frac{P_n''(x)}{P_n(x)} \quad (3)$$

Soit a racine  $x_1$  à déterminer, on suppose que la valeur de départ  $x$  est située à une distance  $a$  de  $x_1$  et que l'ensemble des autres racines sont situées à une distance supposée identique  $b$  :

$$x - x_1 = a$$

$$x - x_i = b, \quad i \in [2, n]$$

En insérant les équations (4) et (5) dans les équations 1,2,3 ; on en déduit respectivement les relations suivantes :

$$\frac{1}{a} + \frac{n-1}{b} = G(x)$$

$$\frac{1}{a^2} + \frac{n-1}{b^2} = H(x)$$

Après élimination de  $b$ , la valeur de  $a$  est :

$$a = \frac{n}{G \pm \sqrt{(n-1)(nH - G^2)}}$$

$a$  est choisi tel que le dénominateur soit le plus grand possible.

$x - a$  : Devient alors la nouvelle valeur de départ et on itère le processus.

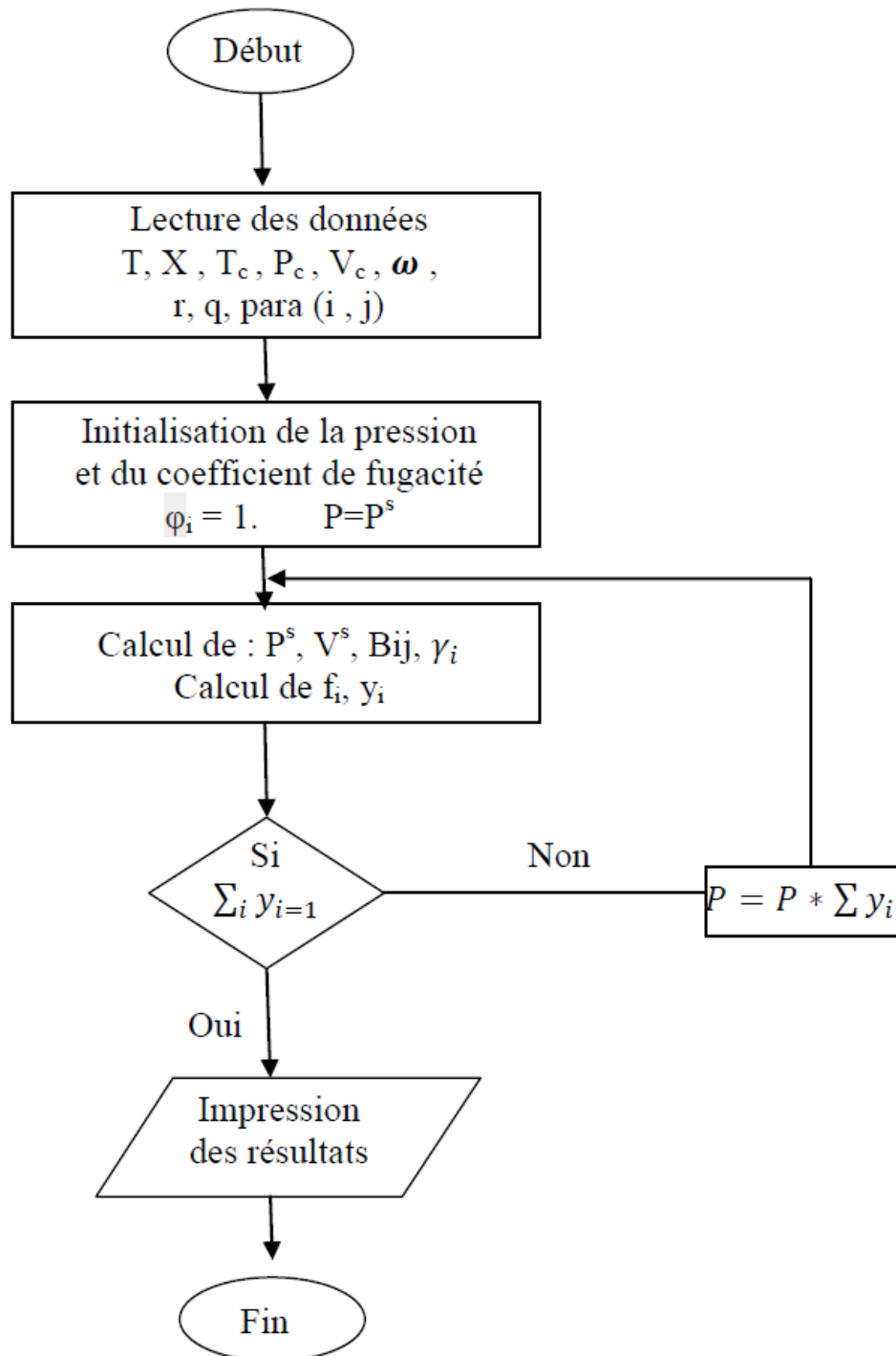
En combinant cette méthode avec celle de la division synthétique, on peut calculer l'ensemble des racines.

**Exemple :**

Déterminons les racines du polynôme suivant :  $n = 2$







**Figure A.II.1 :** Organigramme de calcul des équilibres liquide -vapeur à température Constante.

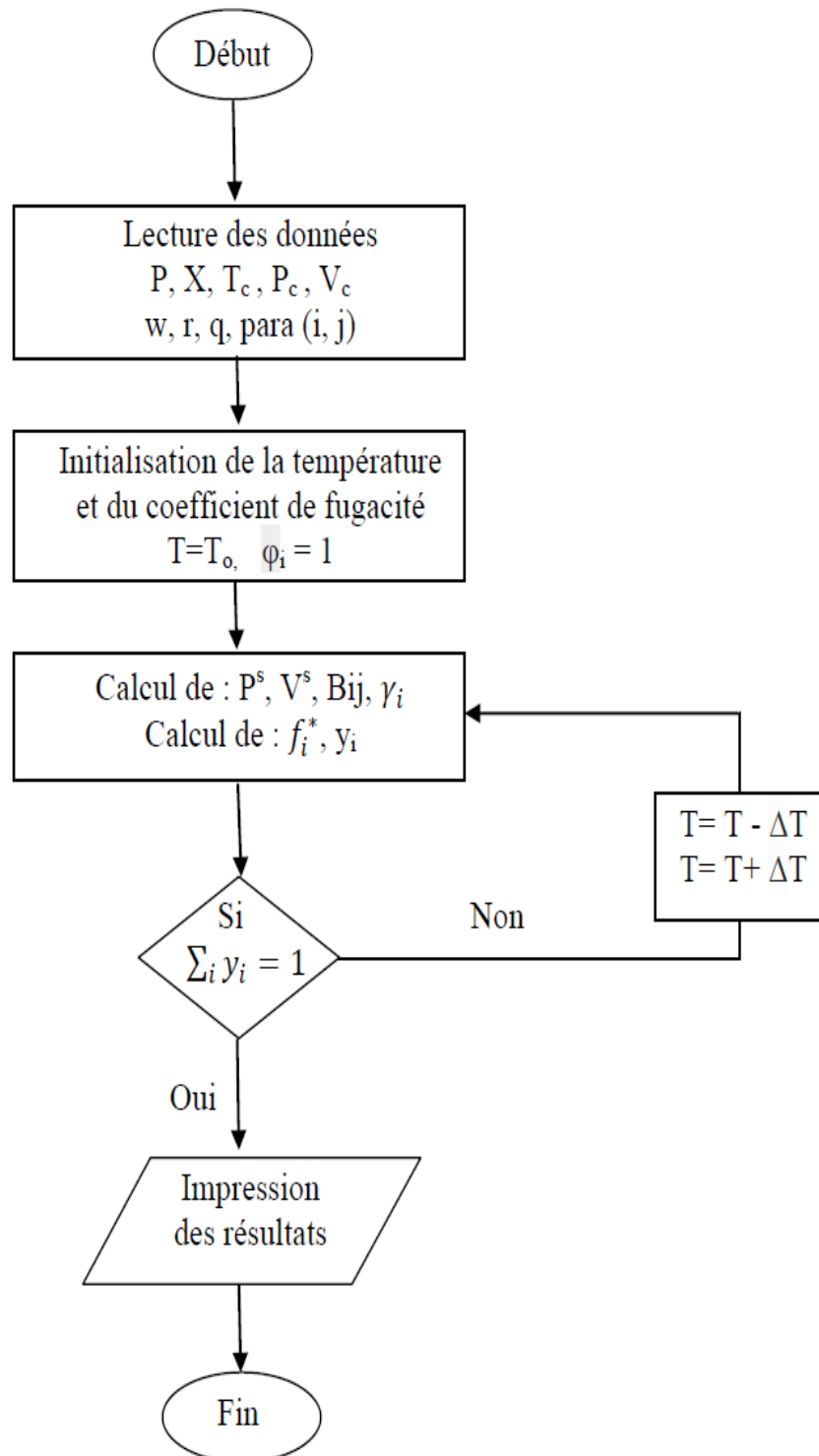


Figure A. II.2 : Organigramme de calcul des équilibres liquide - vapeur à pression Constante

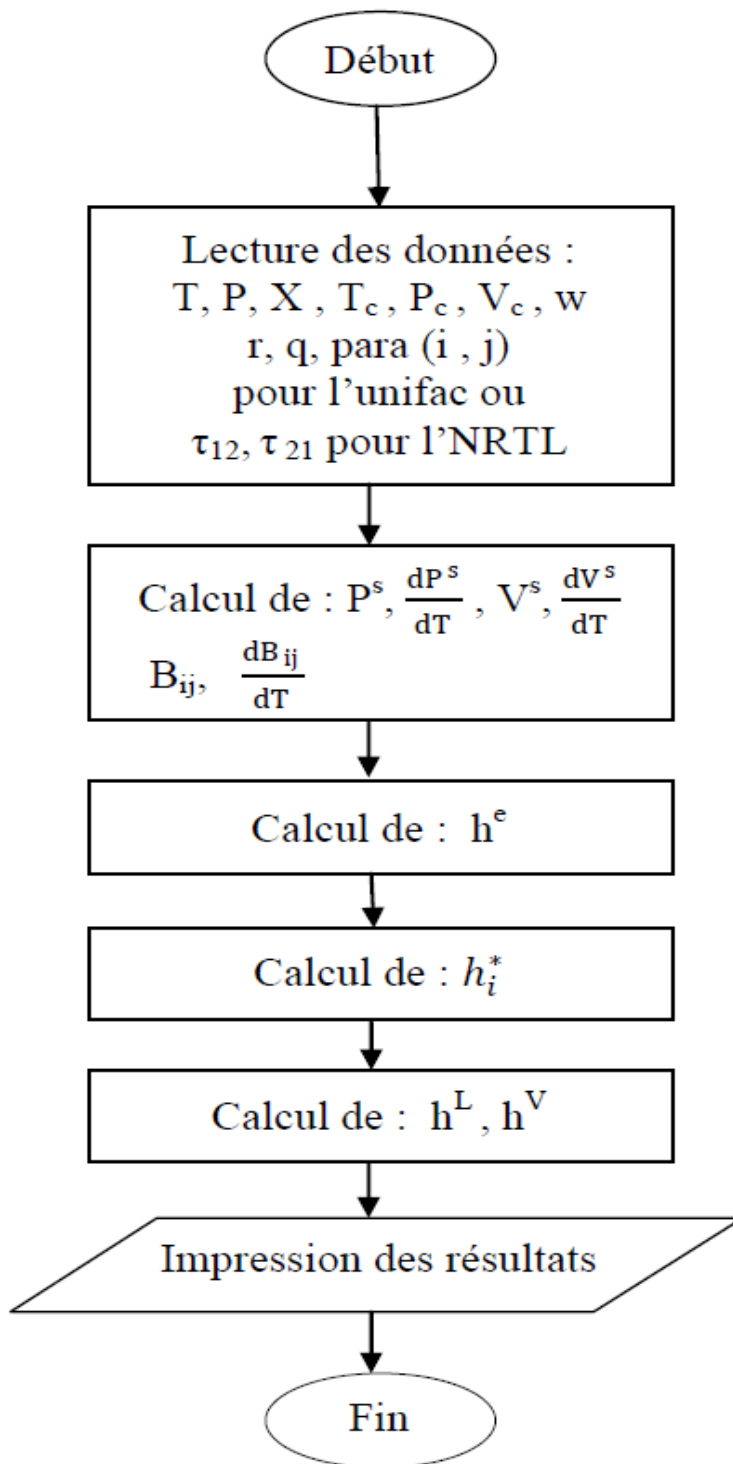
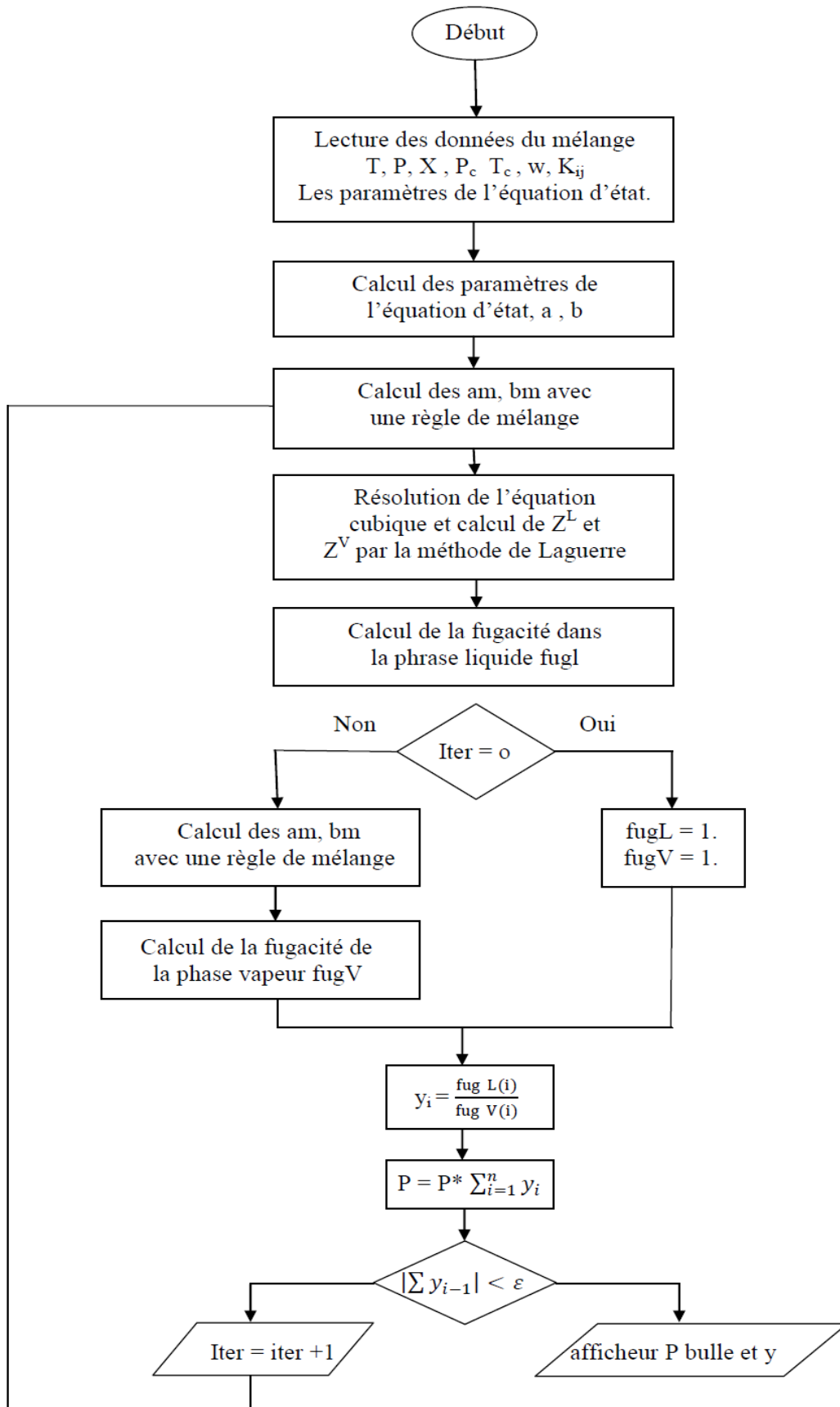
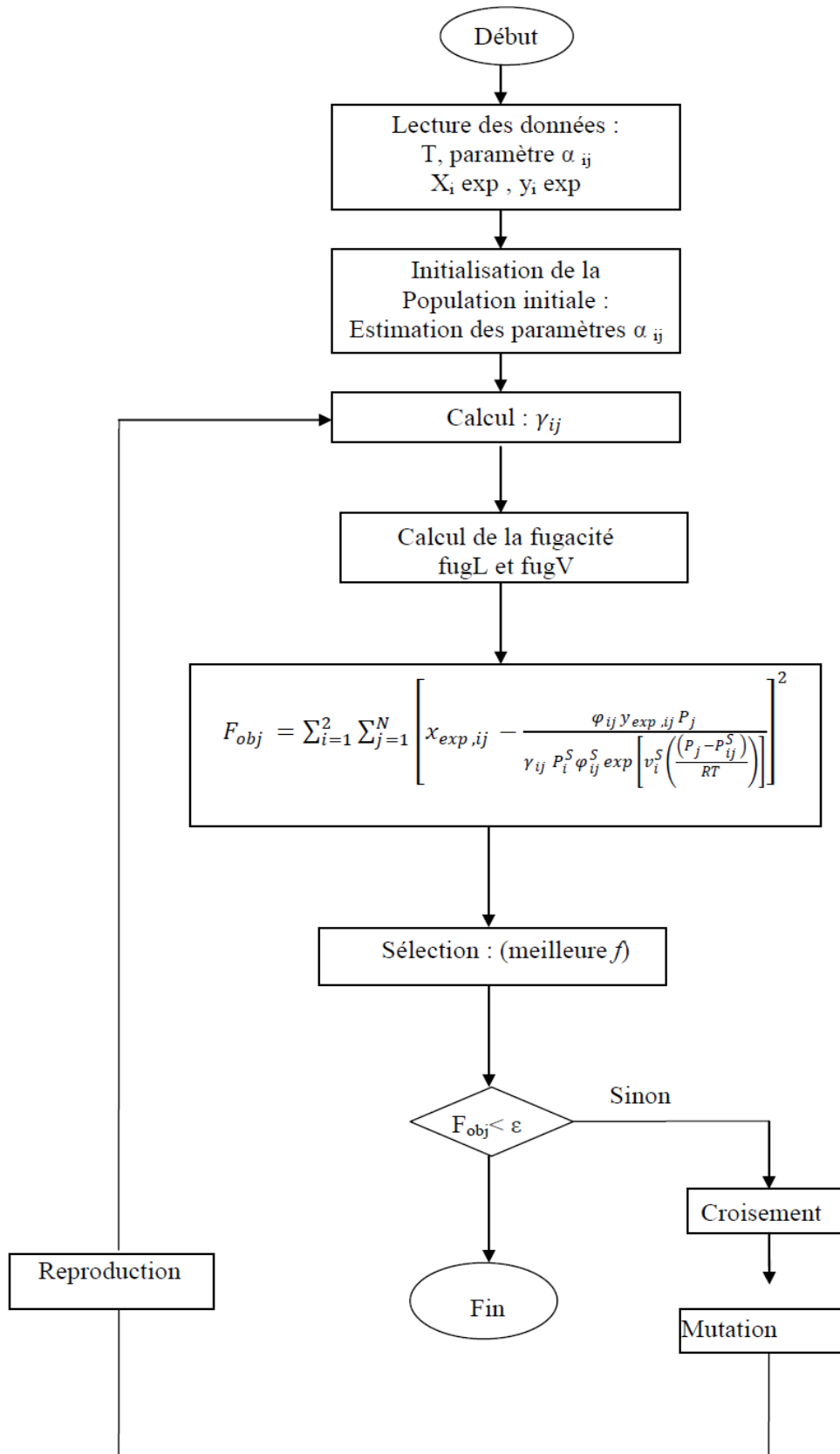


Figure A. II.3 : Organigramme de calcul des enthalpies du mélange



**Figure A. II.4 :** Organigramme de l'équation de Peng-Robinson.



**Figure A. II.5 :** Organigramme de l'algorithme génétique pour le Calcul des paramètres d'interaction du modèle NRTL

**TRAVAUX PUBLIES**

# TRAVAUX PUBLIÉS

- **Djezzar Souad**, Meniai Abdeslem-Hassen  
Modeling of an Absorption Refrigeration Machine and Test of Alkane Working Fluid Mixtures  
Communication Internationale: **The 8<sup>th</sup> International Renewable Energy Congress (IREC 2017)**
- **Souad Djezzar**, Abdeslam-Hassen Meniai  
Modeling of the Use of Hydrocarbons in Absorption Refrigeration Machine  
**Chemical Engineering Transactions Vol.69, 2018**
- **Souad Djezzar**, Abdeslem-Hassen Meniai  
Thermodynamic Modeling of the use of Alkane Mixtures as Working Fluids in Absorption Cycles  
**Chemical Engineering Technology.2019, 42, N°1, 137-147**

## ملخص

تتعلق هذه الدراسة بنظام التبريد بالامتصاص، وهدفه هو اختبار الخلائط الهيدروكربونية ، لاختيار أفضل بديل لمركبات الكربون الكلورية فلورية ومركبات الكربون الهيدروكلورية فلورية ، الضارة بالبيئة. يعتبر نوعان من التبريد الهواء والماء. يعتمد نمذجة الآلة على استخدام نموذجين ديناميكين حراريين UNIFAC و NRTL مع معادلات Virial و Peng-Robinson المعتمدة على الضغط ، للتنبؤ بسلوك أنظمة الهيدروكربون ودراسة توازن البخار السائل ، الذي يحدث في الأجزاء المختلفة من الجهاز. تشير نتائج المحاكاة العددية إلى قيم عالية لمعامل أداء COP الذي تم الحصول عليه باستخدام هذه الخلطات من الألكانات الخفيفة وإمكانية استخدام مخاليط HFC-alkane التي قد تكون واعدة في البرد الشمسي.

**الكلمات المفتاحية :** نظام التبريد مع امتصاص. المحروقات. النمذجة الديناميكية الحرارية COP.



## Résumé

La présente étude concerne le système frigorifique à absorption et a pour objectif le test de mélanges d'hydrocarbures, pour choisir le meilleur substitut aux CFC et HCFC qui sont connus pour être très nocifs pour l'environnement.

Deux types de refroidissement sont considérés à l'air et à l'eau.

La modélisation de la machine est basée sur l'utilisation de deux modèles thermodynamiques l'UNIFAC et NRTL avec les équations d'états du Viriel et de Peng-Robinson selon la valeur de la pression (haute ou basse), pour la prédiction du comportement des systèmes d'hydrocarbures et pour l'étude de l'équilibre liquide-vapeur, qui a lieu dans les différents compartiments de la machine.

Les résultats de la simulation numérique indiquent des valeurs élevées du coefficient de performance COP obtenues avec ces mélanges d'alcanes légers d'où la possibilité de les utiliser en mélanges HFC-alcanes, ce qui peut être prometteur dans le froid solaire.

**Mots clés :** Système frigorifique à absorption ; hydrocarbures ; modélisation thermodynamique ; COP.

## **Abstract**

The present study concerns the absorption refrigeration systems. Its objective is the test of hydrocarbon mixtures, to choose the best substitute for CFCs and HCFCs which are known to be very harmful for the environment.

Two types of cooling are considered with air and with water.

The modeling of the machine is based on the use of two thermodynamic models UNIFAC and NRTL with the pressure-dependent VIRIEL and Peng-Robinson equations of state, for the prediction of the behavior of hydrocarbon systems and the study of the liquid-vapor equilibrium which takes place in the different compartments of the machine.

The results of the numerical simulation indicate high values of COP coefficient of performance obtained with these mixtures of light alkanes and the possibility of using HFC-alkane mixtures that may be promising in solar cold.

**Keywords:** Refrigerating system with absorption; hydrocarbons; thermodynamic modeling; COP.



