



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

---

**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE  
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES  
ECOLE DOCTORALE : RESSOURCES PROCEDES PRODUITS  
ENVIRONNEMENT (RP2E)  
LABORATOIRE REACTIONS ET GENIE DES PROCÉDES**

## **THÈSE**

présentée par

**Halima NOUBLI**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : Génie des Procédés

présentée et soutenue publiquement le : **15 Décembre 2010**

---

# **DÉVELOPPEMENT D'UN NOUVEAU THERMO-TRANSFORMATEUR A ABSORPTION-DÉMIXTION : OPTIMISATION CONJOINTE DU CYCLE ET DU MÉLANGE DE TRAVAIL**

---

**Directeur de thèse :** Mme. Viviane RENAUDIN : Professeur à l'IUT de Nancy-Brabois, Université Henri Poincaré Nancy I

**Composition du jury :**

M. Jean Noel JAUBERT	Président du jury / Professeur à l'ENSIC, INPL
M. Sylvain MAURAN	Rapporteur / Professeur à l'Université de Perpignan
M. Pierre CEZAC Pays de l'Adour	Rapporteur / Professeur à ENSGTI, Université de Pau et des
Mme. Nouria FATAH	Examineur / Professeur à l'ENSCL, Université de Lille 1
M. Dominique ALONSO	Examineur / Maître de Conférences à l'IUT de Nancy- Brabois, Université Henri Poincaré Nancy I



## DEDICACES

---

*C'est avec tout le plaisir que je dédie mon mémoire :*

*A la mémoire de mon cher papa Allal. J'espère que, du monde qui est le sien maintenant, il apprécie cet humble geste comme autre preuve de reconnaissance de la part de sa fille qui a toujours prié pour le salut de son âme.*

*A ma chère maman Zahra qui a éclairé mon chemin et a été et est ma raison de vivre et qui m'a encouragée et soutenue tout au long de mes études. Qu'elle trouve là une autre forme de reconnaissance, de ma part, pour tous ses sacrifices et efforts pour mon éducation et mon bien être.*

*A mon très cher frère ba10, A mes deux chères sœurs Macha et Mino pour leur soutien aux moments difficiles de mon travail, leur encouragement et surtout pour leur patience.*

*A ceux qui me sont chers,*

*A tous les membres de ma famille.*



## REMERCIEMENTS

---

### Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein de l'ancienne équipe «ATRE » qui fait partie maintenant de l'équipe « Thermodynamique et Energie » (ThermE) du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP, ex-LSGC), Unité Propre du CNRS à Nancy.

Tout d'abord, un remerciement particulier à Messieurs les professeurs Michel SARDIN et Gabriel WILD, successivement Directeurs du LRGP, pour m'avoir intégrée dans leur laboratoire de recherche.

Au terme de ce travail, qu'il me soit permis d'exprimer mes profonds respects et remerciements à ma Directrice de thèse, Madame le Professeur Viviane RENAUDIN sans qui ce travail n'aurait pas pu voir le jour. Qu'elle veuille bien trouver ici le témoignage de mon admiration pour ses qualités pédagogiques et pour la disponibilité dont elle a fait preuve durant ses années malgré ses nombreuses responsabilités.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Maître de conférences Dominique ALONSO, pour sa charge d'encadrement de ce travail, et ses conseils afin de mener à bien ce travail. Qu'il veuille trouver ici le témoignage de mon admiration pour ses compétences scientifiques.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur le Professeur Sylvain MAURAN et Monsieur le Professeur Pierre CEZAC pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je leur en suis reconnaissante.

Je veux adresser tous mes sincères remerciements à Madame le Professeur Nouria FATAH d'avoir accepté de participer à ce jury en tant qu'examinateur.

Monsieur Jean-Noel JAUBERT m'a fait l'honneur de présider ce jury, je le remercie vivement.

## REMERCIEMENTS

---

Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance à tout le personnel du laboratoire et en particulier celui de l'atelier : Pascal, Patrick, Yann et Christian pour avoir construit le pilote expérimental et pour l'aide précieuse pour les différentes modifications apportées au cours de ce travail. Je remercie aussi pour leur aide les membres du service SEMI : Mathieu, Franck et Hakim et les techniciens avec qui j'ai partagé le bureau et plus ou moins collaboré : Steve, Hélène, Fabien, Emilien.

Merci enfin à tous mes amis (es) en particulier Nadia H., Noura, Samia, Maryouma, Abdou, Ali, Nainou, Steph et Sabine, Abdel, Mehdi, etc. Ainsi que d'autres personnes dont la présence avait ranimé le CEGEP après le départ de nombreux collègues : Marie, Christel, Flo, Stouf, Mamadou. Et merci à Nathalie Hubert pour ses encouragements dans la phase délicate de la thèse et de son aide. Ainsi qu'à tous les nouveaux arrivants : Marie-claire, Antoine, etc.

Merci aussi à toute ma famille, en particulier Zahra B.N., et Macha N., Mino N. et ba10. N. pour m'avoir aidée, encouragée et surtout supportée dans tous les sens du terme.

Enfin, que ceux qui de près ou de loin ont contribué à la mise en forme de ce travail, trouvent ici l'expression de ma cordiale sympathie.

## **SOMMAIRE**





<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I. ENJEUX ENERGETIQUES ET ENVIRONNEMENTAUX DES POMPES A CHALEUR .....</b>	<b>4</b>
I. INTRODUCTION .....	4
II. INTERET INDUSTRIEL ET TECHNOLOGIE.....	5
III. DÉFINITION ET DESCRIPTION DES POMPES A CHALEUR .....	14
IV. PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT DES PAC .....	17
V. FACTEURS AFFECTANT LA PERFORMANCE DES TTA - LIMITES DES TTA.....	24
VI. THERMO TRANSFORMATEUR A ABSORPTION DEMIXTION (TTAD).....	26
VII. CONCLUSION.....	31
RÉFÉRENCES.....	32
NOTATIONS .....	34
<b>CHAPITRE II. MODELES THERMODYNAMIQUES APPLIQUES AU CALCUL DES EQUILIBRES DE PHASES .....</b>	<b>36</b>
I. INTRODUCTION .....	35
II. NOTIONS THEORIQUES SUR LA DEMIXTION - CONDITION DE STABILITE.....	36
III. EQUILIBRES DE PHASES POUR DES MELANGES BINAIRES .....	41
IV. CALCUL DES PROPRIETES.....	50
V. METHODES PREDICTIVES DE CALCUL DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE .....	56
VI. CONCLUSION .....	60
RÉFÉRENCES.....	61
NOTATIONS .....	63
<b>CHAPITRE III. THERMO TRANSFORMATEUR A ABSORPTION-DEMIXTION : PRINCIPE ET OUTIL DE SIMULATION.....</b>	<b>65</b>
INTRODUCTION.....	65
<b>PARTIE 1 : DESCRIPTION DES THERMO-TRANSFORMATEURS A ABSORPTION DEMIXTION .....</b>	<b>67</b>
I. INTRODUCTION .....	66
II. DESCRIPTION DU CYCLE DE TTAD .....	66
III. CRITERES DE PERFORMANCES DES TTAD.....	71
IV. CARACTERISTIQUES DU MELANGE DE TRAVAIL DES TTAD .....	76
V. PARAMETRES OPERATOIRES .....	79
<b>PARTIE 2 : OUTIL DE SIMULATION DU FONCTIONNEMENT DES TTAD.....</b>	<b>81</b>
I.INTRODUCTION .....	81
II. DESCRIPTION DU MODELE DECRIVANT LE PROCEDE DE TTAD.....	82
III. DESCRIPTION DES MODELES (OU PROGRAMMES) PERMETTANT DE CALCULER LES COURBES D'EQUILIBRE $T = F(X,Y)$ ET $H = F(X,Y)$ .....	101
IV. OUTIL DE SIMULATION GLOBAL .....	103
V. VALIDATION DE L'OUTIL DE SIMULATION.....	108
VI CONCLUSION.....	109
RÉFÉRENCES.....	110
NOTATIONS .....	111

<b>CHAPITRE IV. PERFORMANCES CALCULEES DES TTAD : INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES ET DU MELANGE DE TRAVAIL .....</b>	<b>113</b>
<b>PARTIE 1 : INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES .....</b>	<b>113</b>
I. INTRODUCTION .....	113
II. MELANGE DE REFERENCE .....	113
III. OPTIMISATION DU CYCLE.....	114
IV. OPTIMISATION DES CONDITIONS OPERATOIRES .....	120
V. CONCLUSION .....	130
<b>PARTIE 2 : INFLUENCE DES PROPRIETES DES CONSTITUANTS DU MELANGE DE TRAVAIL .....</b>	<b>131</b>
I. INTRODUCTION .....	131
II. OPTIMISATION DES PROPRIETES DES CONSTITUANTS DU MELANGE DE REFERENCE.....	131
III. VARIATION DES PROPRIETES DE MELANGE.....	143
IV. VARIATION SIMULTANEE DES PROPRIETES DES COMPOSES DU MELANGE N-HEPTANE / DMF.....	154
V. CONCLUSION .....	158
<b>PARTIE 3 : SIMULATION DES PERFORMANCES POUR D'AUTRES MELANGES DE TRAVAIL .....</b>	<b>160</b>
I. INTRODUCTION .....	160
II. METHODES .....	160
III. RECHERCHE DE DIFFERENTS MELANGES DE TRAVAIL .....	161
IV. RESULTATS DE SIMULATION.....	164
V. ETUDE PARTIELLE D'AUTRES MELANGES RETENUS .....	169
VI. CONCLUSION .....	170
RÉFÉRENCES.....	172
<b>CHAPITRE V. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET EXPLOITATION .....</b>	<b>174</b>
I. INTRODUCTION .....	174
II. CONCEPTION ET DIMENSIONNEMENT .....	174
III. RESULTATS DE SIMULATION DE LA 2 <sup>EME</sup> CONFIGURATION ETUDIEE .....	188
IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET EXPLOITATION .....	191
V. AMELIORATION .....	217
VI. CONCLUSION .....	218
RÉFÉRENCES.....	219
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>221</b>
<b>PERSPECTIVES.....</b>	<b>225</b>
<b>RÉFÉRENCES.....</b>	<b>230</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>231</b>
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I. ENJEUX ENERGETIQUES ET ENVIRONNEMENTAUX DES POMPES A CHALEUR .....	4
I. INTRODUCTION.....	4

## SOMMAIRE

---

II. INTERET INDUSTRIEL ET TECHNOLOGIE .....	5
III. DÉFINITION ET DESCRIPTION DES POMPES A CHALEUR.....	14
IV. PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT DES PAC .....	17
IV.2.1. Pompes à chaleur à absorption de type I.....	20
IV.2.2. Paca de type II ou thermo-transformateur .....	22
V. FACTEURS AFFECTANT LA PERFORMANCE DES TTA - LIMITES DES TTA.	24
VI. THERMO TRANSFORMATEUR A ABSORPTION DEMIXTION (TTAD) .....	26
VII. CONCLUSION .....	31
RÉFÉRENCES .....	32
NOTATIONS .....	34
CHAPITRE II. MODELES THERMODYNAMIQUES APPLIQUES AU CALCUL DES EQUILIBRES DE PHASES.....	36
I. INTRODUCTION.....	35
II. NOTIONS THEORIQUES SUR LA DEMIXTION - CONDITION DE STABILITE.	36
III. EQUILIBRES DE PHASES POUR DES MELANGES BINAIRES .....	41
III.2.1. L'approche $\phi$ - $\phi$ .....	45
III.2.2. L'approche $\gamma$ - $\phi$ .....	46
III.2.3. Calcul des coefficients d'activité.....	48
IV. CALCUL DES PROPRIETES.....	50
IV.2.1. Température, pression et volume critique .....	51
IV.2.2. Calcul des capacités calorifiques.....	51
IV.2.3. Chaleur latente de vaporisation (lv) .....	52
IV.2.4. Enthalpie molaire .....	53
IV.2.5. Pression de vapeur saturante .....	54
IV.3.1. Calcul des enthalpies molaires des mélanges liquides .....	56
IV.3.2. Calcul des enthalpies molaires des mélanges à l'état vapeur.....	56
V. METHODES PREDICTIVES DE CALCUL DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE....	56
V.1. Modèle UNIFAC .....	57
V.2. Modèle UNIFAC modifié.....	59
VI. CONCLUSION .....	60
RÉFÉRENCES .....	61
NOTATIONS .....	63
CHAPITRE III. THERMO TRANSFORMATEUR.....	65
A ABSORPTION-DEMIXTION : .....	65
PRINCIPE ET OUTIL DE SIMULATION .....	65
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>65</b>
<b>PARTIE 1 : DESCRIPTION DES THERMO-TRANSFORMATEURS .....</b>	<b>67</b>
<b>A ABSORPTION DEMIXTION.....</b>	<b>67</b>
I. INTRODUCTION.....	66
II. DESCRIPTION DU CYCLE DE TTAD.....	66
II.1.1. Description.....	66
II.1.2. Représentations du cycle sur les diagrammes température-composition (T-x,y) et enthalpie-composition (H-x,y) .....	68
II.2.1. Description.....	70
II.2.2. Représentations du cycle sur le diagramme température-composition (T-x,y) et enthalpie-composition (H-x,y) .....	70
III. CRITERES DE PERFORMANCES DES TTAD .....	71
III.1.1. Saut thermique interne ( $\Delta T_i$ ) .....	72
III.1.2. Saut thermique externe ( $\Delta T_e$ ) .....	73
IV. CARACTERISTIQUES DU MELANGE DE TRAVAIL DES TTAD .....	76

## SOMMAIRE

---

V. PARAMETRES OPERATOIRES.....	79
I.INTRODUCTION.....	81
II. DESCRIPTION DU MODELE DECRIVANT LE PROCEDE DE TTAD.....	82
II.1.1. Générateur.....	83
II.1. 2. Colonne de rectification inverse .....	84
a) Description et bilans.....	84
b) Construction de PONCHON-SAVARIT .....	86
c) Recherche des points limites de fonctionnement.....	89
d) Calcul du rapport d'alimentation maximal $J_{\max}$ .....	91
II.1.3. Condenseur .....	93
II.1.4. Evaporateur.....	94
II.1.5. Echangeurs de chaleur ( $EC_1$ et $EC_2$ ).....	95
III. DESCRIPTION DES MODELES (OU PROGRAMMES) PERMETTANT DE CALCULER LES COURBES D'EQUILIBRE $T = F(x,y)$ ET $H = F(x,y)$ .....	101
IV. OUTIL DE SIMULATION GLOBAL .....	103
IV.1. Cycle sans récupération interne de chaleur .....	104
IV.2. Cycle avec récupération interne de chaleur.....	106
V. VALIDATION DE L'OUTIL DE SIMULATION .....	108
VI CONCLUSION .....	109
RÉFÉRENCES .....	110
NOTATIONS .....	111
CHAPITRE IV. PERFORMANCES CALCULEES DES TTAD : INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES ET DU MELANGE DE TRAVAIL.....	113
I. INTRODUCTION.....	113
II. MELANGE DE REFERENCE.....	113
III. OPTIMISATION DU CYCLE.....	114
III.3.1. Saut thermique interne ( $\Delta T_i$ ) – Rendement thermique ( $\eta_{th}$ ) .....	118
III.3.2. Saut thermique interne maximal ( $\Delta T_{i \max}$ ) .....	119
IV. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE TRAVAIL (PARAMETRES OPERATOIRES).....	120
IV.1.1 Influence de J sur le saut thermique ( $\Delta T_i$ ou $\Delta T_{i \max}$ ) pour $NET = 1$ à $4$ ou $NET = \infty$ .....	120
IV.1.2. Influence de J sur le rendement thermique ( $\eta_{th}$ ) pour $NET = 1$ à $4$ et $NET = \infty$ ...	124
IV.2.1. Cycle normal .....	127
IV.2.2. Cycle modifié .....	128
V. CONCLUSION .....	130
I. INTRODUCTION.....	131
II. OPTIMISATION DES PROPRIETES DES CONSTITUANTS DU MELANGE DE REFERENCE .....	131
II.1.1. Enthalpie de vaporisation ( $L_{v_i}$ ).....	132
▪ Influence de l'enthalpie de vaporisation ( $L_{v_1}$ et $L_{v_2}$ ) sur le diagramme H-x,y .	133
II.1.2. Capacité calorifique du gaz parfait ( $C_{p_{gi}}$ ).....	136
II.1.3. Capacité calorifique du liquide ( $C_{p_{li}}$ ) .....	137
▪ Influence des capacités calorifiques du liquide $C_{p_{1l}}$ et $C_{p_{2l}}$ sur le diagramme H- x,y	137
II.2.1. Enthalpie de vaporisation ( $L_{v_i}$ ).....	140
II.2.2.Capacité calorifique du gaz ( $C_{p_{gi}}$ ) .....	141
II.2.3. Capacité calorifique du liquide ( $C_{p_{li}}$ ) .....	142
III. VARIATION DES PROPRIETES DE MELANGE.....	143

## SOMMAIRE

---

III.1.1. Influence des paramètres K et K' sur le saut thermique interne maximal pour les cycles normal et modifié .....	143
▪ Influence des paramètres K et K' sur le diagramme T-x .....	145
III.1.2. Influence du paramètre $x_{csm}$ de l'équation de Cox et Herington .....	145
▪ Changement des diagrammes H-x,y et T-x pour la variation des paramètres $x_{csm}$	146
III.1. 3. Influence du paramètre $T_{csm}$ paramètre de l'équation de Cox et Herington.....	148
▪ Changement des diagrammes H-x,y pour la variation des paramètres $T_{csm}$ .....	148
III.2.1. Influence des paramètres $b_{12}$ et $b_{21}$ du modèle NRTL.....	150
▪ Changement des diagrammes H-x,y et T-x,y pour la variation du paramètre $b_{21}$	151
III.2.2. Influence du paramètre $\alpha$ du modèle NRTL.....	152
IV. VARIATION SIMULTANEE DES PROPRIETES DES COMPOSES DU MELANGE N-HEPTANE / DMF .....	154
IV.2.1. Variation simultanée des enthalpies de vaporisation ( $L_{Vi}$ ) et des paramètres K et K' .....	155
IV.2.2. Variation simultanée des capacités calorifiques ( $C_{p_{ij}}$ ) et des chaleurs latentes de vaporisation $L_{Vi}$ .....	155
IV.2.3. Variation simultanée des paramètres d'interaction ( $b_{12}$ , $b_{21}$ et $\alpha$ ) et $L_{Vi}$ .....	156
IV.2.4. Variation simultanée des paramètres d'interaction ( $b_{12}$ , $b_{21}$ et $\alpha$ ) et $L_{Vi}$ et $C_{p_{ij}}$ ....	156
V. CONCLUSION .....	158
I. INTRODUCTION.....	160
II. METHODES.....	160
III. RECHERCHE DE DIFFERENTS MELANGES DE TRAVAIL.....	161
IV. RESULTATS DE SIMULATION .....	164
V. ETUDE PARTIELLE D'AUTRES MELANGES RETENUS .....	169
VI. CONCLUSION .....	170
RÉFÉRENCES .....	172
NOTATIONS .....	173
CHAPITRE V. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET EXPLOITATION .....	174
I. INTRODUCTION.....	174
II. CONCEPTION ET DIMENSIONNEMENT .....	174
II.1. Description de l'installation et du dispositif expérimental .....	175
II. 2. Mesure des températures et des débits .....	179
II. 3. Mesure des compositions des differentes phases .....	180
II.4. Montage et mise au point du pilote .....	182
III. RESULTATS DE SIMULATION DE LA 2 <sup>ème</sup> CONFIGURATION ETUDIEE .....	188
IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET EXPLOITATION .....	191
IV.1. Mode opératoire, PARAMETRES ETUDIES.....	191
IV.2. Exploitation des enregistrements des mesures expérimentales .....	192
IV.3. evaluation des pertes Thermiques et vérification des bilans .....	193
IV.4. Exemple de resultats, fiChier d'exploitation des données enregistrées.....	201
IV.5. résultats expérimentaux .....	207
V. AMELIORATION.....	217
VI. CONCLUSION .....	218
RÉFÉRENCES .....	219
CONCLUSION GENERALE .....	221
PERSPECTIVES .....	225
RÉFÉRENCES .....	230
ANNEXES .....	231

## SOMMAIRE

---

ANNEXE A : PROPRIETES DU MELANGE DE REFERENCE.....	231
I. Enthalpie de vaporisation: (J/kmol) .....	231
II. Données d'équilibre liquide-liquide .....	231
III. Equilibre liquide-vapeur .....	231
ANNEXE B : PROCEDURES DE CALCUL.....	233
ANNEXE C : ETALONNAGE DES CAPTEURS DE TEMPERATURE .....	239
ANNEXE D : ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE .....	241
ANNEXE E : PROCEDURE DE DEMARRAGE ET D'ARRET DU PILOTE PACAD	246
ANNEXE F : CALCUL D'ERREUR .....	249
LISTE DES FIGURES .....	264
LISTE DES TABLEAUX .....	269

## **INTRODUCTION GENERALE**



### INTRODUCTION GENERALE

Les industries sont contraintes de satisfaire la demande de produits mais aussi de produire au mieux en fonction d'objectifs économiques, techniques et environnementaux. Ces dernières décennies avec l'augmentation des prix du pétrole et avec les taxes sur les émissions de CO<sub>2</sub>, les industries chimiques concentrent leur effort sur les impacts environnementaux et sont très sensibles à la maîtrise de l'énergie. Les efforts doivent être encore accrus pour limiter les émissions de gaz à effet de serre et anticiper face à l'épuisement annoncé des hydrocarbures. Pour cela, il est important de développer simultanément les axes suivants: mieux gérer l'existant, améliorer les installations et implanter des technologies à haute performance énergétique et enfin valoriser au mieux l'énergie et accroître parallèlement l'utilisation d'énergies renouvelables.

Le développement de la valorisation des rejets thermiques constitue donc une voie prometteuse pour la réduction de la consommation d'énergie et l'optimisation énergétique. Une solution pertinente pour exploiter le potentiel énergétique des nombreuses chaleurs résiduelles rejetées dans l'environnement est l'utilisation des pompes à chaleur.

L'intégration d'une pompe à chaleur dans un procédé, produisant une quantité d'énergie thermique à un niveau énergétique moyen, permet de convertir cette chaleur à un niveau énergétique plus élevé, ainsi ces chaleurs résiduelles sont revalorisées et deviennent utiles. Ceci permet donc de limiter la consommation d'énergie fossile en utilisant des chaleurs résiduelles qui ont généralement une origine « fossile ». Plus particulièrement, la technologie des pompes à chaleur à absorption permet la revalorisation d'effluents thermiques de bas ou moyen niveau.

L'utilisation de mélanges présentant une lacune de miscibilité à basse température a permis d'envisager le cycle novateur de Thermo-Transformateur à Absorption-Démixtion (TTAD).

L'objectif de ce travail est de réaliser une optimisation conjointe d'un cycle innovant de thermo transformateur à absorption-démixtion et du mélange de travail employé afin d'obtenir des performances élevées permettant une application industrielle. Il s'agit donc de développer une méthodologie et des outils de recherche systématique des couples de travail optimaux qui permettront de produire de la chaleur à un haut niveau thermique. Un outil de

simulation du TTAD a été développé en FORTRAN pour permet de prévoir les performances d'un tel cycle en fonction des caractéristiques des mélanges utilisés et des conditions opératoires. Il sera utilisé pour mettre en évidence les paramètres les plus influents.

L'un des enjeux majeurs de ce travail est d'identifier les caractéristiques optimales que doit posséder un mélange de travail pour thermo-transformateur à absorption-démixtion afin de pouvoir obtenir un saut thermique significatif (au moins 30°C). L'influence des propriétés thermodynamiques et plus spécifiquement celle des courbes d'équilibre de phases (liquide-liquide et liquide-vapeur) des mélanges, sera étudiée puisqu'elle devrait avoir une influence particulièrement importante sur les performances du cycle étudié.

Le présent mémoire comporte 5 chapitres.

Le premier chapitre introduit le contexte industriel et scientifique de l'étude. L'intérêt de l'utilisation des pompes à chaleur (PAC) ; les enjeux économiques et environnementaux liés à leur utilisation sont abordés. Un bref aperçu historique sur le développement des pompes à chaleur à compression et à absorption est ensuite proposé. Les principes de fonctionnement de ces machines sont aussi décrits. Les pompes à chaleur à absorption, et notamment les thermo transformateurs (TTA), sont plus particulièrement détaillés. Leurs limites sont mises en évidence afin de proposer un nouveau type de TTA : le thermo transformateur à absorption-démixtion (TTAD) qui permet de pallier quelques inconvénients du TTA.

Dans le deuxième chapitre, nous définissons, dans un premier temps, les notions théoriques sur la démixtion ainsi que les différentes lois régissant les équilibres de phases pour les mélanges binaires : équilibre liquide-liquide et équilibre liquide-vapeur. Sont ensuite présentées les équations servant à calculer les différentes propriétés des corps purs et des mélanges. Ces équations associées aux lois de calcul des équilibres de phases constituent le modèle thermodynamique à la base de l'outil de calcul des performances des TTAD.

Le troisième chapitre décrit l'outil de simulation développé. Les thermo transformateurs à absorption démixtion (TTAD) et leurs critères de performance sont d'abord présentés. Ensuite, l'outil de simulation numérique développé pour évaluer les performances des TTAD est détaillé. Cet outil est utilisé pour effectuer l'optimisation du cycle et du mélange de

travail. Les différents algorithmes établis pour le calcul des performances du cycle sont décrits.

Le quatrième chapitre présente les résultats de la simulation des performances des deux types de cycle de TTAD. L'optimisation des performances s'effectue sous trois approches principales:

Approche 1 : Simulation et optimisation du cycle et des conditions opératoires pour un mélange de référence composé de n-Heptane et de DiMéthyl Formamide.

Approche 2 : Simulation de l'influence des propriétés thermodynamiques pour mettre en évidence les propriétés des constituants du mélange les plus influentes et déterminer leurs valeurs optimales. Cette étude est effectuée en variant les propriétés des constituants purs et du mélange de référence n-Heptane / DMF et en évaluant les performances du cycle de TTAD. Les valeurs optimales des propriétés pour maximiser les performances des TTAD sont ainsi déterminées même si aucun mélange réel ne présente ces propriétés optimales.

Approche 3 : Simulation des performances des TTAD pour d'autres mélanges binaires réels.

Des mélanges binaires réels démixant à basse température, susceptibles d'être utilisés dans un TTAD ont été recherchés dans des bases de données. Les données expérimentales des équilibres de phases relatifs à ces mélanges ont été collectées et modélisées afin d'être utilisables avec notre outil de simulation. Ainsi les performances des TTAD utilisant ces mélanges ont pu être calculées afin de juger de l'opportunité de retenir ou non le système binaire pour faire fonctionner la pompe à chaleur.

Le cinquième chapitre présente le pilote de TTAD conçu au cours de ce travail. Les résultats expérimentaux obtenus avec ce pilote en utilisant le mélange de référence le n-Heptane –DiMéthyl Formamide sont alors présentés Formamide sont alors présentés et comparés à ceux obtenus grâce à l'outil de simulation.

**CHAPITRE I. ENJEUX ENERGETIQUES ET ENVIRONNEMENTAUX DES  
POMPES A CHALEUR**

<b>CHAPITRE I. ENJEUX ENERGETIQUES ET ENVIRONNEMENTAUX DES POMPES A CHALEUR .....</b>	<b>4</b>
<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>4</b>
<b>II. INTERET INDUSTRIEL ET TECHNOLOGIE .....</b>	<b>5</b>
II.1. Evolution de la consommation d'énergie .....	5
II.2. Mesures Nationales et internationales pour lutter contre le changement climatique... 11	
<b>III. DÉFINITION ET DESCRIPTION DES POMPES A CHALEUR.....</b>	<b>14</b>
III.1. Définition.....	14
III.2. Historique des pompes à chaleur .....	15
<b>IV. PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT DES PAC .....</b>	<b>17</b>
IV.1. Pompe à chaleur à compression (PACC) .....	18
IV.2. Pompe à chaleur à absorption (PACA) .....	20
IV.2.1. Pompes à chaleur à absorption de type I .....	20
IV.2.2. Paca de type II ou thermo-transformateur .....	22
<b>V. FACTEURS AFFECTANT LA PERFORMANCE DES TTA-LIMITES DES TTA</b>	<b>24</b>
V.1. Facteurs affectant la performance des TTA .....	24
V.2. Limites des TTA .....	25
<b>VI. THERMO TRANSFORMATEUR A ABSORPTION DEMIXTION (TTAD) .....</b>	<b>26</b>
VI 1 Historique des pompes à chaleur à absorption-démixtion .....	26
VI 2. Description et principe des TTAD .....	28
<b>VII. CONCLUSION.....</b>	<b>31</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>32</b>
<b>NOTATIONS.....</b>	<b>34</b>

## I. INTRODUCTION

La prise de conscience de la dégradation de l'environnement au niveau planétaire et de la raréfaction des énergies fossiles aboutit à une demande de moyens pour permettre aux industriels et aux particuliers de diminuer leur consommation d'énergie, et/ou de mettre en œuvre des procédés basés sur des énergies renouvelables.

Cette prise en compte croissante de la dégradation de l'environnement, du réchauffement climatique (effet de serre) mais également des considérations économiques, amènent les industriels à intégrer dans leurs stratégies, la maîtrise de l'utilisation de l'énergie et la recherche de moyens pour récupérer la chaleur perdue et la réutiliser afin de diminuer leur consommation d'énergie et leurs rejets de CO<sub>2</sub>, et donc par conséquent d'économiser de l'argent et protéger l'environnement.

La récupération et la revalorisation des chaleurs résiduelles générées par de nombreux procédés comptent parmi les mesures pour réduire la consommation d'énergie. Les pompes à chaleur sont des systèmes permettant de revaloriser des chaleurs résiduelles pour les rendre utiles. Ceci permet donc de limiter la consommation d'énergie fossile en utilisant des chaleurs résiduelles qui ont généralement une origine « fossile ».

Dans ce chapitre, nous définissons l'intérêt de l'utilisation des pompes à chaleur (PAC) ; les enjeux économiques et environnementaux liés à leur utilisation. Nous donnerons par la suite un aperçu historique sur le développement de ces machines. Ce chapitre regroupera aussi la présentation des différents types des pompes à chaleur, leur principe de fonctionnement, les différentes sources de chaleur utilisées et les facteurs affectant leur fonctionnement. Plus particulièrement, les machines à absorption, et notamment les thermo transformateurs (TT), seront détaillés. Nous mettrons enfin en évidence les limites des thermo-transformateurs à absorption (TTA) afin d'en introduire une nouvelle variante : les thermo transformateurs à absorption démixtion (TTAD). Les TTAD, objet de ce travail, seront décrits brièvement dans ce chapitre.

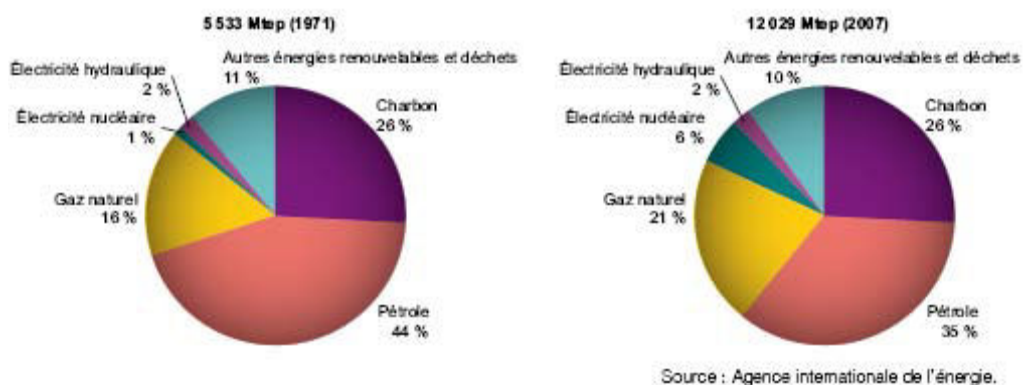
## II. INTERET INDUSTRIEL ET TECHNOLOGIE

Avant de mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation des pompes à chaleur, il est nécessaire d'étudier de façon plus large l'évolution des consommations énergétiques mondiale et française et leur impact sur les émissions de gaz à effet de serre afin de dégager les enjeux économiques et environnementaux liés au développement des systèmes de revalorisation de la chaleur.

### II.1. EVOLUTION DE LA CONSOMMATION D'ENERGIE

La consommation d'énergie dans le monde a connu une très forte croissance depuis la révolution industrielle. Cette hausse est aussi liée à l'accroissement de la population mondiale qui est passée de près d'un milliard d'habitants en 1800 à près de 7 milliards en 2010.

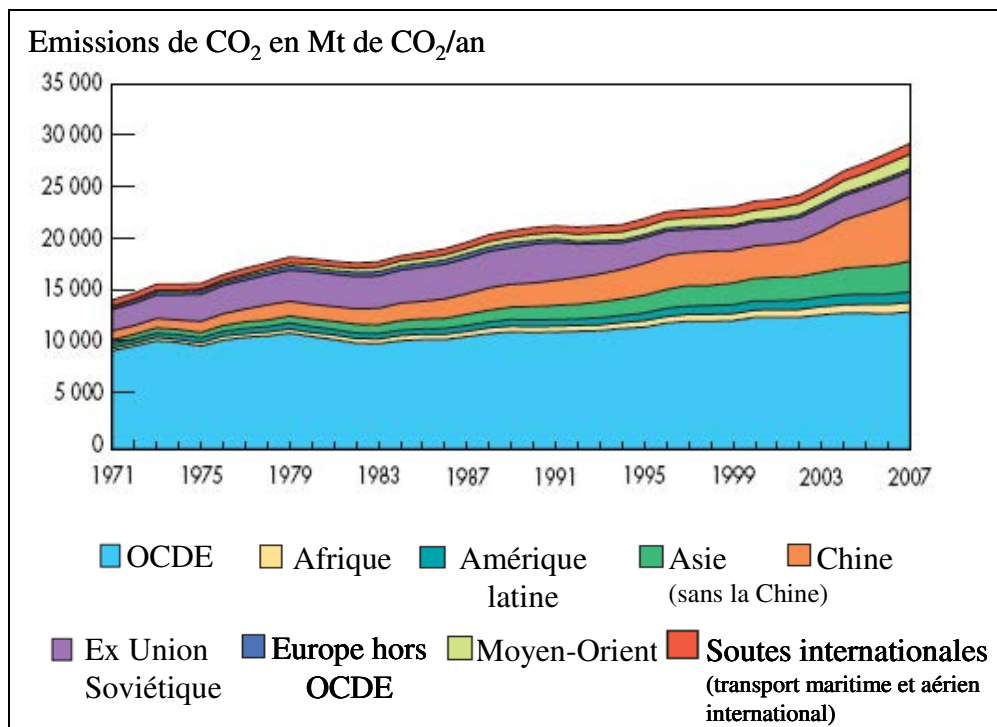
En 2007, la consommation mondiale d'énergie primaire atteint 12029 millions de Tonnes Equivalent Pétrole<sup>1</sup> selon l'Agence Internationale de l'Energie [International Energy Agency, 2009] (voir Figure 1). Les énergies fossiles (charbon, gaz naturel et pétrole) représentent 81 % du mix énergétique mondial en 2007, soit 5% de moins qu'en 1971. Pour la France, les énergies fossiles représentent seulement 51 % de la consommation d'énergie primaire en raison de l'important parc nucléaire. Au niveau mondial, entre 1971 et 2007, le pétrole voit sa contribution baisser de dix points au bénéfice du gaz et du nucléaire (+ 5 points). La contribution du charbon est stable, et assure le quart du mix énergétique, au second rang après le pétrole.



**Figure 1 : Consommation mondiale d'énergie primaire en 1971 et 2007. Répartition du mix énergétique primaire** [Commissariat général au développement durable, 2010]

<sup>1</sup> 1 Tonne Equivalent Pétrole = unité d'énergie correspondant au pouvoir calorifique d'une tonne de pétrole  
1 Tep =  $4,1868 \cdot 10^7$  Joules

L'utilisation massive des énergies fossiles est à l'origine de la majeure partie des émissions de CO<sub>2</sub>, ces dernières s'élevaient à 29 000 Millions de tonnes de CO<sub>2</sub> en 2007 (voir Figures 2 et 3). D'après l'Agence Internationale de l'Energie [International Energy Agency, 2009], les pays de l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE) et la Chine sont responsables d'environ 65% des émissions mondiales en 2007 : les USA ont émis 5769 Millions de tonnes de CO<sub>2</sub> et ont été récemment dépassés par la Chine responsable de l'émission de 6071 Mt tandis que la France a émis 397 Mt. Les émissions rapportées par habitant s'élevaient en 2007 à 19,1 tonne de CO<sub>2</sub> par habitant pour les USA, et 4,57 pour la Chine contre seulement environ 0,25 t/hab pour de nombreux pays Africains. Les émissions par habitant pour la France, 5,81 t/hab, sont relativement raisonnables par rapport aux autres pays Européens qui émettent environ 10 t/hab du fait de l'importance du parc électronucléaire Français.



**Figure 2 : Emissions de CO<sub>2</sub> par région de 1971 à 2007 (d'après l'Agence Internationale de l'énergie [International Energy Agency, 2009])**

Bien que le charbon représente seulement 26% de la consommation d'énergie primaire (voir Figure 1), il reste d'après la figure 3 le premier contributeur aux émissions de CO<sub>2</sub> (42 %) car son facteur d'émission, est nettement supérieur à ceux du gaz et du pétrole comme indiqué par le tableau 1. Le facteur d'émission représente la quantité moyenne de CO<sub>2</sub> émise par unité d'énergie produite lors de la combustion d'un composé donné. Ce facteur est calculé



en rapportant les émissions de CO<sub>2</sub> mesurées à la quantité de combustible utilisée. Ces facteurs d'émissions sont des valeurs théoriques qui dépendent du pouvoir calorifique du combustible étudié et de la quantité de CO<sub>2</sub> émise lors de sa combustion, qui dépend bien sûr de la teneur en Carbone du combustible. Ces facteurs ne tiennent pas compte de la quantité de CO<sub>2</sub> émise lors de l'extraction ou du raffinage du combustible.

Soit la réaction de combustion d'un hydrocarbure suivante



Le facteur d'émission théorique du combustible C<sub>a</sub>H<sub>b</sub> pour une réaction de combustion complète est calculable par l'équation 2.

$$FE = \frac{m_{CO_2 \text{ produite lors de la combustion d'une mole}}}{\text{chaleur dégagée lors de la combustion d'une mole}} = \frac{a.M_{CO_2}}{\Delta_c H_T^0} = \frac{a.44.10^{-3}}{\Delta_c H_T^0} \quad \text{Eq. 2}$$

Où M<sub>CO<sub>2</sub></sub> : masse molaire du CO<sub>2</sub> en kg/mole

$\Delta_c H_T^0$  : Enthalpie molaire de combustion du composé C<sub>a</sub>H<sub>b</sub> en J/mol

FE est le facteur d'émission en kg de CO<sub>2</sub>/J

Le facteur d'émission peut aussi se calculer à partir du Pouvoir calorifique inférieur du combustible

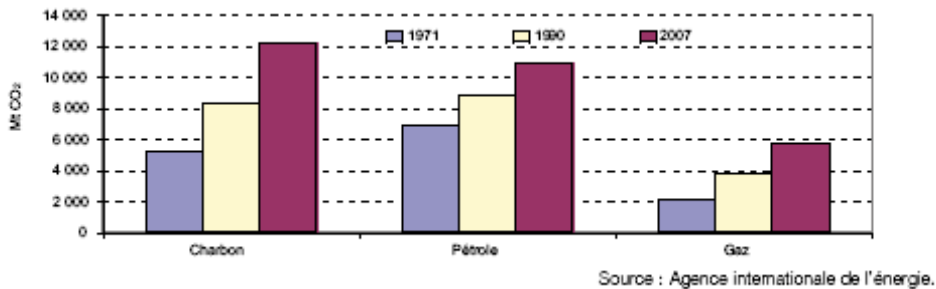
$$FE = \frac{a.M_{CO_2}}{M_{C_aH_b}.PCI} = \frac{44a}{(12a + b).PCI} \quad \text{Eq. 3}$$

Où PCI est le pouvoir calorifique inférieur du composé C<sub>a</sub>H<sub>b</sub> en J/kg.

Le Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat [GIEC, 1996] propose une liste de facteurs d'émissions pour les principaux combustibles dans ses lignes directrices pour les inventaires nationaux des gaz à effet de serre afin de permettre une base de calcul commune pour la comparaison des émissions liées à l'usage des principaux combustibles (Tableau 1) même si localement selon la composition de chaque combustible, ce facteur d'émission peut varier.

**Tableau 1 : Facteur d'émission de quelques combustibles (adapté d'après [GIEC, 1996])**

Combustible	Facteur d'émission (kg CO <sub>2</sub> /GJ)
Pétrole brut	73,3
Essence	69,3
Gazole/diesel	74,06
Charbon à coke	94,6
Gaz naturel sec	56,1



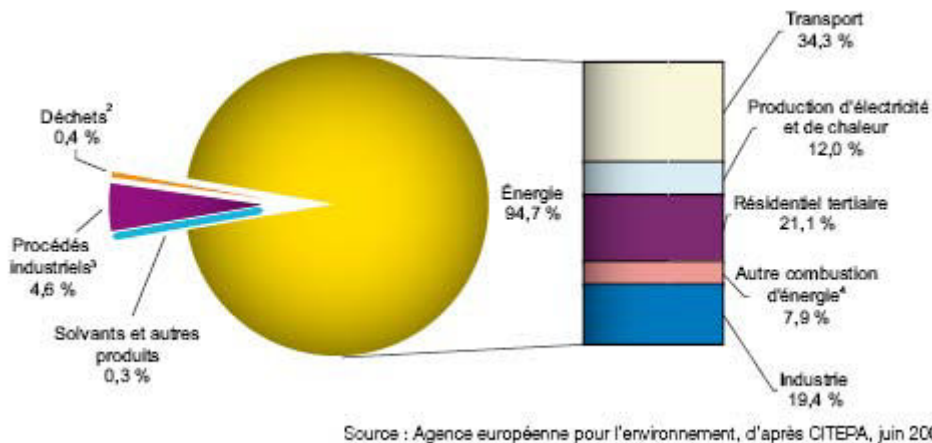
**Figure 3 : Émissions mondiales de CO<sub>2</sub> dues à l'énergie issue de combustibles fossiles**  
[Commissariat général au développement durable, 2010]

Les émissions de CO<sub>2</sub> essentiellement liées à la consommation d'énergie ainsi que les émissions des autres gaz à effet de serre (méthane CH<sub>4</sub> ; l'oxyde nitreux N<sub>2</sub>O ; l'hexafluorure de soufre SF<sub>6</sub> ; les hydrofluorocarbures notés HFC ; les perfluorocarbures notés PFC ou hydrocarbures perfluorés) contribuent au réchauffement climatique préoccupant. Les émissions de Gaz à effet de serre autres que le CO<sub>2</sub> sont converties en tonnes équivalent CO<sub>2</sub> selon le Pouvoir de Réchauffement Global (PRG) de chaque gaz : c'est le rapport entre l'énergie renvoyée vers le sol en 100 ans par 1 kg de gaz et celle que renverrait 1 kg de CO<sub>2</sub> : PGR de CH<sub>4</sub> = 25, PGR de N<sub>2</sub>O = 298, PGR des Gaz fluorés = 124 à 22800 selon le gaz.

De ce fait, afin de limiter les émissions de gaz à effet de serre et aussi la raréfaction du pétrole, il est nécessaire de réduire la consommation d'énergie fossile. Pour cela, l'utilisation d'énergies renouvelables est une piste largement explorée. L'amélioration de l'efficacité énergétique des procédés existants et de l'habitat est aussi considérée parmi les opportunités et les voies efficaces pour limiter les consommations d'énergie. En particulier, l'utilisation de pompes à chaleur (PAC) pour récupérer et revaloriser des chaleurs résiduelles dans l'industrie ou pour valoriser des sources de chaleur bas niveau disponibles gratuitement pour le chauffage domestique permet de réduire les consommations d'énergie fossile et les émissions

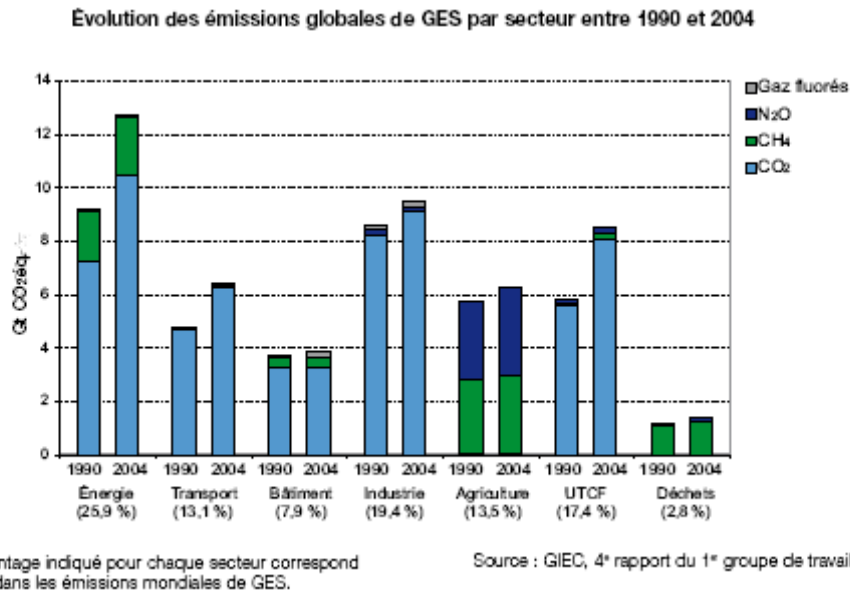
de gaz à effet de serre associées. Ces mesures contribuent aussi à la diminution des coûts de production ou de chauffage.

Si l'on considère par exemple la répartition par source des émissions de CO<sub>2</sub> en France (voir Figure 4), un peu moins de 60% des émissions, soit environ 240 Mt de CO<sub>2</sub>, sont liées à la consommation d'énergie pour la production de chaleur (<12 %), au résidentiel tertiaire (21%), aux autres combustions d'énergie (7,9%) (dont la combustion du bois utilisé pour le chauffage domestique) et à la consommation d'énergie dans l'industrie (19%). Si l'usage de pompes à chaleur permettait de réduire de 5 % la consommation d'énergie thermique dans ces domaines, cela contribuerait à éviter l'émission de 12 Mt de CO<sub>2</sub> pour la France.



**Figure 4 : Répartition par source des émissions de CO<sub>2</sub> en France en 2007 (DOM inclus) (397 Mt CO<sub>2</sub>) [Commissariat général au développement durable, 2010]**

Au niveau mondial, si l'on considère les émissions de CO<sub>2</sub> mais aussi celles d'autres gaz à effet de serre (voir Figure 5) exprimés en tonnes équivalent CO<sub>2</sub>, l'usage de pompes à chaleur peut contribuer à baisser essentiellement les émissions des secteurs bâtiment et industrie qui représentaient 13 Gigatonnes équivalent CO<sub>2</sub> en 2004. Selon l'IEA HPC [International Energy Agency, Heat Pump Centre, 2008] une baisse de 50 % des rejets de CO<sub>2</sub> du secteur bâtiment et de 5% du secteur industriel peut être obtenue grâce aux pompes à chaleur. Ceci conduirait à réduire de 2,5 Gigatonnes les émissions mondiales de gaz à effet de serre soit environ 5% des émissions totales.



**Figure 5 : Répartition des émissions mondiales de gaz à effet de serre par secteur d'activité** [Commissariat général au développement durable, 2010]<sup>2,3</sup>

Pour l'application au chauffage de l'habitat<sup>4</sup>, les pompes à chaleur à compression (voir définition dans le paragraphe IV.1.) classiquement utilisées utilisent 1 kWh d'énergie électrique pour fournir 3 à 4 kWh d'énergie thermique. Ainsi 2 à 3 kWh d'énergie renouvelable et gratuite sont récupérés, transformés et utilisés pour le chauffage. Les PAC permettent de couvrir 100% des besoins de chauffage d'un logement en ne consommant que 30% d'énergie électrique (ces chiffres peuvent varier suivant le matériel, la source d'énergie extérieure air, eau ou sol et les conditions de fonctionnement). Selon l'IEA-HPC [International Energy Agency, Heat Pump Centre, 2008], actuellement, 130 millions de pompes à chaleur pour le chauffage domestique produisant chacune 15 000 kWh/an de chaleur permettent de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> de 0,16 GT/an par rapport aux émissions que produiraient des chaudières classiques (50% à fuel et 50% à gaz). De plus 15 millions de pompes à chaleur pour le chauffage de bâtiments commerciaux produisant chacune 100 MWh/an de chaleur permettent de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> de 0,12 GT/an.

Relativement peu de pompes à chaleur sont actuellement en fonction dans l'industrie et peu d'informations sont disponibles à ce sujet. Pourtant, dans de nombreux procédés il est fréquent qu'une quantité d'énergie thermique à un niveau énergétique faible ou moyen

<sup>2</sup> UTCF : Utilisation des terres, leur changement et la forêt (UTCF).

<sup>3</sup> Les émissions de Gaz à effet de serre autres que le CO<sub>2</sub> sont converties en tonnes équivalent CO<sub>2</sub> selon le Pouvoir de Réchauffement Global (PRG) de chaque gaz avec : PGR CH<sub>4</sub> = 25, PGR N<sub>2</sub>O = 298, PGR Gaz fluorés = 124 à 22800 selon le gaz.

<sup>4</sup> Habitat : chauffage domestique et bâtiments tertiaires

souvent à des températures inférieures à 100°C soit produite au cours d'une des étapes du procédé. Cette quantité d'énergie constitue généralement des rejets. Ces rejets ont une valeur économique nulle ou même négative, dans la mesure où ils doivent être refroidis avant d'être évacués dans les rivières ou réseaux d'assainissement. Ces procédés généralement nécessitent pour leur fonctionnement un apport d'énergie thermique à un niveau plus élevé souvent à des températures supérieures à 120°C. De ce fait, l'intégration d'une pompe à chaleur dans de tels procédés permet de convertir cette chaleur d'un niveau énergétique bas à un niveau énergétique plus élevé.

### **II.2. MESURES NATIONALES ET INTERNATIONALES POUR LUTTER CONTRE LE CHANGEMENT CLIMATIQUE**

Afin de prévenir les risques liés aux changements climatiques, depuis le Sommet de la Terre à Rio en 1992, plusieurs traités internationaux évoqués ci-dessous ont été mis en place afin de limiter les émissions de gaz à effet de serre pour prévenir toute perturbation anthropique dangereuse pour le climat. Notons également qu'avant cette date, d'autres dispositifs généralement nationaux avaient été mis en place pour réduire les consommations d'énergie et surtout de pétrole, suite au premier choc pétrolier de 1973. D'autres mesures internationales avaient aussi été prises et pour limiter l'utilisation des substances qui appauvrissent la couche d'ozone (protocole de Montréal en 1987).

Le Sommet de la Terre à Rio en 1992, a marqué la prise de conscience internationale du risque de changement climatique et a conduit à la **Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (CCNUCC)** [Commissariat général au développement durable, 2010]. Les Etats les plus riches, pour lesquels une baisse de croissance semblait plus supportable et qui étaient en outre responsables des émissions les plus importantes, y avaient pris l'engagement de stabiliser en 2000 leurs émissions au niveau de 1990.

Le Protocole de Kyoto, en 1997, traduisait en engagements quantitatifs juridiquement contraignants cette volonté de stabiliser les émissions. Ce protocole explicite les objectifs et les moyens pour mettre en œuvre la CCNUCC. Les émissions de 39 pays les plus industrialisés (listés en Annexe B du Protocole et montrés sur la figure 6) doivent être réduites d'au moins 5 % sur la période 2008-2012 par rapport à 1990 [Commissariat général au développement durable, 2010]. L'objectif est différencié par pays. Les émissions considérées comprennent six gaz à effet de serre d'origine anthropique : CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, HFC, PFC, SF<sub>6</sub>.

Signé en 1997, ce protocole n'est entré en vigueur qu'après sa ratification par 38 Etats représentant plus de 55 % des émissions des pays de l'Annexe B en 1990. Ce quorum a été atteint en septembre 2004 après la ratification de la Russie, permettant l'entrée en vigueur du Protocole en 2005. Seuls les États-Unis ne l'ont pas ratifié parmi les pays de l'Annexe B. Parmi les pays l'ayant ratifié; l'Union européenne a accepté une réduction de 7% de ces émissions, le Japon de 6%. A la suite de cet engagement, l'Union européenne a estimé nécessaire de procéder à une répartition de la charge de cet objectif entre les quinze Etats-Membres. A l'horizon 2008-2012, la France devra donc stabiliser ses émissions de gaz à effet de serre à leur niveau de 1990. Au niveau communautaire, l'Union européenne achève de mettre en place les instruments juridiques nécessaires et traduit ainsi sa volonté d'appliquer les dispositions du Protocole de Kyoto (1997). [Commissariat général au développement durable, 2010]



**Figure 6 : Pays signataires du protocole de Kyoto** [Commissariat général au développement durable, 2010]

Suite à l'entrée en vigueur du protocole de Kyoto, l'Union Européenne [Commissariat général au développement durable, 2010] pour atteindre son objectif global de réduction de 8% des émissions de GES a annoncé en mars 2007 les objectifs climatiques à l'horizon 2020 visant à :

- porter à 20% la part des énergies renouvelables dans les énergies consommées

- améliorer de 20% l'efficacité énergétique
- réduire de 20% les émissions de GES par rapport à 1990.

Le paquet énergie-climat de mars 2009, composé de quatre textes, fixe les moyens précis pour atteindre ces objectifs et les répartit entre les Etats-Membres. Parmi les mesures mises en place, on peut citer le système européen d'échange de quotas de CO<sub>2</sub> qui vise à contrôler les émissions des plus grosses installations industrielles à l'origine de 50% des émissions de GES.

A l'échelle nationale [Commissariat général au développement durable, 2010], d'autres types de mesures peuvent être mises en place. En France, le Grenelle de l'Environnement a rappelé l'objectif de diviser par 4 les émissions de GES d'ici 2050 en accélérant les progrès d'efficacité énergétique dans le bâtiment, en favorisant les modes de transport peu émetteurs de CO<sub>2</sub> et un urbanisme plus efficace et équitable, et en développant une politique énergétique de réduction des consommations et du contenu carbone de la production. Des mesures fiscales incitatives sont en particulier mises en place pour favoriser pour l'habitat l'installation de systèmes de chauffage ou de production d'électricité utilisant des énergies renouvelables (pompes à chaleur à compression, systèmes solaires) et pour encourager les travaux d'isolation thermique. Des bonus-malus sur les automobiles suivant leurs rejets de CO<sub>2</sub> ont aussi été mis en place. Une taxe environnementale sur l'émission de dioxyde de carbone a été proposée fin 2009. Cette taxe dite « taxe carbone », devait s'appliquer à tous les produits utilisés comme carburant ou combustible. Cette taxe CO<sub>2</sub>, initialement fixée à 17 € par tonne de CO<sub>2</sub>, a été finalement abandonnée début 2010 dans l'attente d'une taxe européenne.

Le récent abandon de cette taxe en France et l'échec du Sommet de Copenhague de décembre 2009, qui n'a pas pu proposer de mesures contraignantes pour aller au-delà des résolutions du protocole de Kyoto, témoignent de la difficulté d'accepter des mesures au niveau national ou international pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub> car ces mesures ont des conséquences économiques lourdes qui les rendent impopulaires.

Après ce bref aperçu du contexte énergétique mondial et national, au travers duquel nous avons pu voir que l'utilisation de pompes à chaleur pour la revalorisation de chaleurs résiduelles ou de chaleur gratuite renouvelable pourrait contribuer à réduire significativement les consommations d'énergie thermique et les émissions de gaz à effet de serre associées (réduction jusqu'à 16% selon certains auteurs), nous allons nous focaliser sur les pompes à chaleur et présenter plus précisément ces dispositifs.

### **III. DÉFINITION ET DESCRIPTION DES POMPES A CHALEUR**

La chaleur se diffuse spontanément (d'une manière naturelle) du milieu le plus chaud au milieu le plus froid jusqu'à l'égalité des températures. Cependant, les pompes à chaleur, peuvent forcer l'écoulement de la chaleur dans l'autre direction, en utilisant une relativement faible quantité d'énergie de haute qualité (Electricité, ou énergie chimique fournie par la combustion d'un carburant, ou chaleur à haute température). Ainsi, les pompes à chaleur peuvent transférer la chaleur à partir des sources de chaleur existantes dans l'environnement, dans l'air, la terre ou l'eau, ou à partir des sources de chaleur synthétiques telles que les chaleurs résiduelles industrielles ou domestiques, à un niveau plus élevé pour le chauffage des bâtiments ou de procédés industriels.

#### **III.1. DEFINITION**

Une pompe à chaleur est un dispositif permettant de transférer la chaleur du milieu le plus froid (et donc de le refroidir davantage) vers le milieu le plus chaud (et donc le chauffer). Une pompe à chaleur permet d'obtenir avec peu d'énergie de haute « qualité » une chaleur utile importante. Selon le premier principe de la thermodynamique, la chaleur utile produite est la somme de la chaleur extraite à la source froide et de la quantité d'énergie d'entraînement fournie.

L'effet utile des pompes à chaleur peut également être le refroidissement de la source froide. On parle alors de frigo-pompes, qui sont utilisées pour assurer des besoins de climatisation ou de réfrigération.

Actuellement les PAC les plus utilisées sont les PAC à compression de vapeur dans lesquelles l'énergie de haute « qualité » est de l'énergie électrique fournie au compresseur, ces PAC sont décrites dans le paragraphe IV 1. L'objet de ce travail concerne les PAC à absorption (PACA) dont l'intérêt principal est d'utiliser comme énergie de haute qualité de la chaleur, elles n'utilisent qu'une faible quantité d'énergie électrique pour la circulation des fluides, elles seront détaillées paragraphe IV.2.



### III.2. HISTORIQUE DES POMPES A CHALEUR

Un rapide historique des deux principaux types de pompes à chaleur : à compression (PACC) et à absorption (PACA) est donné ci-après. Rappelons tout d'abord que le premier objectif visé pour ces systèmes était d'abord la réfrigération appliquée pour la conservation de denrées alimentaires périssables.

#### Production de froid et pompes à chaleur à compression

William CULLEN fut le premier en 1755, à produire de la glace en faisant évaporer de l'eau sous une cloche à vide, mais aucune application industrielle de son idée ne fut mise en œuvre [Institut international du Froid] [L. Atkinson-Schaefer, 2000]. Le principe thermodynamique des pompes à chaleur à compression a été décrit en 1805 par l'américain Oliver Evans, il n'a été mis en œuvre qu'à partir de 1835 : date du 1<sup>er</sup> brevet de l'Américain Perkins pour une machine fonctionnant à l'éther éthylique. Les premières machines à compression qui eurent un succès industriel sont le fait d'un écossais, James Harrison (brevets en 1855-1856 et 1857). Les machines pouvaient produire de la glace ou refroidir des saumures, *liquides frigoporteurs*. Le frigorigène était toujours l'éther éthylique.

Ensuite la technologie des systèmes frigorifiques à compression évolua vers l'utilisation d'autres fluides frigorigènes : éther diméthylque, dioxyde de carbone, ammoniac ; dioxyde de soufre, chlorure de méthyle (utilisé pour la première fois par le français C. Vincent en 1878 dont l'usage disparut dans les années 1960). Plus récemment les hydrocarbures ChloroFluoroCarbonés (CFC) ont été largement utilisés. Le 1<sup>er</sup> CFC utilisé : le dichlorodifluorométhane ( $CF_2Cl_2$ ) ou R12 fut mis au point par une équipe américaine de Frigidaire Corporation en 1931, il contribua largement au développement de l'industrie du froid. De nombreux autres CFC furent développés jusque dans les années 1980. La mise en évidence de l'action néfaste du chlore sur l'ozone stratosphérique en 1974 conduit au protocole de Montréal en 1987 visant l'éviction des CFC. Les composés ChloroFluoroCarbonés sont alors remplacés par des HydrogéoFluoroCarbonés (HFC) comme le tétrafluoroéthane (aussi appelé R134A) ou des mélanges de HFC. Ces fluides sont aussi suspectés d'avoir un rôle dans l'effet de serre. L'utilisation (ou le retour) des frigorigènes « naturels », comme l'ammoniac, les hydrocarbures, l'eau est de plus en plus envisagée, même si ces fluides sont plus contraignants mais ils présentent une action très faible ou nulle sur l'effet de serre.

L'évolution des systèmes à compression est aussi liée au développement de la technologie des compresseurs, en particulier le compresseur centrifuge développé par l'Américain Willis Carrier en 1911 [Ingels, 1952].

A partir des années 1950, les systèmes de production de froid sont appliqués à la climatisation des bâtiments industriels puis résidentiels puis plus tard aussi à la climatisation des automobiles.

Les pompes à chaleur à compression se sont rapidement développées depuis les années 1950 puisque les compresseurs composant du cycle des PAC ont connu une évolution rapide. Les compresseurs à pistons lourds lents et encombrants ont été remplacés par des machines rapides et légères et compactes. La facilité d'utilisation de ces machines, combinée en France au relativement faible coût de l'énergie électrique, a contribué au développement très important de ce type de machines pour la production de froid et la climatisation à usage domestique et industriel.

### *Production de chaleur et pompes à chaleur à compression*

En 1852, Lord Kelvin a démontré qu'une pompe à chaleur à compression peut être utilisée afin de produire de la chaleur plutôt que du froid. Mais cette application des pompes à chaleur ne fut mise en œuvre qu'à partir des années 1920-1930 [Stephan, 1982]. Elle est maintenant très utilisée pour le chauffage domestique en utilisant la chaleur bas-niveau contenue dans l'air, l'eau ou le sol.

### *Production de froid et pompes à chaleur à absorption*

Un examen effectué par Stephan [Stephan, 1982 et Radermacher, 1989] a révélé que les premières expériences de réfrigération par **absorption** ont été réalisées en 1777 avec comme mélange de travail : eau/acide sulfurique. Ce mélange a été utilisé pour la production de glace à partir de 1810 : de l'eau contenue dans un récipient sous vide connecté à un autre récipient contenant de l'acide sulfurique, est vaporisée puis absorbée dans l'acide, ceci cause une baisse de la température et conduit à la formation de glace à la surface de l'eau. L'application de ce principe débutera beaucoup plus tard avec les travaux du Français Ferdinand Carré. Ce dernier dépose en 1859 le premier brevet de pompe à chaleur à absorption [Srikhirin et al., 2001] utilisant le mélange eau/ammoniac comme fluide de travail. Ces machines furent quasiment aussitôt opérationnelles. Mais leur étude thermodynamique ne débuta qu'en 1911 avec l'Allemand Edmund Altenkirch [Altenkirch et al., 1911] et se poursuivit durant la

première moitié du 20<sup>ème</sup> siècle. Les années 1940 ont vu apparaître, aux Etats-Unis, la machine à absorption eau-bromure de lithium, où l'eau est le frigorigène; cette adaptation du cycle de Carré est depuis largement utilisée en climatisation.

#### *Production de chaleur et pompes à chaleur à absorption*

Les premières applications industrielles des pompes à chaleur à absorption pour la production de chaleur datent du début du siècle passé. En effet, Nesselmann a repris en 1933 l'idée d'utilisation des pompes à chaleur à absorption pour produire de la chaleur. Il a publié un document détaillé sur la production de chaleur avec un examen très systématique sur les différentes applications du processus d'absorption. [Stephan, 1982]

#### *Production de froid ou de chaleur et pompes à chaleur à absorption-démixtion*

Un autre type de systèmes de réfrigération basé sur un cycle d'absorption-démixtion, c'est-à-dire utilisant des mélanges qui présentent des séparations de phase, a été proposé par Sherwood en 1944 [Sherwood et Hills, 1944] et par la suite étudié par S.D. White et B.K. O Neill (1994) [White et O Neill. Part-I, 1994] puis par M. Kernén et al. en 1995 [Kernén et al., 1995]. En 1994, S.D. White et B.K. O Neill [White et O Neill, Part-II, 1994] ont proposé un type de pompe à chaleur basé sur le même cycle appelé « pompe à chaleur à absorption – démixtion » en utilisant le mélange cyclohexane-aniline. Ce système a par la suite été étudié par Niang et al. en 1997 [Niang et al., 1997] et plus récemment par D. Alonso en 2000 [Alonso, 2000]. Ce type de thermo transformateur, objet de notre étude, sera développé dans le paragraphe VI.

## **IV. PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT DES PAC**

Comme presque toutes les pompes à chaleur actuellement en fonction sont basées soit sur un cycle de compression de vapeur, ou sur un cycle d'absorption ; seuls ces deux principes seront décrits.

Selon que l'effet utile est la production de froid, on parlera de frigo-pompe, ou le chauffage, on parlera alors de thermo-pompe. La production simultanée de froid et de chaleur utiles sera ainsi obtenue par une thermo-frigo-pompe.

#### IV.1. POMPE A CHALEUR A COMPRESSION (PACC)

La grande majorité de pompes à chaleur est basée sur le principe du cycle de compression de vapeur. C'est ce type de cycle qui est utilisé dans les réfrigérateurs domestiques, les installations de climatisation automobiles et domestiques notamment. Il est aussi utilisé dans les installations de chauffage domestique qui se développent beaucoup actuellement en utilisant la chaleur gratuite de l'air extérieur, du sol ou de l'eau. Les composants principaux dans un tel système de pompe à chaleur sont le compresseur, le détendeur, l'évaporateur et le condenseur (voir Figure 7). Le fluide de travail qui est souvent un corps pur (réfrigérant ou frigorigène) circule en circuit fermé en traversant successivement les quatre éléments.

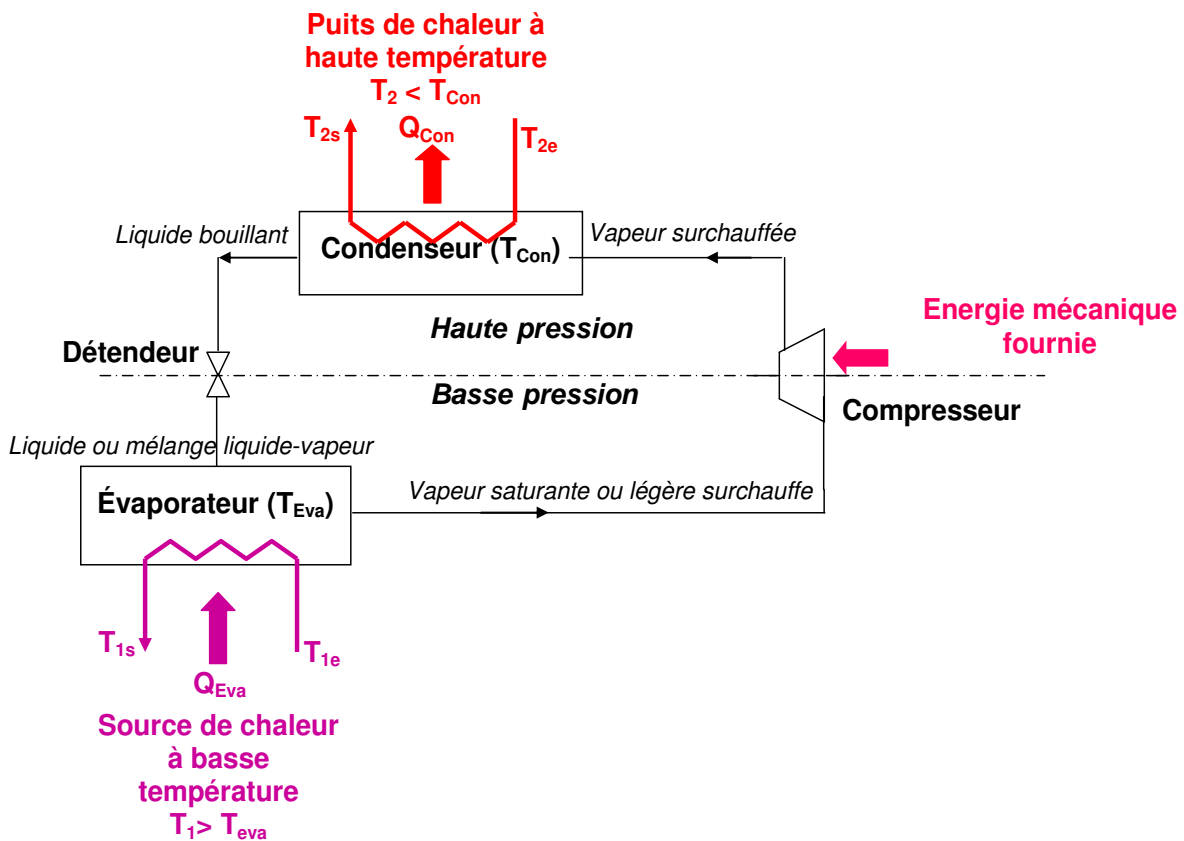


Figure 7 : Pompe à chaleur à compression (PACC)

Dans l'évaporateur, où règne une basse pression, le fluide de fonctionnement est vaporisé à basse température grâce à une source de chaleur à une température légèrement supérieure. La vapeur saturante en sortie de l'évaporateur est comprimée à une pression et à une température plus élevées. La vapeur surchauffée entre alors dans le condenseur, où elle se

condense en dégageant de la chaleur utile vers un puits de chaleur à une température légèrement inférieure à celle régnant dans le condenseur. Le fluide de travail à haute pression est ramené à la pression et à la température de l'évaporateur dans le détendeur. Le fluide de fonctionnement est alors retourné à son état original et entre de nouveau dans l'évaporateur. L'énergie mécanique est fournie au compresseur via un moteur électrique ou un moteur à combustion.

Depuis le bannissement des CFC (chlorofluorocarbones) responsables désignés de la disparition de la couche d'ozone, les fluides frigorigènes les plus employés sont :

- HFC (hydrofluorocarbones) ;
- Hydrocarbures ;
- NH<sub>3</sub>.

De nombreuses recherches sont toujours en cours pour trouver de nouveaux réfrigérants permettant d'obtenir des performances élevées tout en respectant les contraintes environnementales et technologiques (problèmes de corrosion, compatibilité fluide frigorigène et fluide lubrifiant utilisé dans le compresseur). Le coefficient de performance (COP) d'une pompe à chaleur est exprimé par le rapport entre la chaleur récupérée au condenseur et l'énergie mécanique coûteuse fournie au compresseur. Le coefficient de performance (COP) de toute pompe à chaleur augmente avec la température de la source froide et diminue avec celle de la source chaude.

Pour une pompe à chaleur à compression conventionnelle fonctionnant au R-12, le COP est estimé par exemple à 3,38 pour une augmentation de température de 24,5°C à 59°C. [Groll, 1997]

Les pompes à chaleur à compression (PACC) ont été largement développées et sont largement utilisées. Les PACC présentent des inconvénients tels que le bruit causé par leur fonctionnement, les coûts élevés dus entre autre à la maintenance des compresseurs. Aussi, ces pompes utilisent des fluides de travail qui sont suspectés d'augmenter l'effet de serre. D'autres recherches sont menées pour la recherche de nouveaux fluides pour les PACC.

Parallèlement à ces recherches, le deuxième type de pompes à chaleur basé sur un cycle d'absorption est développé puisqu'il présente l'avantage de consommer peu d'énergie électrique. Nous présentons les PACA et leur principe de fonctionnement par la suite.

## **IV.2. POMPE A CHALEUR A ABSORPTION (PACA)**

Dans le cycle de PACA, on utilise, pour faire fonctionner le cycle, une chaleur à la place de l'énergie mécanique. Cette chaleur peut être une chaleur à haute température ou une chaleur résiduaire. Les PACA utilisent un mélange de travail constitué d'un composé léger : le réfrigérant, et d'un composé lourd : l'absorbant. Nous considérerons le composé le plus volatil comme constituant clé. Ainsi, une vapeur dite riche désigne une vapeur riche en réfrigérant.

Les couples de travail les plus communs pour les systèmes à absorption sont : eau / bromure de lithium, et ammoniac / eau. Toutefois, le couple Eau/Bromure de lithium ( $H_2O$ -LiBr) opère, aux basses températures, sous des pressions trop faibles, avec risque de cristallisation. Aux hautes températures, il provoque la corrosion de tous les métaux usuels. [Cengel et Boles, 2008]

Dans des systèmes à absorption, le cycle est composé d'un désorbeur et d'un condenseur constituant le séparateur, et d'un évaporateur et d'un absorbeur constituant le mélangeur. Selon le type de PACA, une pression plus élevée règnera au mélangeur ou au séparateur. Notons toutefois que cette différence de pression reste faible par rapport aux différences de pression requises dans les PACC. Le plus souvent, l'énergie mécanique nécessaire pour vaincre les différences de pression pour les liquides parcourant le cycle des PACA pourrait être négligée par rapport à la chaleur fournie au séparateur.

### **IV.2.1. Pompes à chaleur à absorption de type I**

Les PACA de type I sont caractérisées par une pression au mélangeur inférieure à celle régnant au séparateur.

Dans des systèmes à absorption de type I (voir Figure 8), le mélange de travail liquide est envoyé grâce à une pompe dans le désorbeur qui fonctionne à plus haute pression. De la chaleur à haute température est fournie au désorbeur, ainsi il est possible de produire une vapeur riche compte tenu de la différence de volatilités des constituants du mélange de travail. La vapeur riche est alors envoyée au condenseur où elle libère de la chaleur vers un puits à température moyenne. Le liquide riche ainsi obtenu, ainsi que le liquide pauvre provenant du

désorbeur sont envoyés vers le mélangeur où règne une pression plus faible. Le liquide riche détendu est à nouveau vaporisé dans l'évaporateur. Mais, la pression étant basse, cette vaporisation pourra se faire par apport de chaleur à basse température. La vapeur ainsi obtenue sera mélangée au liquide pauvre dans l'absorbeur en libérant de la chaleur vers le puits à moyenne température. Le mélange liquide enrichi est alors pompé vers le désorbeur à haute pression. Le mélange liquide enrichi est alors pompé vers le désorbeur à haute pression.

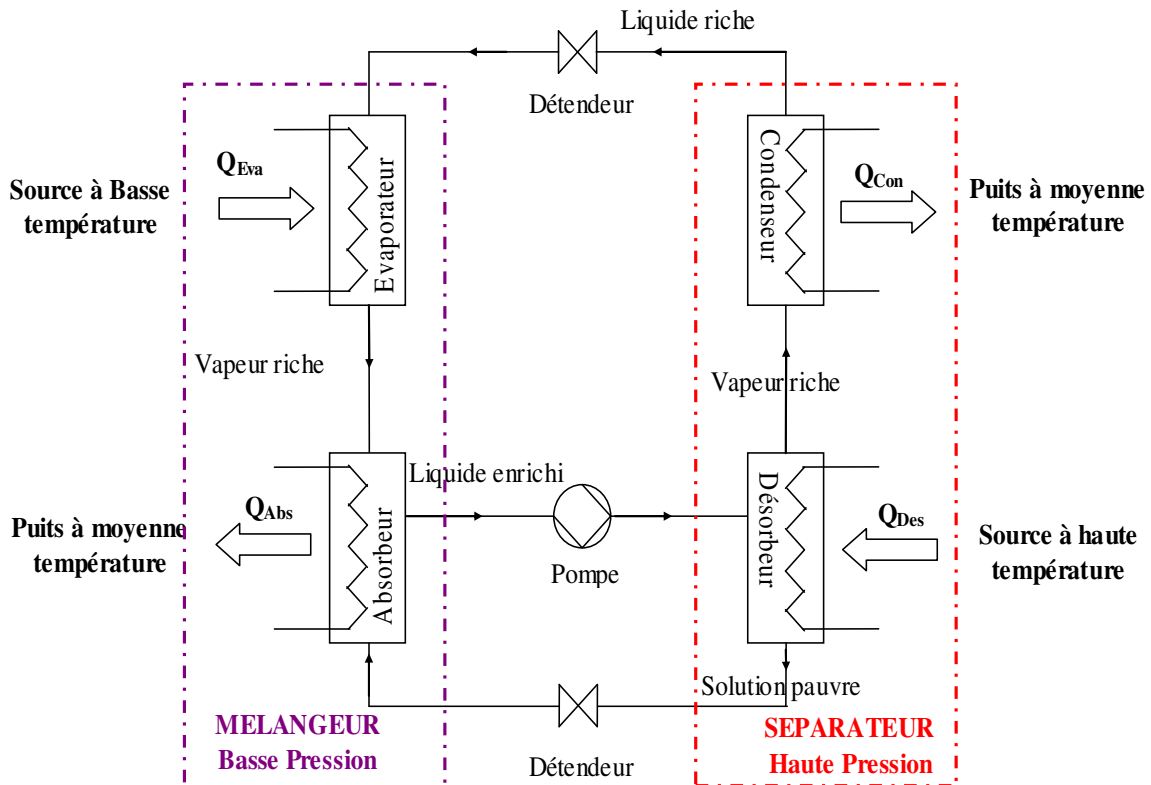


Figure 8 : Schéma de principe d'une PACA type I

La figure 9 présente les niveaux de température pour les trois types de PACA de type I envisageables selon leur application : thermo-pompe, frigo-pompe et thermo-frigo-pompe.

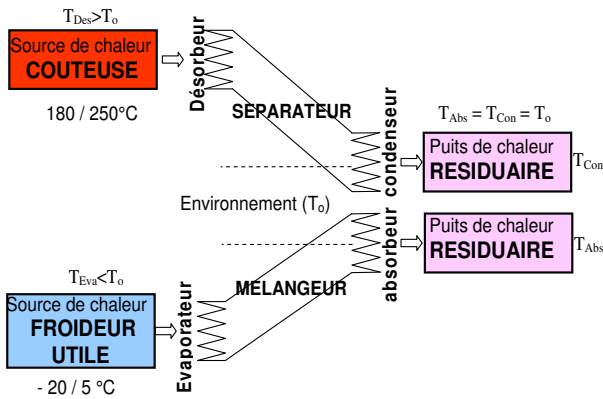


Schéma explicatif d'une frigopompe pour produire de la « froideur utile »

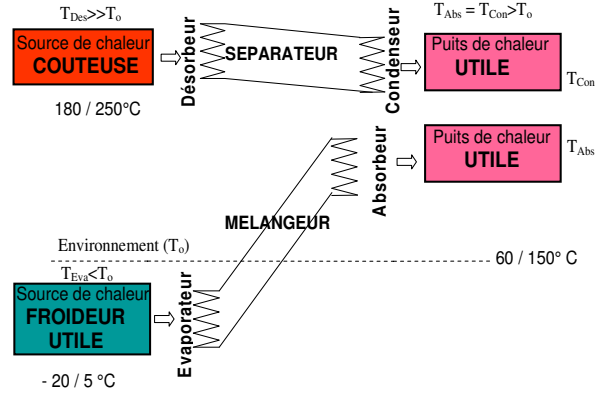


Schéma explicatif d'une thermo-frigo-pompe pour produire simultanément de la chaleur et de la froideur utile

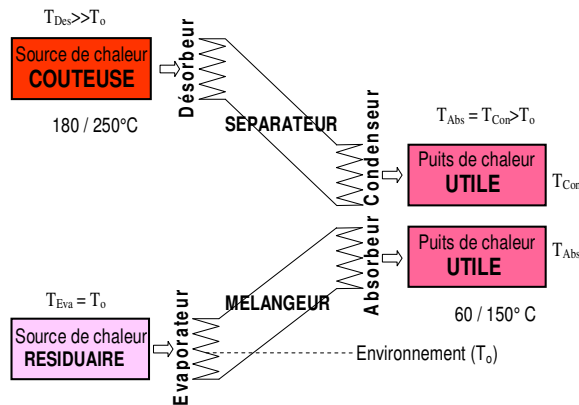


Schéma explicatif d'une thermopompe pour produire de la chaleur utile

Figure 9 : Niveaux de température dans les PACA de type I

#### IV.2.2. PACA de type II ou thermo-transformateur

Ce type de système a les mêmes composants (voir Figure 10) et le même principe de fonctionnement que celui des PACA de type I, mais la pression au sein du séparateur est inférieure à celle régnant au mélangeur.



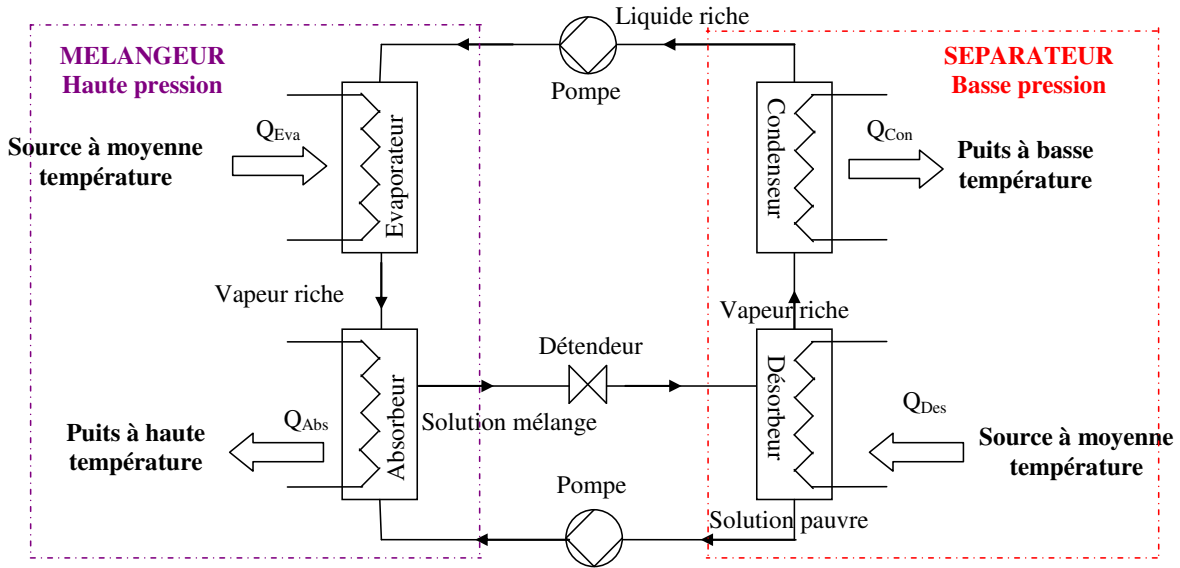


Figure 10 : Schéma d'une pompe à chaleur à absorption de type II.

Le mélange de travail est séparé dans le désorbeur chauffé par une source de chaleur à moyen niveau ( $Q_{Des}$ ) souvent grâce à une chaleur résiduaire à une température moyenne (c.-à-d. entre le niveau de demande (besoin d'apport d'énergie) et le niveau environnemental) (voir Figures 10 et 11). Une vapeur riche et un liquide pauvre sont obtenus. La vapeur est condensée, en rejetant de la chaleur ( $Q_{Con}$ ) vers un puits de chaleur à plus bas niveau à  $T_{Con}$ . Le liquide riche est ensuite évaporé dans l'évaporateur recevant de la chaleur d'une source à moyen niveau d'énergie ( $Q_{Eva}$ ) à  $T_{Eva} = T_{Des}$ . La vapeur produite est alors absorbée au sein de l'absorbeur par la solution pauvre provenant du désorbeur. La chaleur libérée lors de l'absorption ( $Q_{Abs}$ ) est rejetée vers un puits à un niveau thermique plus élevé à  $T_{Abs}$ . Le mélange ainsi obtenu est renvoyé vers le désorbeur et effectue à nouveau le cycle.

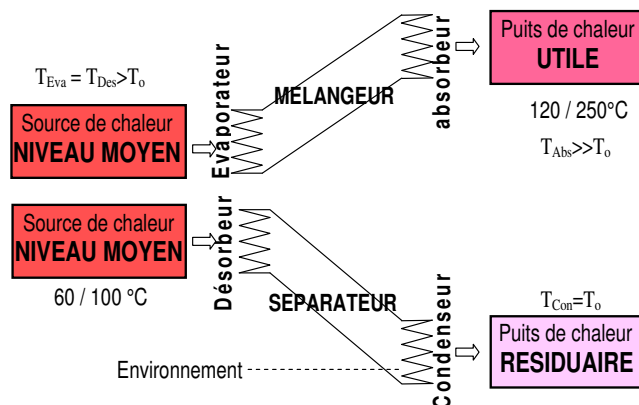


Figure 11 : Niveaux de température dans un thermo-transformateur.

Les thermo transformateurs à absorption sont particulièrement adaptés à la revalorisation des chaleurs résiduelles industrielles. Ils permettent d'utiliser de la chaleur résiduelle bas niveau (60°C à 80°C) pour en revaloriser une partie et ainsi fournir de la chaleur utile à un haut niveau thermique (> 100°C). Il est aussi possible d'utiliser un tel système pour élever la température d'une chaleur à moyenne température issue de capteurs solaires ou de sources d'eaux chaudes par exemple.

Au niveau industriel, d'autres sources de chaleur sont possibles :

- Les effluents avant leur rejet dans les réseaux d'assainissement,
- Les condensats ;
- L'eau de refroidissement des processus industriels ou des systèmes de production d'électricité,

Le puits d'énergie pour le condenseur est l'environnement qui est à température ambiante et le puits de chaleur utile au niveau de l'absorbeur est un procédé typiquement endothermique nécessitant de la chaleur à plus de 100°C.

En raison de la fluctuation dans l'approvisionnement en chaleur résiduelle, il peut être nécessaire d'employer de grands réservoirs de stockage afin d'assurer le fonctionnement stable et continu de la pompe à chaleur.

## **V. FACTEURS AFFECTANT LA PERFORMANCE DES TTA - LIMITES DES TTA**

### **V.1. FACTEURS AFFECTANT LA PERFORMANCE DES TTA**

Les performances des PAC sont évaluées essentiellement grâce à deux critères de performance. Un premier critère qualitatif est l'élévation du niveau de température obtenu. Un second critère plus quantitatif est le rapport entre l'énergie utile produite et l'énergie fournie à la machine : c'est le COP pour les PACC ou le rendement thermique (détaillé dans le chapitre III) pour les PACA. Or dans toutes les PAC actuelles, ces deux critères varient en sens inverse.

Quelques paramètres affectant les performances des PACA employées pour la production de chaleur à partir de chaleur résiduelle (TTA) sont décrits ci-dessous.

La température des sources et des puits de chaleur disponibles affecte le rendement des PACA. Dans le cas des pompes à chaleur utilisées pour le chauffage domestique, les

températures des puits ou les sources de chaleur sont liées au climat et les performances peuvent varier selon la saison ou le lieu d'implantation. En revanche, le climat affecte beaucoup moins les thermo-transformateurs à absorption industriels qui utilisent généralement une source de chaleur industrielle (qui subit moins de fluctuations de température et de flux que l'air extérieur) et des puits dont la température est relativement indépendante du climat. Les températures des puits et sources de chaleur disponibles et le niveau thermique souhaité pour la chaleur produite au condenseur sont déterminants pour le choix du mélange de travail utilisé et des niveaux de pression.

Les performances techniques et économiques des thermo transformateurs dépendent aussi d'autres facteurs. La consommation d'énergie mécanique pour les pompes, même si elle est très faible par rapport à l'énergie mécanique fournie au compresseur dans les PAC, doit être prise en compte. Dans certains cas, il est nécessaire d'apporter une chaleur coûteuse supplémentaire si la chaleur résiduaire est insuffisante pour le fonctionnement du système, ceci réduit l'intérêt économique du TTA.

### **V.2. LIMITES DES TTA**

Les pompes à chaleur à absorption ont subi et subissent encore des changements dans leur conception et dans les fluides utilisés. Ceci a permis d'accroître leur rendement thermique qui continue à être amélioré. [Stephan, 1982]

Les thermo-transformateurs à absorption (TTA) peuvent revaloriser la chaleur perdue sans pour autant exiger une importante source extérieure de chaleur. Toutefois, ces machines présentent d'importants coûts d'investissement et un rendement énergétique relativement faible de l'ordre de 40%-50% (rapport entre la quantité de chaleur produite (revalorisée) sur la quantité de chaleur fournie) ne permettant pas toujours de rentabiliser les investissements. D'une manière générale, dans les PACA, l'opération générant la principale destruction d'exergie est l'opération de séparation. Aussi, les couples de travail habituels des PACA tels que les solutions aqueuses de bromure de lithium et le mélange ammoniac-eau présentent des inconvénients puisqu'ils corrodent la plupart des métaux, même les aciers inoxydables. Pour le mélange eau/ammoniac, c'est la toxicité de l'ammoniac qui en restreint l'emploi.

L'enjeu pour les TTA est donc d'améliorer les performances énergétiques tout en diminuant le coût d'investissement. Pour rendre les TTA plus attractifs, des recherches sont menées dans des directions, telles que :

- Amélioration des TTA classiques par l'utilisation des systèmes multi-effet (multi étagement) ;
- Amélioration des TTA par l'utilisation de nouveaux couples de travail ;
- Conception de nouvelles pompes à chaleur à absorption dont les éléments constitutifs fonctionnent selon de nouveaux principes (absorbeur remplacé par une colonne de rectification inverse [Le Goff et al., 1988], séparateur utilisant la séparation liquide-liquide par décantation : objet de cette étude.

## **VI. THERMO TRANSFORMATEUR A ABSORPTION DEMIXTION (TTAD)**

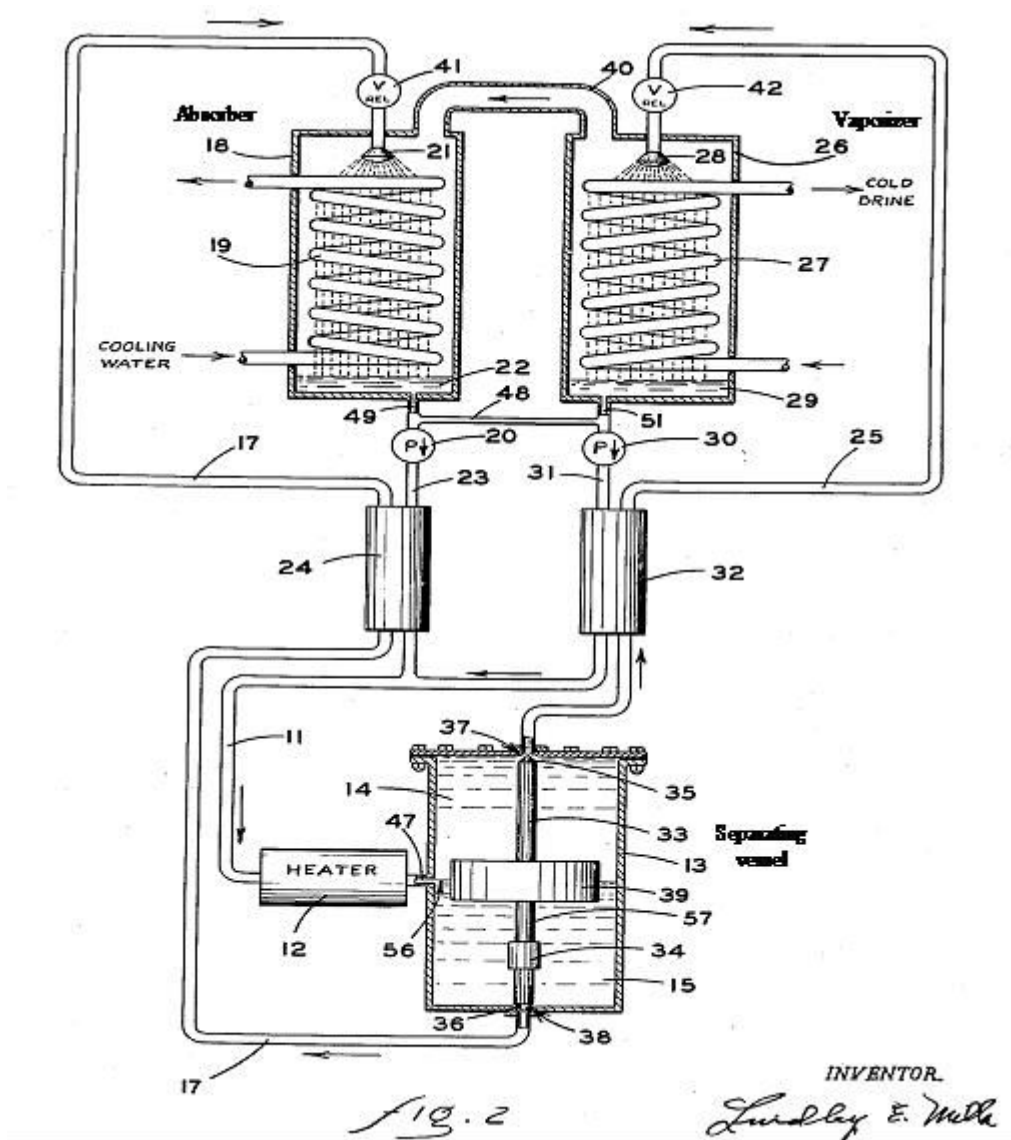
Ce travail, comme énoncé précédemment, porte sur l'étude d'un nouveau type de thermo transformateur à absorption utilisant un mélange présentant une lacune de miscibilité à basse température permettant une séparation « gratuite » et / ou disponible par décantation. Cette machine est appelée Thermo Transformateur à Absorption Démixtion (TTAD).

### **VI 1 HISTORIQUE DES POMPES A CHALEUR A ABSORPTION-DEMIXTION**

Rappelons tout d'abord les travaux à l'origine de l'idée consistant à utiliser la démixtion au lieu de la désorption (ou distillation) pour l'étape de séparation. Cette idée a d'abord été appliquée pour produire du froid en utilisant des mélanges démixant à haute température.

Ce système a été initialement proposé par Sherwood en 1941 [Sherwood et Wellesley, 1941] qui suggère des mélanges de travail tels que : l'eau-triéthylamine, ou des solutions aqueuses de diéthylamine ou méthyl-diéthylamine et eau.

Mills en 1953 [Mills, 1953] a proposé le cycle présenté sur la figure 12. Ce cycle est similaire à celui proposé par Sherwood [Sherwood et Wellesley, 1941]. Ce cycle utilise le mélange eau-triéthylamine.



**Figure 12 : Schéma d'une frigo-pompe opérant avec un fluide partiellement miscible [Mills, 1953]**

Par la suite, G. D. Mehta en 1979 [Mehta, 1981] présente un cycle à réfrigération avec un mélange de travail partiellement miscible qui est le méthyle di-éthylamine (MDA) /eau.

Kernen et al. en 1995 [Kernen et al.. 1995] présentent aussi l'étude théorique d'un cycle de refroidissement à absorption dont les fluides actifs présentent une séparation de phase. L'eau a été choisie comme réfrigérant et des composés organiques ont été étudiés comme absorbant. Kernen présente l'optimisation de la performance du cycle et il a montré que le rapport de l'énergie utile captée à l'évaporateur (froideur utile) et l'énergie coûteuse fournie au niveau du générateur varie entre 0,6 et 1,6 dans le cas où des fluides adéquats sont utilisés.

Plus tard, S.D. White et B.K. O Neill en 1994 [White et O Neill, 1994] ont proposé d'appliquer ce système à la réfrigération (PACA de type I) mais aussi pour la première fois pour la revalorisation thermique (PACA de type II ou TTA) en utilisant le mélange cyclohexane / aniline démixant cette fois à basse température. [White et O Neill, 1994]. Ils ont effectué aussi une autre étude portant sur la détermination des performances de telles machines par simulation de leur fonctionnement. Ils ont utilisé des mélanges de cyclohexane et d'aniline comme fluides de travail. Dans cette étude, les simulations effectuées ont montré de faibles performances du cycle. Une modification du cycle incluant une étape de distillation supplémentaire pourrait améliorer les performances.

D'autres travaux concernant l'application de cette séparation par démixtion en phase liquide afin de produire de la chaleur utile dans un Thermo transformateur à Absorption-Démixtion (TTAD) débutent en même temps dans l'équipe du Professeur LE GOFF (équipe à l'origine de notre actuelle équipe de recherche) au milieu des années 1990.

Un brevet a ainsi été déposé en 1995 pour décrire ce principe [Niang et al. 1995]. Suite à ce brevet, en 1997 Niang et al. [Niang et al., 1997] proposent l'utilisation d'une colonne de rectification inverse pour réaliser l'étape d'absorption.

D. Alonso, en 2000 [Alonso, 2000] a été le premier à étudier expérimentalement ce cycle lors de sa thèse en 2000 en utilisant le mélange binaire n-Heptane / Diméthylformamide (DMF). Il a démontré la faisabilité de cette machine [Alonso et al. 2002,2003]. Dans ces travaux, quatre mélanges de travail ont été étudiés par simulation :

- n-Heptane / Diméthylformamide (DMF) ;
- n-Heptane / Furfural ;
- Cyclohexane / DMSO ;
- Méthylcyclohexane / Furfural.

## **VI 2. DESCRIPTION ET PRINCIPE DES TTAD**

Contrairement au cycle classique des thermo transformateurs à absorption (TTA), l'opération de séparation est effectuée non pas par distillation (qui consomme de la chaleur de haut niveau) mais par décantation gravitaire, énergétiquement gratuite, obtenue par refroidissement du mélange. Le remplacement de la colonne à distiller d'un TTA par un simple bac décanteur permet aussi de réduire les coûts d'investissement. Le but d'un TTAD

est d'utiliser de la chaleur résiduaire à moyenne température pour produire de l'énergie thermique utile à une plus haute température.

La figure 13 illustre les éléments constituant le cycle de TTAD que nous avons étudié (et qui sera détaillé au chapitre 3).

Le mélange de travail  $M$ , partiellement miscible, est refroidi au niveau du générateur (qui est un simple décanteur), en libérant de la chaleur ( $Q_{Gen}$ ) vers un puits à basse température ( $T_{Gén}$ ) et il se sépare spontanément (démixtion) en deux phases liquides respectivement riche (DR) et pauvre (DP) en composé le plus volatil. La phase riche (DR), en composé le plus volatil, est évaporée dans l'évaporateur grâce à une source de chaleur ( $Q_{Eva}$ ) à moyenne température ( $T_{Eva}$ ). En sortie de l'évaporateur, la vapeur riche ( $R_1$ ) est re-mélangée avec le liquide pauvre (DP) dans une colonne de rectification inverse qui permet de réaliser l'opération de mélangeage [Le Goff et al. 1988]. La rectification inverse sera présentée plus en détail dans les chapitres suivants. La vapeur appauvrie sortant de la colonne de rectification inverse ( $R_2$ ) est condensée dans le condenseur en libérant de la chaleur ( $Q_{Con}$ ) à un niveau de température supérieur à celui de l'évaporateur. La quantité  $Q_{Con}$  est l'énergie qui est utilisable à un haut niveau thermique, elle définit donc les performances de la machine. Le liquide CO sortant du condenseur et le liquide enrichi ( $P_2$ ) sortant du bas de la colonne de rectification inverse sont renvoyés vers le générateur pour commencer un nouveau cycle.

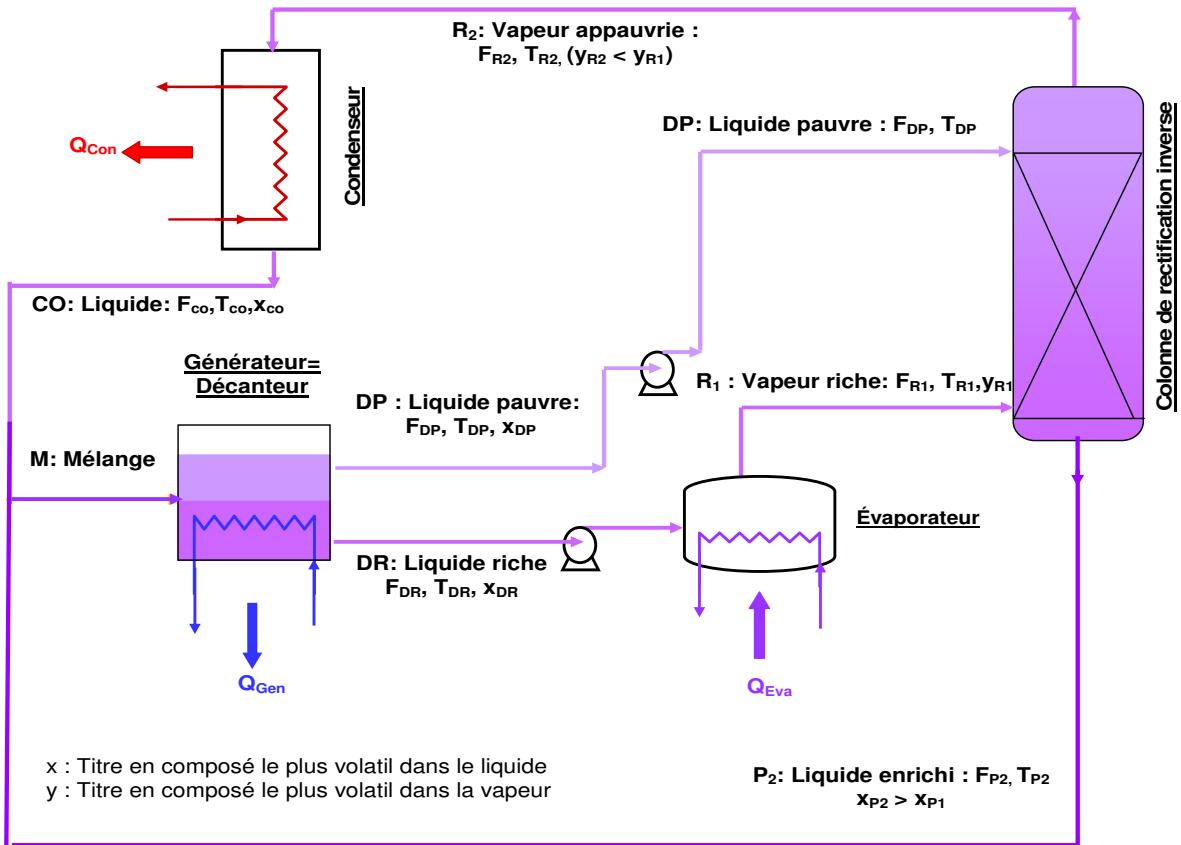


Figure 13 : Schéma d'un thermo transformateur à absorption démixtion (TTAD)

La figure 14 illustre les différents niveaux de températures dans un TTAD. Dans ce cycle, on récupère alors de l'énergie thermique à haute température au niveau du condenseur ( $T_{Con}$ ).

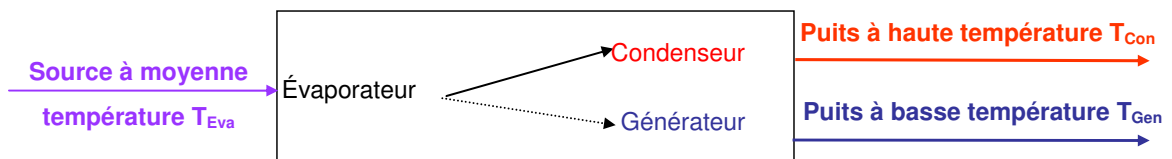


Figure 14 : Niveaux de température dans un Thermo-transformateur à absorption-démixtion



## VII. CONCLUSION

Ce chapitre a permis de cadrer le contexte général dans lequel s'inscrit notre thèse et de cerner les objectifs de notre travail. La synthèse bibliographique des enjeux environnementaux et économiques a permis de montrer l'intérêt d'utiliser en général des pompes à chaleur, et des thermo transformateurs en particulier pour revaloriser des chaleurs résiduelles et limiter la consommation d'énergie fossile et les rejets de CO<sub>2</sub> associés pour la production de chaleur utile. Les limites actuelles des thermo-transformateurs à Absorption (TTA) ont été montrées : leurs coûts d'investissement et de fonctionnement restent élevés en particulier à cause de l'étape de séparation réalisée classiquement par distillation et leur développement a été limité en particulier à cause des problèmes de corrosion liés à l'utilisation du couple eau-LiBr.

Afin d'améliorer le rendement thermique de ce type de machine, nous proposons de poursuivre les travaux antérieurs réalisés au sein de notre équipe pour développer un nouveau type de thermo-transformateur à absorption-Démixtion TTAD, dans lequel la colonne à distiller des TTA est remplacée par un simple décanteur. Ceci nécessite de rechercher un mélange de travail optimal qui présente une lacune de miscibilité à basse température et qui permette d'atteindre à pression atmosphérique une température élevée au niveau du condenseur pour permettre une revalorisation thermique d'intérêt industriel.

Le chapitre suivant sera consacré à la description de la thermodynamique des équilibres mis en jeu qui sont indispensables à la modélisation du fonctionnement des TTAD. Nous allons mettre en évidence les différents équilibres des constituants partiellement miscibles.

## RÉFÉRENCES

- Alonso, D. Thermo-transformateur à absorption–démixtion: Expérimentation et Optimisation. Thèse Génie des procédés, Vandoeuvre-les-Nancy: INPL, 2000.
- Alonso, D., Cachot, T., Hornut, J.M. Performance simulation of an absorption heat transformer operating with partially miscible mixtures, *Applied Energy*, 2002, vol. 72, p. 583-597.
- Alonso, D., Cachot, T., Hornut, J.M. Experimental study of an innovative absorption heat transformer using partially miscible working mixtures, *International Journal of Thermal Sciences*, 2003, vol. 42, p. 631-638.
- Altenkirch, E, Tenckhoff, B. Absorptionkaeltemaschine Zur kontinuierlichen erzeugung von kaelte und waerme oder acuh von arbeit (De). German Patent 278076. 1911.
- Atkinson-Schaefer L. Single Pressure Absorption Heat Pump Analysis, PhD Dissertation in Mechanical Engineering, Georgia Institute of Technology, 2000.
- Cengel, Y. A. et Boles M. A. Thermodynamics: an engineering Approach, 6<sup>th</sup> edition Traduit et adapté par Lacroix M. Thermodynamique: approche pragmatique: traduit et adapté, The Mc Graw-Hill Companies, 2008, ISBN : 978-0-07-352921-9.
- GIEC, lignes directrices du GIEC pour les inventaires nationaux de gaz à effet de serre, Version révisée, 1996.
- Groll, E. A. Current status of absorption/compression cycle technology, ASHRAE Transactions symposia, 1997.
- Ingels, M. Willis Haviland Carrier: father of air conditioning, Garden City: Country Life Press, 1952; Ayer Co Pub, 1972, ISBN 0405047088.
- International Energy Agency, Key World Energy statistics, 2009.
- Kernen, M., Lee, L.L., Perez-Blanco, H. A study of solution properties to optimize absorption cycle COP, *Int. J. Refrig.*, 1995, vol. 18 (1), p. 42-50.
- Le Goff, P., Ranger, P.M., Jeday, M.R. Modelling of a reverse-rectification Absorption heat pump, 2<sup>nd</sup> International workshop on Research activities on advanced heat pumps, 1988, Graz.
- Li, T.X., Wang, L.W., Wang, R.Z., Kiplagat, J.K. Study on the heat transfer and sorption characteristics of a consolidated composite sorbent for solar-powered thermochemical cooling systems. *Solar Energy*, 2009, vol. 83, p. 1742–1755.
- Mehta, G. D. Liquid phase separation in absorption refrigeration (GB). US patent 4 283 918, Appl. No: 59,387. 1981. 08. 18.
- Mills, L. E., Mich, K. Method of refrigeration using conjugate solutions (GB), US patent N° 2,638,760. 518, Ser. No. 75,079. 1953. 05. 19.
- Niang, M., Cachot, T., Le Goff, P. Brevet au nom du CNRS (FR), Procédé de revalorisation de l'énergie par absorption-démixtion et pompe à chaleur pour la mise en œuvre de ce procédé, Brevet Français déposé au nom du CNRS N : FR brevet 9500475, 1995.01.

Niang, M., Cachot, T., Le Goff, P. A new trend in heat recovery from wastes by use of partially miscible working fluids, *Energy Conversion and Management*, 1997, vol. 38 (15-17), p. 1701-1707.

Radermacher, R. Thermodynamic and heat Transfer implications of working fluid mixtures in Rankine cycles, *Int. J. Heat and Fluid Flow*, 1989, No.2, vol. 10, p. 90-102.

Rane, M.V, Amrane, K., Radermacher, R. Performance enhancement of a two-stage vapour compression heat pump with solution circuits by eliminating the rectifier, *International Journal of Refrigeration*, vol. 16, Issue 4, 1993, p. 247-257

Sherwood, T.K., Hills, W. Refrigeration, brevet, US patent N°2354884, New York, N. Y., a corporation of Delaware, Serial No. 390,257. 1944.08.1.

Srikhirin, P., Aphornratana, S., Chungpaibulpatana, S. A review of absorption refrigeration technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 5 (4), 2001, p. 343-372.

Stephan, K. Absorption Heat Pump and Pair Developments in Europe until 1974, *Proceeding of working pairs of absorption process*, Berlin, April 14-16, 1982. D. 23. p. 19-36. ISBN: 91-540-3929-4.

White S.D., O'Neill, B.K. A novel absorption-cycle heat-pump. Part I—Refrigeration, *Applied Energy*, 1994, vol. 47(4), p. 355-367.

White, S.D., O'Neill, B.K. A novel absorption-cycle heat-pump. Part II—Heating, *Applied Energy*, 1994, vol. 47(4), p. 369-377.

### Références web

Commissariat général au développement durable : Service de l'observation et des statistiques, *Chiffres clés du climat, France et Monde, Édition 2010*, [consulté en janvier 2010] [www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr](http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr)

IEA HPC (International Energy Agency, Heat pump center), Heat pumps can cut global CO2 emissions by nearly 8%, HPC-BR6, 2008, [consulté en janvier 2010] <http://www.heatpumpcentre.org/en/aboutheatpumps/howheatpumpsachieveenergysavings/Sidor/default.aspx>

Institut international du froid, Aperçu sur l'histoire de la production du froid, [consulté en janvier 2010] <http://www.iifiir.org/fr/doc/1037.pdf>

## NOTATIONS

### Abréviations

CFC : Chlorofluorocarbones  
 CCNUCC : Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques  
 CO : Condensat  
 COP : Coefficient de Performance  
 DR : Démixat riche  
 DP : Démixat pauvre  
 GES : Gaz à Effet de Serre  
 GIEC : Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du climat  
 HFC : HydroFluorocarbones  
 IEA HPC : International Energy Agency Heat Pump Centre  
 M : Mélange  
 OCDE : Organisation de Coopération et Développement Economiques  
 PAC: Pompe à chaleur  
 PACA : Pompe à chaleur à Absorption  
 PACC : Pompe à chaleur à compression  
 PFC : PerFluoroCarbone  
 $P_1$  : Liquide pauvre entrée tête de colonne de rectification inverse  
 $P_2$  : Liquide enrichi sortant en pied de colonne de rectification inverse  
 $R_1$  : Vapeur riche entrée bas de colonne de rectification inverse  
 $R_2$  : Vapeur appauvrie sortant en tête de colonne de rectification inverse  
 TT: Thermo Transformateur  
 TTA: Thermo Transformateur à Absorption  
 TTAD: Thermo Transformateurs à absorption démixtion

### Symboles

$\Delta_c H_T^0$  : Enthalpie molaire de combustion (J/mol)  
 FE : Facteur d'émission en (kg de CO<sub>2</sub>/J)  
 M : Masse molaire (kg/mol)  
 PCI : Pouvoir calorifique inférieur (J/kg)  
 Q : Flux de chaleur (W)  
 T: Température (K)  
 $x_i$  : Fraction molaire du composé i dans le liquide (-)  
 $y_i$  : Fraction molaire du composé i dans la vapeur (-)

### Indices

Abs: Absorbeur  
 Con: Condenseur  
 Des: Désorbeur  
 Eva: Evaporateur  
 Gen : Générateur



**CHAPITRE II. MODELES THERMODYNAMIQUES APPLIQUES AU  
CALCUL DES EQUILIBRES DE PHASES**

<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>35</b>
<b>II. NOTIONS THEORIQUES SUR LA DEMIXTION-CONDITION DE STABILITE 36</b>	
II.1. Demixtion : Généralités .....	36
II.2. Condition de stabilité d'un mélange liquide .....	38
<b>III. EQUILIBRES DE PHASES POUR DES MELANGES BINAIRES.....</b>	<b>41</b>
III.1. Equilibre liquide-liquide.....	43
III.2. Equilibre liquide-vapeur .....	44
III.2.1. L'approche $\phi$ - $\phi$ .....	45
III.2.2. L'approche $\gamma$ - $\phi$ .....	46
III.2.3. Calcul des coefficients d'activité.....	48
<b>IV. CALCUL DES PROPRIETES .....</b>	<b>50</b>
IV.1. Etat de référence.....	50
IV.2. Calcul des propriétés des corps purs .....	51
IV.2.1. Température, pression et volume critique .....	51
IV.2.2. Calcul des capacités calorifiques .....	51
IV.2.3. Chaleur latente de vaporisation (lv).....	52
IV.2.4. Enthalpie molaire.....	53
IV.2.5. Pression de vapeur saturante.....	54
IV.3. Calcul des propriétés des mélanges-Règles de mélanges.....	55
IV.3.1. Calcul des enthalpies molaires des mélanges liquides .....	56
IV.3.2. Calcul des enthalpies molaires des mélanges à l'état vapeur .....	56
<b>V. METHODES PREDICTIVES DE CALCUL DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE 56</b>	
V.1. Modèle UNIFAC .....	57
V.2. Modèle UNIFAC modifié .....	59
<b>VI. CONCLUSION .....</b>	<b>60</b>
<b>RÉFÉRENCES .....</b>	<b>61</b>
<b>NOTATIONS .....</b>	<b>63</b>

## I. INTRODUCTION

La simulation des procédés par des logiciels permet de prévoir les conditions optimales de leur fonctionnement, de déterminer les paramètres déterminants du bon fonctionnement du procédé ou de la machine. L'objectif de ce travail est de réaliser une optimisation conjointe du cycle innovant du thermo transformateur à absorption/démixtion (décrit brièvement dans le chapitre précédent) et du mélange de travail employé afin d'obtenir des performances élevées en vue d'une application industrielle.

Notre travail consiste donc à développer des outils de simulation permettant une recherche des couples de travail optimaux. Les outils développés seront décrits dans le chapitre III.

Pour comprendre et prévoir les conditions de fonctionnement d'un TTAD, il est nécessaire de connaître la thermodynamique des équilibres mis en jeu. La simulation du fonctionnement du TTAD nécessite en particulier l'estimation des propriétés caractérisant les équilibres liquide-vapeur et les équilibres liquide-liquide des mélanges étudiés. Ce chapitre regroupe les différentes notions théoriques liées au calcul de ces équilibres pour des mélanges binaires.

Les TTAD utilisent des mélanges partiellement miscibles à basse température. Dans ce chapitre, nous définissons ainsi, dans un premier temps, les notions théoriques sur la démixtion ainsi que les différentes lois régissant les équilibres de phases pour les mélanges binaires : équilibre liquide-liquide et équilibre liquide-vapeur. Les corrélations permettant le calcul des coefficients d'interaction binaire du modèle NRTL (Non Random Two Liquids) seront également décrites. Le modèle thermodynamique développé dans cette étude regroupe les différentes équations nécessaires aux calculs des équilibres de phases mais aussi les équations servant à calculer les différentes propriétés des corps purs et des mélanges nécessaires pour décrire le fonctionnement des TTAD. Ces dernières équations seront présentées à la fin de ce chapitre. Ce modèle thermodynamique sera utilisé dans notre outil de simulation qui sera décrit dans le chapitre III.



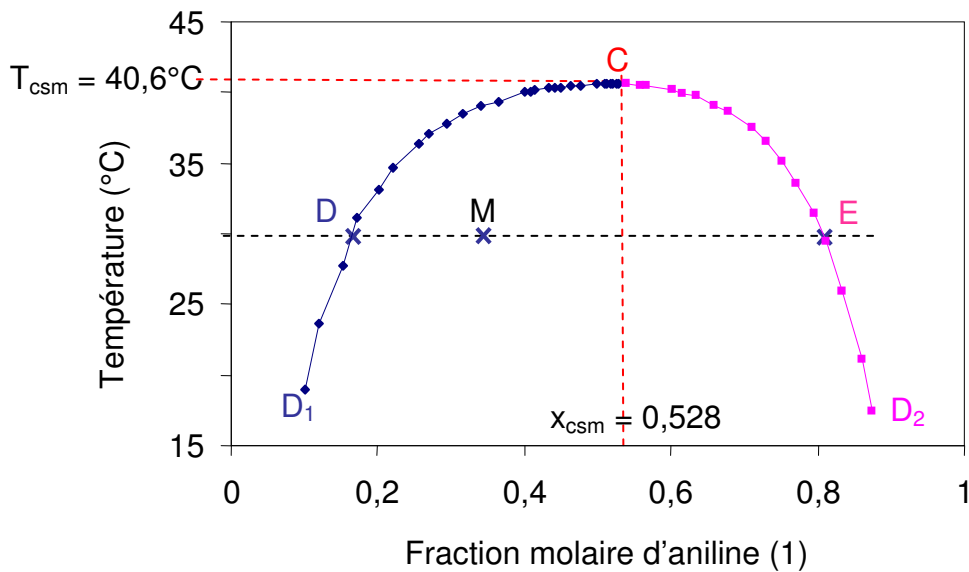
## II. NOTIONS THEORIQUES SUR LA DEMIXTION - CONDITION DE STABILITE

Les TTAD utilisent des mélanges partiellement miscibles qui présentent une lacune de miscibilité à basse température. Nous allons donc dans un premier temps nous intéresser aux phénomènes à l'origine de cette miscibilité partielle en phase liquide, qui résulte des interactions moléculaires ou ioniques s'exerçant entre les constituants d'un mélange. Les différences de polarité jouent un rôle prépondérant dans les mélanges entre les hydrocarbures et certains solvants tels que l'acétonitrile, la diméthyleformamide ou le diméthoxyde par exemple. Les interactions liées aux liaisons hydrogène sont aussi très importantes, elles sont en particulier responsables de l'immiscibilité presque totale de l'eau et des hydrocarbures aux environs de la température ordinaire, ou de la miscibilité partielle du méthanol avec les hydrocarbures saturés. [Wauquier, 1998]

### II.1. DEMIXTION : GENERALITES

Certains mélanges liquides ne sont miscibles que dans un domaine restreint de composition et de température. Ainsi, à une température donnée et à partir d'une composition bien précise, le système initialement homogène se sépare en deux phases liquides distinctes. Ce phénomène est appelé démixtion.

La figure 1 présente un exemple de diagramme isobare du mélange aniline-méthylcyclohexane présentant une lacune de miscibilité à basse température [Matsuda et al., 2003]. Les deux branches ( $D_1C$ ) et ( $D_2C$ ) de la courbe de solubilité correspondent respectivement à la solubilité du composé 1 (aniline) dans le composé 2 (méthylcyclohexane) et la solubilité du composé 2 dans le composé 1.



**Figure 1. Diagramme isobare illustrant le phénomène de démixtion pour le mélange : Aniline-méthylcyclohexane [d'après [Matsuda et al., 2003]]**

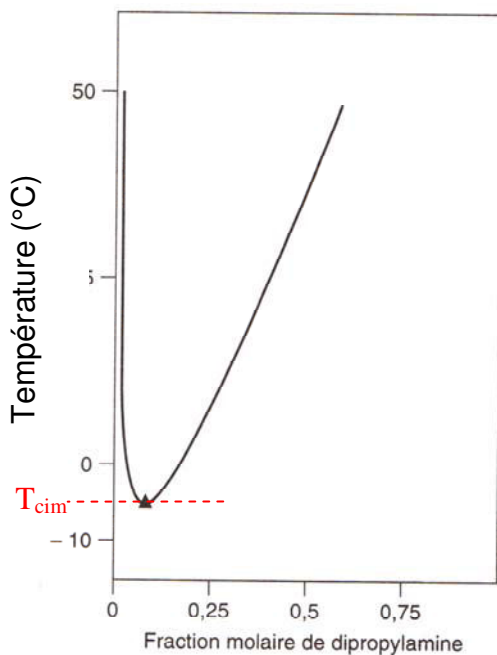
Tout point situé sous la courbe  $D_1CD_2$  représente un mélange qui se séparera en 2 phases liquides. Par exemple, le mélange représenté par le point M, à la température de  $30^\circ\text{C}$  se sépare spontanément en deux phases liquides, l'une représentée par le point D : pauvre en composé 1, et l'autre représentée par le point E : riche en composé 1. On constate sur ce diagramme l'existence d'une température critique supérieure de miscibilité (notée  $T_{\text{csm}}$ ) au-delà de laquelle le système devient alors homogène en ne formant qu'une seule phase liquide quelle que soit la composition. Le point noté C sur la courbe, est le point critique supérieur de miscibilité. Sa composition notée  $x_{\text{csm}}$  est souvent voisine de celle d'un mélange équimolaire.

La miscibilité partielle en phase liquide est très sensible à la température. Les équilibres liquide-liquide peuvent de plus se présenter sous différentes formes [Wauquier, 1998]. Ainsi, la lacune de miscibilité peut survenir à basse température comme cela vient d'être présenté (c'est le cas le plus fréquent [Matsuda et al., 2003]), mais aussi à haute température ou encore dans un domaine restreint de température. Les figures 2 et 3 illustrent respectivement ces deux cas.

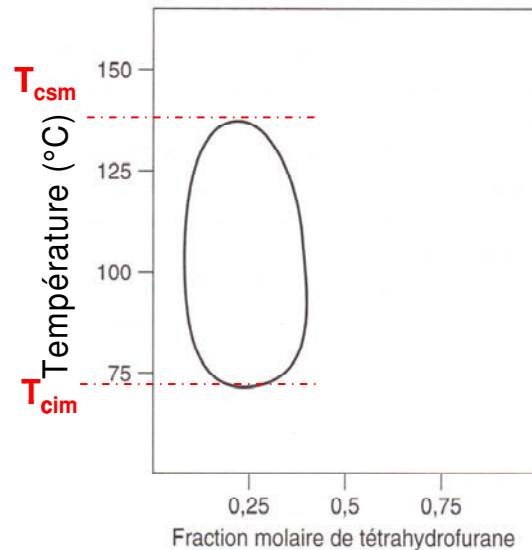
La figure 2 présente l'équilibre liquide-liquide pour le système eau-dipropylamine qui présente une température critique inférieure de miscibilité ( $T_{cim}$ ) (en anglais, LCST, lower critical solution temperature) [Vidal, 1997]. Dans ce cas, une augmentation de la température s'accompagne d'une diminution de la solubilité mutuelle. Ce type de courbe est assez souvent obtenu avec des solutions de polymères.

Il est aussi possible que la zone biphasique soit fermée comme illustré sur la figure 3 pour le système tétrahydrofurane-eau.

Par contre, les équilibres liquide-liquide sont généralement peu sensibles à la pression.



**Figure 2. Diagramme d'équilibre liquide-liquide du système dipropylamine-eau présentant une Température Critique Inférieure de Miscibilité (d'après [Vidal, 1997])**



**Figure 3 : Diagramme d'équilibre sous pression atmosphérique du système tétrahydrofurane-eau (d'après [Vidal, 1997])**

## II.2. CONDITION DE STABILITE D'UN MELANGE LIQUIDE

L'analyse de stabilité est suggérée comme une étape préliminaire aux calculs des équilibres de phases. De ce fait, la vérification de la stabilité d'un système est effectuée avant le calcul des équilibres de phases (équilibre liquide-vapeur).

Un système est en état d'équilibre si les variables d'état (pression, volume, température, quantité de matière, potentiel chimique) du système sont constantes (dans le temps) et uniformes (homogènes) dans toute partie du système.

Considérons un système constitué de deux phases liquides L et L' à n composants. La condition d'équilibre entre phases est généralement exprimée par l'égalité des potentiels chimiques de chaque composant dans les deux phases. Elle peut aussi s'exprimer par l'égalité de leurs fugacités dans les deux phases soit :

$$\mu_i^L = \mu_i^{L'} \quad \text{pour } i = 1 \text{ à } n \quad \text{ou} \quad f_i^L = f_i^{L'} \quad \text{pour } i = 1 \text{ à } n \quad \text{Eq. 1}$$

Avec  $\mu_i^L$  : Potentiel chimique du composé i dans la phase liquide L ;  
 $\mu_i^{L'}$  : Potentiel chimique du composé i dans la 2<sup>ème</sup> phase liquide L' ;  
 $f_i^L$  : Fugacité du composé i dans la phase liquide L ;  
 $f_i^{L'}$  : Fugacité du composé i dans la 2<sup>ème</sup> phase liquide L'.

Nous rappelons que le potentiel chimique  $\mu$  (ou enthalpie libre molaire partielle) est calculable à partir de l'enthalpie libre G du système [Vidal, 1997] selon l'équation 2.

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} \quad \text{Eq. 2}$$

Où  $N_i$  est le nombre de moles du constituant i dans la phase considérée.

Nous rappelons aussi que pour qu'un système soit stable, il faut que son enthalpie libre soit minimale.

L'expression de l'enthalpie libre d'un mélange binaire constitué de  $N_1$  moles de composé 1 et  $N_2$  moles de composé 2 est donnée par l'équation 3.

$$G = N_1 \cdot g_1^{pur} + N_2 \cdot g_2^{pur} + G^M \quad \text{Eq. 3}$$

où  $g_1^{pur}$  et  $g_2^{pur}$  sont les enthalpies libres molaires des composés 1 et 2 à la température et à la pression considérée et  $G^M$  est l'enthalpie libre de mélange du système.

Il est possible de réécrire l'équation 3 à l'aide de grandeurs molaires :

$$g = x_1 \cdot g_1^{pur} + x_2 \cdot g_2^{pur} + g^M \quad \text{Eq. 4}$$

où  $x_1$  et  $x_2$  sont respectivement les titres molaires en composé 1 et 2 en phase liquide

Pour que le système reste monophasique, il sera alors nécessaire que l'enthalpie libre de mélange molaire soit négative et minimale, elle aussi.

La figure 4, relative au système hexane-méthanol à 298,15K, présente l'enthalpie libre de mélange molaire  $g^M$  telle qu'elle a été calculée par Vidal (1997), en fonction de la composition à pression et température constante en supposant que le **système est homogène liquide**. L'enthalpie libre molaire de mélange  $g^M$  a été calculée de la manière suivante :

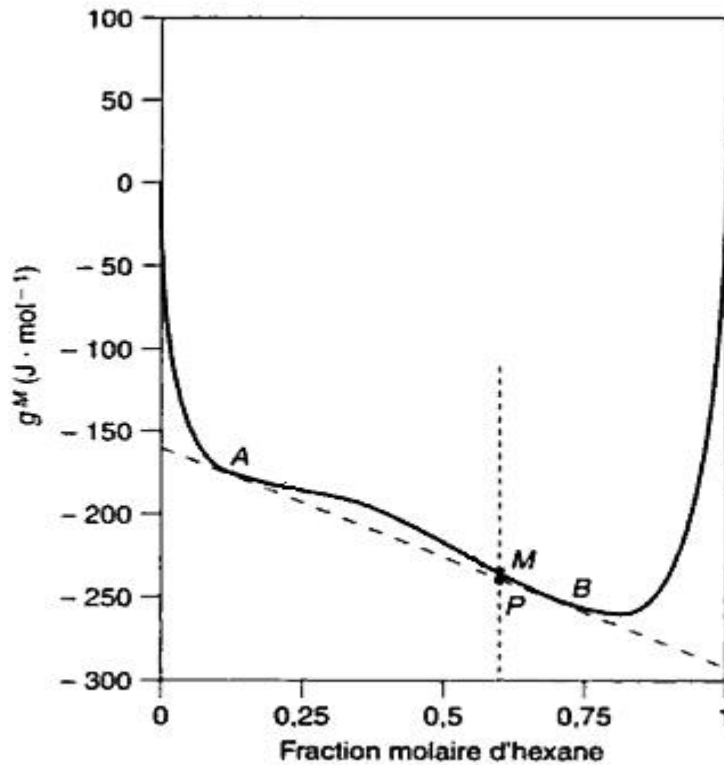
$$g^M = g^E + x_1.RT \ln x_1 + x_2.RT \ln x_2 \quad \text{Eq. 5}$$

Où  $g^E$  : Enthalpie libre molaire d'excès. Celle-ci a été calculée à l'aide du modèle NRTL que nous détaillerons ultérieurement.

R : Constante des gaz parfaits, égale à  $8,31447 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ;

T : Température (K).

On constate qu'il existe une droite simultanément tangente à la courbe en deux points A et B. On parle d'une bitangente. Il vient alors que pour tout système dont la composition globale est comprise entre celles correspondant aux points de tangence, il y a apparition de deux phases liquides. En effet, l'enthalpie libre molaire d'un système qui serait formé de deux phases dont les compositions respectives sont  $x_{1A}$  et  $x_{1B}$  est représentée sur le diagramme par le segment de droite [AB]. Cette configuration permet d'obtenir une valeur de  $g^M$  inférieure à celle du système monophasique, ce qui correspond à la configuration la plus stable. Les deux phases liquides constituant le système sont alors en équilibre.



**Figure 4: Variation de l'enthalpie libre de mélange du système n-hexane, méthanol en phase liquide en fonction de la composition,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{atm}}$  [Vidal, 1997]**

Si on étudiait la déformation de la courbe  $g^M(x)$  avec la température, on constaterait qu'à plus haute température, les deux points A et B ayant la même tangente se rapprochent et finissent par se confondre. On est alors au point critique de miscibilité ( $x_{\text{csm}}$ ,  $T_{\text{csm}}$ ) du mélange. Les compositions des points A et B pour chaque température permettent de tracer la courbe dite binodale, comme la figure 1.  $T = f(x_A)$  donne la composition du liquide L et  $T = f(x_B)$  donne la composition du liquide L'.

### III. EQUILIBRES DE PHASES POUR DES MELANGES BINAIRES

Rappelons que deux phases sont en équilibre si les potentiels chimiques de chaque composé  $i$  sont identiques dans les deux phases (Eq. 1 pour un équilibre liquide-liquide ou Eq. 6 pour un équilibre liquide-vapeur). La condition d'équilibre peut aussi s'exprimer par l'égalité de leurs fugacités dans les deux phases.

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad \text{pour } i=1 \text{ à } n \quad \text{ou} \quad f_i^L = f_i^V \quad \text{pour } i=1 \text{ à } n \quad \text{Eq. 6}$$

Avec  $\mu_i^V$  : Potentiel chimique du composé i dans la phase vapeur V;  
 $f_i^V$  : Fugacité du composé i dans la phase vapeur V;

Différents modèles, plus ou moins empiriques, ont été développés afin de permettre de calculer les propriétés des différentes phases en fonction de la nature des composés, la température, la pression, la composition... Il est ainsi possible de déterminer l'état du mélange et de savoir si les conditions d'existence de plusieurs phases en équilibre sont remplies.

Avant de calculer dans le détail l'ensemble des propriétés d'un mélange, il est utile de rappeler la notion de variance d'un système. Cette dernière est déterminée avec la règle des phases de Gibbs (Eq.7).

La variance ( $V_r$ ) d'un système désigne le nombre de données nécessaires au calcul des propriétés d'un système, elle correspond aussi au nombre de degrés de liberté du système [Wauquier, 1998]. Un simple bilan entre les grandeurs intensives (Température, pression, composition de chaque phase) d'une part, et d'autre part, les relations d'égalité que doivent vérifier les potentiels chimiques, conduit à la règle des phases de Gibbs :

$$V_r = n + 2 - \varphi \quad \text{Eq. 7}$$

Où  $n$  : Nombre de constituants indépendants du système ;  
 $\varphi$  : Nombre de phases.

Par exemple, pour un mélange binaire avec 2 phases liquides sans phase gaz à l'équilibre, alors  $V_r = 2 + 2 - 2 = 2$ . Si l'on fixe la température et la pression alors les compositions de chaque phase sont imposées.

Nous allons présenter ci-après les modèles décrivant l'équilibre liquide-liquide et justifier le choix d'un modèle empirique dans le cadre de cette étude. Ensuite les modèles les plus courants pour calculer les équilibres liquide-vapeur seront présentés et le choix du modèle NRTL sera justifié.

### III.1. EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

Sorensen [Sorensen et Arlt, 1979] a examiné les équilibres liquide-liquide du point de vue des données bibliographiques et a présenté les principales méthodes de calcul. Cette étude contient une collection complète de données d'équilibre liquide-liquide (ELL) pour plus de 2000 systèmes binaires, ternaires et quaternaires. Cette collection de données inclut les mélanges avec de l'eau, des hydrocarbures, des alcools, des cétones, des éthers, des esters, des acides organiques, des amines, des nitriles, des hydrocarbures halogénés et soufrés et d'autres composés organiques non-polymères avec un point d'ébullition normal au dessus de 0 ° C. Les données sont corrélées avec les équations NRTL et UNIQUAC. Sorensen note que les calculs d'équilibres liquide-vapeur, et/ou d'équilibres liquide-liquide de mélanges contenant des composés polaires constituent des problèmes délicats qui ne peuvent pas être menés à bien en l'absence de données expérimentales.

Considérons un mélange partiellement miscible à basse température comme montré dans la figure 1 ou la figure 4. Le calcul de l'équilibre liquide-liquide peut être effectué [Vidal, 1997] par le biais de méthodes basées sur l'établissement de l'égalité des potentiels chimiques de chacun des constituants du mélange dans chacune des deux phases liquides. Le potentiel chimique est alors exprimé en fonction de l'enthalpie libre de mélange (Eq. 2 et 3) qui nécessite de déterminer l'enthalpie libre d'excès (Eq. 5). On pourra obtenir  $g^E$  à partir des coefficients d'activité  $\gamma_i$  :

$$g^E = \sum_{i=1}^n R \cdot T \cdot \ln \gamma_i \quad (\text{Où : } n \text{ est le nombre de constituants}) \quad \text{Eq. 8}$$

Il est aussi possible de réécrire la condition d'équilibre définie à l'Eq. 1, directement à l'aide des coefficients d'activité :

$$\gamma_{i,L} \cdot x_{i,L} = \gamma_{i,L'} \cdot x_{i,L'} \quad (\text{pour } i = 1 \text{ à } n) \quad \text{Eq. 9}$$

La pression n'influant que très peu sur les coefficients d'activité [Poling et al., 2000], on peut déduire de l'équation précédente que les équilibres liquide-liquide sont quasiment indépendants de la pression.



Pour prédire ou corrélérer les coefficients d'activité, les modèles tels que : NRTL, UNIQUAC, ou UNIFAC, peuvent être utilisés [Matsuda et al., 2003, Wauquier, 1998]. Mais malgré l'intérêt de ces modèles, il est difficile de trouver des expressions de  $g^E$  qui soient suffisamment précises pour obtenir des résultats fiables sans exiger des temps de calculs trop importants. Le calcul en utilisant les coefficients d'activités nécessitent de tenir compte de leur variation avec la température. De ce fait, dans notre étude, nous avons choisi de représenter l'équilibre liquide-liquide par un modèle empirique proposé par Cox et Herington (1956). Ce modèle propose deux équations (Eq. 10 et 11) pour décrire l'évolution des compositions ( $x$  et  $x'$ ) des deux phases liquides L et L' en équilibre.

Ces équations (Eq. 10 et 11) permettent de représenter la courbe de miscibilité. A partir de données expérimentales d'équilibre liquide-liquide : compositions des phases liquides en équilibre et coordonnées du point critique supérieur de miscibilité ( $x_{csm}$ ,  $T_{csm}$ ), trois paramètres  $K$ ,  $K'$ , et  $\xi$  sont déterminés par régression pour ajuster la courbe au plus près des données expérimentales.

$$\text{Si } x < x_{csm} \text{ alors } T - T_{csm} = \left[ \frac{1}{K} \cdot \log_{10} \left( \frac{x \cdot (1 - x_{csm})}{(1 - x) \cdot x_{csm}} \right) \right]^{\xi} \quad \text{Eq. 10}$$

$$\text{Si } x > x_{csm} \text{ alors } T - T_{csm} = \left[ \frac{1}{K'} \cdot \log_{10} \left( \frac{x' \cdot (1 - x_{csm})}{(1 - x') \cdot x_{csm}} \right) \right]^{\xi} \quad \text{Eq. 11}$$

Avec  $T_{csm}$  : Température critique supérieure de miscibilité ;

$x_{csm}$  : Titre molaire du point critique supérieur de miscibilité correspondant à  $T_{csm}$  ;

$K$  et  $K'$  et  $\xi$  sont les paramètres ajustables du modèle ;

$\xi$ : Paramètre variant entre 1 et 3 ;

$x$  et  $x'$  : Titre molaire des phases liquides en équilibre à la température  $T$  considérée.

Des valeurs de  $T_{csm}$  ont été recueillies et rassemblées par Francis [Francis, 1961, Francis, 1963] pour un grand nombre de mélanges.

### III.2. EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR

Il existe deux types d'approches ou méthodes pour le calcul des équilibres liquide-vapeur, à savoir, l'approche dissymétrique ( $\gamma$ - $\phi$ ) et l'approche symétrique ( $\phi$ - $\phi$ ). Nous

développerons par la suite les deux approches. Ces deux méthodes diffèrent par la manière de calculer les potentiels chimiques dans l'équation rendant compte de l'équilibre de phase (Eq. 6).

### III.2.1. L'approche $\phi$ - $\phi$

L'approche  $\phi$ - $\phi$  est appelée approche homogène ou symétrique. Dans cette approche, on utilisera une équation d'état (par exemple l'équation d'état de Peng Robinson, ou encore de Soave-Redlich-Kwong) pour déterminer à la fois les fugacités (ou plus précisément les coefficients de fugacité  $\phi_i$ ) dans la phase liquide et la phase vapeur.

Nous rappelons l'équation 6, condition d'équilibre entre phases pour un mélange de n constituants :

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,v} \quad (\text{avec } i \text{ allant de } 1 \text{ à } n) \quad \text{Rappel Eq.6}$$

On peut exprimer le potentiel chimique à l'aide des coefficients de fugacité  $\phi$  dans les phases liquide et vapeur de la manière suivante :

$$\mu_{i,l}(T, P, x_i) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i + RT \ln \phi_{i,l} \quad \text{Eq.12}$$

$$\mu_{i,v}(T, P, y_i) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln y_i + RT \ln \phi_{i,v} \quad \text{Eq.13}$$

Où  $\mu_i^0$  désigne le potentiel chimique de l'espèce  $i$  rapporté à l'état standard (corps pur considéré comme gaz parfait sous une pression de 1 bar).

L'équation 6 devient donc :

$$\mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i + RT \ln \phi_{i,l} = \mu_i^0(T, P) + RT \ln y_i + RT \ln \phi_{i,v} \quad \text{Eq.14}$$

Après simplification, on obtient l'expression suivante :

$$x_i \phi_{i,l} = y_i \phi_{i,v} \quad (i \text{ allant de } 1 \text{ à } n) \quad \text{Eq.15}$$

Cette équation permet de déterminer les compositions de la phase vapeur et donc conduit au calcul des équilibres liquide-vapeur.

Cette approche présente l'avantage d'être applicable à haute pression et de permettre le calcul d'autres propriétés du mélange : densité, capacité calorifique, enthalpie et entropie,... De plus, cette méthode utilise la même équation d'état pour la phase liquide et la phase vapeur. Toutefois, l'utilisation de règles de mélange classiques limite la méthode aux mélanges apolaires ou faiblement polaires.

### III.2.2. L'approche $\gamma$ - $\phi$

Dans notre étude, l'approche utilisée pour le calcul des équilibres liquide-vapeur (ELV) est l'approche  $\gamma$ - $\phi$ . L'approche  $\gamma$ - $\phi$  est dite aussi approche hétérogène ou dissymétrique. Cette méthode applique aux deux phases liquide et vapeur en présence des traitements différents pour l'obtention des potentiels chimiques nécessaires à la résolution des équations d'équilibre.

Cette approche utilise donc un modèle d'énergie de Gibbs d'excès  $g^E$  (UNIFAC ou NRTL par exemple) pour le **calcul du coefficient d'activité en phase liquide ( $\gamma_i$ )**. Les modèles d'énergie de Gibbs d'excès sont nombreux, ils peuvent être choisis en fonction des propriétés de la solution (polarité, association par liaison hydrogène,...), comme le modèle NRTL (Non Random Two Liquids), ou le modèle de Wilson [Vidal, 1997]. Il existe aussi des modèles prédictifs tels que le modèle UNIFAC qui ne nécessite pas de mesures expérimentales pour déterminer les paramètres du modèle.

Par contre, **les coefficients de fugacité en phase vapeur ( $\phi_i$ ) sont calculés par une équation d'état**. Cette approche peut décrire l'équilibre de phase de composés multiples à des pressions modérées (inférieures à 10 bars). Dans le cas de molécules ne s'associant pas en phase vapeur, il est même possible de se contenter d'un modèle gaz parfait dans le cas de pressions modérées.

Le potentiel chimique dans la phase liquide s'écrit alors :

$$\mu_{i,l}(T, P, x_i) = \mu_{i,l}^{pur}(T, P) + RT \cdot \ln x_i + RT \cdot \ln \gamma_{i,l} \quad \text{Eq. 16}$$

Où :  $\mu_{i,l}^{pur}$  désigne le potentiel chimique du corps pur  $i$  dans la phase liquide ;

$\gamma_{i,l}$  : Coefficient d'activité du composé en phase liquide.

Par contre, pour le potentiel chimique dans la phase vapeur, nous utilisons la même équation que pour l'approche  $\phi$ - $\phi$ , que nous rappelons ici :

$$\mu_{i,v}(T, P, y_i) = \mu_i^o(T, P) + RT \cdot \ln y_i + RT \cdot \ln \phi_{i,v} \quad \text{Rappel Eq. 13}$$

Nous avons vu que la condition d'équilibre peut s'écrire comme l'égalité des potentiels et/ou des fugacités dans les deux phases liquide et vapeur (Eq. 6).

A des températures inférieures à la température critique de tous les constituants du mélange, la fugacité en phase liquide peut se calculer en écrivant :

$$f_{i,l} = P_i^s \cdot x_i \cdot \gamma_{i,l} \quad \text{Eq.17}$$

Avec :

$P_i^s$  : Pression de vapeur saturante du composé i (Pa) ;

$x_i$  : Fraction molaire du composé i dans la phase liquide.

Pour la phase vapeur, la fugacité peut s'écrire :

$$f_{i,v} = P \cdot y_i \cdot \phi_{i,v} \quad \text{Eq.18}$$

Avec :

P : Pression totale (Pa) ;

$y_i$  : Fraction molaire du composé i dans la phase vapeur ;

$\phi_{i,v}$  : Coefficient de fugacité du composé i en phase vapeur ;

Si la phase vapeur peut être considérée comme un gaz parfait, le coefficient de fugacité est alors égal à 1.

Alors la combinaison des équations 17 et 18 conduit à l'équation 19 reliant la pression partielle en phase vapeur et la fraction molaire en phase liquide.

$$P \cdot y_i = P_i^s \cdot x_i \cdot \gamma_{i,l} \quad \text{Eq.19}$$

Cette approche est intéressante du fait qu'il existe de nombreux modèles permettant de calculer les coefficients d'activité en phase liquide, dont certains sont prédictifs. Cependant, l'application de deux modèles différents aux deux phases en équilibre ne permet pas de traduire la continuité de ces deux états à l'approche du point critique. Aussi, l'utilisation de cette approche n'est applicable aux calculs d'équilibre liquide-vapeur qu'aux faibles pressions. Elle est donc adaptée à notre cas d'étude ; puisque nous travaillons à des pressions inférieures à 3 bar.

Nous décrirons par la suite les différents modèles de calcul des coefficients d'activité.

### III.2.3. Calcul des coefficients d'activité

Les coefficients d'activité ( $\gamma_{i,l}$ ) sont calculés par un modèle d'énergie de Gibbs d'excès. De nombreux modèles proposent une relation de l'énergie de Gibbs d'excès en fonction de la concentration à température constante pour les mélanges liquides non idéaux. Ces modèles nécessitent toutefois un certain nombre de données expérimentales afin de déterminer leurs paramètres.

Les modèles de Van Laar et Margules sont limités en général aux systèmes binaires. Des modèles plus récents tels que : Wilson, NRTL, UNIQUAC, sont les plus employés et sont adaptés aux mélanges multi-composants en n'exigeant que des paramètres d'interaction relatifs aux systèmes binaires.

- Le modèle de Wilson est fondé sur le concept de la composition locale et est appliqué aux mélanges qui s'écartent de l'idéalité. Il prend en compte la composition de la phase liquide et la température. [Vidal, 1997]
- Le modèle NRTL (Non Random Two Liquids) est aussi fondé sur le concept de la composition locale, il permet aussi de représenter les équilibres liquide-liquide. [Vidal, 1997]
- Le modèle UNIQUAC est développé sur la base théorique thermodynamique fournie par le modèle de réseau quasi chimique de Guggenheim. [Vidal, 1997]

Le comportement des coefficients d'activité peut être décrit par un des modèles d'énergie de Gibbs, ou d'enthalpie libre d'excès. L'énergie de Gibbs d'excès d'un mélange et les coefficients d'activité des différents composants sont reliés par :

$$g^E = RT \cdot \sum_{i=1}^n x_i \ln \gamma_{i,l} \quad \text{Eq.20}$$

Pour les liquides, la température et la composition sont les variables qui affectent le plus fortement  $g^E$ .

Pour des mélanges binaires, les formes les plus simples permettant de traduire la dépendance de  $g^E$  avec la composition, à température constante, sont polynomiales. Redlich-Kister a proposé une forme particulière :

$$\frac{g^E}{x_1 \cdot x_2 \cdot RT} = a + b(x_1 - x_2) + c \cdot (x_1 - x_2)^2 + \dots \quad \text{Eq.21}$$

Avec :

a, b, c : Paramètres empiriques ajustables.

Il s'agit d'une méthode empirique pour calculer  $g^E$  et par conséquent les paramètres doivent être déterminés à partir d'ajustements paramétriques de données expérimentales, et ceci pour chaque système étudié.

Dans notre étude, nous utilisons pour le calcul des équilibres liquide-vapeur (ELV) l'approche  $\gamma$ - $\phi$ . De ce fait, nous avons utilisé le modèle NRTL à 3 paramètres pour la phase liquide et le modèle de gaz parfait pour la phase vapeur. [Renon et Prausnitz, 1968]

L'équation NRTL, pour un mélange binaire est donnée par l'équation 22 :

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \cdot x_2 \cdot \left( \frac{\tau_{21} \cdot G_{21}}{x_1 + x_2 \cdot G_{21}} + \frac{\tau_{12} \cdot G_{12}}{x_2 + x_1 \cdot G_{12}} \right) \quad \text{Eq.22}$$

Avec :

$$G_{12} = \exp(-\alpha \cdot \tau_{12}) \quad \text{Eq.23}$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha \cdot \tau_{21}) \quad \text{Eq.24}$$

$$\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT} \quad \text{Eq.25}$$

$$\tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT} \quad \text{Eq.26}$$

Où :  $b_{12}$ ,  $b_{21}$  et  $\alpha$  sont les paramètres ajustables du modèle, il est à noter qu' $\alpha$  traduit le caractère non aléatoire de la répartition des molécules 1 et 2 autour d'une molécule.

L'équation NRTL permet de bien représenter le comportement de mélanges divers, même fortement non idéaux. De plus, elle permet de prédire de façon relativement fiable le comportement des systèmes multi-constituants à partir de l'ajustement des paramètres binaires. Les trois paramètres du modèle NRTL peuvent être déterminés à température donnée.

L'expression des coefficients d'activité pour un mélange binaire à partir de l'expression de  $g^E$  du modèle NRTL est alors [Benedek et Olti, 1985] :

$$\gamma_1 = \exp \left( x_2^2 \cdot \left( \frac{\tau_{21} \cdot G_{21}^2}{(x_1 + x_2 \cdot G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} \cdot G_{12}}{(x_2 + x_1 \cdot G_{12})^2} \right) \right) \quad \text{Eq.27}$$

$$\gamma_2 = \exp \left( x_1^2 \cdot \left( \frac{\tau_{12} \cdot G_{12}^2}{(x_2 + x_1 \cdot G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} \cdot G_{21}}{(x_1 + x_2 \cdot G_{21})^2} \right) \right) \quad \text{Eq.28}$$

#### IV. CALCUL DES PROPRIETES

Dans le domaine du génie des procédés de nombreuses propriétés sont utilisées comme le potentiel chimique, l'enthalpie, l'entropie, la chaleur spécifique, la pression de vapeur saturante ou le volume critique. Chaque espèce présente dans la solution apporte une contribution à chacune de ces propriétés.

##### IV.1. ETAT DE REFERENCE

Pour le calcul de certaines propriétés, telles que les enthalpies, il faut définir un état de référence pour chacun des constituants du mélange. En effet, cette grandeur est définie à une constante près. L'état de référence choisi n'a aucune influence sur les résultats finaux des simulations car les grandeurs que nous cherchons à évaluer, des quantités de chaleur essentiellement, sont toujours des fonctions de différences d'enthalpie. Le choix de l'état de référence est donc arbitraire et défini pour des raisons pratiques.

Il convient donc de choisir les conditions pour lesquelles, la valeur de l'enthalpie spécifique du corps considéré a une valeur fixée arbitrairement.

**Nous avons choisi de fixer une valeur nulle à l'enthalpie spécifique de chaque constituant pur considéré à l'état liquide pour une température de 0°C (273,15 K) et sous une pression de 1,013 bar.**

## IV.2. CALCUL DES PROPRIETES DES CORPS PURS

### IV.2.1. Température, pression et volume critique

Dans notre étude, les propriétés critiques sont extraites de la littérature. Plus précisément, elles sont extraites de la base de données DIPPR (Design Institute for Physical Property Data). [DIPPR, 1985]

Nous avons aussi recensé plusieurs méthodes et équations permettant le calcul des propriétés critiques ( $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$ ) comme par exemple la méthode de Lydersen [Reid et al., 2001] qui permet d'estimer ses propriétés critiques ( $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$ ) à partir des paramètres attribuables à chacun des groupes constitutifs d'une molécule. Il s'agit donc d'une méthode de contribution de groupes utile lorsqu'aucune donnée de propriété critique n'existe pour le corps étudié.

Les équations de Lydersen sont exprimées comme suit :

$$T_c(K) = T_{eb} \cdot [0,567 + \sum \Delta T - (\sum \Delta T)^2]^{-1} \quad \text{Eq.29}$$

$$P_c(bar) = 1,01325 \cdot M \cdot [0,34 + \sum \Delta P]^{-2} \quad \text{Eq.30}$$

$\Delta T$  et  $\Delta P$  correspondent aux contributions de groupes de la méthode de Lydersen pour chaque groupement fonctionnel. Les valeurs tabulées de  $\Delta T$  et  $\Delta P$  sont disponibles dans la littérature. [Reid et al., 2001].  $M$  est la masse molaire.

### IV.2.2. Calcul des capacités calorifiques

La théorie cinétique des gaz conduit, dans le cas des composés mono et diatomique à des résultats particulièrement simples : les capacités calorifiques sont pratiquement invariantes avec la température. Toutefois, pour des molécules plus complexes, la capacité calorifique dépend de la nature du corps considéré et de la température. Il faudra tenir compte, dans son calcul, des mouvements de rotation des groupements constituant la molécule (et éventuellement des barrières de rotation), et des vibrations des liaisons interatomiques. Ce calcul conduit généralement à des expressions complexes, difficilement intégrables, ce qui constitue un inconvénient majeur lors du calcul des variations d'enthalpie et d'entropie. Il est préférable généralement d'appliquer des expressions plus empiriques qui permettent cependant de déterminer avec toute la précision requise des résultats de calculs rigoureux.



Dans notre étude, les capacités calorifiques liquides ( $C_{p_l}$ ) et gaz ( $C_{p_g}$ ) sont calculées à partir de formules extraites à partir de la base de données de la DIPPR [DIPPR, 1985] :

$$Cp_{li} = A + B.T + C.T^2 + D.T^3 + E.T^4 \quad \text{Eq.31}$$

Avec :

A, B, C, D, E : paramètres empiriques.

$$Cp_{gi} = A + B \cdot \left[ \frac{\frac{C}{T}}{\text{Sinh}\left(\frac{C}{T}\right)} \right]^2 + D \cdot \left[ \frac{\frac{E}{T}}{\text{Cosh}\left(\frac{E}{T}\right)} \right]^2 \quad \text{Eq.32}$$

Avec :

A, B, C, D, E : paramètres empiriques.

Dans un souci de simplification du modèle et pour que celui-ci ne comporte que des paramètres possédant une interprétation physique simple, nous avons choisi de considérer que les capacités calorifiques étaient constantes sur le domaine de température considéré. Les capacités calorifiques liquide et vapeur des constituants purs sont calculées à la température de 20°C. La variation assez modérée de cette propriété avec la température nous permet de justifier ce choix.

#### IV.2.3. Chaleur latente de vaporisation ( $L_v$ )

La chaleur latente de vaporisation peut être calculée par plusieurs équations. Nous avons utilisé l'expression suivante pour le calcul de l'enthalpie de vaporisation d'un corps pur. Cette équation est extraite de la base de données DIPPR [DIPPR, 1985], qui s'écrit comme suit:

$$Lv_i = A.(1 - T_{ri})^{(B + (C.T_{ri}) + (D.T_{ri}^2) + (E.T_{ri}^3))} \quad \text{Eq.33}$$

Avec :

A, B, C, D, E : Paramètres de l'équation ;

$Lv_i$  : Chaleur latente molaire de vaporisation du composé i (J/mol) ;

$T_{ri}$  : Température réduite du composé i (-)

La température réduite est déterminée par la formule suivante :

$$T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}}$$

$T_{ci}$  : Température critique du composé i (K).

#### IV.2.4. Enthalpie molaire

Nous rappelons que l'enthalpie d'un corps pur est toujours calculée par rapport à un état de référence, comme le montre la relation suivante :

$$h(T, P) = h_{ref}(T_0, P_0) + \Delta h(T_0 \rightarrow T, P_0 \rightarrow P) \quad \text{Eq.34}$$

Avec

$h(T, P)$  : Enthalpie molaire (J/mol) à la température T et sous la pression P;

$h_{ref}(T_0, P_0)$  : Enthalpie molaire (J/mol) aux conditions de référence : température  $T_0$  et pression  $P_0$  (on choisit en général,  $h_{ref} = 0$ ) (J/mol).

Pour l'état de référence que nous avons défini, l'enthalpie du liquide est nulle à  $T_0 = 0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$  et  $P_0 = 1,013\text{bar}$ .

##### a. Enthalpie des corps purs liquides

L'enthalpie d'un composé i pur à l'état liquide (supposé indilatable) est exprimée par la relation suivante :

$$h_{li} = h_{ref\ i}(T_0, P_0) + \int_{T_0}^T C_{p_{li}} \cdot dT + \int_{P_0}^P v_{li} \cdot dP \quad \text{Eq. 35}$$

Avec

$h_{li}$  : Enthalpie molaire du composé i en phase liquide (J/mol);

$C_{p_{li}}$  : Capacité calorifique molaire du composé i liquide ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ );

$v_{li}$  : Volume molaire spécifique du composé i ( $\text{m}^3/\text{mol}$ ).

Dans notre étude, les capacités calorifiques sont considérées constantes et indépendantes de la température. De plus, compte tenu du très faible volume molaire des liquides et du fait que nos simulations sont effectuées de manière isobare, le terme de correction dû à la pression peut être négligé. De ce fait, l'expression de l'enthalpie d'un composé i pur à l'état liquide devient alors:

$$h_{li} = h_{ref\ i} + C_{p_{li}} \cdot (T - T_0) \quad \text{Eq.36}$$

### b. Enthalpie des corps purs à l'état vapeur

L'enthalpie molaire d'un composé pur à l'état vapeur est exprimée en fonction de l'enthalpie du liquide. La phase vapeur est considérée comme un gaz parfait, donc l'enthalpie est indépendante de la pression. De ce fait, l'enthalpie vapeur d'un composé est calculée avec la relation suivante :

$$H_{vi} = h_{ref\ i} + Cp_{li} \cdot (T_{ebi} - T_{ref}) + Lv_i + Cp_{gi} \cdot (T - T_{ebi}) \quad \text{Eq.37}$$

Avec :

$H_{vi}$  : Enthalpie molaire du composé i à l'état vapeur (J/mol) ;

$Cp_{gi}$  : Capacité calorifique du composé i à l'état gazeux ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ );

$T_{ebi}$  : Température d'ébullition du composé i à pression atmosphérique (K);

$Lv_i$  : Chaleur latente molaire de vaporisation du composé i à la température  $T_{ebi}$  (J/mol).

### IV.2.5. Pression de vapeur saturante

La pression de vapeur saturante ou tension de vapeur, notée  $P_i^s$ , est la pression à laquelle la phase gazeuse de la substance pure est en équilibre avec sa phase liquide ou solide à une température donnée. Elle dépend de la température. La pression de vapeur saturante peut être calculée grâce à plusieurs équations empiriques disponibles dans la littérature, telles que l'équation d'Antoine, l'équation de Frost Kalkwarf, l'équation de Cox, l'équation de Wagner ou encore l'équation de Lee Kesler [Vidal, 1997]. Nous avons choisi d'utiliser une forme intégrée de l'équation de Clausius Clapeyron pour le calcul de la pression de saturation dans notre modèle thermodynamique. En effet, nous souhaitons faire apparaître le plus grand nombre possible de paramètres ayant une signification physique claire dans notre modèle. L'un des paramètres importants de l'équation choisie est la chaleur latente de vaporisation.

#### Equation de Clausius Clapeyron

Dans notre modèle le calcul de la pression de saturation est effectué à partir de l'équation de Clausius Clapeyron. [Benedek et Olti, 1985]

L'équation de Clapeyron ne comporte aucune approximation, elle est un exemple simple et particulièrement important des relations que la thermodynamique impose entre des propriétés telles que l'enthalpie, le volume et la caractérisation d'un équilibre. Toutefois il s'agit d'une équation différentielle, dont l'intégration requiert, en principe, la connaissance de

grandeurs (chaleur de vaporisation, volumes molaires) plus difficiles à acquérir que la tension de vapeur elle-même.

L'équation de Clapeyron donne la loi de variation de la pression de saturation  $P_i^s$  d'un corps pur  $i$  avec la température. Pour simplifier la relation de Clapeyron, on peut considérer que le volume molaire de la phase liquide est négligeable devant celui de la phase vapeur, et que celle-ci se comporte comme un gaz parfait ; on aboutit alors à l'expression :

$$\frac{dP_i^s}{dT} = \frac{P_i^s \cdot Lv_i}{RT^2} \quad \text{Eq.38}$$

Ou encore :

$$\frac{dP_i^s}{P_i^s} = \frac{Lv_i}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad \text{Eq. 39}$$

Nous admettons de plus que la chaleur latente de vaporisation ne varie pas avec la température. En effet, l'enthalpie  $Lv_i$  est calculée à la température d'ébullition normale et alors on peut intégrer la relation qui précède et on obtient la forme :

$$\ln \frac{P_i^s}{P_0} = \frac{Lv_i}{R} \left( \frac{1}{T_{eb\ i\ 0}} - \frac{1}{T} \right) \quad \text{Eq.40}$$

Avec :

- $T_{eb\ i\ 0}$  : Température d'ébullition du composé  $i$  sous la pression  $P_0$  (K);
- $P_i^s$  : Pression de vapeur saturante du composé  $i$ , dans la même unité que  $P_0$ ;
- $Lv_i$  : Chaleur de vaporisation du composé  $i$ , en J/mol ;
- $T$  : Température de la vapeur (K).

### IV.3. CALCUL DES PROPRIETES DES MELANGES-REGLES DE MELANGES

Nous allons présenter les différentes règles de mélange et formules de calcul nécessaires pour accéder à partir des grandeurs thermodynamiques des corps purs aux grandeurs de mélanges.

### IV.3.1. Calcul des enthalpies molaires des mélanges liquides

Le mélange liquide est considéré comme idéal. Son enthalpie spécifique est alors calculée comme la somme des enthalpies de chaque corps pur pondérée par son titre molaire, soit :

$$h_{ml} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot h_{li} \quad \text{Eq.41}$$

Avec :

$h_{ml}$  : enthalpie molaire du mélange liquide (J/mol de mélange) ;

$h_{li}$  : enthalpie du composé pur  $i$  liquide. (J/mol).

### IV.3.2. Calcul des enthalpies molaires des mélanges à l'état vapeur

La phase vapeur étant assimilée à un gaz parfait, donc à un mélange idéal, l'expression de l'enthalpie molaire du mélange est donc donnée comme pour le liquide par la somme des enthalpies de chaque composé affectées de son titre molaire  $y_i$ , soit

$$H_{mv} = \sum_{i=1}^n y_i \cdot H_{vi} \quad \text{Eq.42}$$

$H_{mv}$  : enthalpie molaire du mélange vapeur (J/mol de mélange) ;

$H_{vi}$  : Enthalpie du corps pur  $i$  en phase vapeur (J/mol).

## V. METHODES PREDICTIVES DE CALCUL DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE

Les méthodes prédictives permettent d'accéder à l'ensemble des propriétés thermodynamiques et des équilibres de phase à partir d'une connaissance restreinte de quelques propriétés. Nous allons présenter une méthode de prédiction des coefficients d'activité qui a été utilisée dans la 3<sup>ème</sup> partie du chapitre 4 de ce travail pour déterminer les équilibres liquide-vapeur de quelques mélanges pour lesquels nous n'avons que des données d'équilibre liquide-liquide.

Dans le cas où les données expérimentales nécessaires à l'utilisation d'un modèle semi-prédictif ne sont pas disponibles, les coefficients d'activité peuvent être estimés à l'aide de modèles totalement prédictifs. Ces modèles (UNIFAC, UNIFAC modifié, ASOG) sont basés sur le concept de contribution de groupes considérés comme la résultante d'interactions existant entre les groupements constitutifs de la molécule.

### V.1. MODELE UNIFAC

Le modèle d'UNIFAC est une méthode d'estimation des coefficients d'activité par contributions de groupes.

Le modèle UNIFAC (UNIversal Functional Activity Coefficients) est de loin le plus performant et le plus utilisé pour la prédiction des équilibres. Dans ce modèle, comme dans le modèle UNIQUAC, l'enthalpie libre d'excès molaire partielle est la somme de deux contributions données par l'équation 43:

- La première contribution dite combinatoire (notée avec un exposant C dans l'équation 43) qui prend en compte les différences de taille et de forme des constituants du mélange ;
- La seconde, dite résiduelle (notée avec un exposant R dans l'équation 43), qui correspond aux interactions entre groupes chimiques.

$$\ln \gamma_i = (\ln \gamma_i)^C + (\ln \gamma_i)^R \quad \text{Eq.43}$$

La notion de mélange de composés chimiques est substituée par la notion de solution de groupes. Chaque groupe k de cette solution est caractérisé par sa fraction molaire  $x_k$  et son coefficient d'activité  $\Gamma_k$ .

La partie combinatoire de l'équation 43 est calculée par l'équation suivante :

$$(\ln \gamma_i)^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \cdot \sum_{j=1}^n x_j \cdot l_j \quad \text{Eq.44}$$

Avec :

n : nombre de molécules différentes constituant le mélange (-) ;

i désigne l'i-ème molécule du mélange (-) ;

$l_i$  : Paramètre relatif au composé i, il dépend de r, q et z et s'exprime comme suit :

$$l_i = \frac{z}{2} \cdot (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad \text{Eq.45}$$

z : Nombre de coordination, il est compris entre 6 et 12 mais généralement pris égal à 10 ;

$\theta_i$  : Fraction de surface occupée par la molécule i qui s'exprime comme suit :

$$\theta_i = \frac{q_i \cdot x_i}{\sum_{j=1}^n q_j \cdot x_j} \quad \text{Eq. 46}$$

$\Phi_i$  : Fraction de volume occupé par la molécule i dans le mélange qui s'exprime comme suit :

$$\Phi_i = \frac{r_i \cdot X_i}{\sum_{j=1}^n r_j \cdot X_j} \quad \text{Eq. 47}$$

$r_i, q_i$  : Paramètres moléculaires caractéristiques de la molécule  $i$ , ils peuvent être calculés par les formules suivantes :

$$r_i = \sum_{k=1}^p v_k^{(i)} \cdot R_k \quad \text{et} \quad q_i = \sum_{k=1}^p v_k^{(i)} \cdot Q_k \quad \text{Eq.48}$$

$k$  : indice ordinal de groupes (-) ;

$p$  : nombre total de groupes différents dans le mélange (-) ;

$v_k^{(i)}$  : Nombre de groupes  $k$  dans la molécule  $i$  (-) ;

$R_k$ : Paramètres de volume de chaque groupe  $k$  (-) ;

$Q_k$  : Paramètres de surface de chaque groupe  $k$  (-) ;

Les paramètres  $R_k$  et  $Q_k$  sont disponibles dans la littérature [Larsen, 1987] et [Vidal, 1997].

La partie résiduelle de l'équation 43 est fournie par l'équation suivante :

$$(\ln \gamma_i)^R = \sum_k v_k^{(i)} \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad \text{Eq.49}$$

Où  $\Gamma_k$  et  $\Gamma_k^{(i)}$  sont respectivement les coefficients d'activités du groupe  $k$  au sein du mélange et au sein du corps pur  $i$ .

L'expression des coefficients d'activité de groupes  $\Gamma_k$  est donnée par la formule suivante :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \cdot \left[ 1 - \ln \left( \sum_{m=1}^p \Theta_m \cdot \Psi_{mk} \right) - \sum_{m=1}^p \frac{\Theta_m \cdot \Psi_{km}}{\sum_{n=1}^p \Theta_n \cdot \Psi_{nm}} \right] \quad \text{Eq.50}$$

Avec :

$k, n$  et  $m$  représentent les indices de groupes.

$\Theta_m$  : Fraction de surface des groupes  $m$  qui est exprimée par la formule suivante :

$$\Theta_m = \frac{Q_m \cdot X_m}{\sum_{n=1}^p Q_n \cdot X_n} \quad \text{Eq.51}$$

où  $X_m$  : Facteur de Stiel qui représente la fraction de groupes  $m$  dans le mélange et s'exprime

$$\text{comme suit: } X_m = \frac{\sum_{i=1}^n v_m^{(i)} \cdot x_i}{\sum_{i=1}^n x_i \cdot \left( \sum_{l=1}^p v_l^{(i)} \right)} \quad \text{Eq.52}$$

Les termes  $\Psi_{nm}$ ; paramètres d'interaction entre les groupes n et m, dépendent de la température et s'expriment comme suit :  $\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm}}{T}\right)$  Eq.53

Les valeurs des paramètres  $a_{nm}$  sont disponibles dans la littérature. [Larsen, 1987] et [Vidal, 1997]

## V.2. MODELE UNIFAC MODIFIE

Plusieurs auteurs dont Larsen [Larsen et al., 1987] et Gmehling [Gmehling et al., 1993] ont essayé de modifier la version originale de la méthode d'UNIFAC, donnant lieu à plusieurs versions connues sous le nom de méthodes UNIFAC modifiées. D'une façon générale, les modifications portent sur les expressions:

- Du terme combinatoire ;
- Des paramètres d'interaction en fonction de la température ;
- Des fractions volumiques.

Gmehling et al. [Gmehling et al., 1998], proposent une modification du modèle UNIFAC afin de tenir compte plus précisément de la dépendance avec la température. Le terme  $\Psi_{nm}$  est exprimé par la formule suivante :

$$\Psi_{nm} = \exp\left[-\frac{a_{nm} + b_{nm} \cdot T + c_{nm} \cdot T^2}{T}\right] \quad \text{Eq.54}$$

Les valeurs des paramètres d'interaction  $a_{nm}$ ,  $b_{nm}$  et  $c_{nm}$  sont disponibles dans la littérature. [Gmehling et al., 1993] et [Gmehling et al., 1998]

Le modèle UNIFAC sera utilisé pour certains mélanges pour lesquels nous ne disposons pas de données expérimentales d'équilibres de phases.



## VI. CONCLUSION

Les principes et les lois thermodynamiques utilisées pour simuler le cycle de TTAD ont été rappelés. Les lois permettant de décrire les équilibres de phases : équilibre liquide-liquide et équilibre liquide-vapeur que nous avons choisies pour constituer la base mathématique de l'outil de simulation développé dans le chapitre suivant ont été présentées.

Nous avons donc choisi d'utiliser un modèle thermodynamique simple et comportant des équations et lois mettant en jeu un nombre réduit de paramètres avec un sens physique afin de faciliter par la suite l'analyse des résultats de l'optimisation du mélange de travail du cycle de TTAD.

Nous avons donc choisi d'utiliser pour la détermination des équilibres de phase :

- L'équation empirique de Cox et Herington pour décrire l'équilibre liquide-liquide ;
- L'approche  $\gamma$ - $\phi$  pour la détermination de l'équilibre liquide-vapeur.

Les propriétés des corps purs ( $T_{eb\ i}$ ,  $T_{c\ i}$ ) ont été prises de la base de données DIPPR. Aussi, les propriétés suivantes ( $C_{p\ li}$ ,  $C_{p\ gi}$ ,  $L_{v\ i}$ ) ont été déterminées par des équations extraites de la même base de données. De plus, nous avons choisi d'utiliser l'équation de Clausius-Clapeyron pour la détermination de la pression de vapeur saturante en fonction de la température.

Nous avons utilisé une règle de mélange simple pour le calcul des enthalpies molaires des mélanges liquides et des mélanges à l'état vapeur.

Une description détaillée des algorithmes qui sont utilisés pour résoudre les problèmes d'équilibre de phases sera exposée dans le chapitre suivant. L'outil de simulation développé lors de ce travail sera présenté. Il associe les modèles thermodynamiques précédemment décrits aux bilans thermiques et massiques sur chaque élément du TTAD. Il permet ainsi de calculer les performances de la machine en particulier en fonction des propriétés des composés du mélange étudié.

---

**RÉFÉRENCES**

- Baker, L. E., Luks, K. D. Critical point and saturation pressure calculations for multicomponents systems, Soc. Petrol. Eng. J., 1978.
- Baker, L. E., Pierce, A. C., Luks, K. D. Gibbs energy analysis of phase equilibria, Soc. Petrol. Eng. J., 1982, p. 731-741.
- Benedek, P., Olti, F. Computer aided chemical thermodynamics of gases and liquids, Theory, Models, Programs, A Wiley-Interscience Publication, 1985, ISBN: 0-471-87825-1.
- Cox, J. D., Herington, E. F. G. The coexistence curve in liquid-liquid binary systems, Transactions of the Faraday Society, 1956, vol. 52, p. 926-30.
- DDB, Dortmund Data Bank, DETHERM, version.2, DECHEMA. Germany, 2007.
- DIPPR, the Design Institute for Physical Property Data, Data compilation of pure compound properties, 1985, version 8.0. USA.
- Francis, A. W. Liquid liquid Equilibrium, Inter Science, 1963.
- Francis, A. W. Critical solution temperatures, Advances in Chemistry series, Am. Chem. Soc, 1961; vol. 32.
- Gmehling, J., Li, Jidding, Schiller, M. A modified UNIFAC model. II. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. Ind. Eng. Chem. Res., 1993, vol. 32, p. 178-193.
- Gmehling, J., Lohmann, J., Jakob, A., Li, J., Joh, R. A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 3. Revision and Extension, Ind. Eng. Chem. Res., 1998, vol. 37, p. 4876-4882.
- Heidmann, R. A., Khalil, A. M. The calculation of critical points, AIChE Journal, 1980, vol. 26, p. 769-779.
- Institut français du pétrole, Les méthodes de calcul sur ordinateurs appliquées au raffinage et à la pétrochimie, Collectif, Editions TECHNIP, 1969, ISBN : 2710801078, 9782710801078.
- Larsen, B. L., Rasmussen, P., Fredenslund, A. A modified UNIFAC group contribution model for prediction of phase equilibria and heat of mixing, Ind. Eng. Chem. Res., 1987, vol. 26, p. 2274-2286.
- Matsuda, H., Fujita, M., Ochi, K. Measurement and Correlation of Mutual Solubilities for High-Viscosity Binary Systems: Aniline + Methylcyclohexane, Phenol + Heptane, Phenol + Octane, and Glycerol + 1-Pentanol, J. Chem. Eng. Data, 2003, vol. 48, p. 1076-1080.
- Michelsen, M. L. The isothermal flash problem. Part I, Stability, Fluid phase equilibria, 1982, vol.9, p. 1-19.
- Michelsen, M. L. The isothermal flash problem. Part II, Phase-Split calculation, Fluid phase equilibria, 1982, vol. 9, p. 21- 40.
- Poling, P. E., Prausnitz, J. M., O'Connell, J. P. Properties of gases and liquids, Mc Graw - Hill, 5<sup>ème</sup> edition, 2000, ISBN 0-07-011682-2.
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., De Azevedo, E. G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, 2nd edition, Prentice-Hall, 1968, p. 260-261.
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, B. E. The properties of gases and liquids, -, 5<sup>ème</sup> Edition, Mc Graw Hill, 2001.

Renon, H., Prausnitz, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures, AIChE J., 1968, vol. 14(1), p.135-144.

Simmrock, K. H. Critical data of pure substances, Dechema, 1986, ISBN: 3-921567-77-7.

Sorensen, J. M., Arlt, W. Liquid Liquid Equilibrium Data Collection, Binary Systems, part 1 of Chemistry Data Series, DECHEMA, 1979, vol. 3.

Vidal, J. Thermodynamique, Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière, 1997, Editions Technip.

Wauquier, J-P. (coordinateur), Le raffinage de pétrole : 2. Procédés de séparation, Editions Technip, 1998.

## NOTATIONS

### Abréviations

ASOG: Analytical solution of groups  
 DIPPR: Design Institute for Physical Property Data  
 DDB: Dortmund Data Bank  
 ELLV: Equilibre Liquide-Liquide-vapeur  
 ELV: Equilibre Liquide-vapeur  
 NRTL: Non Random Two Liquids  
 TTAD: Thermo Transformateur à absorption démixtion  
 UNIFAC: UNiversal Functional Activity Coefficients  
 UNIQUAC: UNiversal QUAsi-Chemical theory

### Symboles

A, B, C : Paramètres empiriques ajustables (-)  
 $a_{nm}$  : Paramètres d'interaction entre groupes n et m du modèle UNIFAC (K)  
 $b_{nm}$  : Paramètres d'interaction entre groupes n et m du modèle UNIFAC modifié(-)  
 $b_{12}$  et  $b_{21}$ : Paramètres d'interaction du modèle de NRTL (cal/mol)  
 $c_{nm}$  : Paramètres d'interaction entre groupes m et n du modèle UNIFAC modifié ( $K^{-1}$ )  
 $C_p$  : Capacité calorifique molaire à pression constante ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ )  
 $f_i$  : Fugacité du composé i dans le mélange considéré (Pa)  
 G : Enthalpie libre (J)  
 $G^M$  : Enthalpie libre de mélange (J)  
 g : Enthalpie libre molaire (J/mol)  
 $g^E$  : Enthalpie molaire d'excès (J/mol)  
 $g^M$  : Enthalpie libre molaire de mélange (J/mol)  
 H: Enthalpie spécifique molaire d'un composé ou d'un mélange à l'état vapeur (J/mol)  
 h : Enthalpie spécifique molaire d'un composé ou d'un mélange à l'état liquide (J/mol)  
 K et  $K'$  : Paramètres ajustables du modèle de Cox et Herington (-)  
 k : Indice ordinal de groupes (-)  
 $L_v$  : Chaleur latente molaire de vaporisation (J/mol)  
 M : Masse molaire (g/mol) ;  
 $N_i$  : Nombre de moles du constituant i dans la phase considérée (-)  
 n : Nombre de constituants du système (-)  
 P : Pression (Pa)  
 $P^s$  : Pression de vapeur saturante (Pa)  
 $Q_k$  : Paramètres de surface de chaque groupe k (-)  
 $q_i$  : Paramètres moléculaires (-)  
 R : Constante des gaz parfaits ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ )  
 $R_k$ : Paramètres de volume de chaque groupe k (-)  
 $r_i$  : Paramètres moléculaires (-)  
 T : Température (K)  
 $T_{csm}$  : Température critique supérieure de miscibilité (K)  
 $V_r$  : Variance (-)  
 V : Volume ( $m^3$ )  
 v : Volume spécifique molaire ( $m^3/mol$ )  
 $x_i$  : Titre molaire en constituant i dans la phase liquide(-)  
 $x_{csm}$  : Fraction critique supérieure de miscibilité (-)  
 x,  $x'$  : Titre molaire des phases liquides en équilibre à la température considérée (-)

$X_k$  : Facteur de Stiel qui représente la fraction molaire de groupes k dans le mélange (-)

$y_i$  : Titre molaire en constituant i dans la phase vapeur (-)

$z$  : Nombre de coordination (-)

### Indices

c : critique

csm : critique supérieure de miscibilité

cim : critique inférieure de miscibilité

eb : Ebullition

i : Constituant i

l : liquide

L et L' : Liquides en équilibre

m, n : groupes m et n

ref : référence

v : vapeur

<sub>0</sub> : désigne l'état de référence

### Exposants

C : contribution combinatoire

E : Excès

<sup>id</sup> : état idéal

l : Phase liquide

M : Mélange

R : contribution résiduelle

S : Saturation

V : Phase vapeur

0 : Etat de gaz parfait

\* : corps pur

### Symboles grecs

$\alpha_{12}$  : Coefficient du modèle NRTL (-)

$\gamma_i$  : Coefficient d'activité du constituant i (-)

$\mu_i^l$  : Potentiel chimique du composé i dans la phase liquide (J/mol)

$\Delta P$  : Contribution de pression (Pa)

$\Delta T$  : Contribution de température (K)

$\Delta V$  : Contribution de volume (m<sup>3</sup>)

$\Theta_m$  : Fraction volumique des groupes m (-)

$\theta_i$  : Fraction de surface occupée par le composé i (-)

$\xi$  : Paramètre ajustable de l'équation de Cox et Herington (-)

$\Gamma_k, \Gamma_k^{(i)}$  : Coefficients d'activités du groupe k au sein du mélange et au sein du corps pur i (-)

$\nu_m^{(i)}$  : Nombre de groupes m dans la molécule i (-)

$\Phi_i$  : Fraction de volume occupé par le composé i qui (-)

$\varphi$  : Nombre de phases (-)

$\varphi_i$  : Coefficient de fugacité du constituant i dans la phase vapeur (-)

$\Psi_{nm}$  : Paramètres d'interaction les entre groupes n et m et dépendant de la température (-)

**CHAPITRE III. THERMO TRANSFORMATEUR  
A ABSORPTION-DEMIXTION :  
PRINCIPE ET OUTIL DE SIMULATION**

II.1. Evolution de la consommation d'énergie.....	5
II.2. Mesures Nationales et internationales pour lutter contre le changement climatique .....	11
III.1. Définition .....	14
III.2. Historique des pompes à chaleur .....	15
IV.1. Pompe à chaleur à compression (PACC) .....	18
IV.2. Pompe à chaleur à absorption (PACA).....	20
IV.2.1. Pompes à chaleur à absorption de type I.....	20
IV.2.2. Paca de type II ou thermo-transformateur.....	22
V.1. Facteurs affectant la performance des TTA.....	24
V.2. Limites des TTA .....	25
VI 1 Historique des pompes à chaleur à absorption-démixtion.....	26
VI 2. Description et principe des TTAD.....	28
II.1. Demixtion : Généralités .....	36
II.2. Condition de stabilité d'un mélange liquide .....	38
III.1. Equilibre liquide-liquide .....	43
III.2. Equilibre liquide-vapeur .....	44
III.2.1. L'approche $\varphi$ - $\varphi$ .....	45
III.2.2. L'approche $\gamma$ - $\varphi$ .....	46
III.2.3. Calcul des coefficients d'activité.....	48
IV.1. Etat de référence .....	50
IV.2. Calcul des propriétés des corps purs.....	51
IV.2.1. Température, pression et volume critique .....	51
IV.2.2. Calcul des capacités calorifiques.....	51
IV.2.3. Chaleur latente de vaporisation ( $lv$ ) .....	52
IV.2.4. Enthalpie molaire .....	53
IV.2.5. Pression de vapeur saturante .....	54
IV.3. Calcul des propriétés des mélanges-Règles de melanges.....	55
IV.3.1. Calcul des enthalpies molaires des mélanges liquides .....	56
IV.3.2. Calcul des enthalpies molaires des mélanges à l'état vapeur.....	56
V.1. Modèle UNIFAC .....	57
V.2. Modèle UNIFAC modifié.....	59
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>65</b>
<b>PARTIE 1 : DESCRIPTION DES THERMO-TRANSFORMATEURS .....</b>	<b>67</b>
<b>A ABSORPTION DEMIXTION.....</b>	<b>67</b>
II.1. Cycle sans récupération d'énergie .....	66
II.1.1. Description.....	66
II.1.2. Représentations du cycle sur les diagrammes température-composition (T-x,y) et enthalpie-composition (H-x,y) .....	68
II.2. Cycle avec récupération INTERNE de CHALEUR .....	70
II.2.1. Description.....	70
II.2.2. Représentations du cycle sur le diagramme température-composition (T-x,y) et enthalpie-composition (H-x,y) .....	70
III.1. Saut thermique ( $\Delta T$ ) .....	71
III.1.1. Saut thermique interne ( $\Delta T_i$ ) .....	72
III.1.2. Saut thermique externe ( $\Delta T_e$ ) .....	73
III.2. Rendement thermique .....	74
III.3. Coefficient de performance (COP) .....	75
V.1. Rapport d'alimentation (J) .....	79
V.2. Température de démixtion ( $T_{démix}$ ) .....	79

V.3. Nombre d'étages théoriques (NET) .....	80
V.4. pincement thermique ( $\Delta T_{pin}$ ).....	80
V.5. PRESSION DE TRAVAIL.....	80
II.1. CompOsants du TTAD .....	83
II.1.1. Générateur.....	83
II.1. 2. Colonne de rectification inverse .....	84
a) Description et bilans.....	84
b) Construction de PONCHON-SAVARIT .....	86
c) Recherche des points limites de fonctionnement .....	89
d) Calcul du rapport d'alimentation maximal $J_{max}$ .....	91
II.1.3. Condenseur .....	93
II.1.4. Evaporateur.....	94
II.1.5. Echangeurs de chaleur ( $EC_1$ et $EC_2$ ).....	95
II.2. ARCHITECTURE du programme décrivant le TTAD .....	95
IV.1. Cycle sans récupération interne de chaleur .....	104
IV.2. Cycle avec récupération interne de chaleur.....	106
III.1. Représentation du cycle simple sur les diagrammes température-composition (T-x,y) et enthalpie-composition (H-x,y).....	116
III.2. Représentation du Cycle modifié sur les diagrammes température-composition (T-x,y) et enthalpie-composition (H-x,y).....	117
III.3. Résultats de l'optimisation du cycle .....	118
III.3.1. Saut thermique interne ( $\Delta T_i$ ) – Rendement thermique ( $\eta_{th}$ ) .....	118
III.3.2. Saut thermique interne maximal ( $\Delta T_{i max}$ ) .....	119
IV.1. Influence du rapport d'alimentation (J) de la colonne et du NOMBRE d'ETAGES THEORIQUES (NET) .....	120
IV.1.1 Influence de J sur le saut thermique ( $\Delta T_i$ ou $\Delta T_{i max}$ ) pour NET = 1 à 4 ou NET = $\infty$ .....	120
IV.1.2. Influence de J sur le rendement thermique ( $\eta_{th}$ ) pour NET = 1 à 4 et NET = $\infty$ ... ..	124
IV.2. Influence de la température de démixtion ( $T_{démix}$ ) sur le saut thermique interne maximal ( $\Delta T_{i max}$ ).....	126
IV.2.1. Cycle normal .....	127
IV.2.2. Cycle modifié .....	128
II.1. Variation des propriétés de corps purs pour le cycle normal .....	132
II.1.1. Enthalpie de vaporisation ( $L_{Vi}$ ).....	132
II.1.2. Capacité calorifique du gaz parfait ( $Cp_{gi}$ ).....	136
II.1.3. Capacité calorifique du liquide ( $Cp_{li}$ ) .....	137
II.2. Variation des propriétés de corps purs pour le cycle modifié.....	140
II.2.1. Enthalpie de vaporisation ( $L_{Vi}$ ).....	140
II.2.2.Capacité calorifique du gaz ( $Cp_{gi}$ ) .....	141
II.2.3. Capacité calorifique du liquide ( $Cp_{li}$ ) .....	142
III.1. Paramètres de la courbe de miscibilité de l'équation de Cox et Herington.....	143
III.1.1. Influence des paramètres K et K' sur le saut thermique interne maximal pour les cycles normal et modifié .....	143
III.1.2. Influence du paramètre $x_{csm}$ de l'équation de Cox et Herington .....	145
III.1. 3. Influence du paramètre $T_{csm}$ paramètre de l'équation de Cox et Herington.....	148
III.2. Coefficients d'interaction binaire du modèle NRTL .....	150
III.2.1. Influence des paramètres $b_{12}$ et $b_{21}$ du modèle NRTL.....	150
III.2.2. Influence du paramètre $\alpha$ du modèle NRTL.....	152
IV.1. Influence de la variation de la courbe de miscibilité - Cycle normal et Cycle modifié .....	154



IV.2. Variations simultanée des paramètres de l'équilibre liquide-LIQUIDE et de l'équilibre liquide-vapeur .....	155
IV.2.1. Variation simultanée des enthalpies de vaporisation ( $L_{vi}$ ) et des paramètres K et K' .....	155
IV.2.2. Variation simultanée des capacités calorifiques ( $C_{pli}$ ) et des chaleurs latentes de vaporisation $L_{vi}$ .....	155
IV.2.3. Variation simultanée des paramètres d'interaction ( $b_{12}$ , $b_{21}$ et $\alpha$ ) et $L_{vi}$ .....	156
IV.2.4. Variation simultanée des paramètres d'interaction ( $b_{12}$ , $b_{21}$ et $\alpha$ ) et $L_{vi}$ et $C_{pli}$ ....	156
IV.3. Influence de la variation simultanée des paramètres d'ELL et d'ELV sur les deux types de cycle.....	157
III.1. CRITERES DE choix deS melanges .....	161
III.2. SELECTION DES MELANGES à ETUDIÉ .....	162
IV.1. Comparaison des performances maximales des deux types de cycle.....	164
IV.2. Performances du cycle modifié pour des conditions opératoires fixées.....	168
Influence d'un sel sur l'équilibre liquide-liquide .....	225
Modélisation des équilibres liquide-liquide en présence de sel.....	227
Influence d'un sel sur l'équilibre liquide-vapeur.....	229
I. Enthalpie de vaporisation: (J/kmol) .....	231
II. Données d'équilibre liquide-liquide .....	231
III. Equilibre liquide-vapeur .....	231

## INTRODUCTION

Dans ce chapitre les thermo transformateurs à absorption démixtion (TTAD) et leurs critères de performance seront d'abord présentés.

Ensuite, l'outil de simulation développé pour évaluer les performances de ces TTAD sera présenté. Cet outil sera utilisé pour effectuer l'optimisation du cycle et du mélange de travail. Rappelons que l'objectif de cette étude est de déterminer le mélange et le cycle qui permettront de produire de la chaleur à un haut niveau thermique ( $>100^{\circ}\text{C}$ ) à partir de chaleur résiduaire à bas niveau ( $60^{\circ}\text{C}$  à  $80^{\circ}\text{C}$ ).

Les différents algorithmes établis pour le calcul des performances du cycle seront présentés. Ils sont basés sur les bilans enthalpiques et massiques pour les différents éléments constituant un TTAD et sur des modèles d'équilibre liquide-liquide et liquide-vapeur décrits dans le chapitre précédent.



**Partie 1 : Description des Thermo-Transformateurs  
à Absorption Démixtion**

## **I. INTRODUCTION**

Après la présentation générale des pompes à chaleur et des thermo transformateurs à absorption-démixtion (TTAD) donnée dans le chapitre 1, une description plus détaillée de ces TTAD est proposée dans ce chapitre. Les critères de performance de ces machines seront en particulier décrits puisque ces critères seront les paramètres à calculer par l’outil de simulation pour l’optimisation conjointe du cycle et du mélange de travail des TTAD. Deux cycles ont été étudiés, l’un dit « cycle simple » est sans récupération interne de chaleur. Le second dit « cycle modifié » permet grâce à une récupération interne de chaleur d’améliorer les performances.

La caractéristique essentielle des TTAD est qu’ils mettent en œuvre un mélange présentant une lacune de miscibilité à basse température, les autres propriétés requises pour les mélanges de travail seront décrites pour être prises en compte dans l’optimisation du mélange de travail.

Le détail des cycles parcourus par les fluides dans le cycle simple et le cycle modifié seront présentés à l’aide de diagrammes température-composition ou enthalpie-composition afin de mieux visualiser l’influence de quelques paramètres sur certains critères de performance.

## **II. DESCRIPTION DU CYCLE DE TTAD**

### **II.1. CYCLE SANS RECUPERATION D’ENERGIE**

#### **II.1.1. DESCRIPTION**

Les différents éléments constituant un TTAD, fonctionnant sans récupération interne de chaleur, sont représentés sur la figure 1.

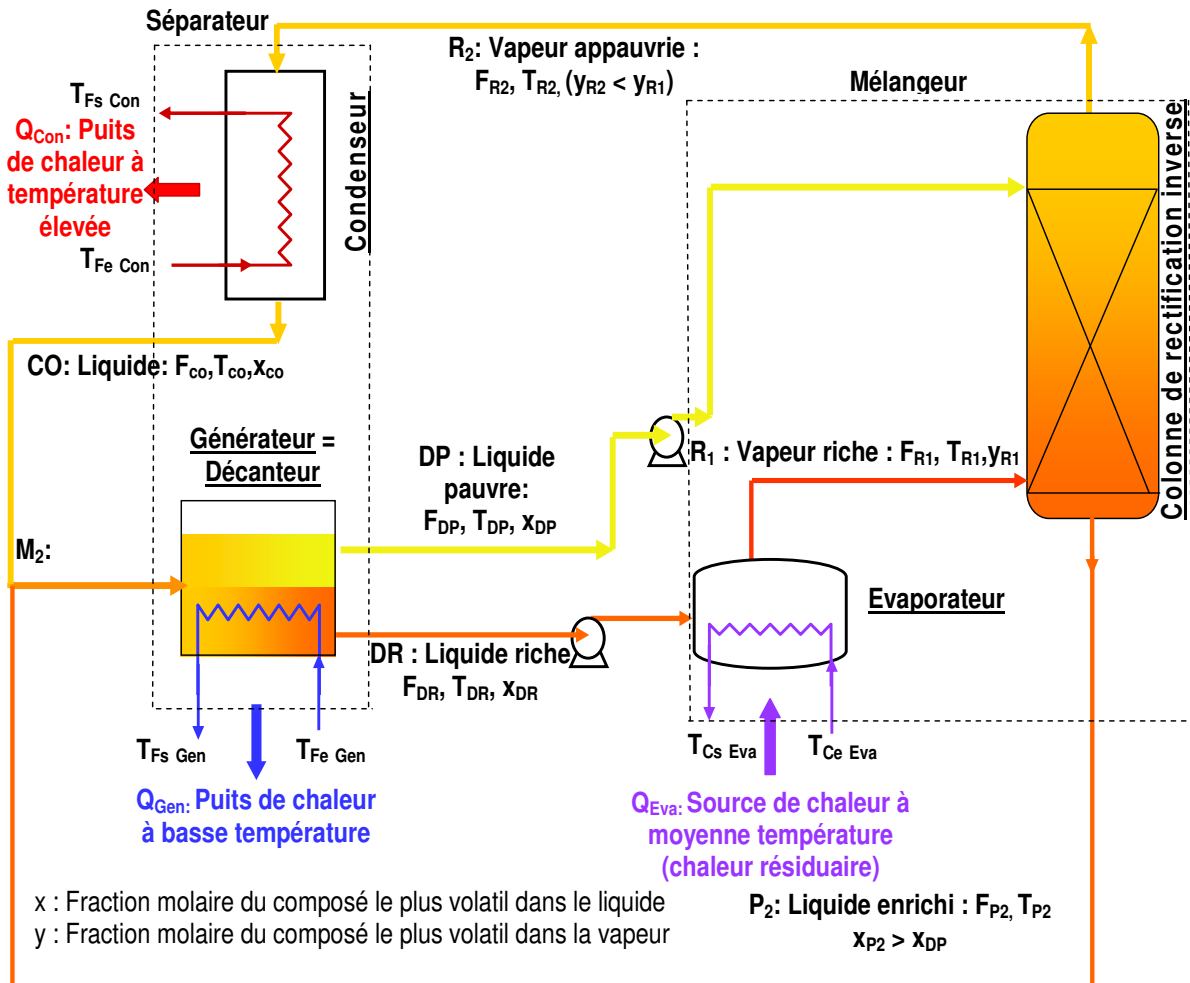


Figure 1 : Schéma d'un TTAD sans récupération interne d'énergie

Le mélange de travail (M) est refroidi dans un décanteur appelé ici « générateur » grâce à une source froide « gratuite » à la température  $T_{Fe\ Gen}$ . Le mélange se sépare en deux liquides : le démixat riche (DR) en composé le plus volatil et le démixat pauvre (DP) en composé le plus volatil<sup>5</sup>. Lors de cette opération, une chaleur ( $Q_{Gen}$ ) est libérée vers un puits de chaleur à basse température. La phase riche (DR) est évaporée dans l'évaporateur en utilisant un flux de chaleur ( $Q_{Eva}$ ) issu d'une source de chaleur à moyenne température  $T_{Ce\ Eva}$ . En sortie de l'évaporateur, la vapeur riche ( $R_1$ ) est re-mélangée avec le liquide pauvre (DP) dans une colonne de rectification inverse qui permet de réaliser l'opération de mélangeage [Alonso, 2000]. La rectification inverse sera présentée plus en détail dans le paragraphe (I.1.2) de la partie II de ce chapitre. La vapeur appauvrie sortant de la colonne de rectification inverse ( $R_2$ ) est condensée dans le condenseur en libérant de la chaleur ( $Q_{Con}$ ) à un niveau de

<sup>5</sup> Dans la suite, on raisonnera toujours sur le composé le plus volatil, une phase dite « riche » est riche en composé le plus volatil. De même, les compositions x et y des phases respectivement liquide et vapeur sont les titres molaires en composé le plus volatil.

température supérieur à celui de l'évaporateur noté  $T_{Fs_{Con}}$ . Le flux de chaleur  $Q_{Con}$  est l'énergie qui est utilisable à un haut niveau thermique, elle définit donc les performances de la machine. Le condensat CO sortant du condenseur et le liquide enrichi ( $P_2$ ) sortant du bas de la colonne de rectification inverse sont renvoyés vers le générateur pour commencer un nouveau cycle.

### II.1.2. REPRESENTATIONS DU CYCLE SUR LES DIAGRAMMES TEMPERATURE-COMPOSITION (T-x,y) ET ENTHALPIE-COMPOSITION (H-x,y)

Le cycle simple est représenté schématiquement sur un diagramme température-composition (T-x,y) sur la Figure 2 et sur un diagramme enthalpie-composition (H-x,y) sur la Figure 3.

- Le point M, représentatif du mélange à l'entrée du générateur est situé sur l'isotherme  $T_{démix}$  dans la zone de non-miscibilité, il se sépare en deux phases représentées par les points DP et DR sur l'isotherme de solubilité et l'isotherme  $T_{démix}$ .
- L'intersection de l'iso-titre  $x_{DR}$  et l'isobare de rosée permet de déterminer le point  $R_1$ . Le segment [DR- $R_1$ ] représente le chauffage et la vaporisation dans l'évaporateur.
- Connaissant les débits et les compositions des phases DP et  $R_1$  entrant dans la colonne de rectification inverse (RI), il est possible de déterminer sur le diagramme enthalpique le point de mélange  $M_1$  sur le segment [DP- $R_1$ ].

$$\text{Avec } x_{M_1} = \frac{F_{R_1} \cdot y_{R_1} + F_{DP} \cdot x_{DP}}{F_{R_1} + F_{DP}} \text{ et } H_{M_1} = \frac{F_{R_1} \cdot H_{R_1} + F_{DP} \cdot h_{DP}}{F_{R_1} + F_{DP}} \quad \text{Eq. 1}$$

Où  $x_{M_1}$  et  $H_{M_1}$  sont respectivement le titre molaire du mélange  $M_1$  et l'enthalpie spécifique molaire du mélange  $M_1$ .

$F_{R_1}$  et  $F_{DP}$  sont respectivement les débits molaires de la vapeur riche  $R_1$  et du démixat pauvre DP.

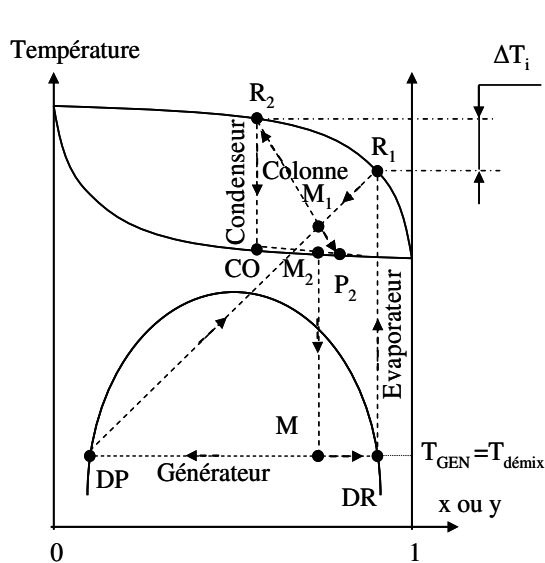
$y_{R_1}$  et  $x_{DP}$  sont respectivement les titres molaires en composé le plus volatil de la vapeur riche  $R_1$  et du démixat pauvre DP.

$H_{R_1}$  et  $h_{DP}$  sont respectivement les enthalpies spécifiques molaires de la vapeur riche  $R_1$  et du démixat pauvre DP.

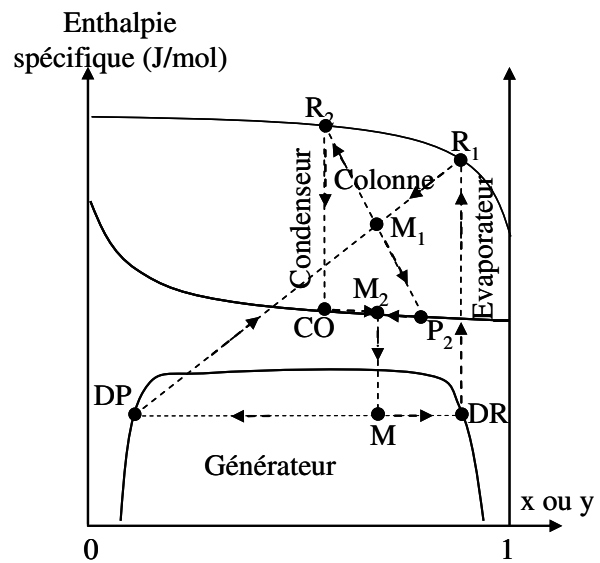
- Connaissant le nombre d'étages auxquels la colonne est équivalente, il est possible à l'aide de la méthode de PONCHON- SAVARIT (décrite au paragraphe I.1.2.b de partie 2 de ce chapitre) de déterminer sur le diagramme enthalpique les points  $R_2$  et  $P_2$  représentatifs respectivement des phases vapeur sortant en tête de colonne et liquide sortant en pied de

colonne situés sur les courbes de rosée et de bulle. Ces points sont alignés avec le point de mélange  $M_1$ .

- Le point CO, représentatif du condensat, est sur l'isobare de bulle avec  $x_{CO} = y_{R2}$ .
- Le point  $M_2$  (d'abscisse  $x_{M2} = x_{M1} = x_M$ ) représente le mélange de  $P_2$  et CO à l'entrée du générateur et le segment  $[M_2M]$  en pointillé représente le refroidissement dans le générateur avant la démixtion.



**Figure 2 : Représentation d'un TTAD sans récupération interne d'énergie sur un diagramme T-x,y**



**Figure 3 : Représentation d'un TTAD sans récupération interne d'énergie sur un diagramme H-x,y**

Le diagramme enthalpie-composition permet de déterminer les flux d'énergie à apporter ou à évacuer au niveau de chaque élément constituant le TTAD (générateur, évaporateur, condenseur).

La figure 3 met ainsi en évidence que, pour le cycle simple, une partie de la chaleur contenue dans les liquides sortant respectivement de la colonne de rectification inverse ( $P_2$ ) et du condenseur (CO) est rejetée dans l'environnement lors du refroidissement du générateur. Elle constitue de ce fait une chaleur perdue. Une optimisation du cycle simple, amène à penser à la réutilisation de cette chaleur perdue. Cette amélioration est proposée dans le paragraphe suivant, ce cycle « modifié » comporte deux échangeurs supplémentaires pour permettre une récupération interne de chaleur.



## II.2. CYCLE AVEC RECUPERATION INTERNE DE CHALEUR

### II.2.1. DESCRIPTION

Le cycle simple de TTAD peut être amélioré en introduisant deux échangeurs additionnels comme montré sur le cycle modifié présenté figure 4. Ce cycle est dit cycle avec récupération interne de chaleur. D'une part, l'échangeur  $EC_1$  permet d'utiliser la chaleur contenue dans le liquide ( $P_2$ ) en sortie de colonne pour préchauffer le liquide sortant du générateur (DR) avant l'entrée dans l'évaporateur. Ceci contribue à une réduction notable de la quantité de chaleur à fournir au niveau de l'évaporateur ( $Q_{Eva}$ ).

D'autre part, l'échangeur  $EC_2$  utilise la chaleur contenue dans le condensat (CO) pour préchauffer le liquide ( $P_1$ ) avant son entrée en tête de colonne. Ceci améliore l'opération de mélange dans la colonne de rectification inverse et de ce fait permet d'obtenir une température de vapeur en sortie de colonne ( $R_2$ ) plus élevée, donc une meilleure revalorisation.

Le démixat riche préchauffé est noté DRC à son entrée dans l'évaporateur tandis que le liquide  $P_2$  refroidi est noté PF.

Le liquide DP préchauffé est noté  $P_1$  à son entrée dans la colonne tandis que le condensat CO refroidi est noté CF.

### II.2.2. REPRESENTATIONS DU CYCLE SUR LE DIAGRAMME TEMPERATURE-COMPOSITION (T-x,y) ET ENTHALPIE-COMPOSITION (H-x,y)

Le cycle modifié est représenté sur les figures 5 et 6 dans un diagramme T-x,y et un diagramme H-x,y.

Il apparaît en particulier figure 5 que la température  $T_{R2}$  dans ce cycle est supérieure à celle obtenue figure 2 pour les mêmes conditions de fonctionnement.

Sur la figure 6, on observe que le segment [DRC- $R_1$ ] est moins long que le segment [DR- $R_1$ ] de la figure 3, ainsi la quantité de chaleur à fournir à l'évaporateur pour produire une mole de vapeur  $R_1$  sera plus faible pour le cycle modifié. En effet, la quantité de chaleur apportée par le refroidissement de  $P_2$  réalisé dans l'échangeur 1 est représentée par le segment [DR-DRC] pour une mole de mélange DR parcourant le cycle.

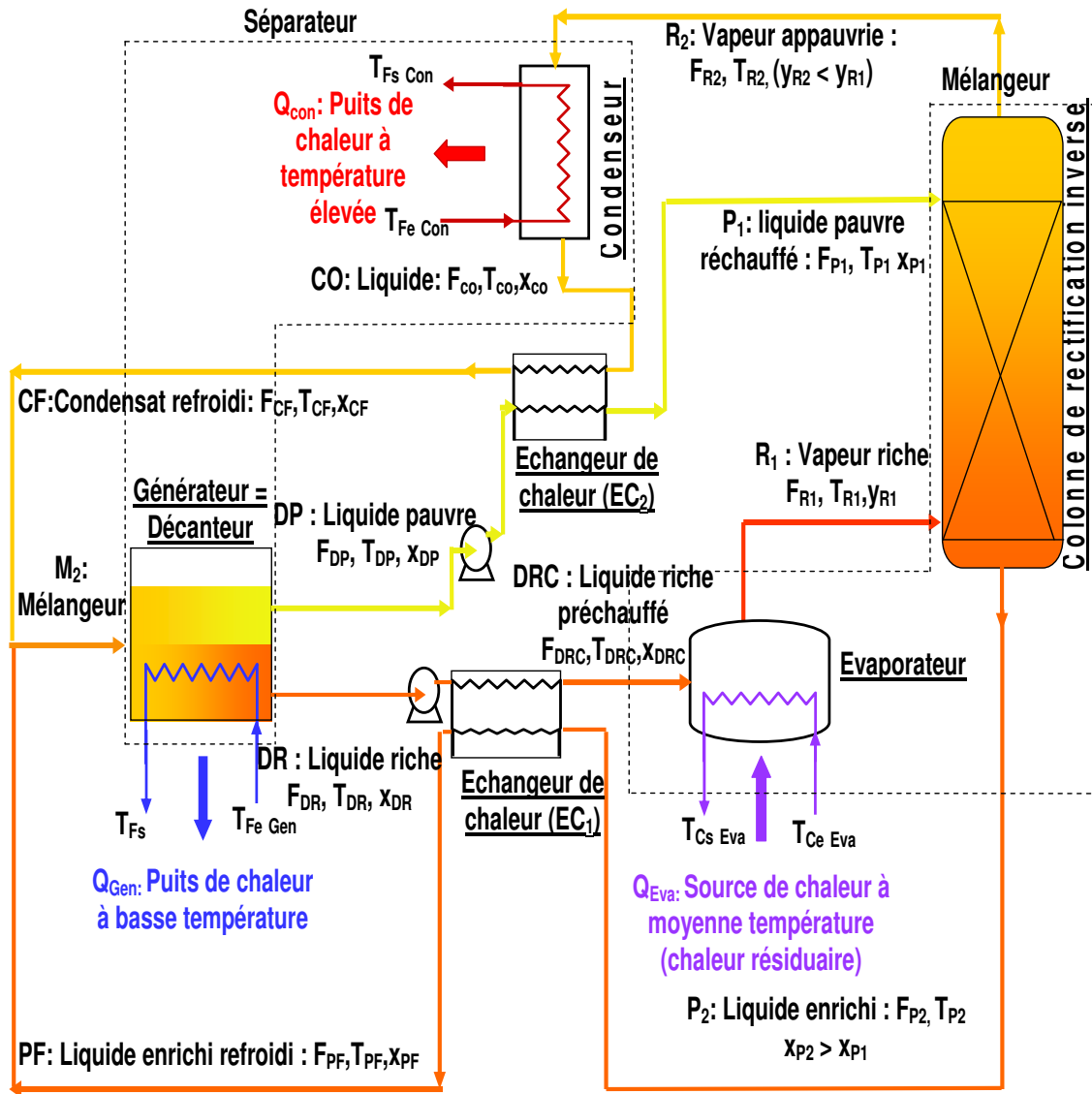


Figure 4 : Schéma d'un TTAD avec récupération interne d'énergie

### III. CRITERES DE PERFORMANCES DES TTAD

Les critères de performances utilisés dans la suite de ce travail pour évaluer les performances des TTAD afin d'optimiser le cycle et le mélange de travail sont décrits ci-après.

#### III.1. SAUT THERMIQUE ( $\Delta T$ )

Deux sauts thermiques sont définis : l'un dit *interne* caractérise la variation de température subie par le mélange parcourant le cycle, l'autre dit *externe* caractérise la différence de température entre les fluides caloporteurs à moyenne et haute température utilisés pour chauffer l'évaporateur et évacuer la chaleur au condenseur.

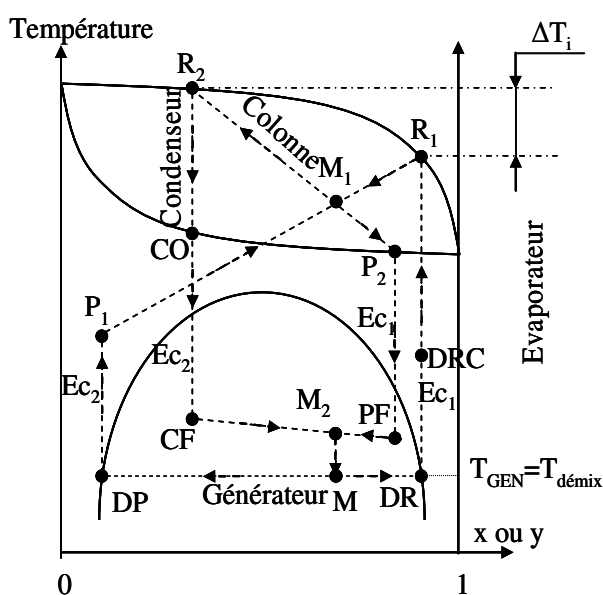


Figure 5 : Représentation d'un TTAD avec récupération interne d'énergie sur un diagramme T-x,y

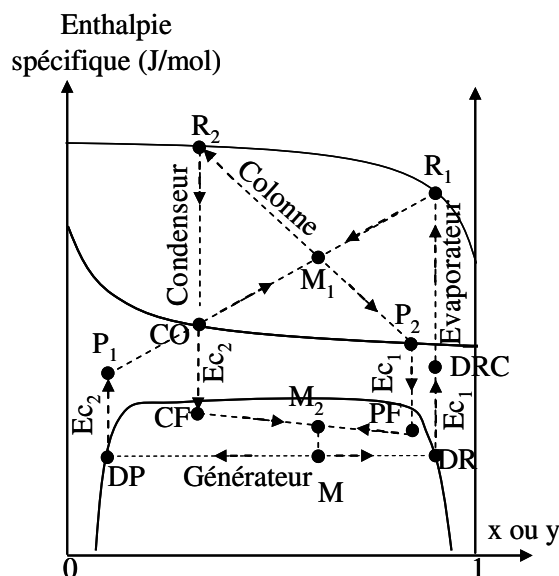


Figure 6 : Représentation d'un TTAD avec récupération interne d'énergie sur un diagramme enthalpie-composition (H-x,y)

### III.1.1. SAUT THERMIQUE INTERNE ( $\Delta T_i$ )

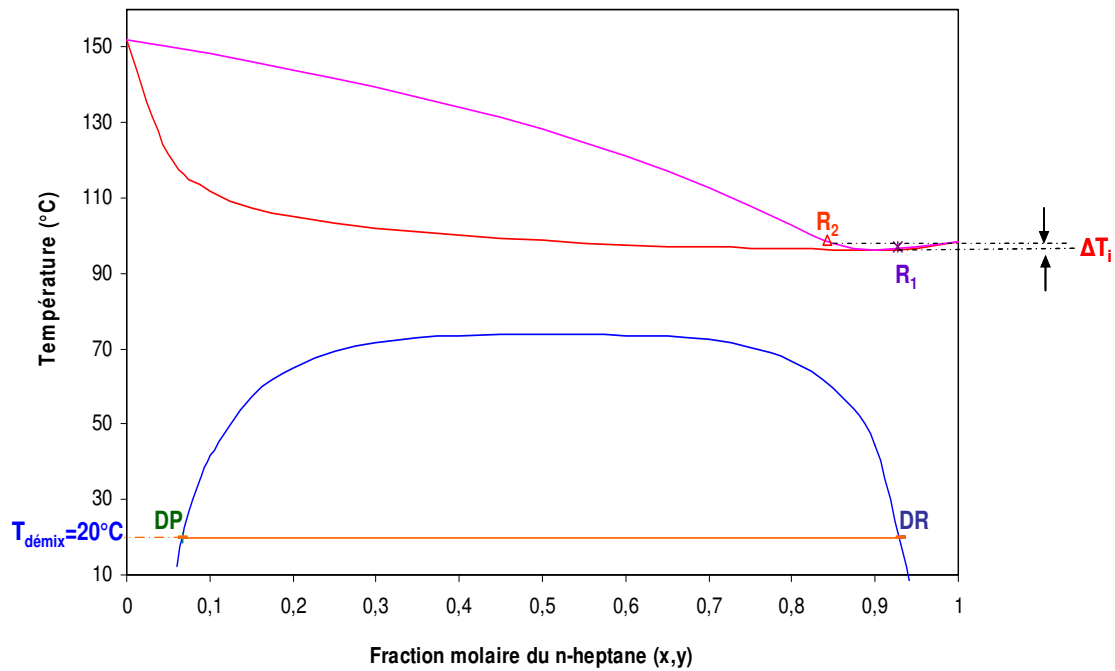
Le saut thermique interne  $\Delta T_i$  mesure le potentiel de revalorisation thermique. Il est égal à la différence entre la température de la vapeur sortant de la colonne de rectification inverse ( $T_{R2}$ ) et la température de la vapeur sortant de l'évaporateur (qui est la température dans l'évaporateur) ( $T_{R1}$ ) (voir Figures 1 à 7).

$$\Delta T_i = T_{R2} - T_{R1} \quad \text{Eq. 2}$$

Avec :  $\Delta T_i$  : Saut thermique interne ( $^{\circ}\text{C}$ ).

Nous présentons sur le diagramme (T-x,y) (Figure 7), le saut thermique interne obtenu pour un TTAD utilisant le mélange n-Heptane / DMF<sup>6</sup> qui constitue notre mélange de référence car ce mélange a déjà été testé avec succès par D. Alonso [Alonso, 2000]. Ce saut thermique reste limité à moins de  $10^{\circ}\text{C}$ , il est même seulement de  $1,7^{\circ}\text{C}$  pour l'exemple de la figure 7 alors que l'objectif est d'atteindre un saut thermique de l'ordre de  $50^{\circ}\text{C}$ . Le saut thermique peut être visualisé également sur les diagrammes T-x,y schématisés des figures 2 et 5.

<sup>6</sup> Les propriétés du mélange n-heptane DMF seront détaillées dans le chapitre IV (1<sup>ère</sup> partie II), le n-heptane est le composé le plus volatil.



**Figure 7 : Diagramme T-x,y du mélange n-Heptane / DMF : visualisation du saut thermique interne pour le cycle simple** (pour une colonne de RI d'un étage théorique,  $F_{P1}/F_{R1} = 0,13$  et pour  $T_{\text{démix}} = 20^{\circ}\text{C}$ )

### III.1.2. SAUT THERMIQUE EXTERNE ( $\Delta T_e$ )

Le saut thermique externe est la différence entre la température de sortie du condenseur ( $T_{\text{FS Con}}$ ) et la température d'entrée de l'évaporateur ( $T_{\text{Ce Eva}}$ ) pour les fluides caloporteurs auxiliaires (voir Figures 1 et 4). Il est exprimé par l'équation 3.

$$\Delta T_e = T_{\text{FS Con}} - T_{\text{Ce Eva}} \quad \text{Eq. 3}$$

Avec :  $\Delta T_e$  : Saut thermique externe ( $^{\circ}\text{C}$ ) ;

$T_{\text{FS Con}}$  : Température de sortie du fluide auxiliaire assurant l'évacuation de la chaleur au condenseur ;

$T_{\text{Ce Eva}}$  : Température d'entrée du fluide auxiliaire assurant le chauffage de l'évaporateur.

Il apparaît que du point de vue des applications industrielles des TTAD, le critère qualitatif d'intérêt sera le saut thermique externe. Toutefois, en considérant uniquement le potentiel intrinsèque de revalorisation thermique de ce procédé, le saut thermique interne

semble être le critère le plus adapté. En effet, le saut thermique interne ne prend pas en compte la différence de température qui existe entre le caloporteur et le mélange de travail dans l'évaporateur, ni entre le mélange de travail et le fluide « frigoporteur » dans le condenseur. Ces différences de température entre mélange de travail et fluides auxiliaires sont uniquement liées à la technologie de l'échangeur employé ainsi qu'à ses dimensions (surface) et aux sources à basse et moyenne température disponibles et ne peuvent être prises en compte lors de la modélisation du TTAD seul.

Notons que le fluide "frigoporteur" qui assure l'évacuation de la chaleur libérée par la condensation de la vapeur R<sub>2</sub> sera réchauffé pour être utilisé comme fluide chauffant : caloporteur dans un autre procédé endothermique. C'est ce fluide qui permettra l'utilisation de la chaleur revalorisée.

### III.2. RENDEMENT THERMIQUE

Le rendement thermique, noté  $\eta_{th}$ , permet de mettre en évidence les performances quantitatives du thermo transformateur. Il est défini comme le rapport de l'énergie utile, c'est-à-dire la chaleur récupérée au condenseur, sur l'énergie coûteuse fournie : ici c'est la chaleur fournie à l'évaporateur. Le rendement thermique est ainsi exprimé par l'équation 4.

$$\eta_{th} = \frac{Q_{utile \text{ récupérée au condenseur}}}{Q_{fournie \text{ à l'évaporateur}}} = \frac{Q_{Con}}{Q_{Eva}} \quad \text{Eq. 4}$$

Avec :  $\eta_{th}$  : Rendement thermique ;

$Q_{Con}$  : Flux de chaleur récupéré au condenseur (W);

$Q_{Eva}$  : Flux de chaleur fourni à l'évaporateur (W).

Le rendement maximum théorique d'un TTAD peut être calculé en considérant une machine idéale réversible sans perte de charge (ne nécessitant donc pas de travail mécanique pour assurer la circulation des fluides), ni perte de chaleur.

Le bilan thermique sur une telle machine conduit à

$$Q_{Eva} = Q_{Gen} + Q_{Con} \quad \text{Eq. 5}$$

Avec  $Q_{Gen}$  : Flux de chaleur extrait au générateur (W);

Le bilan entropique sur une telle machine conduit à :

$$\frac{Q_{Eva}}{T_{Eva}} = \frac{Q_{Gen}}{T_{Gen}} + \frac{Q_{Con}}{T_{Con}} \quad \text{Eq. 6}$$

### Chapitre III. Partie 1 : Description des Thermo-Transformateurs à Absorption-Démixtion

Avec :  $T_{Eva}$ ,  $T_{Gen}$ ,  $T_{Con}$  : Températures absolues du fluide de travail à la sortie de l'évaporateur, du générateur ou du condenseur (K).

La combinaison des équations 5 et 6 permet d'exprimer la chaleur récupérée au condenseur en fonction de celle fournie à l'évaporateur pour en déduire le rendement théorique maximum :

$$Q_{Eva} \left( \frac{1}{T_{Eva}} - \frac{1}{T_{Gen}} \right) = Q_{Con} \left( \frac{1}{T_{Con}} - \frac{1}{T_{Gen}} \right) \quad \text{Eq. 7}$$

Ceci permet de prévoir le rendement thermique maximal en fonction des températures absolues régnant dans les trois éléments principaux du cycle, à savoir : le générateur, l'évaporateur, et le condenseur.

$$\eta_{th \max} = \frac{Q_{Con}}{Q_{Eva}} = \frac{\frac{1}{T_{Eva}} - \frac{1}{T_{Gen}}}{\frac{1}{T_{Con}} - \frac{1}{T_{Gen}}} = \frac{1 - \frac{T_{Gen}}{T_{Eva}}}{1 - \frac{T_{Gen}}{T_{Con}}} \quad \text{Eq. 8}$$

### III.3. COEFFICIENT DE PERFORMANCE (COP)

Par analogie avec les pompes à chaleur à compression, le coefficient de performance peut aussi être défini pour un TTAD.

Le COP d'une pompe à chaleur à compression est défini par l'équation 9 ci-dessous.

$$COP = \frac{Q_{utile}}{W_{fourni}} \quad \text{Eq. 9}$$

Avec : COP : Coefficient de performance ;

$Q_{utile}$  : Flux de chaleur utile (W) ;

$W_{fourni}$  : Puissance mécanique fournie (W).

Pour un thermo transformateur à absorption-démixtion, la chaleur utile évacuée au condenseur est théoriquement égale à la chaleur extraite à partir de la source de chaleur à moyenne température moins la chaleur libérée au niveau du générateur plus l'énergie mécanique requise pour conduire le cycle soit :

$$Q_{Con \text{ théorique}} = Q_{Eva} - Q_{Gen} + W_{fourni} \quad \text{Eq. 10}$$

L'expression du COP devient donc :

$$COP = \frac{Q_{utile}}{W_{fourni}} = \frac{Q_{Con}}{W_{fourni}} \quad \text{Eq. 11}$$

Le coefficient de performance n'a pas réellement de signification pour les TTAD. En effet, le seul travail mécanique fourni au procédé est l'énergie fournie aux pompes. Ces dernières servent seulement à faire circuler les liquides au sein du cycle qui fonctionne sous une pression unique, donc les pompes servent uniquement à vaincre les pertes de charge et la hauteur géométrique. De ce fait, leur consommation énergétique est négligeable devant les quantités de chaleur échangées dans le procédé. Le COP serait donc très élevé. De plus, pour la modélisation d'un TTAD, le calcul de l'énergie consommée par les pompes est nécessaire pour évaluer le COP. Cette énergie dépend des caractéristiques des différents éléments constituant le procédé telles que : diamètre et longueur des canalisations, capteurs ou organes de réglage à l'origine de pertes de charges singulières, type de garnissage dans la colonne, différences de hauteur entre les différents éléments du procédé, etc. Ces caractéristiques sont définies lors de la dernière étape de conception du procédé et ne peuvent être prises en compte lors de l'optimisation des performances des TTAD.

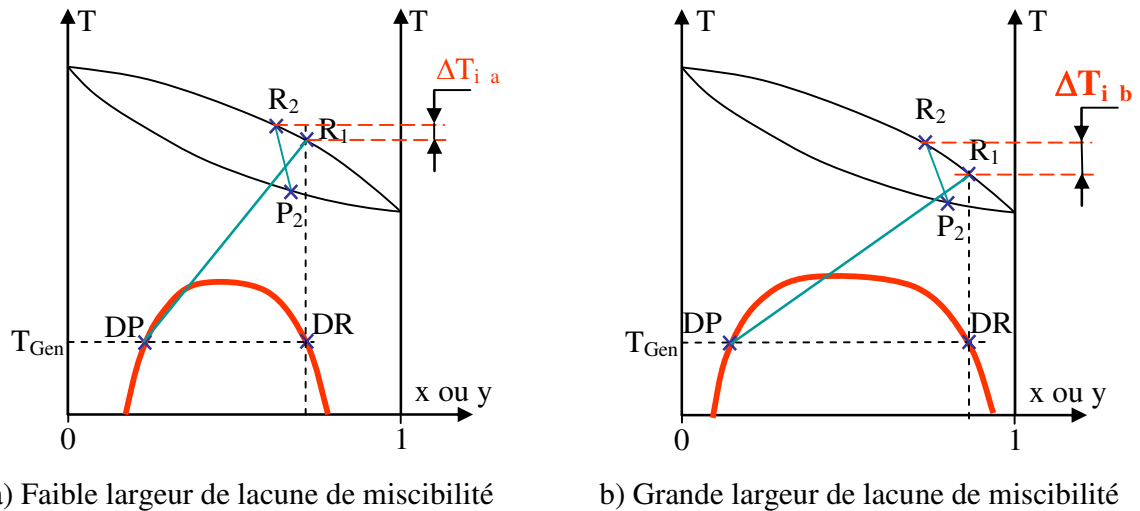
Le recours à l'utilisation de TTAD dépendra essentiellement de l'existence d'une source de chaleur à moyenne température gratuite et de besoins en chaleur à plus haute température sur le même site. La disponibilité d'une source d'énergie mécanique permettant de faire fonctionner les pompes ne sera généralement pas un facteur limitant, donc le COP n'a pas de réel intérêt ici.

Après la description des critères de performance des TTAD, voyons les critères de choix d'un mélange de travail utilisable dans les TTAD.

#### **IV. CARACTERISTIQUES DU MELANGE DE TRAVAIL DES TTAD**

Les fluides de travail des TTAD doivent être en premier lieu des mélanges partiellement miscibles à basse température (proche de la température ambiante). Nous nous limiterons dans un premier temps à la recherche de mélanges binaires présentant une lacune de miscibilité à pression atmosphérique. Néanmoins, le travail à une autre pression pourra être envisagé ultérieurement même si cela conduira à des coûts de fonctionnement et d'investissement plus élevés. D'autres propriétés des mélanges énoncées ci-après sont aussi requises :

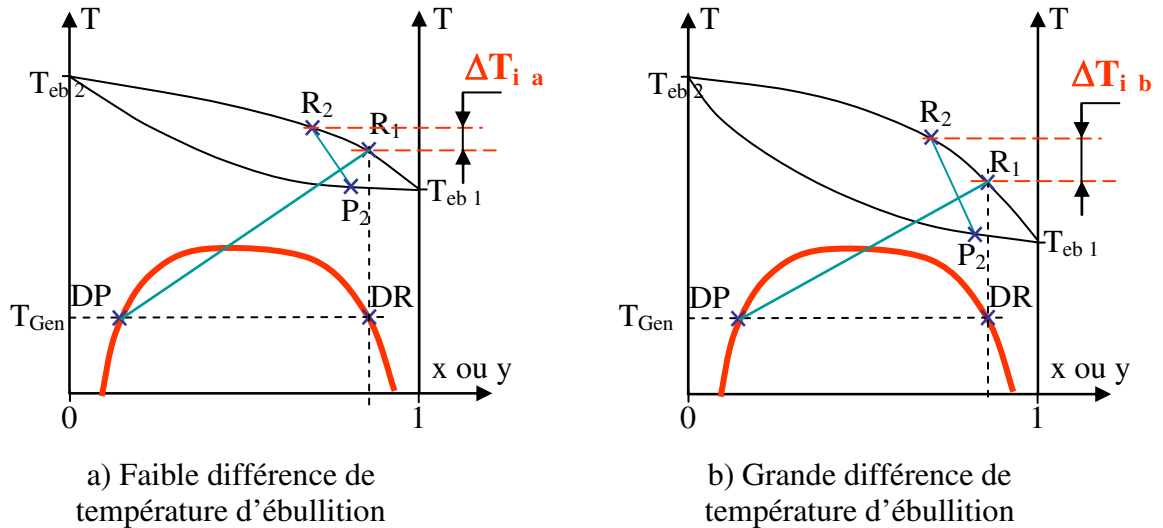
- La largeur de la lacune de miscibilité : Afin d'avoir un saut thermique le plus élevé possible, il est nécessaire que les phases en équilibre liquide-liquide à la sortie du générateur soient les plus pures possibles. Si la largeur augmente cela contribue à une augmentation de la température maximale que l'on peut atteindre au condenseur et par conséquent à l'augmentation du saut thermique comme illustré schématiquement sur la figure 8.



**Figure 8 : Schéma présentant l'influence de la largeur de la lacune de miscibilité pour des courbes d'équilibre liquide-vapeur identiques**

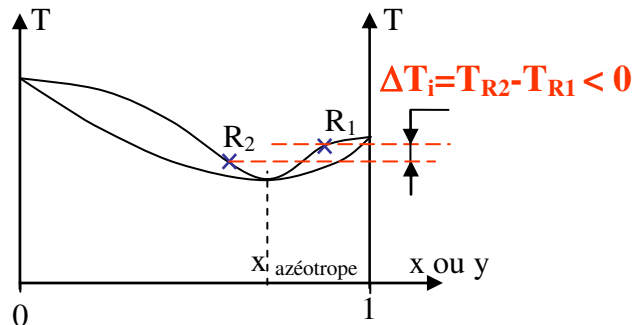
- La différence de densité entre les deux phases liquides en équilibre ainsi que la tension interfaciale doivent être grandes pour que le mélange de travail soit facilement séparable par décantation.
- Un composé doit être beaucoup plus volatil que l'autre : En effet, il faut que les deux composés aient une différence de températures d'ébullition la plus élevée possible afin d'avoir un saut thermique intéressant. La figure 9 présente schématiquement la variation du saut thermique interne pour deux courbes d'ELV différentes.
- L'enthalpie de vaporisation de l'absorbant (composé le moins volatil) doit être élevée de façon à ce que la chaleur dégagée par la condensation de la vapeur  $R_2$  enrichie en composé le moins volatil soit élevée pour maximiser le flux de chaleur revalorisée récupérée au condenseur.





**Figure 9 : Schéma présentant l'influence sur le saut thermique de la différence de température d'ébullition des deux composés pour des courbes d'équilibre liquide-liquide identiques**

- L'absence d'azéotropie : le mélange de travail ne doit pas présenter d'azéotrope tel que  $y_{R2} < x_{\text{azéotrope}} < y_{R1}$  qui pourrait conduire à  $T_{R2} < T_{R1}$  c'est-à-dire à un saut thermique négatif comme illustré sur la figure 10.



**Figure 10 : Schéma illustrant le saut thermique négatif pour un mélange présentant un azéotrope**

- L'absence d'équilibre liquide-liquide-vapeur (ELLV) : L'équilibre liquide-vapeur (ELV) peut interférer avec l'équilibre liquide-liquide (ELL), cela dépend de la pression de travail. C'est ce qu'on appelle un équilibre liquide-liquide-vapeur (ELLV). Dans un souci de simplicité de la simulation et de conception de la machine, le couple de travail ne devra pas avoir une courbe de miscibilité et un équilibre liquide-vapeur qui se

chevauchent à pression atmosphérique pour que la simulation ne soit pas plus complexe et que les performances ne soient pas réduites.

Outre les caractéristiques citées précédemment concernant les équilibres liquide-liquide et liquide-vapeur, les mélanges de travail des TTAD doivent être :

- Stables ;
- Non toxiques ;
- Non corrosifs.

Après cette description des caractéristiques requises pour le mélange de travail, voyons les paramètres opératoires qui peuvent être modifiés pour améliorer la performance des TTAD.

## V. PARAMETRES OPERATOIRES

### V.1. RAPPORT D'ALIMENTATION (J)

Le rapport d'alimentation (J) est défini comme le rapport des flux entrants dans la colonne de rectification inverse. Il est assimilable au taux de reflux dans une colonne de distillation classique.

$$J = \frac{F_{DP}}{F_{R1}} \text{ cycle normal} \quad \text{ou} \quad J = \frac{F_{P1}}{F_{R1}} \text{ cycle modifié} \quad \text{Eq.12}$$

Avec : J : Rapport d'alimentation ;

$F_{R1}$  : Débit molaire de vapeur riche entrant en bas de la colonne (mol/s);

$F_{DP}$  ou  $F_{P1}$ : Débit molaire de démixat pauvre entrant en haut de colonne (mol/s).

### V.2. TEMPERATURE DE DEMIXTION ( $T_{\text{démix}}$ )

La température de démixtion ( $T_{\text{démix}}$ ) est la température régnant au générateur, c'est pourquoi elle est aussi notée  $T_{\text{Gen}}$ . C'est donc la température des deux phases liquides en équilibre liquide-liquide, c'est-à-dire la température des phases DR et DP sortant du générateur. Une fois cette température fixée, les fractions molaires des deux flux DR et DP peuvent être déterminées à partir de la courbe d'équilibre liquide-liquide ou de sa modélisation par l'équation de Cox et Herington (décrite dans le chapitre précédent) comme montré sur la figure 8.

Cette température de démixtion est choisie de façon à ce qu'un puits de chaleur à bas niveau disponible et gratuit (eau de rivière par exemple) permette de refroidir le générateur à cette température. Il faut aussi que la quantité de chaleur à évacuer au générateur soit la plus faible possible.

### **V.3. NOMBRE D'ETAGES THEORIQUES (NET)**

La colonne de rectification inverse est considérée comme une succession de plateaux d'équilibre théoriques. Le nombre d'étages théoriques (NET) est la caractéristique essentielle pour le dimensionnement de l'appareil. Plus le nombre d'étages sera élevé, meilleure sera l'absorption, et plus la différence de titre en composé le plus volatil entre  $R_2$  et  $R_1$  :  $y_{R2}-y_{R1}$  sera grande, donc plus le saut thermique  $T_{R2}-T_{R1}$  sera élevé.

Les diagrammes thermodynamiques (T-x,y) et surtout (H-x,y) permettent la détermination graphique ou numérique (grâce aux outils de simulation) du nombre de plateaux théoriques grâce à la méthode de PONCHON-SAVARIT.

La méthode de Mc Cabe et Thiele ne peut être utilisée dans le cas des TTAD qui utilisent des mélanges non idéaux.

### **V.4. PINCEMENT THERMIQUE ( $\Delta T_{pin}$ )**

Le pincement thermique est la différence minimale de température entre les fluides chauds et froids dans les échangeurs additionnels récupérateurs de chaleur ( $EC_1$  et  $EC_2$ ) dans le cycle modifié de TTAD présenté figure 4. Les deux échangeurs de chaleur fonctionnent à contre-courant. Dans nos calculs de simulation, nous considérons que le pincement thermique minimal est égal à 5°C.

### **V.5. PRESSION DE TRAVAIL**

Comme indiqué dans le paragraphe concernant les critères de choix du mélange de travail, nous choisissons dans un premier de temps de développer un TTAD fonctionnant à pression atmosphérique pour des raisons de facilité de conduite du système et de coût. Cependant, une autre pression de travail pourra être envisagée si elle permet de trouver un couple de travail permettant d'atteindre de meilleures performances.

Après une présentation du principe de fonctionnement du cycle des TTAD, nous allons présenter l'outil de simulation développé pour calculer les performances des TTAD en fonction des propriétés du mélange choisi et des conditions opératoires.

## **Partie 2 : Outil de Simulation du fonctionnement des TTAD**

## I.INTRODUCTION

L'outil de simulation doit permettre de prédire les performances du cycle de TTAD et de choisir les conditions expérimentales optimales devant conduire aux meilleures performances. La validation expérimentale reste une étape indispensable car la simulation nécessite un certain nombre d'hypothèses simplificatrices qui peuvent conduire à un écart important entre les résultats expérimentaux et ceux de la simulation.

L'objectif de l'outil de simulation est de permettre d'effectuer trois tâches principales :

- **Tâche 1 :** Simulation et optimisation du procédé pour évaluer les critères de performances du TTAD.
- **Tâche 2 :** Modélisation des propriétés thermodynamiques pour calculer les courbes d'équilibres de phases en vue de la sélection d'un mélange optimal.
- **Tâche 3 :** Intégration du modèle décrivant les équilibres de phases des mélanges dans le modèle simulant le procédé pour évaluer les critères de performances du TTAD en fonction des caractéristiques du mélange et des paramètres opératoires.

Ces 3 tâches sont intimement liées mais dans un souci de clarté de la présentation, la modélisation du TTAD basée essentiellement sur des bilans et sur une méthode dérivée de la méthode de PONCHON-SAVARIT sera d'abord présentée dans le paragraphe II. Le modèle dit « thermodynamique » permettant de calculer les équilibres de phases à partir de caractéristiques des corps purs et des mélanges à l'aide des modèles décrits dans le chapitre II sera développé dans le paragraphe III. Enfin, l'architecture globale du programme liant ces deux modèles sera présentée.

L'outil de simulation permettra d'identifier les mélanges de travail ainsi que les paramètres opératoires qui permettront d'atteindre un saut thermique interne de 40°C à 50°C en produisant une vapeur R<sub>2</sub> à plus de 120°C.

L'outil de simulation a été écrit en FORTRAN 95. Cet outil comprend deux interfaces :

- Ensemble de procédures numériques regroupant des programmes qui font appel à des sous programmes et des procédures permettant de faire des calculs simples et rapides par souci d'alléger le programme principal.

- Ensemble de procédures thermodynamiques regroupant les équations et les données des corps purs et des mélanges permettant de calculer les propriétés (température, enthalpies, compositions) des différentes phases nécessaires pour la détermination des performances des TTAD par simulation.

L'étude bibliographique effectuée sur les différentes méthodes de calcul thermodynamique des équilibres liquide-liquide et des équilibres liquide-vapeur présentée dans le chapitre II, a permis d'élaborer des codes de calcul pour les différentes propriétés et les équilibres de phases.

## II. DESCRIPTION DU MODELE DECRIVANT LE PROCEDE DE TTAD

Il est important de mentionner que pour toute simulation, nous devons émettre un certain nombre d'hypothèses simplificatrices. De ce fait, dans notre outil de simulation, nous nous basons sur les hypothèses de calcul suivantes :

- Le régime est permanent : on ne s'intéressera pas aux phases transitoires de démarrage et d'arrêt du TTAD.
- Les pertes de charge et les pertes thermiques sont négligées. Il est supposé qu'il n'y a aucune perte thermique à travers les parois extérieures des différents éléments du cycle (évaporateur, condenseur, colonne, ...). La pression est égale à la pression atmosphérique dans tous les éléments.
- La séparation des phases liquides dans le générateur est supposée complète, les phases sortant du générateur sont en équilibre à la température du générateur c'est-à-dire à la température de démixtion.
- Le condensat CO issu du condenseur est à l'état de liquide bouillant.
- Le pincement thermique minimal ( $\Delta T_{pin\ min}$ ) dans les échangeurs  $EC_1$  et  $EC_2$  du cycle modifié est fixé à  $5^\circ C$  soit

$$T_{P2}-T_{DRC} = 5^\circ C \quad \text{ou} \quad T_{PF}-T_{DR} = 5^\circ C \quad \text{pour l'échangeur 1} \quad \text{Eq. 1}$$

$$T_{CO}-T_{P1} = 5^\circ C \quad \text{ou} \quad T_{CF}-T_{DP} = 5^\circ C \quad \text{pour l'échangeur 2} \quad \text{Eq. 2}$$

Le calcul des performances nécessite l'établissement des bilans de matière et de chaleur pour chaque composant du cycle, ce qui conduit à un système d'équations. Ces équations sont résolues par l'intermédiaire d'un programme informatique calculant les propriétés thermodynamiques des composés purs et les propriétés des mélanges.

## II.1. COMPOSANTS DU TTAD

Nous allons d'abord décrire chaque élément du cycle de TTAD et expliciter les bilans de matière et de chaleur qui s'y rapportent et qui constituent une partie du modèle de description du fonctionnement du TTAD.

### II.1.1. GENERATEUR

La figure 1 représente schématiquement le générateur.

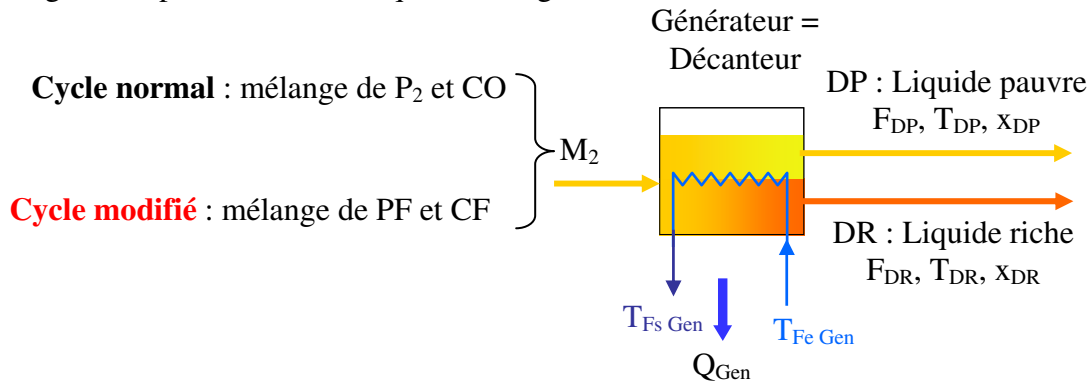


Figure 1: Schéma de principe du générateur

Les bilans matière global et partiel sur le générateur sont donnés par les équations 3 et 4.

$$F_{M2} = F_{P2} + F_{CO} = F_{DR} + F_{DP} \quad \text{Eq. 3}$$

Dans le cas du cycle modifié, on remplacera  $F_{P2}$  par  $F_{PF}$  sachant bien sûr que ces débits sont identiques de même que la composition de ces flux soit  $x_{P2} = x_{PF}$ , seule leur température et donc leur enthalpie diffère. De même, on remplacera  $F_{CO}$  par  $F_{CF}$ .

$$x_{M2} \cdot F_{M2} = x_{P2} \cdot F_{P2} + x_{CO} \cdot F_{CO} = x_{DR} \cdot F_{DR} + x_{DP} \cdot F_{DP} \quad \text{Eq. 4}$$

Le bilan enthalpique pour le cycle normal est donné par l'équation 5 :

$$F_{M2} \cdot h_{M2} = F_{P2} \cdot h_{P2} + F_{CO} \cdot h_{CO} = F_{DR} \cdot h_{DR} + F_{DP} \cdot h_{DP} + Q_{Gen}^7 \quad \text{Eq. 5}$$

Le bilan enthalpique pour le cycle modifié est donné par l'équation 6 obtenue en remplaçant  $P_2$  par  $PF$  et  $CO$  par  $CF$  dans l'équation précédente :

$$F_{M2} \cdot h_{M2} = F_{PF} \cdot h_{PF} + F_{CF} \cdot h_{CF} = F_{DR} \cdot h_{DR} + F_{DP} \cdot h_{DP} + Q_{Gen} \quad \text{Eq. 6}$$

<sup>7</sup> Dans la suite, les enthalpies spécifiques molaires seront notées  $h$  pour les phases liquides et  $H$  pour les phases vapeur

L'expression de la chaleur à extraire du générateur est exprimée alors par l'équation 7 dans le cas d'un cycle simple et par l'équation 8 dans le cas d'un cycle modifié :

$$Q_{Gen} = F_{CO} \cdot h_{CO} + F_{P2} \cdot h_{P2} - F_{DR} \cdot h_{DR} - F_{DP} \cdot h_{DP} \quad \text{Eq. 7}$$

$$Q_{Gen} = F_{CF} \cdot h_{CF} + F_{PF} \cdot h_{PF} - F_{DR} \cdot h_{DR} - F_{DP} \cdot h_{DP} \quad \text{Eq. 8}$$

Cette quantité de chaleur ( $Q_{Gen}$ ) à évacuer au niveau du générateur est aussi exprimée par l'équation 9 pour le fluide frigoporteur en supposant qu'il n'y a pas de pertes par les parois du générateur.

$$Q_{Gen} = F_{F Gen} \cdot C_{pF} \cdot (T_{Fs Gen} - T_{Fe Gen}) \quad \text{Eq. 9}$$

Avec :  $F_{F Gen}$  : Débit molaire du fluide auxiliaire (mol/s);

$C_{pF}$  : Capacité calorifique molaire du fluide auxiliaire ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ );

$T_{Fs Gen}$  : Température du fluide auxiliaire à la sortie du générateur (K ou °C);

$T_{Fe Gen}$  : Température du fluide auxiliaire à l'entrée du générateur (K ou °C).

## II.1. 2. COLONNE DE RECTIFICATION INVERSE

### a) Description et bilans

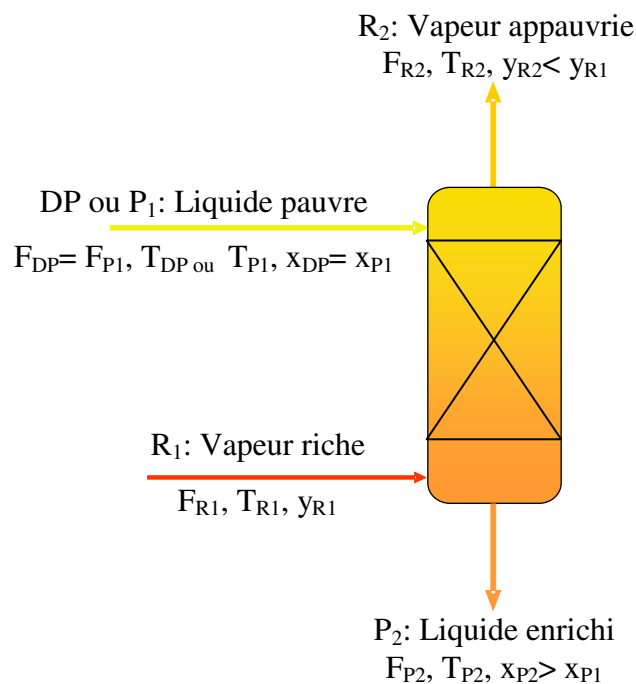
Avant de détailler la rectification inverse, nous rappelons d'abord brièvement le principe de la rectification. L'objectif de la rectification est de séparer un mélange binaire (M) en deux phases presque pures : une phase riche (R) en constituant le plus volatil en tête de colonne et une phase pauvre (P) en pied de colonne. La séparation est effectuée grâce à un apport de chaleur au bouilleur qui permet de produire une vapeur enrichie en composé le plus volatil. Par une succession d'étapes de vaporisation-condensation tout le long de la colonne obtenues grâce à un échange simultané de matière et de chaleur entre la vapeur ascendante et une part du liquide de la tête de colonne renvoyée dans la colonne en tant que reflux, la vapeur s'enrichit en composé le plus volatil en montant dans la colonne, tandis que le liquide descendant s'appauvrit. L'opération de rectification peut être alors assimilée à une conversion d'exergie thermique en exergie chimique contenue dans les corps purs séparés.

Il est fondamentalement possible d'inverser le fonctionnement d'une colonne de rectification pour réaliser l'opération de mélangeage, c'est-à-dire la conversion de l'exergie chimique en exergie thermique. Cette opération est dite « Rectification inverse ».



La colonne de rectification inverse est assimilable à une colonne d'absorption : une vapeur riche introduite en pied de colonne est absorbée dans un liquide pauvre entrant en tête de colonne. Ces phases ont été préalablement séparées par démixtion dans le générateur et le démixat riche a été vaporisé dans l'évaporateur. L'échange de matière et de chaleur entre les deux phases circulant à contre-courant permet d'atteindre plusieurs états d'équilibre représentés par des étages théoriques. En sortie en pied de colonne, on obtient ainsi un liquide  $P_2$  enrichi :  $x_{P2} > x_{P1}$  et en tête de colonne une vapeur appauvrie  $R_2$  telle que  $y_{R2} < y_{R1}$ . La différence de compositions des phases sortantes est inférieure à celle des phases entrantes :  $y_{R2} - x_{P2} < y_{R1} - x_{P1}$ , il s'agit donc bien d'une opération de mélange et non de séparation comme pour la rectification directe.

La colonne de rectification inverse a pour but de mélanger la phase riche et la phase pauvre séparée antérieurement dans le générateur. Cette colonne permet de re-mélanger DR (après vaporisation donnant  $R_1$ ) et DP. La figure 2 représente une description de la colonne de rectification inverse. A la sortie de chaque étage théorique, les phases liquide et vapeur sont en équilibre :



**Figure 2. Schéma de principe d'une colonne de rectification inverse**

Les bilans matière et enthalpiques sur la colonne de rectification inverse sont donnés par les équations 10 à 13 :

$$F_{R1} + F_{P1} = F_{R2} + F_{P2} = F_{M1} \quad \text{Eq. 10}$$

$$F_{R1} \cdot y_{R1} + F_{P1} \cdot x_{P1} = F_{R2} \cdot y_{R2} + F_{P2} \cdot x_{P2} = F_{M1} \cdot x_{M1} \quad \text{Eq. 11}$$

$$F_{R1} \cdot H_{R1} + F_{DP} \cdot h_{DP} = F_{R2} \cdot H_{R2} + F_{P2} \cdot h_{P2} = F_{M1} \cdot H_{M1} \quad \text{pour le cycle simple} \quad \text{Eq. 12}$$

$$F_{R1} \cdot H_{R1} + F_{P1} \cdot h_{P1} = F_{R2} \cdot H_{R2} + F_{P2} \cdot h_{P2} = F_{M1} \cdot H_{M1} \quad \text{pour le cycle modifié} \quad \text{Eq. 13}$$

### b) Construction de PONCHON-SAVARIT

La méthode adoptée pour dimensionner la colonne de rectification inverse dérive de la méthode graphique de PONCHON-SAVARIT utilisée pour les colonnes de rectification. Cette méthode nécessite de connaître les données d'équilibre liquide-vapeur dans un diagramme H-x,y où figurent les isothermes d'équilibre liquide-vapeur. Connaissant les débits, compositions et enthalpies des phases entrantes, elle permet soit :

1) de déterminer le nombre d'étages théoriques nécessaire pour atteindre une composition fixée pour une des sorties de la colonne

2) de calculer les caractéristiques (F, H ou h, x ou y) des phases en sortie R<sub>2</sub> et P<sub>2</sub> si le nombre d'étages théoriques est fixé.

La première étape consiste à construire le point d'addition (M<sub>1</sub>) sur le segment [R<sub>1</sub>-DP] ou [R<sub>1</sub>-P<sub>1</sub>] et sur le segment [R<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>] à partir des équations 10 à 13 ou graphiquement par la règle des leviers. La position de M<sub>1</sub> dépend de l'importance relative du débit F<sub>P1</sub> par rapport au débit F<sub>R1</sub>.

$$\frac{\overline{M_1 R_1}}{\overline{D P M_1}} = \frac{F_{DP}}{F_{R1}} \quad \text{pour le cycle normal} \quad \text{Eq. 14}$$

$$\frac{\overline{M_1 R_1}}{\overline{P_1 M_1}} = \frac{F_{P1}}{F_{R1}} \quad \text{pour le cycle modifié} \quad \text{Eq. 15}$$

La position de ce point de mélange M<sub>1</sub> sur la droite (P<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>) est aussi donnée par la règle des leviers et elle dépend du rapport des deux débits F<sub>P2</sub> et F<sub>R2</sub>.

Pour la suite, afin de ne pas alourdir, seules les équations concernant le cycle modifié seront données, pour obtenir celles du cycle simple, il suffit de remplacer P<sub>1</sub> par DP et DRC par DR.

La méthode de Ponchon et Savarit nécessite la construction du point de soustraction  $\delta$  défini par les équations bilans ci-dessous, avec les notations de la figure 3 où  $R_{ep}$  désigne la vapeur ascendante sortant du plateau p tandis que  $P_{ep}$  désigne le liquide descendant sortant de ce même plateau.

Le bilan global entre le bas de la colonne et le plateau p s'écrit :

$$F_{R_{e0}} + F_{P_{ep+1}} = F_{R_{ep}} + F_{P_{e1}} \quad \text{Eq. 16}$$

Soit

$$F_{R_{e0}} - F_{P_{e1}} = F_{R_{ep}} - F_{P_{ep+1}} = F_{\delta} \quad \text{Eq. 17}$$

Le bilan pour toute la colonne, n désignant le dernier plateau en tête de colonne s'écrit alors :  $F_{R_{e0}} - F_{P_{e1}} = F_{R_{en}} - F_{P_{en+1}} = F_{\delta}$  Eq. 18

L'équation 18 devient l'équation 19 en utilisant les notations des figures de la partie 1 et la figure 2 de cette partie, c'est à dire que les phases entrant et sortant en haut de colonne sont  $P_1$  et  $R_2$  et en bas de colonne  $R_1$  et  $P_2$ .

$$F_{R_1} - F_{P_2} = F_{R_2} - F_{P_1} = F_{\delta} \quad \text{Eq. 19}$$

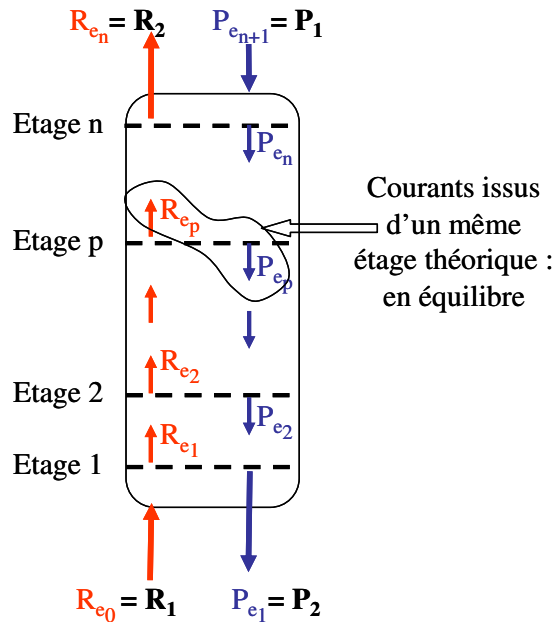


Figure 3 : Schéma représentatif des phases dans les étages théoriques

En multipliant les débits de chaque phase dans l'équation 17 ou 18 par la composition de chaque phase ou son enthalpie molaire spécifique, on obtient le bilan partiel en composé le

plus volatil et le bilan enthalpique, ce qui permet de déterminer les coordonnées du point  $\delta$  dans le diagramme enthalpie-composition.

$$x_{\delta} = \frac{F_{R_{e0}} \cdot y_{R_{e0}} - F_{P_{e1}} \cdot x_{P_{e1}}}{F_{R_{e0}} - F_{P_{e1}}} = \frac{F_{R_{en}} \cdot y_{R_{en}} - F_{P_{en+1}} \cdot x_{P_{en+1}}}{F_{R_{en}} - F_{P_{en+1}}} \quad \text{Eq. 20}$$

$$h_{\delta} = \frac{F_{R_{e0}} \cdot H_{R_{e0}} - F_{P_{e1}} \cdot h_{P_{e1}}}{F_{R_{e0}} - F_{P_{e1}}} = \frac{F_{R_{en}} \cdot H_{R_{en}} - F_{P_{en+1}} \cdot h_{P_{en+1}}}{F_{R_{en}} - F_{P_{en+1}}} \quad \text{Eq. 21}$$

Pour le cas 1) mentionné ci-dessus, c'est-à-dire si les caractéristiques de  $P_2$  (ou  $R_2$ ) sont connues, à partir des équations bilans 10 à 13, il est possible de déterminer les caractéristiques de  $R_2$  (ou  $P_2$ ).

- Le point  $\delta$  qui est l'intersection des deux droites ( $R_1$ - $P_2$ ) et ( $R_2$ - $P_1$ ) peut alors être tracé (voir Figure 4 a). Les deux phases sortant du 1<sup>er</sup> étage théorique représenté figure 3 sont en équilibre. Donc, le tracé de l'isotherme passant par  $P_{e1} = P_2$  permet de déterminer le point représentatif de la vapeur sortant du 1<sup>er</sup> étage  $R_{e1}$  sur l'isobare de rosée.
- Ensuite le tracé de  $R_{e1}\delta$  permet de déterminer le point  $P_{e2}$  sur l'isobare de bulle (voir Figure 4 b) car d'après l'équation 16, pour  $p = 1$ , on a :

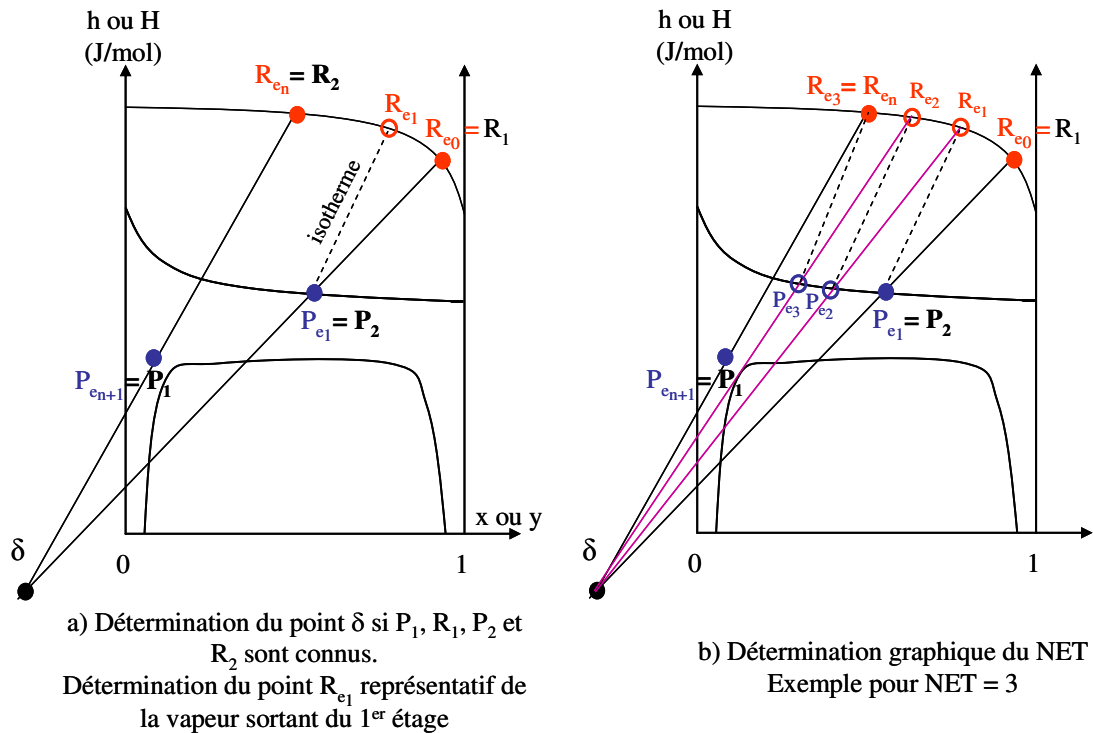
$$F_{R_{e0}} - F_{P_{e1}} = F_{R_{e1}} - F_{P_{e2}} = F_{\delta} \quad \text{Eq. 22}$$

- Le tracé de l'isotherme passant par  $P_{e2}$  permet de déterminer  $R_{e2}$  sur l'isobare de rosée
- Ensuite le tracé de  $R_{e2}\delta$  permet de déterminer le point  $P_{e3}$  sur l'isobare de bulle (voir Figure 4 b)
- Le tracé des isothermes  $P_{ei}$ - $R_{ei}$  et des droites  $R_{ei}$ - $\delta$ - $P_{ei+1}$  est poursuivi jusqu'à atteindre  $y_{R_{en}} \leq y_{R_2} \text{ fixé}$ . Le nombre  $n$  d'isothermes utilisées pour atteindre ou dépasser  $R_2$  représente le Nombre d'Etages Théoriques nécessaires pour atteindre  $y_{R_2} \text{ fixé}$ .

La construction décrite par la figure 4 permet de déterminer le nombre d'étages théoriques de la colonne mais aussi les compositions et enthalpies de chaque phase à l'étage considéré.

Les débits de chaque phase à chaque étage de la colonne de rectification inverse peuvent être déterminés par la règle des leviers :

$$\frac{\overline{\delta P_{e_{i+1}}}}{\overline{\delta R_{e_i}}} = \frac{F_{R_{e_i}}}{F_{R_{e_i}} + F_{P_{e_{i+1}}}} \quad \text{Eq.23}$$



**Figure 4 : Détermination graphique du NET de la colonne de rectification inverse par la méthode de Ponchon et Savarit**

Pour le cas 2) mentionné ci-dessus, c'est-à-dire si le nombre d'étages théoriques de la colonne de rectification inverse est fixé, nous imposons comme initialisation une composition de la vapeur  $R_2$  afin de pouvoir déterminer le point  $\delta$  et effectuer la construction de PONCHON-SAVARIT avec le NET imposé comme décrit ci-dessus. Si avec le NET imposé, le point  $R_2$  initialisé n'est pas atteint ou est très largement dépassé, on modifie ce point et on refait la construction (itération) jusqu'à atteindre le point  $R_2$  initialisé.

### c) Recherche des points limites de fonctionnement

Les points limites de fonctionnement du cycle de TTAD sont les limites des points  $R_2$  et  $P_2$  correspondants à la vapeur et au liquide en sortie de la colonne de rectification inverse.

La **vapeur appauvrie  $R_2$**  sortant en haut de la colonne est représentée par un point sur la courbe de rosée situé entre  $R_2^{\min 8}$ ; point avec une fraction molaire minimale en composé le plus volatil (réfrigérant) et  $R_2^{\max 9}$ ; point avec une fraction molaire maximale en réfrigérant (voir Figure 5).

<sup>8</sup> L'exposant « min » désigne la valeur minimale de la fraction molaire de ( $R_2$  ou  $P_2$ ).

<sup>9</sup> L'exposant « max » désigne la valeur maximale de la fraction molaire de ( $R_2$ , ou  $P_2$ ).

Le point  $R_2^{\max}$  correspond au point  $R_1$ : dans ce cas, la vapeur sortant de la colonne a la même composition que la vapeur entrant dans la colonne  $R_1$ , aucune absorption ne se produit dans la colonne.

De l'autre côté, le point  $R_2^{\min}$  est le point d'intersection de la courbe de rosée et l'isotherme dont le prolongement hors du domaine biphasique passe par le point  $P_1$  (ou DP). Il correspond à la composition de la vapeur qui serait en équilibre avec le liquide  $P_1$  (ou DP) entrant dans la colonne (à son point d'ébullition), cette vapeur pourrait être produite avec une colonne ayant un nombre infini d'étages.

De la même façon, le **liquide enrichi sortant en bas de colonne** est représenté par le point  $P_2$  sur la courbe de la bulle, il est compris entre les deux points  $P_2^{\min}$  et  $P_2^{\max}$  (voir Figure 5).

Le point  $P_2^{\max}$  correspond au liquide qui serait équilibre avec  $R_1$ , il est le liquide le plus riche qui pourrait être obtenu si la vapeur  $R_1$  en entrée et le liquide  $P_2$  en sortie sont en équilibre d'une colonne qui aurait un nombre infini d'étages.

Le point  $P_2^{\min}$  est l'intersection du segment  $[P_1R_1]$  et de la courbe de bulle. C'est le liquide qui serait obtenu en pied de colonne si aucune vapeur n'est produite en tête de colonne. Il est confondu avec le point de mélange  $M_{1\lim}$  défini dans le paragraphe suivant. Ces points limites sont calculés par le code de simulation en utilisant les données d'équilibre liquide-vapeur calculées par le modèle thermodynamique et sont utilisés pour vérifier si les résultats des simulations sont compatibles avant le calcul de toutes les performances des thermo-transformateurs.

Le saut thermique **maximal** ( $\Delta T_{i\max}$ ) correspond à la différence entre  $T_{R_2}^{\min}$  (qui est la température maximale atteinte par la vapeur sortante) et la température de la vapeur d'entrée  $T_{R_1}$ .

Il est clair que plus le point  $P_1$  a une enthalpie élevée plus le point  $R_2^{\min}$  (représentant la limite à gauche pour le point  $R_2$ ) est décalé vers la gauche ceci explique pourquoi le préchauffage du démixat pauvre avant son entrée dans la colonne permet d'avoir un saut thermique interne plus élevé.

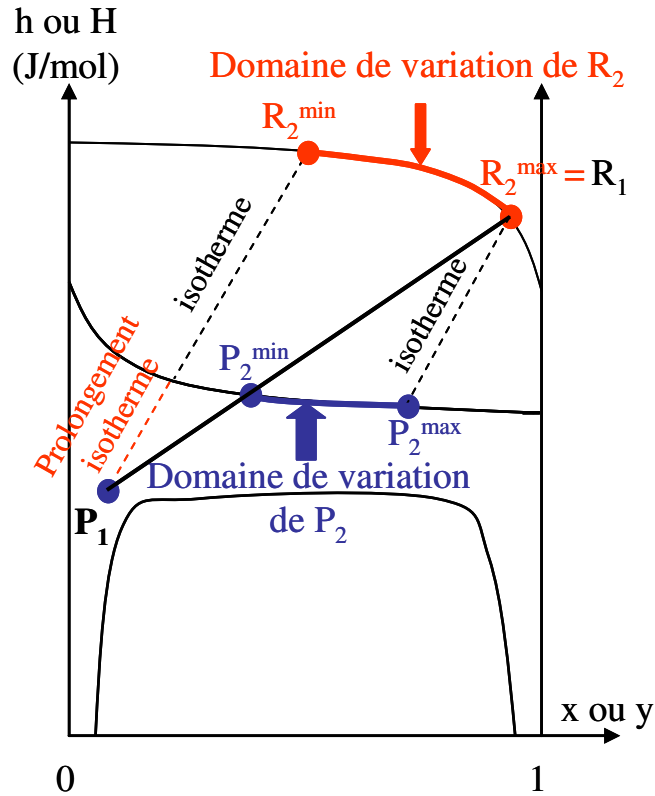


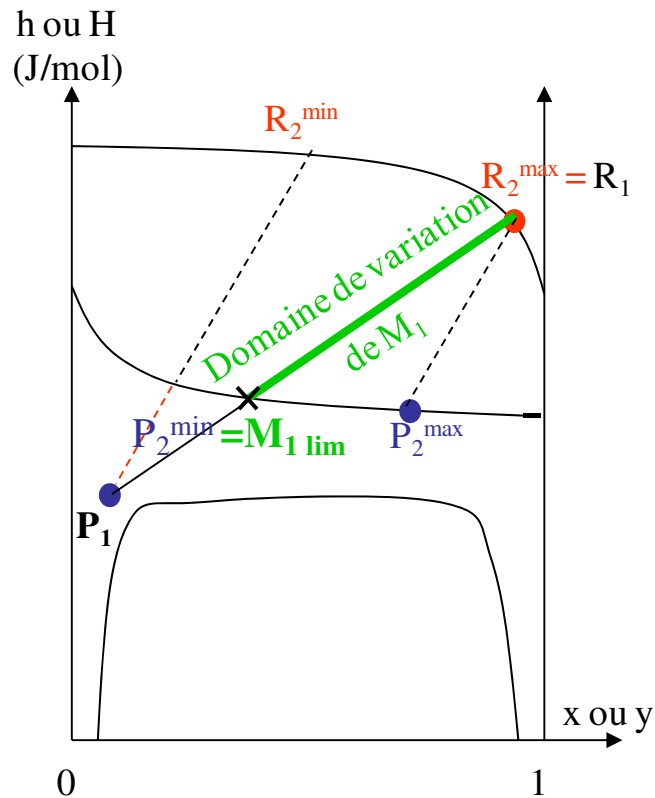
Figure 5 : Points limites pour les phases sortant de la colonne de RI

#### d) Calcul du rapport d'alimentation maximal $J_{\max}$

Afin d'obtenir une phase liquide et une phase vapeur à la sortie de la colonne de rectification inverse, il est nécessaire que le point  $M_1$  représentatif du mélange dans la colonne soit à l'intérieur du domaine bi-phasique liquide-vapeur. Le point  $M_1$  doit donc être situé sur le segment  $[M_{1\text{ lim}} R_1]$  où  $M_{1\text{ lim}}$  est le point d'intersection de la droite  $(R_1 P_1)$  et de la courbe de bulle (voir Figure 6).

Le point de mélange limite ( $M_{1\text{ lim}}$ ) permet de déterminer la valeur maximale du rapport d'alimentation  $J_{\max}$ .

$$J_{\max} = \frac{F_{P1\max}}{F_{R1}} = \frac{x_{M1\text{lim}} - y_{R1}}{x_{P1} - x_{M1\text{lim}}} \quad \text{Eq. 24}$$



**Figure 6 : Limites du point  $M_1$  représentatif du mélange dans la colonne de RI :  
détermination de  $J_{\max}$**

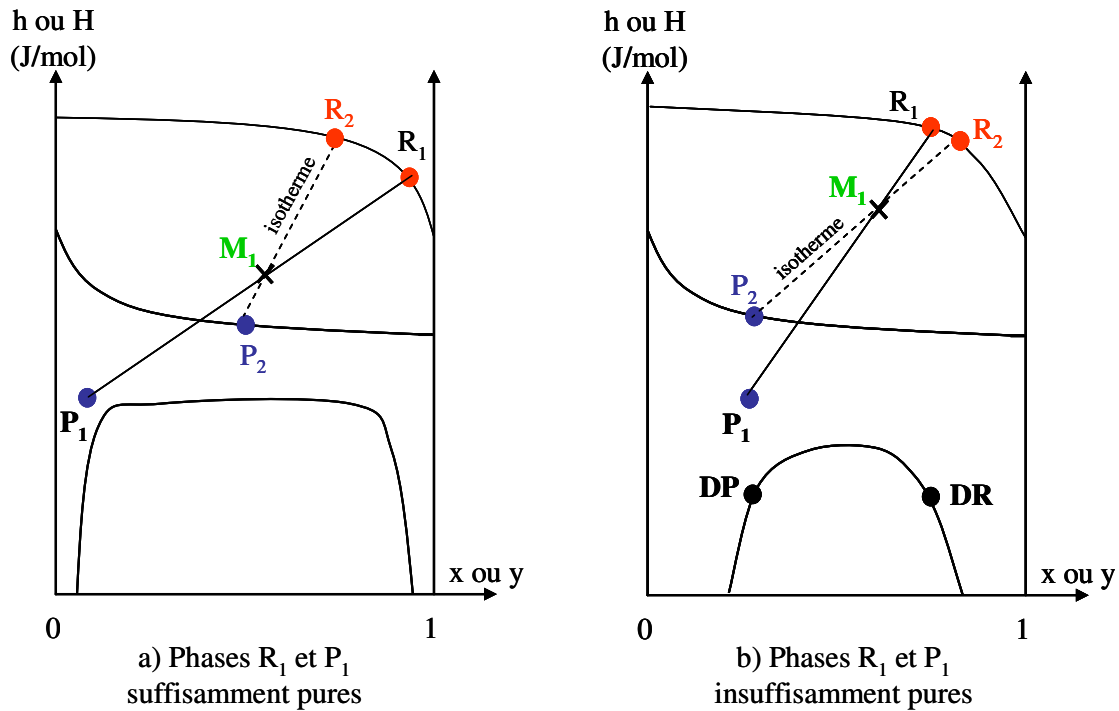
Nous présentons figure 7 les deux cas possibles en fonction de la nature de la pureté des deux phases entrantes dans la colonne de rectification inverse et de la pente des isothermes.

- **Dans le cas où les phases  $P_1$  et  $R_1$  sont suffisamment pures** (Figure 7 a). Pour une colonne de rectification inverse avec un seul étage théorique, les phases  $R_2$  et  $P_2$  sont en équilibre et donc appartiennent à la même isotherme. L'isotherme passant par le point  $M_1$  (dont la position sur  $[P_1R_1]$  est déterminée par la valeur du rapport d'alimentation  $J$ ) est plus pentue que la droite  $(P_1R_1)$ , ainsi une vapeur  $R_2$  appauvrie en composé le plus volatil est bien obtenue, donc la température  $T_{R_2}$  sera bien supérieure à  $T_{R_1}$  comme souhaité.

- En revanche, si les compositions des phases  $P_1$  et  $R_1$  sont plus proches, et selon la pente des isothermes, dans certains cas l'isotherme passant par  $M_1$  peut être moins pentue que la droite  $(P_1R_1)$  (voir Figure 7 b), ainsi une vapeur  $R_2$  enrichie en composé le plus volatil est produite en tête de colonne, il s'agit alors d'une opération de distillation. Une opération de séparation est alors réalisée au lieu de l'opération de mélangeage souhaitée. La température



$T_{R2}$  de la vapeur obtenue est alors inférieure à  $T_{R1}$  ce qui est contraire à l'objectif du thermo transformateur.



**Figure 7 : Représentation schématique de l'influence de la pureté des phases  $R_1$  et  $P_1$  et de la pente des isothermes pour une colonne de RI avec un étage théorique**

### II.1.3. CONDENSEUR

Après l'étude de la colonne de rectification inverse, nous présentons ci-dessous les bilans sur le condenseur (voir Figure 8) où sera récupérée la chaleur revalorisée. Le bilan enthalpique sur le condenseur pour le mélange de travail est donné par l'équation 25 et par l'équation 26 pour le fluide auxiliaire.

$$F_{R2} \cdot H_{R2} = F_{CO} \cdot h_{CO} + Q_{Con} \quad \text{soit} \quad Q_{Con} = F_{R2} \cdot (H_{R2} - h_{CO}) \quad \text{Eq. 25}$$

$$Q_{Con} = F_{F_{Con}} \cdot Cp_{F_{Con}} \cdot (T_{Fs_{Con}} - T_{Fe_{Con}}) \quad \text{Eq. 26}$$

Avec :

$F_{F_{Con}}$  : Débit molaire du fluide auxiliaire (mol/s);

$Cp_{F_{Con}}$  : Capacité calorifique molaire du fluide auxiliaire assurant l'évacuation de la chaleur dégagée au condenseur ( $J \cdot mol^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$ );

$T_{Fs_{Con}}$  : Température du fluide auxiliaire à la sortie du condenseur (K ou  $^\circ C$ );

$T_{Fe_{Con}}$  : Température du fluide auxiliaire à l'entrée du condenseur (K ou  $^\circ C$ ).

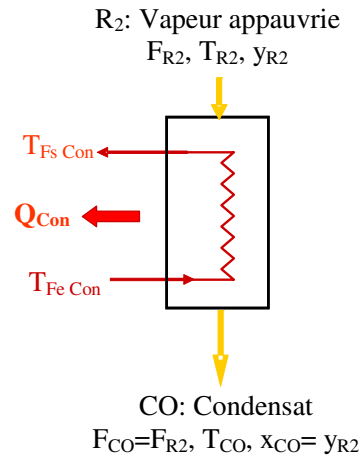


Figure 8: Schéma de principe du condenseur

### II.1.4. EVAPORATEUR

L'évaporateur est représenté par la figure 9. Dans la suite comme indiqué précédemment, seuls les bilans (équations 27 à 29) pour le cycle modifié seront donnés.

$$F_{DRC} = F_{R1} \quad \text{et} \quad x_{DRC} = y_{R1} \quad \text{Eq. 27}$$

$$F_{DRC} \cdot h_{DRC} + Q_{eva} = F_{R1} \cdot H_{R1} \quad \text{soit} \quad Q_{Eva} = F_{R1} \cdot (H_{R1} - h_{DRC}) \quad \text{Eq. 28}$$

$$Q_{Eva} = F_{F\,Eva} \cdot Cp_{F\,Eva} \cdot (T_{Fe\,Eva} - T_{Fs\,Eva}) \quad \text{Eq. 29}$$

Avec :  $F_{F\,Eva}$  : Débit molaire du fluide caloporteur apportant la chaleur à l'évaporateur (mol/s);

$Cp_{F\,Eva}$  : Capacité calorifique molaire du fluide caloporteur ( $J \cdot mol^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$ );

$T_{Cs\,Eva}$  : Température du fluide caloporteur à la sortie de l'évaporateur (K ou  $^\circ C$ );

$T_{Ce\,Eva}$  : Température du fluide caloporteur à l'entrée de l'évaporateur (K ou  $^\circ C$ );

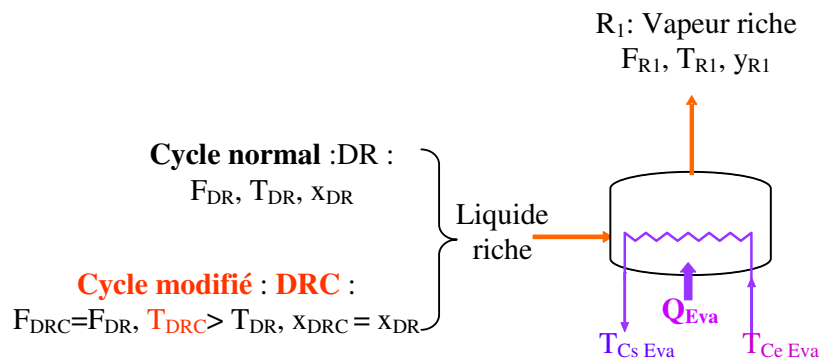


Figure 9. Schéma de principe de l'évaporateur

### II.1.5. ECHANGEURS DE CHALEUR (EC<sub>1</sub> ET EC<sub>2</sub>)

Le bilan enthalpique sur l'échangeur 1 (schématisé figure 10) s'écrit :

$$F_{DR} \cdot h_{DR} + F_{P2} \cdot h_{P2} = F_{DRC} \cdot h_{DRC} + F_{PF} \cdot h_{PF} \quad \text{Eq. 30}$$

Soit un flux échangé donné par :

$$Q_{EC1} = F_{DR} \cdot (h_{DRC} - h_{DR}) = F_{P2} \cdot (h_{P2} - h_{PF}) \quad \text{Eq. 31}$$

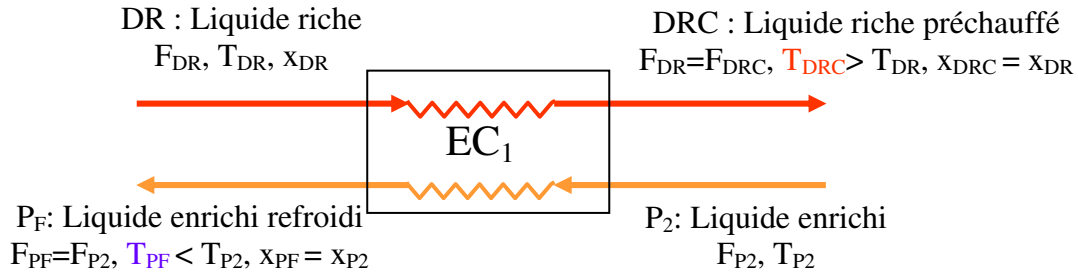


Figure 10. Schéma de principe de l'échangeur de chaleur EC<sub>1</sub>

Le bilan enthalpique sur l'échangeur 2 (schématisé figure 11) s'écrit :

$$F_{DP} \cdot h_{DP} + F_{CO} \cdot h_{CO} = F_{P1} \cdot h_{P1} + F_{CF} \cdot h_{CF} \quad \text{Eq. 32}$$

Soit un flux échangé donné par :

$$Q_{EC2} = F_{CO} \cdot (h_{CO} - h_{CF}) = F_{P1} \cdot (h_{P1} - h_{DP}) \quad \text{Eq. 33}$$

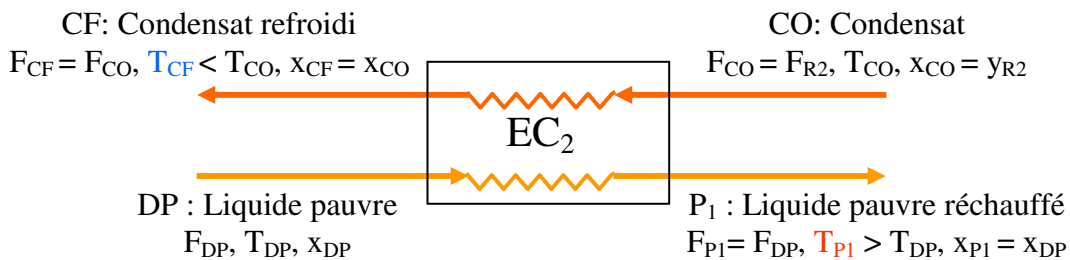


Figure 11. Schéma de l'échangeur de chaleur EC<sub>2</sub>

## II.2. ARCHITECTURE DU PROGRAMME DECRIVANT LE TTAD

Les données d'entrée sont au minimum pour toutes les procédures : la température de démixtion, et la pression de travail (= P<sub>atm</sub>) identique en tout point du cycle. Les caractéristiques de base du mélange sont choisies et permettent à l'aide du modèle thermodynamique qui sera décrit dans le paragraphe II de calculer les courbes d'équilibre

liquide-liquide et liquide-vapeur. Ce modèle permet de déterminer la température ou l'enthalpie à partir de  $x$  ou  $y$  pour tout point du cycle ou inversement de déterminer la composition et la température à partir de l'enthalpie.

Pour toutes les procédures de calcul, les premières étapes consistent à déterminer :

- les fractions  $x_{DR}$  et  $x_{DP}$  à partir de la température de démixtion et de la courbe d'équilibre liquide-liquide décrite par l'équation de Cox et Herington (Equations 10 et 11 du chapitre II), nous avons alors :  $y_{R1} = x_{DR}$  et  $x_{P1} = x_{DP}$ .

- La température  $T_{R1}$  de la vapeur saturante de composition  $y_{R1}$  grâce au modèle thermodynamique (température de rosée d'un mélange de composition  $x_{DR}$ ).

- Les enthalpies  $H_{R1}$  et  $h_{P1}$  (grâce à une initialisation préalable de  $T_{P1}$ ) grâce à ce modèle en utilisant la procédure de calcul de l'enthalpie connaissant la température. (voir Annexe B)

Quelques procédures sont décrites succinctement ci-après, les organigrammes des principales procédures sont données en Annexe B.

▪ **Programme de détermination du nombre d'étages théoriques (NET) de la colonne de rectification inverse nécessaires pour avoir une composition de la vapeur en sortie ( $R_2$ ) donnée :**

**Données** : Rapport d'alimentation ( $J$ ), débit de la phase DR ( $F_{DR}$ ), fraction de la phase  $R_2$  ( $y_{R2}$ ) souhaitée, température  $T_{P1}$  (initialisée) ;

Nous déterminons :

- La température  $T_{R2}$  par flash ( $y, P$ ) ;
- L'enthalpie  $H_{R2}$  de la vapeur saturante quittant la colonne de rectification inverse ;
- Le point de mélange ( $M_1$ ) avec les bilans sur les phases entrant dans la colonne de Rectification inverse (équations 10 à 13) ;

- Le point  $P_2$  avec les bilans sur les phases sortant de la colonne de rectification inverse (Equations 10 à 13) et la courbe de bulle ; en effet le point  $P_2$  est l'intersection de ( $R_2$ - $M_1$ ) et de la courbe de bulle ; le liquide  $P_2$  sortant en pied de colonne est à l'état de liquide bouillant.

- Le point ( $\delta$ ) ; point d'intersection des deux droites ( $R_2$ - $P_1$ ) et ( $R_1$ - $P_2$ ) ;

- Le point ( $R_2^{\min}$ ) qui est le point d'intersection de la courbe de rosée et de l'isotherme dont le prolongement hors du domaine biphasique passe par le point  $P_1$  (voir Figure 5).

- Le point ( $P_2^{\min}$ ) qui est l'intersection de la droite ( $R_1$ - $P_1$ ) et de la courbe de bulle.

- Les différents points  $R_{e1}$  à  $R_{en}$  avec  $R_{en} = R_2$  et  $P_{e1}$  ( $=P_2$ ) à  $P_{en}$  grâce à la détermination des points  $R_{ei}$  : intersections de la courbe de rosée avec les isothermes passant par  $P_{ei}$  et des points  $P_{ei+1}$  : intersections de la courbe de bulle avec les droites  $\delta R_{ei}$  (méthode de Ponchon et Savarit). Le calcul s'arrête quand  $y_{R_{en}} \leq y_{R_2}$  fixé. C'est le critère de convergence. Le nombre  $n$  d'isothermes utilisées pour atteindre ou dépasser  $R_2$  représente le Nombre d'Etages Théoriques nécessaires.

▪ **Programme de détermination de la composition de la vapeur en sortie ( $R_2$ ) en fixant le nombre d'étages théoriques (NET) de la colonne de rectification inverse et les flux d'entrée.**

**Données :** Débit de la phase DR ( $F_{DR}$ ), Nombre d'étages théoriques (NET)

Nous initialisons la température du liquide  $P_1$  et le liquide DRC par  $T_{P1} = T_{DP}$  et  $T_{DRC} = T_{DR}$ , aussi  $J$ .

Nous déterminons :

- Le point  $R_2^{\max}$  qui correspond au point  $R_1$ .
- Le point de mélange ( $M_1$ ) avec les bilans sur la colonne de Rectification inverse (Equations 10 à 13) :

- Les point  $R_2^{\min}$  et  $P_2^{\min}$  comme pour la procédure précédente.

Nous déterminons alors  $J_{\max}$  par l'équation (24) et aussi le point de mélange ( $M_1$ ) appartenant à ( $R_1P_1$ ).

Nous initialisons la composition de la vapeur en sortie ( $R_2$ ) entre  $y_{R_2}^{\min}$  et  $y_{R_2}^{\max}$  par dichotomie :  $y_{R_2} = (y_{R_2}^{\min} + y_{R_2}^{\max})/2$ .

Nous déterminons :

- Le point  $P_2$  avec les bilans sur la colonne de rectification inverse (équations 10 à 13) et l'intersection avec la courbe de bulle ;

- La température de  $T_{R_2}$  par flash ( $y, P$ ) et l'enthalpie  $H_{R_2}$  connaissant la température  $T_{R_2}$ ,  $y_{R_2}$  et la pression ;

- Les débits  $F_{R_2}$ ,  $F_{P_2}$  par bilan sur la colonne ;

- Le point ( $\delta$ ) ; point d'intersection des deux droites ( $R_2-P_1$ ) et ( $R_1-P_2$ ) ;

- La température de  $T_{CO}$  par flash (x, P) et l'enthalpie  $h_{CO}$  connaissant la température  $T_{CO}$ ,  $x_{CO}$  et la pression ;

- La composition de la vapeur  $R_2$  ( $y_{R2\ new}$ ) est déterminée par calcul itératif, avec un nombre d'itérations égal au NET, dans lequel sont résolues alternativement des équations de bilan et des équations d'équilibre sur chacun des étages dont le nombre NET est fixé.

Nous comparons la composition de la vapeur imposée  $R_2$  au début ( $y_{R2}$ ) et celle que nous atteignons avec le NET imposé ( $y_{R2\ new}$ ). Selon la différence entre ces deux valeurs, nous procédons à un changement de la valeur de la composition de la vapeur  $R_2$ .

Si  $y_{R2\ new} > y_{R2}$ ,  $y_{R2}^{\min}$  devient  $y_{R2}$  et  $y_{R2\ new} = (y_{R2}^{\min} + y_{R2}^{\max})/2$ ;

Si  $y_{R2\ new} < y_{R2}$ ,  $y_{R2}^{\max}$  devient  $y_{R2}$  et  $y_{R2\ new} = (y_{R2}^{\min} + y_{R2}^{\max})/2$  et le calcul itératif est recommencé jusqu'à atteindre un rapport  $(y_{R2} - y_{R2\ new}) / y_{R2}$  inférieur ou égal au critère de convergence  $\varepsilon$  fixé à  $10^{-8}$ .

Dans cette boucle nous procédons à la détermination des températures des flux échangés dans les deux échangeurs en maintenant un pincement thermique minimal de  $5^\circ\text{C}$ .

Nous imposons les températures  $T_{\max\ P1}^{10} = T_{CO} - \Delta T_{\text{pin min}}$  et  $T_{\min\ CF}^{11} = T_{DP} + \Delta T_{\text{pin min}}$  pour les phases sortant de l'échangeur  $EC_2$ .

Nous déterminons :

- Les enthalpies  $h_{\max\ P1}$  et  $h_{\min\ CF}$  à partir du modèle thermodynamique (voir figure 8 annexe B) ;
- L'enthalpie  $h_{P1}$  à partir du bilan enthalpique en utilisant l'équation 34.

$$h_{P1} = \left[ h_{DP} + \frac{F_{CO}.h_{CO} - F_{CF}.h_{\min\ CF}}{F_{P1}} \right] \quad \text{Eq. 34}$$

Nous comparons les valeurs des enthalpies  $h_{\max\ P1}$  et  $h_{P1}$ .

- Si  $h_{P1} > h_{\max\ P1}$ , nous calculons l'enthalpie de  $h_{CF}$  par bilan sur l'échangeur  $EC_2$  en utilisant  $h_{\max\ P1}$ , alors nous réaffectons les valeurs des enthalpies : la nouvelle valeur de  $h_{P1\ new}$  devient  $h_{\max\ P1}$ . Nous comparons aussi les valeurs des enthalpies  $h_{\min\ CF}$  et  $h_{CF}$ .

---

<sup>10</sup> L'indice max désigne la valeur maximale de la température ou enthalpie du point considéré.

<sup>11</sup> L'indice min désigne la valeur minimale de la température ou enthalpie du point considéré.

Ensuite, nous calculons la température  $T_{CF}$  avec le modèle thermodynamique ; en utilisant la procédure de détermination de la température connaissant le titre et l'enthalpie.

- Si  $h_{P1} < h_{\max P1}$ , nous calculons la nouvelle température  $T_{P1 \text{ new}}$  en utilisant le modèle thermodynamique, alors nous réaffectons les valeurs de l'enthalpie  $h_{CF} = h_{\min CF}$  et  $T_{CF} = T_{\min CF}$ .

Nous imposons les températures  $T_{\max DRC} = T_{P2} - \Delta T_{\text{pin min}}$  et  $T_{\min PF} = T_{DR} + \Delta T_{\text{pin min}}$ .

Nous déterminons :

- Les enthalpies  $h_{\max DRC}$  et  $h_{\min PF}$  à partir du modèle thermodynamique (voir figure 8 annexe B).

Nous procédons de la même manière que pour l'échangeur  $EC_2$ , en particulier l'enthalpie  $h_{DRC}$  est calculée à partir du bilan enthalpique en utilisant l'équation 35.

$$h_{DRC} = \left[ h_{DR} - \frac{F_{PF} \cdot h_{\min PF} - F_{P2} \cdot h_{P2}}{F_{DRC}} \right] \quad \text{Eq. 35}$$

Nous procédons donc au changement des valeurs des températures ( $T_{DRC}$ ,  $T_{PF}$ ).

A l'issue de toutes les procédures de calcul, nous déterminons :

- Le saut thermique en utilisant l'équation 2 de la partie 1 de ce chapitre.
- Le rendement thermique en calculant les flux de chaleur  $Q_{Eva}$  et  $Q_{Con}$ , en utilisant l'équation 4 de la partie 1 de ce chapitre.

Si la valeur de  $J$  choisie ne permet pas de d'obtenir des bilans enthalpiques satisfaisants au niveau des échangeurs  $EC_1$  ou  $EC_2$  quelle que soit la position du pincement minimal alors la valeur de  $J$  est modifiée (par pas de 0,05 ou 0,1), et le calcul est effectué à nouveau.

L'algorithme de calcul des performances du cycle modifié est présenté sur la figure 12 ci-après :

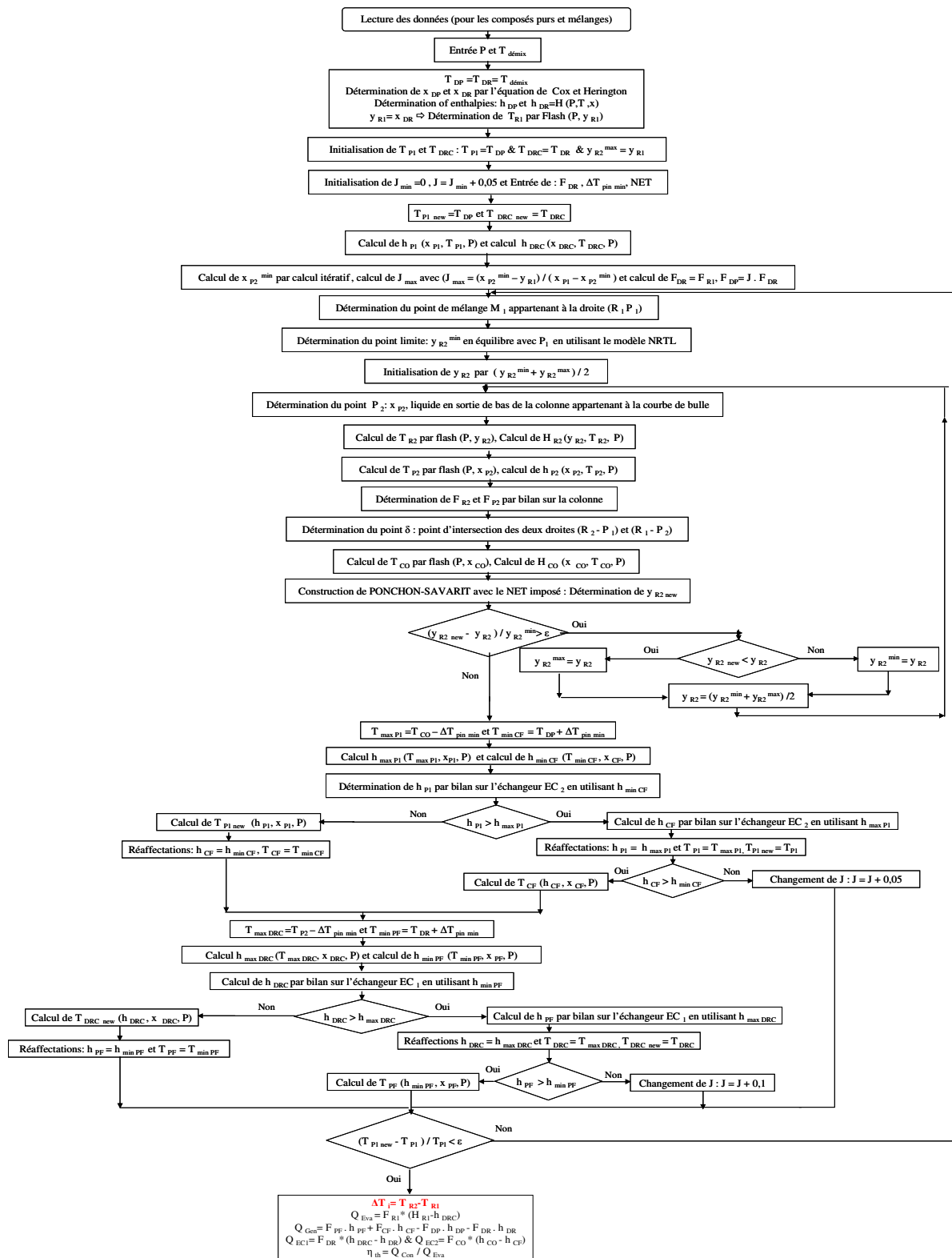


Figure 12. Algorithme de simulation déterminant les performances du cycle modifié connaissant NET, J, F<sub>DR</sub>



### **III. DESCRIPTION DES MODELES (OU PROGRAMMES) PERMETTANT DE CALCULER LES COURBES D'EQUILIBRE $T = F(x,y)$ ET $H = F(x,y)$**

Nous avons utilisé deux bases de données : la base DIPPR [DIPPR, 1995] qui est une base de données donnant les formules de calcul des propriétés des corps purs et la bibliothèque thermodynamique DETHERM de la DECHEMA [DECHEMA, 2007] donnant les données expérimentales des équilibres de phase (Equilibre liquide-liquide et équilibre liquide-vapeur, ...).

Nous allons présenter par la suite les principales méthodes de calcul que nous avons établies à partir des équations décrites au chapitre II et qui font partie de notre outil de simulation. Il est en effet nécessaire de calculer les propriétés des mélanges en tout point du cycle pour réaliser l'optimisation simultanée du cycle et des propriétés du mélange de travail.

Le calcul d'équilibre liquide-vapeur et liquide-liquide peut suivre différents cheminements selon les conditions imposées au départ et les grandeurs qui devront être calculées.

Des programmes de calcul ont été réalisés. Nous avons écrit des procédures pour effectuer certains calculs, par exemple calcul d'ELV, calcul d'ELL, etc.. Nous présentons ci-dessous quelques exemples de procédures. L'ensemble des algorithmes pour toutes les procédures et programmes établis est détaillé en Annexe B.

Nous rappelons que la pression de travail a été fixée pour l'ensemble des procédures et est égale à la pression atmosphérique normale soit 1,013 bar. De même, la température de démixtion a été fixée à 20°C.

Dans tous les calculs, les capacités calorifiques du liquide ( $C_{p_l}$ ) et du gaz ( $C_{p_g}$ ) sont supposées indépendantes de la température. Les valeurs des capacités calorifiques ont été extraites de la base de données DIPPR [DIPPR, 1995]. La valeur choisie comme constante a été considérée à la température de 20°C sous pression atmosphérique.

**Tableau 1 : Liste des principales procédures du modèle thermodynamique**

Procédure	Données	Résultats
Calcul de la chaleur latente de vaporisation $L_{v i}$ du composé $i$	$T_{eb i}$ , constantes A, B, C, D, E et $T_{r i}$ de l'équation (33) du chapitre 2	$L_{v i}$
Calcul des coefficients d'activité selon le modèle de NRTL (eq.27 et 28 du chapitre 2)	paramètres d'interaction binaires ( $b_{12}$ , $b_{21}$ , $\alpha$ ), $x_i$ et température T	$\gamma_i$ pour $x = x_i$ , à la température T
Calcul de la pression de saturation en utilisant l'équation de Clausius Clapeyron (eq. 40 du chapitre 2)	Température T, chaleur latente de vaporisation du corps pur $L_{v i}$ , pression de saturation $P_0$ à $T_0$	$P_i^s$ à la température T
Calcul de la température de bulle : procédure notée flash ( $x$ , P) avec $P_i^s$ déterminée d'après l'équation de Clausius Clapeyron et les coefficients d'activité $\gamma_i$ par le modèle NRTL (voir détail ci-après)	$T_{eb 1}$ , $T_{eb 2}$ , $b_{12}$ , $b_{21}$ , $\alpha$ , fraction molaire du liquide $x_1$ , pression P	$T_{bulle i}$ pour $x = x_i$ et pour la pression P
Calcul de la température de rosée : procédure notée flash ( $y$ , P) avec $P_i^s$ déterminée d'après l'équation de Clausius Clapeyron et les coefficients d'activité $\gamma_i$ par le modèle NRTL	$T_{eb 1}$ , $T_{eb 2}$ , $b_{12}$ , $b_{21}$ , $\alpha$ , fraction molaire de la vapeur $y_i$ , pression P	$T_{rosée i}$ pour $y = y_i$ et pour la pression P
Calcul des compositions des deux phases liquides $x_{DR}$ , $x_{DP}$ en équilibre liquide-liquide connaissant la température avec l'équation de Cox et Herington (Eq. 10 et 11 du chapitre 2)	Température de démixtion T, $x_{csm}$ , $T_{csm}$ , K, K', $\xi$	$x_{DR}$ , $x_{DP}$ pour la température T
Calcul de la température pour une enthalpie et une composition donnée (calcul itératif en utilisant les équations 36 et 37 du chapitre 2 selon l'état de la phase considérée)	Enthalpie $h_{mélange}$ , titre $x_i$ ou $y_i$ $C_{p li}$ , $L_{v i}$ , $C_{p gi}$	$T_{rosée}$ et $H_{rosée}$ pour $y = y_i$ $T_{bulle}$ et $h_{bulle}$ pour $x = x_i$ $T_{liquide}$ et $h_{liquide}$ pour $x = x_i$ $\Rightarrow T_{mélange}$ et état du mélange (% vapeur, % liquide, % de chaque phase liquide)
Calcul de l'enthalpie	Température T et titre $x_i$ ou $y_i$ $C_{p li}$ , $L_{v i}$ , $C_{p gi}$	$T_{démix}$ , $T_{bulle}$ , $T_{rosée}$ pour $x = x_i$ ou $y = y_i$ $\Rightarrow$ état du mélange $\Rightarrow$ calcul de l'enthalpie avec l'expression appropriée

A titre d'exemple, la structure de l'algorithme permettant la détermination du point de bulle isobare d'un mélange binaire est présentée ci-après :

- Fixer la pression (P) ;
- Définir le titre molaire en composé le plus volatil (1) de la phase liquide  $x_1$  ( $x_2 = 1-x_1$ ) ;
- Initialiser T à une valeur approximative, nous initialisons T par une valeur pondérée des températures d'ébullition des deux composés avec leurs titres respectifs ; soit  $T = x_1 \cdot T_{eb1} + x_2 \cdot T_{eb2}$ .
- Calculer les pressions de vapeur saturante  $P_i^s(T)$  avec la loi de Clausius-Clapeyron en utilisant la procédure présentée en Annexe B ;

$$P_{1 \text{ à } T}^s = \exp \left[ P_{1 \text{ à } T_0}^s \frac{L_{v1}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad \text{et} \quad P_{2 \text{ à } T}^s = \exp \left[ P_{2 \text{ à } T_0}^s \frac{L_{v2}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad \text{Eq.36}$$

- Calculer les coefficients d'activité avec le modèle NRTL et la procédure présentée en Annexe B, et en déduire la pression totale à la température T ;

$$P_{tot} = \gamma_1 \cdot x_1 \cdot P_{1 \text{ à } T}^s + \gamma_2 \cdot x_2 \cdot P_{2 \text{ à } T}^s \quad \text{Eq.37}$$

- Calculer la nouvelle pression de saturation  $P_1^s$  à partir de la pression totale en utilisant :

$$P_1^s = \frac{P \cdot P_1^s}{\gamma_1 \cdot x_1 \cdot P_{1 \text{ à } T}^s + \gamma_2 \cdot x_2 \cdot P_{2 \text{ à } T}^s} \quad \text{Eq.38}$$

- Calculer la nouvelle température de bulle  $T_{bulle}$  avec la loi de Clausius- Clapeyron ;
- Calculer les coefficients d'activité coefficients d'activité à  $T_{bulle}$  avec le modèle NRTL et avec la procédure présentée en Annexe B ;
- Recalculer des pressions de vapeur saturante  $P_i^s(T_{bulle})$  par l'équation 36 en utilisant la procédure présentée en Annexe B ;
- Calculer la nouvelle pression totale  $P_{tot \text{ new}}$  ;
- Le critère de convergence étant  $P_{tot} - P_{tot \text{ new}} < 10^{-3}$ .

L'algorithme de cette procédure est présenté par la figure 5 en Annexe B.

#### IV. OUTIL DE SIMULATION GLOBAL

L'algorithme utilisé pour la simulation du fonctionnement du cycle simple du TTAD est représenté figure 13, il fait appel aux différentes procédures définies dans les deux paragraphes précédents. Il permet de déterminer les performances ( $\Delta T_i$ ,  $\Delta T_{i \text{ max}}$ ,  $\eta_{th}$ ).

Nous avons établi un fichier de données où nous avons regroupé les différentes caractéristiques et leurs valeurs ; à savoir :

- Les températures d'ébullition ( $T_{eb\ i}$ ) des deux composés du mélange de travail ;
- Les températures critiques ( $T_{c\ i}$ ) ;
- Les capacités calorifiques du liquide ( $C_{p\ l\ i}$ ) ;
- Les capacités calorifiques du gaz ( $C_{p\ g\ i}$ ) ;
- Les coefficients d'interaction binaires ( $b_{12}, b_{21}, \alpha$ ) ;
- Les paramètres de l'équation de Cox et Herington ( $T_{csm}, x_{csm}, K, K', \xi$ ) ;
- Les constantes de l'équation nécessaires pour le calcul de l'enthalpie de vaporisation ( $L_v$ ).

Les données d'entrée à définir avant de lancer le programme global de simulation sont :

- La température de démixtion ( $T_{démix}$ ) ;
- La pression de travail ( $P$ ) choisie de telle sorte à ne pas avoir d'équilibre liquide-liquide-vapeur ;
- Le rapport molaire d'alimentation  $J$  ( $J = F_{P1}/F_{R1}$ );
- Le flux thermique fourni à l'évaporateur, ce qui définit les dimensions du TTAD mais n'a aucune influence sur ses performances ;
- Le nombre d'étages théoriques (NET) de la colonne de rectification inverse.

Aussi, il est possible de fixer la composition de la vapeur sortant de la colonne ou sa température.

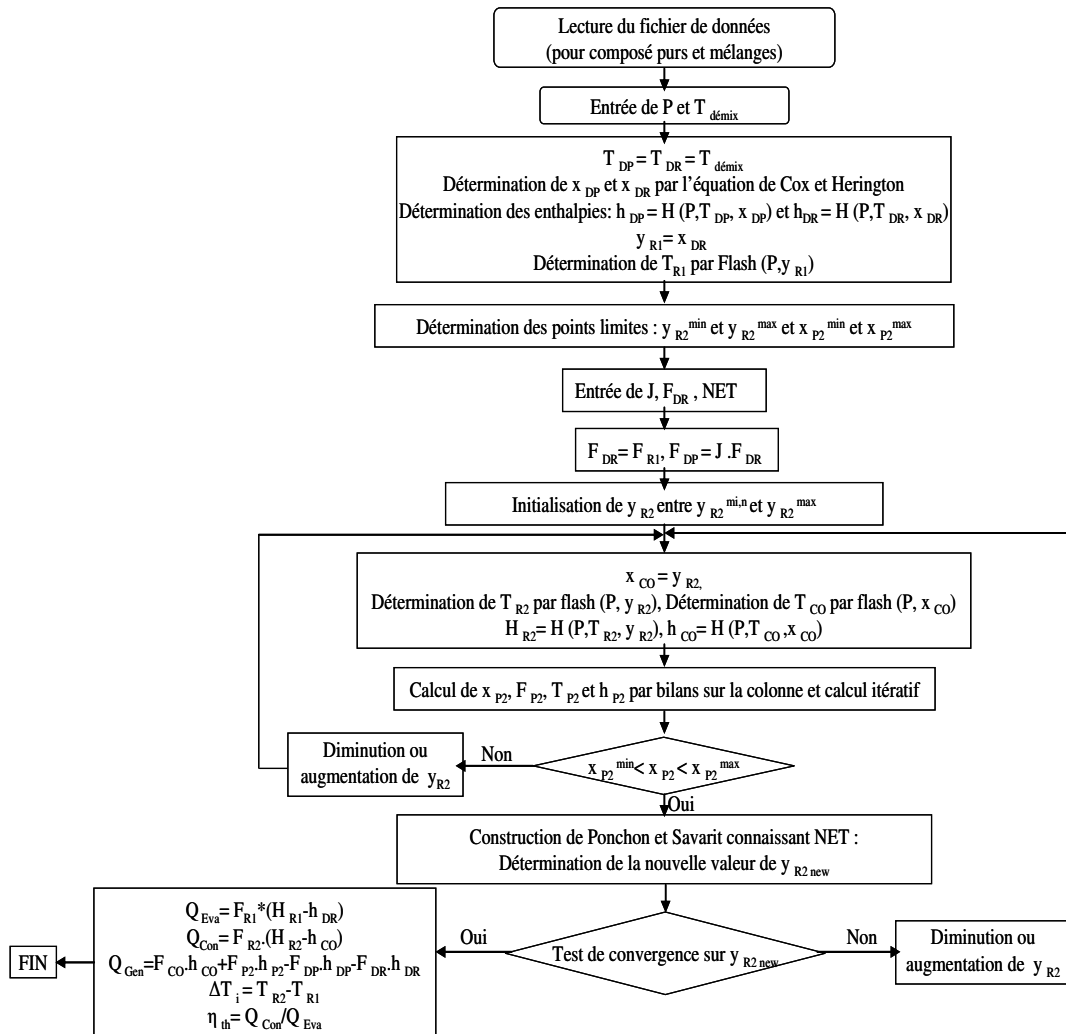
#### IV.1. CYCLE SANS RECUPERATION INTERNE DE CHALEUR

L'algorithme de calcul des performances du cycle simple est présenté sur la figure 13.

Nous désignons par « flash » l'algorithme de calcul basé sur des calculs types que ce soit « flash isotherme » ou « flash diphasique » c'est-à-dire liquide-vapeur. Ces algorithmes ou « flash » sont développés pour la résolution et pour représenter des équilibres thermodynamiques pour un étage d'équilibre que ce soit liquide-liquide ou liquide-vapeur. Ces algorithmes (voir Tableau 1) permettent de calculer :

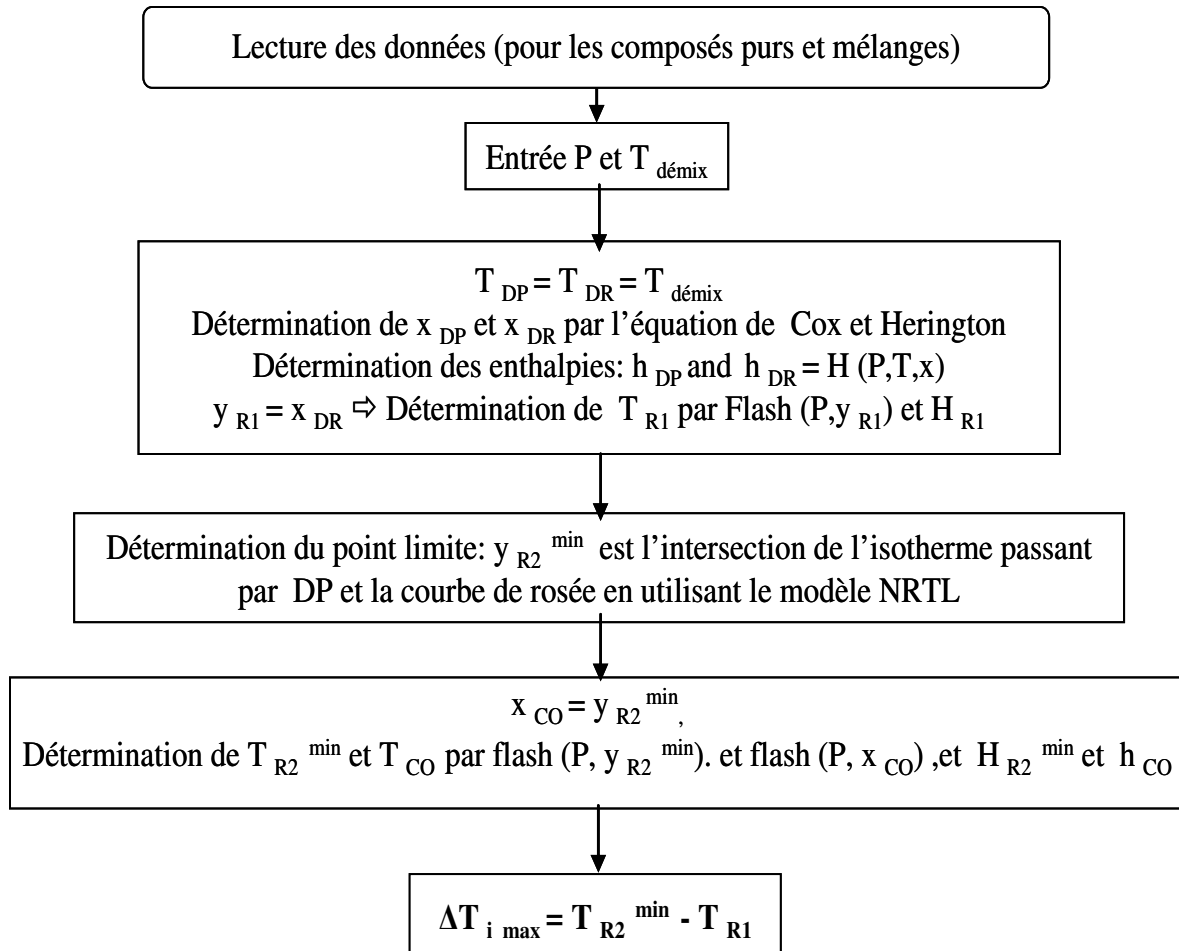
- L'enthalpie connaissant la température et la composition ;
- La température de bulle connaissant la composition et la pression ;
- La température de rosée connaissant la composition et la pression.

Pour les calculs dans le programme, l'établissement des bilans matière et des bilans enthalpiques sur les différents appareils constituant le TTAD est nécessaire :



**Figure 13. Algorithme de simulation déterminant les performances du TTAD connaissant NET, J, F<sub>DR</sub> pour le cycle simple**

L'algorithme donné par la figure 14 permet de calculer le saut thermique interne **maximal** du cycle simple de TTAD, défini au paragraphe (II.1.2.c) de la partie 2 de ce chapitre.



**Figure 14. Algorithme de simulation déterminant le saut thermique interne maximal pour le cycle simple**

#### IV.2. CYCLE AVEC RECUPERATION INTERNE DE CHALEUR

L'établissement des bilans enthalpiques sur les échangeurs est nécessaire pour les calculs dans le programme en complément des bilans sur les autres appareils aussi utilisés comme pour le cycle simple..

L'algorithme de calcul du saut thermique interne **maximal** du cycle modifié est présenté sur la figure 15 suivante :



Figure 15. Algorithme de simulation déterminant le saut thermique interne maximal pour le cycle modifié

## V. VALIDATION DE L'OUTIL DE SIMULATION

Le tableau 2 présenté ci-après regroupe les résultats obtenus pour le mélange n-Heptane / DMF par notre outil de simulation et celui établi par Alonso [Alonso, 2000] pour les mêmes conditions : à savoir pour un cycle simple et pour un  $J = 1$  avec un débit de vapeur  $R_1$  égal à 1 mol/s et une colonne de RI équivalente à 4 étages théoriques. Les résultats pour le cycle modifié sont aussi comparés pour d'autres conditions dans le tableau 2.

**Tableau 2 : Comparaison des performances calculées pour le cycle simple avec le mélange n-Heptane / DMF pour  $J = 1$  ;  $F_{R1} = 1$  mol/s ; NET = 1**

Paramètre	Résultat	Résultats d'Alonso [Alonso, 2000]
$T_{R1}$ (°C)	97	97
$x_{DR}$	0,935	0,935
$x_{DP}$	0,0675	0,0675
$x_{M1}$	0,501	0,501
$\Delta T_i$ (°C)	4,77	3,8
$\eta_{th}$ (%)	40,5	39

**Tableau 3 : Comparaison des performances calculées pour le cycle modifié avec le mélange n-Heptane / DMF pour  $J = 0,8$  –  $F_{R1} = 1$  mol/s - NET = 4.**

Paramètre	Résultat	Résultats d'Alonso [Alonso, 2000]
$\Delta T_i$ (°C)	12,21	11,38
$\eta_{th}$ (%)	90,04	88,75

Les résultats sont relativement proches pour les rendements thermiques : en effet pour les exemples précédents les rendements obtenus dans cette étude présentent un écart relatif maximum de 4 % avec ceux de D. Alonso [Alonso, 2000]. En revanche l'écart sur le saut thermique est plus important puisque cette étude prédit un saut supérieur de 20% à celui de D. Alonso [Alonso, 2000] pour le cycle simple et de 7 % pour le cycle modifié.

Nous énumérons ci-dessous les équations utilisées dans l'outil de simulation développé par D. Alonso qui diffèrent de celles employées dans cette étude. Ces choix de modèles différents peuvent expliquer les écarts observés.



- La pression de saturation  $P^s$  est calculée à l'aide de la modification de l'équation de Riedel présentée dans la base de données des propriétés des corps purs DIPPR ;
- L'état de référence pour le calcul des enthalpies des corps purs est choisi tel que l'enthalpie du corps pur à l'état gazeux est nulle à 0°C et sous pression atmosphérique ;
- Les variations des capacités calorifiques avec la température sont prises en compte;
- Les enthalpies des liquides et des vapeurs sont calculées par intégration de la capacité calorifique à pression constante,  $\int_T^{T_{eb}} C_{p_g} . d\theta$ . L'enthalpie du liquide est calculée par la formule suivante :

$$h^{liq}(T, P) = h^{GP}(T^{eb}, P) - \Delta H_{vap}(T_{eb}(P)) - \int_T^{T_{eb}} C_{p_l} . dT$$

Les points communs entre l'outil développé par Alonso [Alonso, 2000] et notre outil de simulation sont l'équation utilisée pour la détermination de l'équilibre liquide-liquide (Cox et Herington) et l'utilisation du modèle NRTL pour la détermination de l'équilibre liquide-vapeur.

## VI CONCLUSION

Nous avons défini les critères de choix des mélanges de travail et les critères permettant de quantifier les performances du TTAD.

Un outil de simulation du fonctionnement du TTAD pour un système binaire a été développé en FORTRAN 95. Les premiers résultats ont été comparés aux résultats antérieurs obtenus par simulation par D. Alonso [Alonso, 2000] avec le mélange n-Heptane / DMF. La pertinence de l'outil de simulation a ainsi été vérifiée

L'outil de simulation permet de déterminer les performances du cycle de TTAD : le saut thermique interne et le rendement thermique, ainsi que l'influence des paramètres opératoires : Rapport d'alimentation (J), température de démixtion ( $T_{démix}$ ), Nombre d'étages théoriques (NET) et des caractéristiques du mélange de travail.

Le chapitre suivant sera consacré à l'utilisation de cet outil pour prédire l'influence des paramètres opératoires et des caractéristiques du mélange sur les performances du TTAD. Cette étude nous permettra ensuite de sélectionner la meilleure association : couple de travail et conditions opératoires qui maximisent le saut thermique afin d'atteindre des valeurs intéressantes pour des applications industrielles.

## RÉFÉRENCES

Alonso, D. Thermo-transformateur à absorption–démixtion: Expérimentation et Optimisation. Thèse Génie des procédés, Vandoeuvre-les-Nancy : INPL, 2000.

DDB, Dortmund Data Bank, 2007, DETHERM, version.2, DECHEMA. Germany

DIPPR, the Design Institute for Physical Property Data, 1985, Data compilation of pure compound properties, version 8.0. USA

Le Goff, P., Ranger, P. M., Jeday, M. R. Modelling of a reverse-rectification Absorption heat pump, 1988, 2<sup>nd</sup> International workshop on Research activities on advanced heat pumps, Graz.

## NOTATIONS

### Abréviations

CO : Condensat (liquide) appauvri  
 CF : Condensat (liquide) appauvri refroidi  
 COP : Coefficient de Performance  
 DMF : N,N-Diméthyl formamide  
 DP : Démixat (solution) pauvre  
 DR : Démixat (solution) riche  
 DRC : Démixat (solution) riche préchauffé  
 ELL : Equilibre liquide-liquide  
 ELLV : Equilibre liquide-Liquide-vapeur  
 ELV : Equilibre liquide-vapeur  
 M : Mélange  
 NET : Nombre d'étages théoriques  
 PF : Liquide enrichi refroidi sortant en pied de la colonne de rectification inverse  
 $P_2^{\max}$  : Point de la courbe de bulle limite « à droite » du point de  $P_2$   
 $P_2$  : Liquide enrichi sortant en pied de la colonne de rectification inverse  
 $P_1$  : Liquide pauvre entrant tête de colonne de rectification inverse  
 $R_1$  : Vapeur riche entrant bas de colonne de rectification inverse  
 $R_2$  : Vapeur appauvrie sortant en tête de colonne de rectification inverse  
 $R_2^{\min}$  : Point de la courbe de rosée limite « à gauche » du point de  $R_2$   
 RI : Rectification inverse  
 TTA : Thermo Transformateur à Absorption  
 TTAD : Thermo Transformateurs à absorption démixtion

### Symboles

$C_p$  : Capacité calorifique (J/mol/K)  
 $F$  : Débit molaire (mol/s)  
 $H$  : Enthalpie molaire d'une vapeur (J/mol)  
 $h$  : Enthalpie molaire d'un liquide (J/mol)  
 $J$  : Rapport d'alimentation (-)  
 $P$  : Pression (Pa)  
 $P_i^s$  : Pression de vapeur saturante du composé  $i$  (Pa)  
 $Q$  : Flux de chaleur (W)  
 $T$  : Température (°C ou K)  
 $W$  : Puissance mécanique (W)  
 $x_A$  : Fraction molaire du composé le plus volatil dans le mélange liquide A (-)  
 $y_B$  : Fraction molaire du composé le plus volatil dans le mélange la vapeur B (-)

### Indices

$C$  : Caloporteur  
 $Con$  : Condenseur  
 $EC$  : Echangeur de chaleur  
 $e$  : Entrée  
 $Eva$  : Evaporateur  
 $F$  : Frigoporteur  
 $G$  : Gaz

Gen : Générateur

L : Liquide

max : maximum

min : minimum

s : Sortie

tot : Totale

1 : Composé le plus volatil

2 : Composé le moins volatil

DP, DR, DRC, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> PF, P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> : Nom des différentes phases dans le cycle de TTAD (voir abréviations ci-dessus)

### **Symboles grecs**

$\eta_{th}$  : Rendement thermique (%)

$\Delta T_i$  : Saut thermique interne (°C)

$\Delta T_e$  : Saut thermique externe (°C)

$\Delta T_{pin}$  : Pincement thermique dans les échangeurs de chaleur (°C)



**CHAPITRE IV. PERFORMANCES CALCULEES DES TTAD :  
INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES ET DU MELANGE  
DE TRAVAIL**

<b>PARTIE 1 : INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES .....</b>	<b>113</b>
<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>113</b>
<b>II. MELANGE DE REFERENCE.....</b>	<b>113</b>
<b>III. OPTIMISATION DU CYCLE.....</b>	<b>114</b>
III.1. Représentation du cycle simple sur les diagrammes température-composition (T-x,y) et enthalpie-composition (H-x,y).....	116
III.2. Représentation du Cycle modifié sur les diagrammes température-composition (T-x,y) et enthalpie-composition (H-x,y) .....	117
III.3. Résultats de l'optimisation du cycle.....	118
III.3.1. Saut thermique interne ( $\Delta T_i$ ) – Rendement thermique ( $\eta_{th}$ ) .....	118
III.3.2. Saut thermique interne maximal ( $\Delta T_{i\ max}$ ) .....	119
<b>IV. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE TRAVAIL (PARAMETRES OPERATOIRES) .....</b>	<b>120</b>
IV.1. Influence du rapport d'alimentation de la colonne et du nombre d'étages .....	120
IV.1.1 Influence de J sur le saut thermique pour NET = 1 à 4 ou NET = $\infty$ .....	120
IV.1.2. Influence de J sur le rendement thermique pour NET = 1 à 4 et NET = $\infty$ .....	124
IV.2. Influence de la température de démixtion ( $T_{démix}$ ) sur le saut thermique interne maximal ( $\Delta T_{i\ max}$ ) .....	126
IV.2.1. Cycle normal.....	127
IV.2.2. Cycle modifié .....	128
<b>V. CONCLUSION.....</b>	<b>130</b>
<b>PARTIE 2 : INFLUENCE DES PROPRIETES DES CONSTITUANTS DU MELANGE DE TRAVAIL.....</b>	<b>131</b>
<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>131</b>
<b>II. OPTIMISATION DES PROPRIETES DES CONSTITUANTS DU MELANGE DE REFERENCE .....</b>	<b>131</b>
II.1. Variation des propriétés de corps purs pour le cycle normal.....	132
II.1.1. Enthalpie de vaporisation ( $L_{vi}$ ) .....	132
II.1.2. Capacité calorifique du gaz parfait ( $C_{p_{gi}}$ ) .....	136
II.1.3. Capacité calorifique du liquide ( $C_{p_{li}}$ ).....	137
II.2. Variation des propriétés de corps purs pour le cycle modifié.....	140
II.2.1. Enthalpie de vaporisation ( $L_{vi}$ ) .....	140
II.2.2. Capacité calorifique du gaz ( $C_{p_{gi}}$ ) .....	141
II.2.3. Capacité calorifique du liquide ( $C_{p_{li}}$ ).....	142
<b>III. VARIATION DES PROPRIETES DE MELANGE .....</b>	<b>143</b>
III.1. Paramètres de la courbe de miscibilité de l'équation de Cox et Herington.....	143
III.1.1. Influence des paramètres K et K' sur le saut thermique interne maximal pour les cycles normal et modifié .....	143
III.1.2. Influence du paramètre $x_{csm}$ de l'équation de Cox et Herington .....	145
III.1.3. Influence du paramètre $T_{csm}$ paramètre de l'équation de Cox et Herington ....	148
III.2. Coefficients d'interaction binaire du modèle NRTL.....	150
III.2.1. Influence des paramètres $b_{12}$ et $b_{21}$ du modèle NRTL.....	150
III.2.2. Influence du paramètre $\alpha$ du modèle NRTL .....	152

<b>IV. VARIATION SIMULTANEE DES PROPRIETES DES COMPOSES DU MELANGE N-HEPTANE / DMF .....</b>	<b>154</b>
IV.1. Influence de la variation de la courbe de miscibilité-Cycles normal et modifié.....	154
IV.2. Variations simultanée des paramètres de l'équilibre liquide-liquide et de l'équilibre liquide-vapeur.....	155
IV.2.1. Variation simultanée des enthalpies de vaporisation et de K et K' .....	155
IV.2.2. Variation simultanée des capacités calorifiques et des $L_{V_i}$ .....	155
IV.2.3. Variation simultanée des paramètres d'interaction ( $b_{12}$ , $b_{21}$ et $\alpha$ ) et $L_{V_i}$ .....	156
IV.2.4. Variation simultanée des paramètres d'interaction ( $b_{12}$ , $b_{21}$ et $\alpha$ ) et $L_{V_i}$ et $C_{p_i}$	156
IV.3. Influence de la variation simultanée des paramètres d'ELL et d'ELV sur les deux types de cycle .....	157
<b>V. CONCLUSION.....</b>	<b>158</b>
<b>PARTIE 3 : SIMULATION DES PERFORMANCES POUR D'AUTRES MELANGES DE TRAVAIL.....</b>	<b>160</b>
<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>160</b>
<b>II. METHODES.....</b>	<b>160</b>
<b>III. RECHERCHE DE DIFFERENTS MELANGES DE TRAVAIL.....</b>	<b>161</b>
III.1. Critères de choix des mélanges .....	161
III.2. Sélection des mélanges à étudier .....	162
<b>IV. RESULTATS DE SIMULATION.....</b>	<b>164</b>
IV.1. Comparaison des performances maximales des deux types de cycle .....	168
IV.2. Performances du cycle modifié pour des conditions opératoires fixées .....	168
<b>V. ETUDE PARTIELLE D'AUTRES MELANGES RETENUS.....</b>	<b>169</b>
<b>VI. CONCLUSION .....</b>	<b>170</b>
<b>RÉFÉRENCES.....</b>	<b>172</b>
<b>NOTATIONS.....</b>	<b>173</b>



## **Partie 1 : Influence des conditions opératoires**

## I. INTRODUCTION

L'outil de simulation développé dans cette étude, décrit dans la deuxième partie du chapitre 3, nous permet de réaliser l'optimisation des deux types de cycle de TTAD décrits dans le paragraphe II du chapitre 3. Cette optimisation, comme annoncé au début de ce mémoire, s'effectue sous deux approches :

- Optimisation du cycle des TTAD ;
- Optimisation des paramètres opératoires pour les deux cycles : cycle normal, cycle modifié ;
- Optimisation du mélange de travail.

L'optimisation du cycle, s'effectuera par l'étude et la comparaison des performances des deux types de cycle de TTAD. Il apparaît clairement que le cycle modifié réduira l'énergie à fournir au cycle étant donné qu'il est basé sur la récupération interne de chaleur. Nous allons cependant étudier et comparer les performances des deux cycles pour quantifier le gain apporté par le cycle modifié.

Dans cette étude, nous avons choisi de prendre comme mélange de référence le mélange n-heptane/Diméthylformamide (DMF) afin de réaliser l'optimisation du cycle et des conditions opératoires. Ce mélange a été étudié précédemment par D. Alonso [Alonso, 2000].

## II. MELANGE DE REFERENCE

Les diagrammes thermodynamiques du mélange de référence n-heptane / DMF à la pression atmosphérique sont présentés sur les Figures 1 et 2. Toutes les caractéristiques du mélange n-heptane/DMF nécessaires à la simulation sont résumées dans le tableau 1.

Les paramètres d'interaction binaires du mélange n-Heptane / DMF pour le modèle NRTL sont déterminés par régression des données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur (ELV) collectées par Gmehling et al [Gmehling et al., 1981].

La détermination des paramètres de l'équation de Cox et Herington, utilisée pour le calcul de l'équilibre liquide-liquide (ELL), se fait par régression des données expérimentales d'ELL extraites des tables de la DECHEMA [Sorensen et Arlt, 1979].

Les valeurs des constantes des corrélations et équations utilisées pour le calcul des capacités calorifiques et les enthalpies de vaporisations sont fournies dans la base de données DIPPR ainsi que les valeurs des propriétés des corps purs telles que les températures d'ébullition ( $T_{eb\ i}$ ), les températures critiques ( $T_{c\ i}$ ), etc. [DIPPR, 1985].

**Tableau 1 : Synthèse des données caractéristiques du mélange n-heptane / DMF**

	n-Heptane	Diméthylformamide DMF	Mélange
Formule chimique	$C_7H_{16}$	$HCO-N(CH_3)_2$	-----
Masse molaire (g/mol)	100,2	73,09	-----
$\theta_{eb}$ (°C) sous $P_{atm} = 1,013 \text{ bar}$	98,4 °C	153 °C	-----
$L_V$ (J/mol) à $\theta_{eb}$ sous $P_{atm} = 1,013 \text{ bar}$	31730,75	39409,421	-----
Température critique (°C)	267,05	376,45	-----
$C_{p_l}$ (J/mol/K) à 20°C	223,497	149,861	-----
$C_{p_g}$ (J/mol/K) à 20°C	120,15	72,762	-----
Paramètres d'interaction binaire	$b_{12} = 1602,9124 \text{ cal/mol}$ , $b_{21} = 1232,6425 \text{ cal/mol}$ , $\alpha = 0,5592$ (-)		
Paramètres de l'équation de Cox et Herington	$T_{csm} = 73,7^\circ\text{C}$ , $x_{csm} = 0,523$ , $\xi = 3$ , $K = 0,3129$ , $K' = -0,2962$		

A partir des données ci-dessus, les diagrammes suivants ont pu être tracés grâce au modèle thermodynamique de notre outil de simulation :

- le diagramme température-composition (T-x,y) donné par la figure 1 ;
- le diagramme enthalpie-composition (H-x,y) donné par la figure 2. Sur ce diagramme, les isothermes correspondant à des températures allant de  $T = 20^\circ\text{C}$  à  $T = 160^\circ\text{C}$  sont représentées. Nous rappelons que la référence  $h = 0$  a été considérée pour chaque composé pur à l'état liquide à  $0^\circ\text{C}$ .

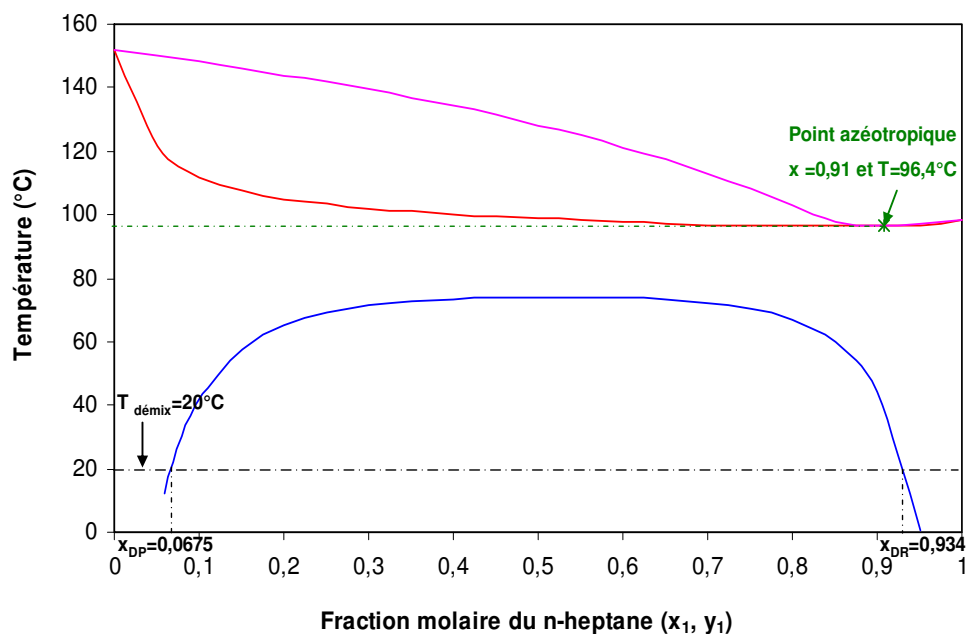
La figure 1 met en évidence un azéotrope pour un titre molaire en heptane proche de 0,9. La lacune de miscibilité à  $20^\circ\text{C}$  du mélange n-Heptane / DMF est assez large. En effet, les compositions des deux phases sont :  $x_{DP} = 0,0675$  et  $x_{DR} = 0,934$  (voir Figure 1).

La figure 2 présente le diagramme Enthalpie-composition (H-x,y) et met en évidence l'inversion de la pente des isothermes au-delà du point azéotrope.

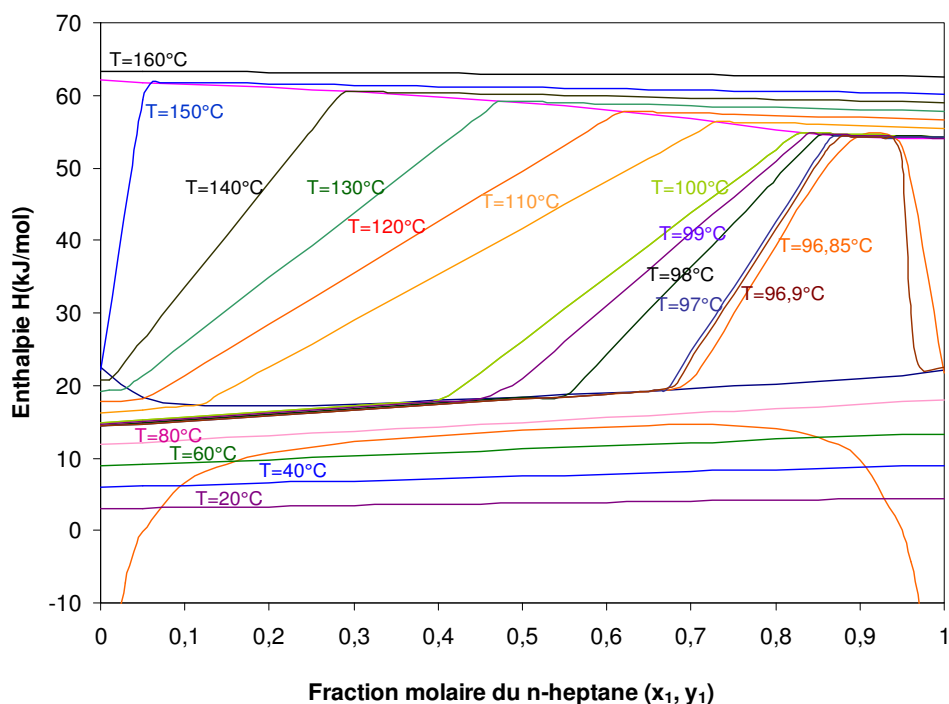
### III. OPTIMISATION DU CYCLE

Les deux cycles, cycle normal et cycle modifié, ont été présentés dans le paragraphe II du chapitre III. Nous allons en comparer les performances. Pour cela, nous calculons le saut

thermique interne ( $\Delta T_i$ ) et le rendement thermique ( $\eta_{th}$ ) avec des conditions fixées pour le mélange de référence n-heptane / DMF pour chaque cycle. Tout d'abord, nous allons représenter les points caractéristiques de chaque cycle dans les diagrammes T-x,y et H-x,y. (voir Figures 3 à 6)



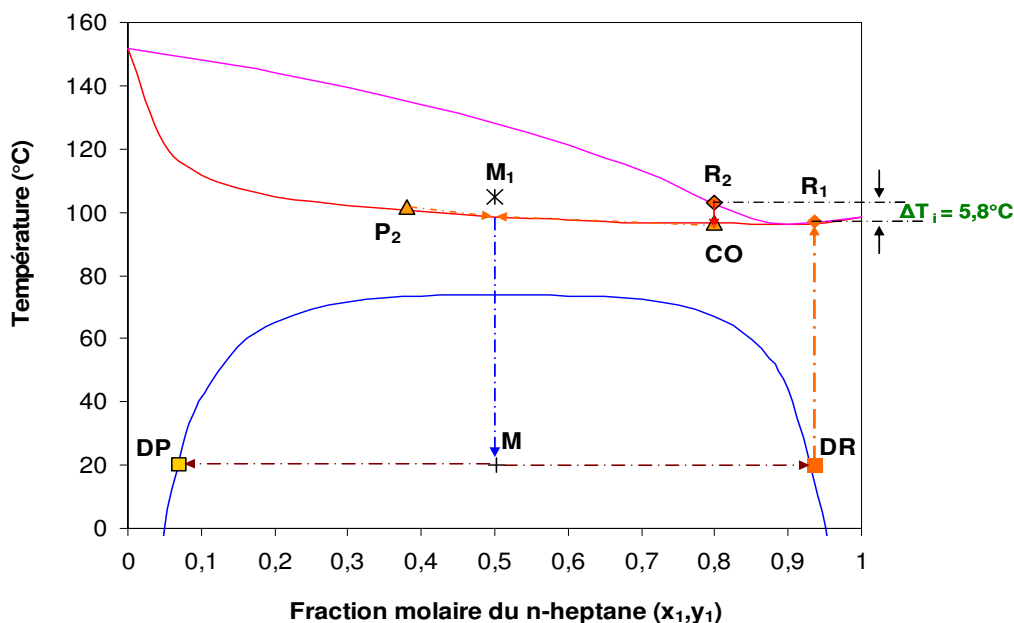
**Figure 1 : Diagramme température-composition (T-x,y) du mélange n-Heptane / DMF à pression atmosphérique**



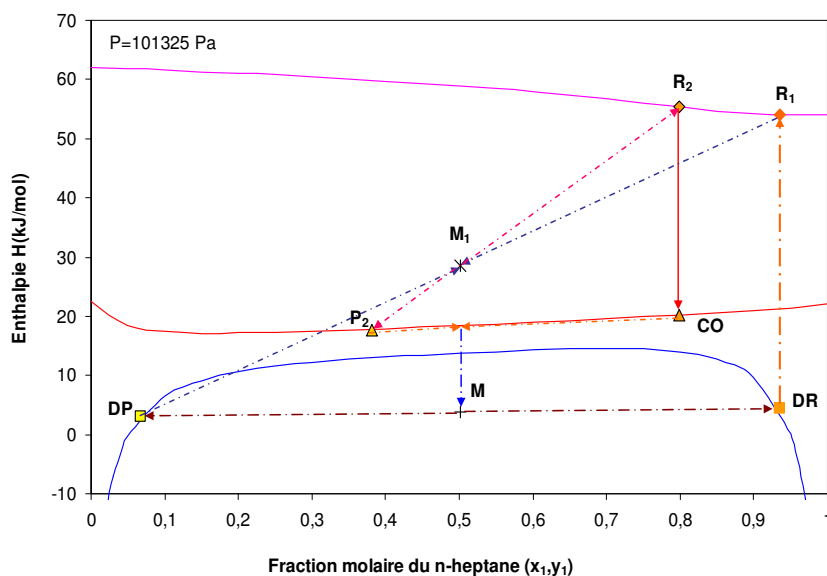
**Figure 2 : Diagramme Enthalpie-composition (H-x,y) du mélange n-heptane / DMF à sous 1 atm**

### III.1. REPRESENTATION DU CYCLE SIMPLE SUR LES DIAGRAMMES TEMPERATURE-COMPOSITION (T-x,y) ET ENTHALPIE-COMPOSITION (H-x,y)

Le cycle simple est représenté sur les figures 3 et 4 pour le mélange n-heptane / DMF à la pression atmosphérique et pour un nombre d'étages théorique (NET) de la colonne égal à 4 et un rapport d'alimentation  $J = 1$  et pour une température de démixtion de  $20^{\circ}\text{C}$ .



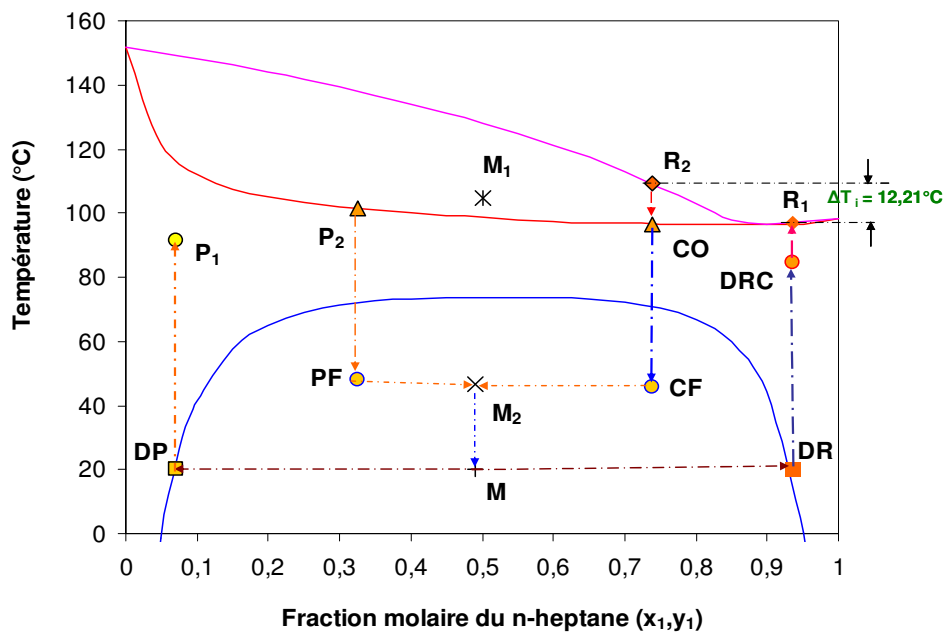
**Figure 3 : Diagramme Température-composition (T-x,y) du cycle normal de TTAD (mélange n-Heptane / DMF,  $P = 101325 \text{ Pa}$ ,  $T_{\text{démix}} = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{NET} = 4$ ,  $J = 1$ )**



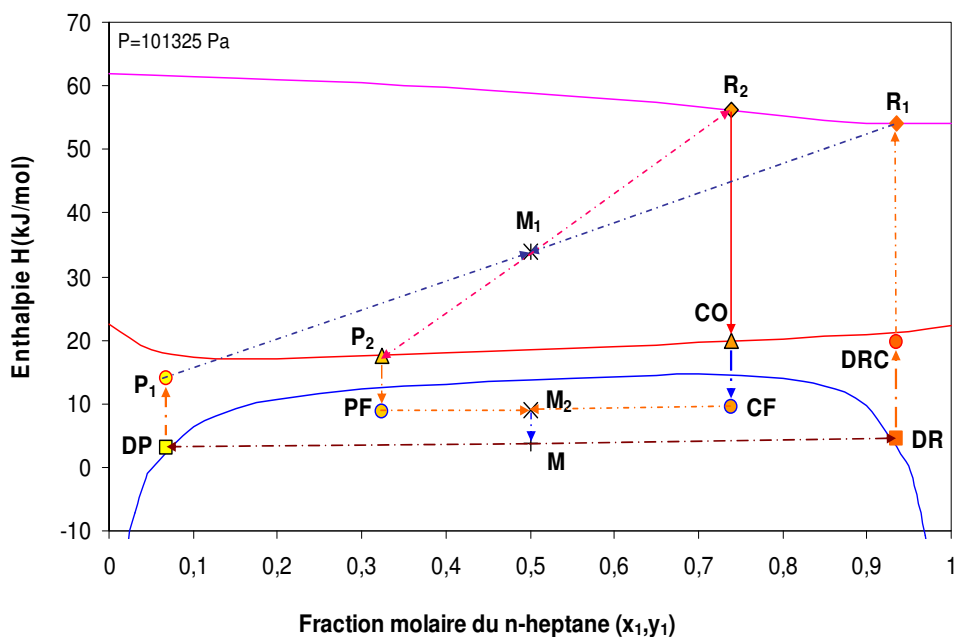
**Figure 4 : Diagramme enthalpie-composition (H-x,y) du cycle simple de TTAD (mélange n-Heptane / DMF,  $P = 101325 \text{ Pa}$ ,  $T_{\text{démix}} = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{NET} = 4$ ,  $J = 1$ )**

### III.2. REPRESENTATION DU CYCLE MODIFIE SUR LES DIAGRAMMES TEMPERATURE-COMPOSITION (T-x,y) ET ENTHALPIE-COMPOSITION (H-x,y)

Le cycle modifié de TTAD est représenté par les figures 5 et 6 pour les mêmes conditions c'est à dire un nombre d'étages théoriques (NET) de la colonne de rectification inverse (RI) égal à 4 et un rapport d'alimentation  $J = 1$ .



**Figure 5 : Diagramme Température-composition (T-x,y) du cycle modifié de TTAD (mélange n-Heptane / DMF,  $P = 101325 \text{ Pa}$ ,  $T_{\text{démix}} = 20^\circ\text{C}$ , NET = 4,  $J = 1$ )**



**Figure 6 : Diagramme enthalpie-composition (H-x,y) du cycle modifié de TTAD (mélange n-Heptane / DMF,  $P = 101325 \text{ Pa}$ ,  $T_{\text{démix}} = 20^\circ\text{C}$ , NET = 4,  $J = 1$ )**

La figure 6 met en évidence la chaleur récupérée grâce au cycle modifié. En effet le segment [DR-DRC] correspond à la chaleur apportée à chaque mole de mélange parcourant le cycle grâce au refroidissement de P<sub>2</sub> représenté par le segment [P<sub>2</sub>-PF]. Sur l'exemple de la figure 6, près de 20 kJ/mol de mélange à l'évaporateur sont ainsi « économisés ». Aussi, le segment [DP-P<sub>1</sub>] correspond à la chaleur apportée au liquide DP et servant à son préchauffage grâce au refroidissement du condensat CO représenté par le segment [CO-CF]. Sur l'exemple de la figure 6, ce sont près de 11 kJ/mol de mélange au générateur qui sont ainsi réutilisés. Ainsi, l'entrée de liquide plus chaud dans la colonne permet d'augmenter le débit de vapeur R<sub>2</sub> puisqu'une moins grande partie de la vapeur montant dans la colonne sera condensée pour porter à ébullition le liquide P<sub>1</sub> entrant et cela favorisera l'absorption et donc l'appauvrissement de la vapeur R<sub>2</sub>

### III.3. RESULTATS DE L'OPTIMISATION DU CYCLE

Les simulations ont été effectuées pour un fonctionnement à pression atmosphérique et une température de démixtion fixée à 20°C : c'est la température des phases liquides DP et DR quittant le générateur.

Nous avons fixé les conditions suivantes pour effectuer ces calculs :

- Nombre d'étages théoriques (NET) pour la colonne de rectification inverse fixé à 4 ;
- Rapport d'alimentation (J) de l'ordre de 1 ; car les travaux antérieurs [Alonso, 2000] ont montré que les valeurs optimales de J sont proches de 1.

#### III.3.1. Saut thermique interne ( $\Delta T_i$ ) – Rendement thermique ( $\eta_{th}$ )

Les définitions du saut thermique interne et du rendement thermique, vues au chapitre III sont rappelées ci-dessous.

$$\Delta T_i = T_{R2} - T_{R1} \quad \text{Eq. 1}$$

$$\eta_{th} = \frac{Q_{\text{utile récupérée au condenseur}}}{Q_{\text{fournie à l'évaporateur}}} = \frac{Q_{Con}}{Q_{Eva}} \quad \text{Eq. 2}$$

Pour les conditions fixées, nous obtenons donc les valeurs du rendement thermique ( $\eta_{th}$ ) et du saut thermique ( $\Delta T_i$ ) présentées dans le tableau suivant.

**Tableau 2 : Résultats du saut thermique interne pour les deux configurations**

( $T_{\text{demix}} = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{atm}} = 101325 \text{ Pa}$ ,  $\text{NET} = 4$ ,  $J = 1$ )

	Cycle normal	Cycle modifié
$\Delta T_i$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	5,8	12,21
$\eta_{\text{th}}$ (%)	40,53	90,1

Nous constatons que pour le cycle modifié, les résultats sont nettement supérieurs à ceux du cycle normal. La confrontation des résultats de la simulation numérique complète de la machine, développée dans le cadre de cette étude révèle une bonne concordance avec les résultats du modèle développé dans les études antérieures. [Alonso, 2000]. En effet, l'écart relatif entre nos résultats de simulation et ceux des études antérieures est d'environ 6%.

### III.3.2. Saut thermique interne maximal ( $\Delta T_{i \text{ max}}$ )

Le saut thermique interne maximal ( $\Delta T_{i \text{ max}}$ ) correspond à la différence entre les températures de  $R_2^{\text{min}}$  et  $R_1$ . Nous rappelons que le point représentatif de la vapeur la plus pauvre en heptane  $R_2^{\text{min}}$ ; donc la plus chaude possible, est obtenue en traçant l'isotherme dont le prolongement hors de la zone d'équilibre liquide-vapeur passe par  $P_1$  ou DP (voir Figure 8), une telle composition ne peut être obtenue qu'avec un nombre infini d'étages.

Le tableau 3 regroupe les valeurs des températures et compositions du point et celles de  $\Delta T_{i \text{ max}}$  obtenues pour notre mélange de référence pour les deux configurations de cycle.

**Tableau 3 : Résultats du saut thermique interne maximal pour les deux configurations pour  $J = 1$**

Fraction y du point $R_2^{\text{min}}$		Température ( $^{\circ}\text{C}$ ) de $R_2^{\text{min}}$		$\Delta T_{i \text{ max}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	
Cycle normal	Cycle modifié	Cycle normal	Cycle modifié	Cycle normal	Cycle modifié
0,799	0,729	102,89	110,06	5,9	13,16

Nous constatons que le cycle modifié permet d'obtenir des sauts thermiques internes maximaux beaucoup plus importants qu'avec une structure simple, le saut thermique est plus que doublé.

Après cette comparaison des 2 cycles pour un cas particulier ( $\text{NET} = 4$  ou  $\text{NET} = \infty$  et  $J = 1$ ), nous allons nous intéresser à l'influence des paramètres opératoires sur les performances de ces deux cycles.



## IV. OPTIMISATION DES CONDITIONS DE TRAVAIL (PARAMETRES OPERATOIRES)

Nous allons étudier l'influence des paramètres opératoires ci-dessous pour les deux configurations du cycle de TTAD :

- Rapport d'alimentation (J) ;
- Nombre d'étages théoriques (NET) ;
- Température de démixtion ( $T_{\text{démix}}$ ).

Cette étude nous permettra de mettre en évidence les paramètres opératoires les plus influents sur les performances.

### IV.1. INFLUENCE DU RAPPORT D'ALIMENTATION (J) DE LA COLONNE ET DU NOMBRE D'ETAGES THEORIQUES (NET)

#### IV.1.1 Influence de J sur le saut thermique ( $\Delta T_i$ ou $\Delta T_{i \text{ max}}$ ) pour NET = 1 à 4 ou NET = $\infty$

Nous rappelons que le rapport d'alimentation J est défini par :

$$J = \frac{F_{P1}}{F_{R1}} = \frac{y_{R1} - x_{M1}}{x_{M1} - x_{P1}} \quad \text{Eq. 3}$$

Dans les simulations réalisées, ce rapport J varie de 0 à  $J_{\text{max}}$  tandis que le nombre d'étages théoriques est fixé entre 1 et 4. Nous déterminons les valeurs du saut thermique interne et du rendement thermique. Le saut thermique maximal pour une colonne avec un nombre infini d'étages est aussi calculé.

La variation du saut thermique interne en fonction de J pour  $F_{R1} = 1 \text{ mol/s}$  est représentée sur la figure 7 pour le cycle normal et sur la figure 9 pour le cycle modifié.

#### a) Cycle normal

Pour le cycle normal, le saut thermique interne ( $\Delta T_i$ ) augmente avec l'augmentation du rapport d'alimentation (J) et tend rapidement vers un maximum de  $5,9^\circ\text{C}$ , qui correspond à une valeur de J de l'ordre de 1,1. L'augmentation de J, donc du rapport de la quantité de liquide pauvre descendant par rapport au débit de vapeur ascendant, permet de transférer davantage de DMF, composé le moins volatil du liquide pauvre DP vers la vapeur appauvrie  $R_2$ . Ainsi la fraction molaire  $y_{R2}$  diminue et de ce fait  $T_{R2}$  augmente. L'augmentation de  $T_{R2}$  avec  $T_{R1}$  fixée (qui vaut  $96,9^\circ\text{C}$  lorsque  $T_{\text{démix}} = 20^\circ\text{C}$ ), permet d'accroître le saut thermique interne.

Pour J compris entre 1 et 1,5, la teneur en DMF de la phase vapeur  $R_2$  s'approche de la composition de la vapeur qui serait en équilibre avec le liquide entrant DP comme le montre le diagramme H-x,y de la figure 8. La composition  $y_{R_2}$  tend vers sa valeur minimale 0,79 qui correspond à une valeur maximale de  $T_{R_2}$  de l'ordre de  $102,8^\circ\text{C}$ . (voir Figures 7 et 8)

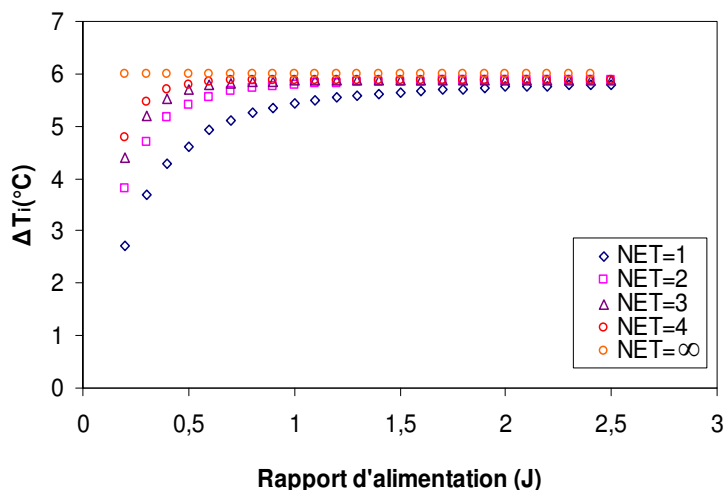


Figure 7 : Influence de J sur  $\Delta T_i$  pour un NET = 1 à 4 et NET =  $\infty$  avec  $F_{R1} = 1\text{mol/s}$  pour un cycle normal

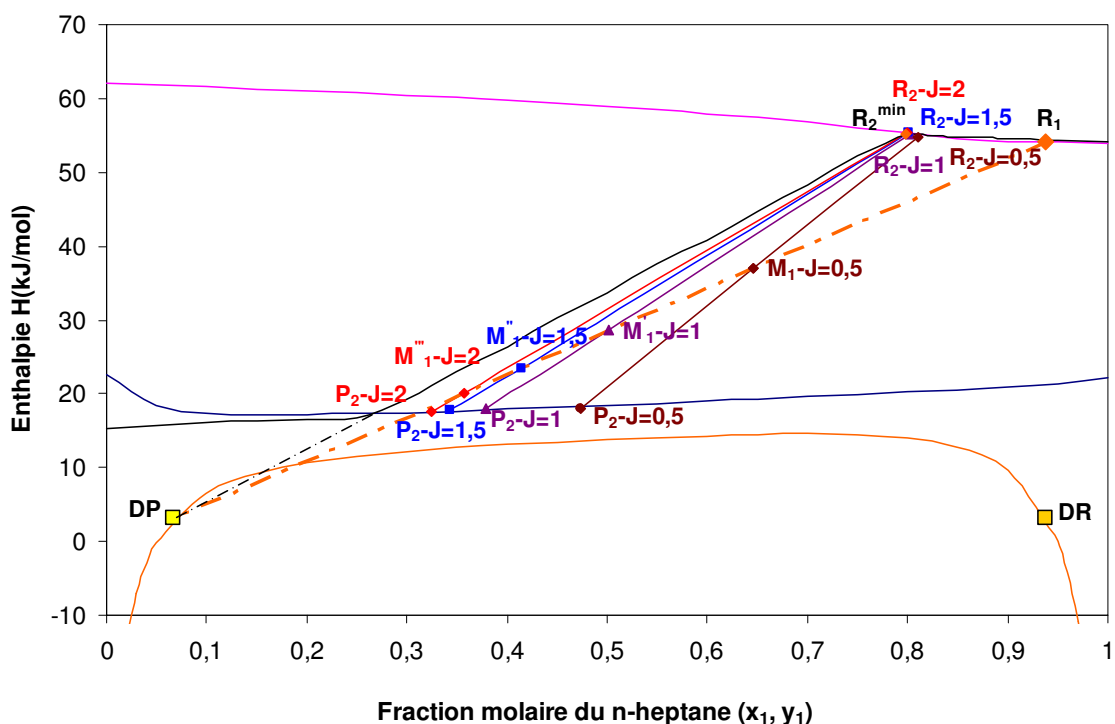
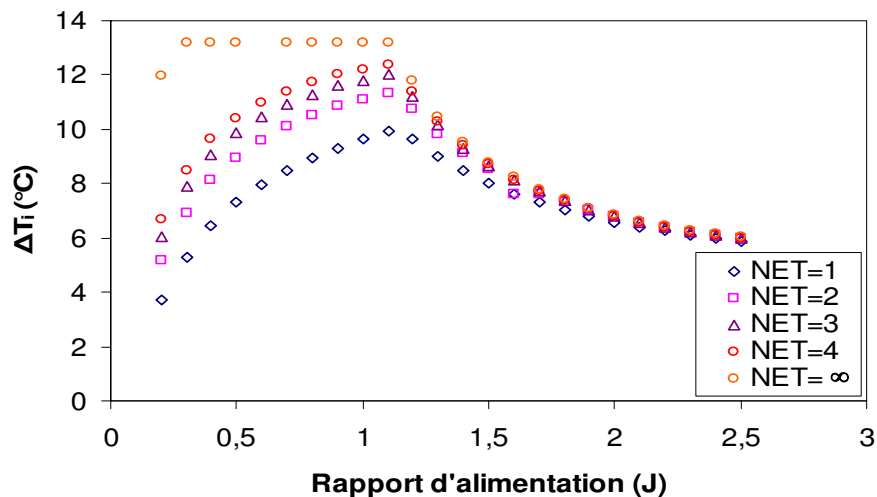


Figure 8 : Influence de J sur le diagramme H-x,y pour le cycle normal avec NET = 1 pour  $F_{R1}$  fixe =  $1\text{mol/s}$

*b) Cycle modifié*

Pour le cycle modifié (voir figure 9), la variation du saut thermique est différente, puisque  $\Delta T_i$  augmente avec J jusqu'à une valeur maximale correspondant à une valeur de J de l'ordre de 1,1 puis diminue. Pour la valeur optimale de J, les valeurs de saut thermique interne sont :

- $\Delta T_{i \max} = 13,16^\circ\text{C}$  pour  $\text{NET} = \infty$  ;
- $\Delta T_i = 12,37^\circ\text{C}$  pour  $\text{NET} = 4$  ;
- $\Delta T_i = 12,01^\circ\text{C}$  pour  $\text{NET} = 3$  ;
- $\Delta T_i = 11,34^\circ\text{C}$  pour  $\text{NET} = 2$  ;
- $\Delta T_i = 9,91^\circ\text{C}$  pour  $\text{NET} = 1$ .



**Figure 9 : Influence de J sur  $\Delta T_i$  pour NET = 1 à 4 et NET = ∞ avec  $F_{R1} = 1 \text{ mol/s}$  pour un cycle modifié**

Le saut thermique interne maximal ( $\Delta T_{i \max}$ ) (obtenu pour  $\text{NET} = \infty$ ) atteint dès  $J = 0,4$  une valeur maximale constante qui vaut  $13,16^\circ\text{C}$ .

Au delà de  $J = 1,1$ , le saut thermique interne  $\Delta T_i$  diminue pour toutes les valeurs de NET.

Dans le cycle modifié, le préchauffage du liquide  $P_1$  permet de désorber une quantité plus importante de DMF, afin d'enrichir davantage la vapeur  $R_2$  en composé le moins volatil (DMF). Il est ainsi possible d'obtenir un titre minimal de  $y_{R2} = 0,738$  correspondant à une température  $T_{R2} = 109,26^\circ\text{C}$  et donc une valeur de  $\Delta T_i$  égale à  $12,37^\circ\text{C}$  pour une colonne avec  $\text{NET} = 4$ . Cette valeur de  $\Delta T_i$  est obtenue pour une valeur optimale de J égale à 1,1. Au-delà

de cette valeur de  $J_{opt}$ , le débit de  $P_1$  devient trop important par rapport à celui de  $R_1$  pour être suffisamment préchauffé par le refroidissement du condensat CO dans l'échangeur  $EC_2$  (voir Figures 10 et 11). Nous observons alors une diminution du saut thermique à partir d'une valeur de  $J$  égale à 1,1. Cette diminution se traduit par une brusque rupture de la pente de la courbe présentant  $\Delta T_i$  en fonction de  $J$  qui est une conséquence de l'hypothèse de calcul, choisie pour la simulation de l'échangeur  $EC_2$  (voir Figure 10), qui suppose un pincement thermique minimal de  $5^\circ C$  pour l'une des extrémités de l'échangeur correspondant selon les cas à :

$$T_{CO} - T_{P1} = 5^\circ C \text{ pour } J < 1,1$$

$$\text{Ou } T_{CF} - T_{DP} = 5^\circ C \text{ pour } J > 1,1$$

La figure 10 montre que pour un débit de vapeur  $R_1$  fixé, le débit  $F_{R2}$  diminue légèrement avec l'augmentation de  $J$  jusqu'à  $J = 1,1$  puis la diminution s'accélère au-delà de  $J = 1,1$ . En effet comme le montre la figure 11, au-delà de  $J = 1,1$  on introduit dans la colonne une quantité croissante de liquide  $P_1$  de plus en plus froid, ceci contribue à condenser une partie de la vapeur montant dans la colonne et donc à réduire le débit de vapeur  $R_2$ . Toute diminution du débit de  $R_2$  s'accompagne nécessairement d'une augmentation de  $F_{P2}$  pour satisfaire le bilan de matière sur la colonne.

Nous remarquons qu'avec l'augmentation de la valeur du rapport d'alimentation ( $J$ ), de  $J = 0,2$  à  $J = 1,1$ , la température  $T_{P1}$  reste constante et égale à sa valeur maximale  $T_{P1 \max} = T_{CO} - \Delta T_{pin \min}$ . Au-delà de cette valeur de  $J$ , la température  $T_{P1}$  diminue (voir Figures 11 et 12). Effectivement, lorsque  $J$  augmente, le débit  $F_{R2}$  diminue et par conséquent  $F_{CO}$  diminue aussi et devient insuffisant pour pouvoir préchauffer le flux  $F_{P1}$  et donc augmenter  $T_{P1}$ . Par contre, la température  $T_{CO}$  reste quasiment constante avec l'augmentation de  $J$ , ceci s'explique par la forme de l'isobare de bulle dans le diagramme T-x,y qui est très plate pour des compositions comprises entre 0,6 et 0,85.

Le préchauffage du liquide pauvre permet à la fois d'améliorer les critères de quantité et de qualité. Il contribue à diminuer la quantité de chaleur ( $Q_{Eva}$ ) à fournir à l'évaporateur et favorise l'enrichissement en DMF du mélange de tête  $R_2$  et donc l'augmentation de sa température de rosée ( $T_{R2}$ ). Au-delà de  $J = 1,1$ ,  $T_{DRC}$  devient presque constante et égale à  $T_{P2} - 5^\circ C$ ; qui est presque constante comme  $T_{CO}$  puisque la courbe de bulle dans le diagramme T-x,y est très plate.

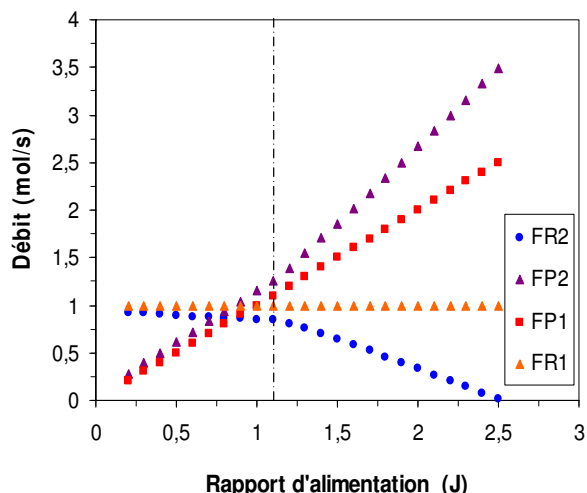


Figure 10. Influence de J sur les débits  $F_{P2}$  et  $F_{R2}$  pour  $NET = 4$  pour un cycle modifié

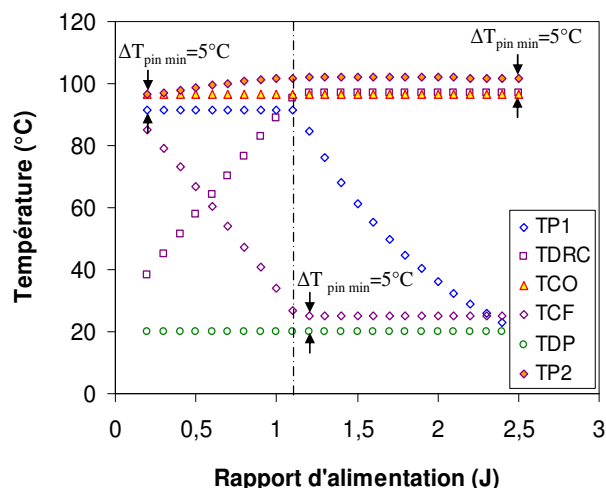


Figure 11. Influence de J sur les températures des flux dans les deux échangeurs pour  $NET = 4$  dans un cycle modifié avec  $F_{R1}$  fixé

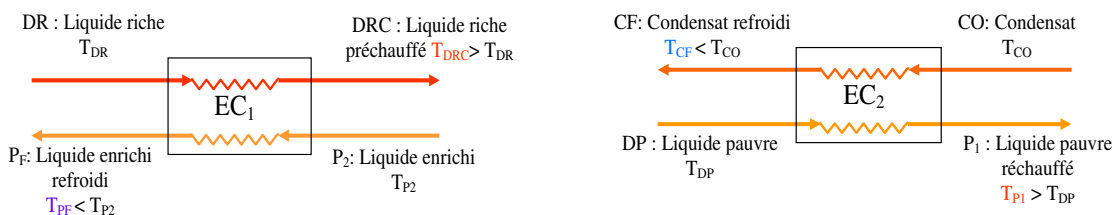
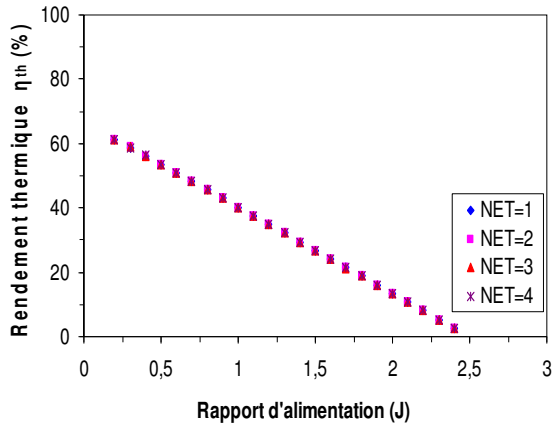


Figure 12 : Rappel des configurations des 2 échangeurs

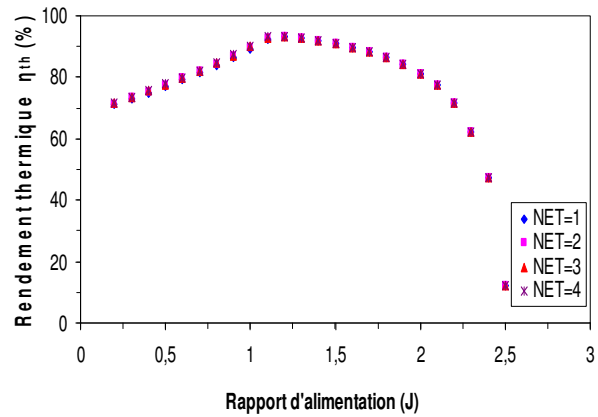
Quel que soit le cycle, une augmentation du nombre d'étages permet d'augmenter le saut thermique, en effet le transfert de matière est amélioré quand le NET est accru. Donc l'appauvrissement de la phase  $R_2$  est plus important, donc la température de  $R_2$  est augmentée ainsi que le saut puisque le point  $R_1$  est inchangé.

#### IV.1.2. Influence de J sur le rendement thermique ( $\eta_{th}$ ) pour $NET = 1$ à 4 et $NET = \infty$

Nous présentons l'évolution du rendement thermique ( $\eta_{th}$ ) en fonction du rapport d'alimentation (J) pour le cycle normal sur la figure 13 et pour le cycle modifié sur la figure 14.



**Figure 13 : Influence de J sur  $\eta_{th}$  pour NET = 1 à 4 dans un cycle normal**



**Figure 14 : Influence de J sur  $\eta_{th}$  pour NET = 1 à 4 dans un cycle modifié**

a) Cycle normal

Le rendement thermique ( $\eta_{th}$ ) diminue presque linéairement avec l'augmentation de J (voir Figure 13). Une partie de la vapeur montant le long de la colonne est condensée afin de préchauffer le débit croissant de liquide froid DP jusqu'à sa température d'ébullition en réduisant considérablement le débit de vapeur produite  $R_2$  et donc la quantité de chaleur revalorisée. Le rendement thermique est nul pour  $J = J_{max}$  correspondant à un débit de  $R_2$  nul.

Les courbes d'évolution de  $\eta_{th}$  en fonction de J pour un NET = 1 à 4 sont confondues pour le cycle normal. Ceci s'explique par le fait que la variation de l'enthalpie spécifique cédée au niveau du condenseur ( $H_{R2} - h_{CO}$ ) liée à la légère diminution de  $y_{R2}$  et  $x_{CO}$  quand NET augmente n'est pas significative. De plus, la diminution du débit  $F_{R2}$  quand NET augmente n'est pas significative.

b) Cycle modifié

Les courbes de la figure 14 donnant le rendement thermique en fonction de J pour NET allant de 1 à 4 sont presque confondues pour la même raison que pour le cycle simple.

En revanche l'évolution avec J est très différente de celle observée pour le cycle simple : sur la figure 14, le rendement thermique augmente presque linéairement avec J jusqu'à atteindre une valeur maximale pour  $J_{opt}$  égale à 1,1 ; correspondant à la valeur de J pour laquelle le saut thermique interne présente aussi un maximum (Figure 9). Une valeur maximale de  $\eta_{th} = 93\%$  est atteinte.

Nous rappelons l'expression de la quantité de chaleur libérée au condenseur présentée dans le chapitre III.

$$Q_{Con} = F_{R2} \cdot (H_{R2} - h_{CO}) = F_{R2} \cdot Lv_{R2} \quad \text{Eq. 4}$$

L'équation 5 présente la relation du rendement thermique :

$$\eta_{th} = \frac{Lv_{R2} \cdot F_{R2}}{(C_{P_{DRC}} \cdot (T_{R1} - T_{DRC}) + Lv_{R1}) \cdot F_{R1}} \quad \text{Eq. 5}$$

L'augmentation de J jusqu'à J = 1,1 pour un débit  $F_{R1}$  fixe, induit l'augmentation importante de  $F_{P1}$  et en conséquence aussi celle de  $F_{P2}$  (voir Figure 10). Or dans l'échangeur  $EC_1$  (voir Figures 11 et 12), le liquide  $P_2$  est utilisé pour préchauffer le démixat riche (DR) avant son entrée dans l'évaporateur. Donc l'augmentation du débit  $F_{P2}$  entraîne une augmentation de  $T_{DRC}$  et une réduction de la chaleur à fournir à l'évaporateur (donnée par le dénominateur de l'équation 5).

Parallèlement à l'augmentation importante de  $F_{P2}$ , la figure 12 montre une faible baisse de  $F_{R2}$ . Donc la baisse du dénominateur de l'équation 5 liée à l'augmentation de  $T_{DRC}$ , est plus importante que la diminution du numérateur et donc  $\eta_{th}$  augmente tant que  $J < 1,1$ .

Pour des valeurs de J supérieures à 1,1 ;  $\eta_{th}$  diminue d'abord lentement puis il chute très vite au delà de  $J = 2,1$ . Au-delà de  $J = 1,1$ , le dénominateur de l'équation 5 est constant car  $T_{DRC} = T_{P2} - \Delta T_{pin\ min} \approx \text{constant}$  alors que le numérateur diminue fortement en raison de la diminution de  $F_{R2}$  combinée à la légère diminution de la différence  $(H_{R2} - h_{CO})$  quand  $y_{R2}$  augmente.

Pour J de l'ordre de 2,5, la vapeur produite montant dans la colonne est entièrement utilisée pour chauffer le liquide pauvre  $P_1$  jusqu'à atteindre son point d'ébullition et aucune vapeur  $R_2$  n'est produite. En ce point, le rendement thermique est donc nul.

## IV.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE DEMIXTION ( $T_{démix}$ ) SUR LE SAUT THERMIQUE INTERNE MAXIMAL ( $\Delta T_{i\ max}$ )

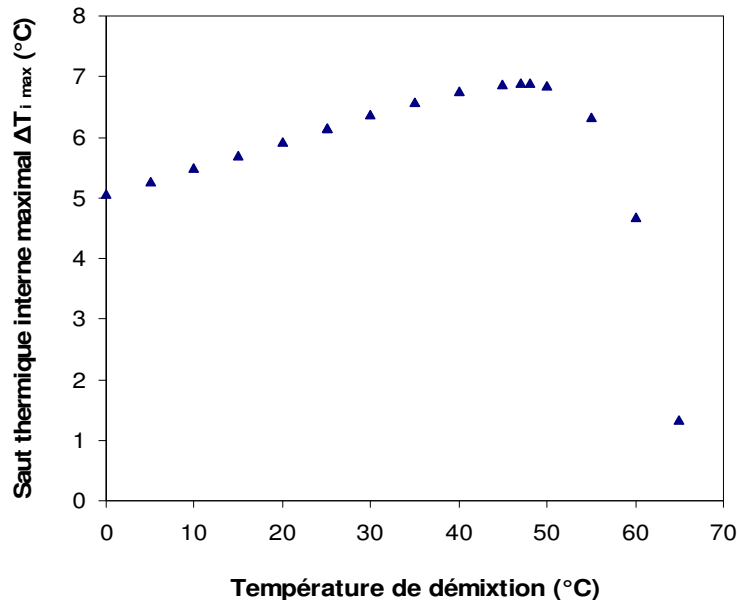
Nous avons choisi d'étudier l'influence de la température de démixtion sur le saut thermique maximal obtenu pour une colonne avec un nombre infini d'étages pour les deux cycles de TTAD.

La température de démixtion est la température du générateur, c'est aussi la température des deux phases liquides (DP et DR) sortant du générateur ( $T_{démix} = T_{DP} = T_{DR}$ ).

### IV.2.1. Cycle normal

La figure 15 montre le saut thermique interne maximal ( $\Delta T_{i\max}$ ) en fonction de la température de démixture ( $T_{\text{démix}}$ ) pour le cycle normal.

Nous avons imposé une valeur de  $J$  égale à 1 et nous avons fait varier la température de démixture, nous obtenons des valeurs de saut thermique interne maximal pour  $Net = \infty$ .



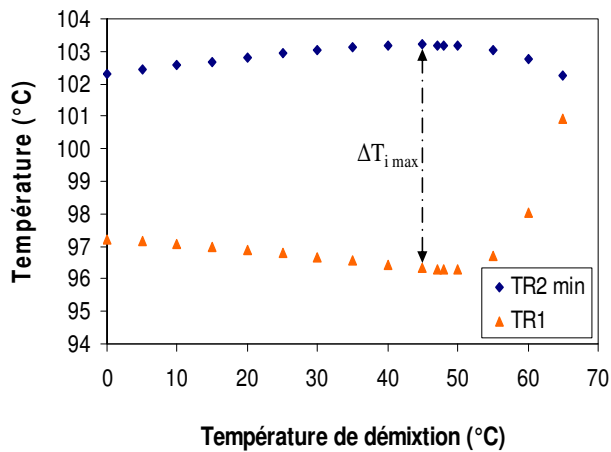
**Figure 15 : Evolution de  $\Delta T_{i\max}$  en fonction de  $T_{\text{démix}}$  pour un cycle normal  $J = 1$**

Le saut thermique interne maximal ( $\Delta T_{i\max}$ ) augmente progressivement avec l'augmentation de la température de démixture jusqu'à atteindre une valeur maximale égale à 7°C pour une température de démixture de l'ordre de 47°C. Après cette valeur,  $\Delta T_{i\max}$  diminue légèrement puis chute très vite au delà de  $T_{\text{démix}} = 53^\circ\text{C}$ . A ces valeurs élevées de la température de démixture, proches de la température critique supérieure de miscibilité ( $T_{\text{csm}} = 73,7^\circ\text{C}$ ), la séparation des phases dans le générateur devient très mauvaise, ( $x_{\text{DR}} - x_{\text{DP}}$ ) diminue fortement, on introduit donc dans la colonne des phases ayant des compositions assez proches ; donc l'appauvrissement de la vapeur  $R_1$  en heptane devient de plus en plus faible, donc ( $y_{R1} - y_{R2}^{\min}$ ) et ( $T_{R2}^{\min} - T_{R1}$ ) diminuent (voir Figures 16 et 17).

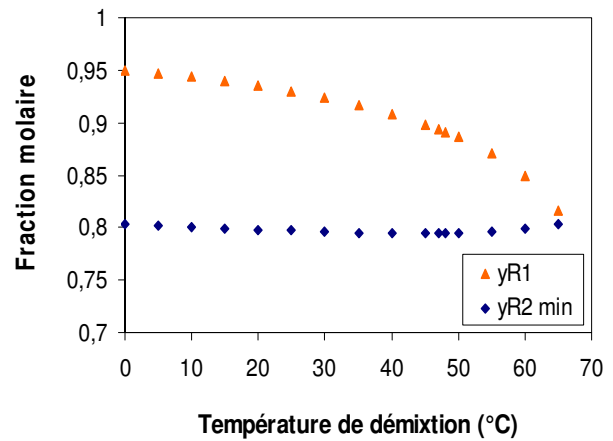
L'augmentation initiale du saut thermique maximal ;  $\Delta T_{i\max} = T_{R2}^{\min} - T_{R1}$  quand  $T_{\text{démix}}$  passe de 0 à 47°C s'explique par la baisse de  $T_{R1}$  et l'augmentation plus modérée de  $T_{R2}^{\min}$  liée au léger déplacement du point  $R_2^{\min}$  vers les faibles fractions (voir Figures 16 et 17). Cette baisse de  $T_{R1}$  s'explique par le fait que tant que  $T_{\text{démix}} < 47^\circ\text{C}$ , alors  $y_{R1} = x_{\text{DR}} > x_{\text{azéotrope}} = 0,91$  (voir Figure 1).



Pour  $T_{\text{démix}} > 53^{\circ}\text{C}$ , la forte augmentation de  $T_{R1}$  (puisque le point  $R_1$  est alors à gauche de l'azéotrope) combinée à la faible diminution de  $T_{R2}^{\text{min}}$  conduit à la diminution de  $\Delta T_{i\text{max}}$ . La figure 17 montre en effet que la composition de la vapeur  $R_2^{\text{min}}$  est presque constante avec l'augmentation de la température de démixtion donc  $T_{R2}^{\text{min}}$  varie peu car, malgré le déplacement de DP sur la courbe de miscibilité vers la droite du fait de la hausse de  $T_{\text{démix}}$ , l'isotherme dont le prolongement passe par DP reste presque inchangée. Au-delà de  $50^{\circ}\text{C}$ , il faut cependant considérer une isotherme décalée vers la droite correspondant à une température  $T_{R2}^{\text{min}}$  plus basse. Par contre, le titre de la vapeur  $R_1$  diminue plus significativement avec l'augmentation de  $T_{\text{démix}}$  car  $y_{R1} = x_{DR}$ ,  $x_{DR}$  diminue fortement quand  $T_{\text{démix}}$  augmente (voir Figure 1).



**Figure 16. Evolution des températures de  $R_1$  et  $R_2^{\text{min}}$  en fonction de la température de démixtion pour le cycle normal**



**Figure 17. Evolution des compositions de  $R_1$  et  $R_2^{\text{min}}$  en fonction de la température de démixtion pour le cycle normal**

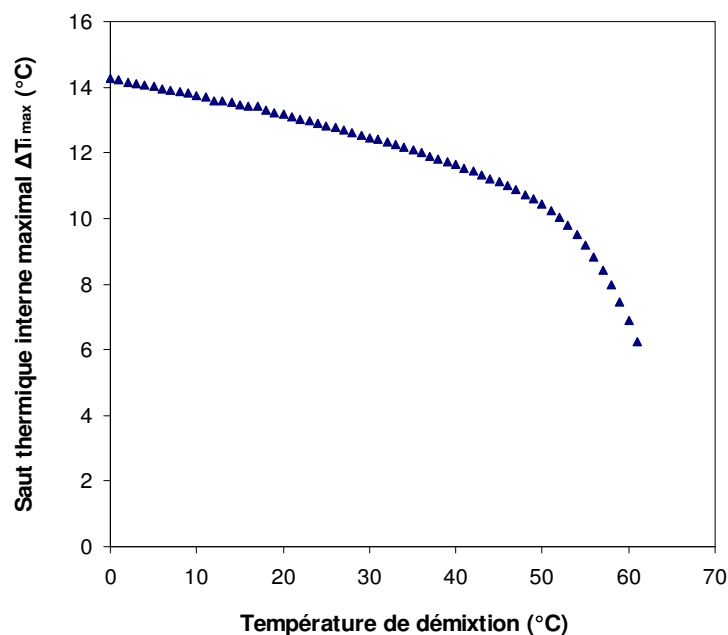
#### IV.2.2. Cycle modifié

L'évolution du saut thermique interne maximal avec la température de démixtion pour le cycle modifié est représentée sur la figure 18.

$\Delta T_{i\text{max}}$  diminue progressivement avec l'augmentation de  $T_{\text{démix}}$  jusqu'à une valeur de  $T_{\text{démix}}$  égale à  $53^{\circ}\text{C}$  à partir de laquelle  $\Delta T_{i\text{max}}$  diminue plus vite. L'augmentation de  $T_{\text{démix}}$  influe sur la pureté des deux phases liquides sortant du générateur ( $x_{DR}$  diminue et  $x_{DP}$  augmente).

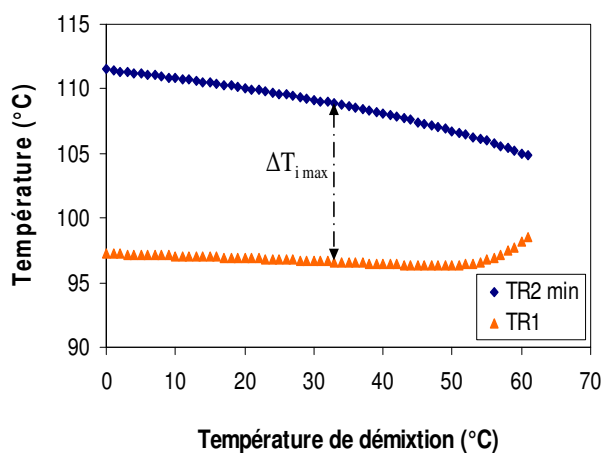
L'évolution de  $T_{R1}$  est bien sûr la même que pour le cycle normal. En revanche, on observe une diminution significative de  $T_{R2}^{\text{min}}$  alors que cette température était presque constante pour le cycle normal. La diminution de  $T_{R2}^{\text{min}}$  est plus importante que celle de  $T_{R1}$  ; ce qui explique la faible diminution du saut thermique maximal quand  $T_{\text{démix}}$  passe de 0 à

53°C. En effet, l'augmentation de  $T_{\text{demix}}$  conduit à un déplacement du point  $P_1$  vers les fractions les plus élevées et des températures plus faibles du fait d'un préchauffage du liquide DP plus difficile quand  $x_{\text{DP}}$  augmente car  $C_{p11} > C_{p12}$ . Donc pour déterminer le point  $R_2^{\text{min}}$ , il faut considérer une isotherme décalée vers la droite, correspondant à une température plus basse donc  $T_{R_2^{\text{min}}}$  diminue et la position du point  $R_2^{\text{min}}$  est décalée vers les titres les plus élevés. (voir Figures 19 et 20).

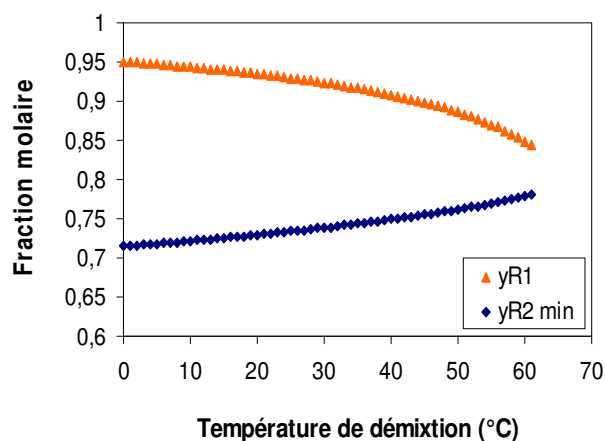


**Figure 18. Influence de  $T_{\text{demix}}$  sur  $\Delta T_{i \text{ max}}$  pour un cycle modifié avec  $J = 1$**

Pour  $T_{\text{demix}} > 53^\circ\text{C}$ , la diminution de  $T_{R_2^{\text{min}}}$  combinée comme pour le cycle simple à la hausse de  $T_{R_1}$  quand  $y_{R_1} < x$  azéotrope conduit à la forte diminution de  $\Delta T_{i \text{ max}}$ .



**Figure 19. Evolution des températures de  $R_1$  et  $R_2^{\text{min}}$  en fonction de la température de démixtion ( $T_{\text{demix}}$ ) pour le cycle modifié**



**Figure 20. Evolution des compositions de  $R_1$  et  $R_2^{\text{min}}$  en fonction de la température de démixtion pour le cycle modifié**

## V. CONCLUSION

L'outil de simulation, décrit au chapitre III, a permis de calculer les propriétés (température, composition et enthalpie) de chaque flux du procédé. Ceci a donc permis d'évaluer le saut thermique interne ( $\Delta T_i$ ) et le rendement thermique ( $\eta_{th}$ ) pour différentes conditions opératoires: rapport d'alimentation (J), température de démixtion ( $T_{démix}$ ), nombre d'étages théoriques (NET).

- 1 Les performances du TTAD :  $\Delta T_i$  et  $\eta_{th}$  dépendent fortement du rapport d'alimentation molaire (J) qui règle le fonctionnement de la colonne de rectification inverse (RI). Une valeur optimale de ce paramètre de 1,1 a été mise en évidence pour le cycle modifié, cette valeur permet d'atteindre aussi pour le cycle normal une valeur de  $\Delta T_i$  proche de la valeur maximale atteignable.
- 2 Pour un cycle normal, le meilleur compromis des paramètres de fonctionnement avec NET = 4 conduit à un saut thermique interne de 5,9 °C et un rendement thermique de 40%. Par contre, pour un cycle modifié, les conditions optimales permettent d'atteindre un rendement thermique de 93% avec un saut thermique interne de 12,37 °C pour NET = 4 et J = 1,1. La meilleure performance du cycle modifié s'explique en partie par le fait qu'une température élevée de la phase pauvre améliore considérablement l'enrichissement de la vapeur R<sub>2</sub> en composé lourd dans la colonne de rectification inverse.
- 3 Le saut thermique ( $\Delta T_i$ ) et le rendement thermique varient dans des sens opposés avec le rapport d'alimentation pour le cycle normal. Par contre, pour le cycle modifié, ils varient dans le même sens.

La température de démixtion influe sur les performances du TTAD, en effet, le saut thermique interne maximal augmente légèrement pour le cycle normal avec l'augmentation de la température de démixtion jusque 50°C environ, par contre il diminue avec l'augmentation de  $T_{démix}$  pour le cycle modifié. Dans les deux cycles, nous avons intérêt à choisir une température basse. Cependant pour garder un intérêt économique à cette machine, il faut refroidir le générateur à l'aide d'une source froide « gratuite » dont la température sera généralement proche de l'environnement. Il sera donc difficile même si cela semble plus intéressant pour accroître le saut thermique de travailler à des températures de démixtion inférieures à 0°C pour le cycle modifié.

Dans la partie suivante, nous allons présenter l'optimisation du mélange de travail en faisant varier les propriétés de ce mélange.

## **Partie 2 : Influence des propriétés des constituants du mélange de travail**

## I. INTRODUCTION

Comme déjà évoqué, l'optimisation des TTAD a été effectuée sous deux approches. Nous avons présenté l'optimisation des paramètres opératoires et leur influence sur les performances des TTAD et nous avons déterminé les paramètres clés. Dans cette partie, nous nous intéresserons à l'optimisation du mélange de travail c'est-à-dire l'optimisation de ses propriétés.

Cette étude sera effectuée en faisant varier les propriétés des composés purs du mélange de référence n-heptane / DMF et en évaluant les performances du cycle de TTAD. Les propriétés de mélange seront aussi variées. Nous réaliserons aussi des variations simultanées de plusieurs propriétés afin d'identifier les propriétés les plus influentes sur les performances des TTAD.

## II. OPTIMISATION DES PROPRIETES DES CONSTITUANTS DU MELANGE DE REFERENCE

Le code de simulation développé nous permet de déterminer le saut thermique interne maximal ( $\Delta T_{i \max}$ ) pour les deux cycles de TTAD. Afin d'identifier quelles sont les propriétés des composés de mélange qui ont une influence significative sur les performances, un ensemble de simulations a été effectué. Dans chacune de ces simulations, une propriété physico-chimique d'un des composés est modifiée (alors que les autres propriétés sont maintenues constantes).

Le premier aspect important dans la modélisation des performances du cycle de TTAD est l'étude de la variation de l'équilibre liquide-vapeur (ELV). Donc, les propriétés suivantes sont étudiées:

- Enthalpie de vaporisation ( $L_{vi}$ ) ;
- Capacité calorifique du liquide ( $C_{pli}$ ) ;
- Capacité calorifique de la vapeur ( $C_{pgi}$ ) ;
- Paramètres ( $b_{12}$ ,  $b_{21}$ ,  $\alpha$ ) du modèle de coefficients d'activité NRTL ;

Le deuxième aspect important dans la modélisation des performances du cycle de TTAD est l'étude de l'équilibre liquide-liquide (ELL). L'influence des paramètres suivants est également étudiée:

- Paramètres de l'équation de Cox et Herington ( $K$ ,  $K'$ ,  $T_{csm}$ ,  $x_{csm}$ ).

Dans cette approche, nous allons faire varier les propriétés des corps purs et celles des mélanges en considérant 4 valeurs de chaque propriété. La gamme de la variation de ces propriétés est de  $\pm 30\%$  autour de la valeur initiale des propriétés du n-heptane ou du DMF.

Nous avons choisi de comparer les performances grâce à l'évaluation du saut thermique interne maximal pour les deux types de cycle de TTAD (normal et modifié) pour chaque paramètre étudié. Pour le cycle modifié, afin de déterminer la position du point  $P_1$  (phase DP préchauffée) dans le diagramme enthalpie-composition, il est nécessaire de connaître le débit des phases quittant la colonne et par conséquent de fixer la valeur du rapport d'alimentation  $J$  que nous avons prise égale à 1 puisque nous avons vu dans le chapitre précédent que cette valeur était proche de la valeur optimale. Il n'est pas nécessaire de fixer la valeur de  $J$  pour déterminer le saut thermique maximal  $\Delta T_{i\max}$  pour le cycle normal.

## II.1. VARIATION DES PROPRIETES DE CORPS PURS POUR LE CYCLE NORMAL

Les différents résultats de simulations, en faisant varier les propriétés des composés de notre mélange modèle (n-heptane / DMF), sont présentés dans les paragraphes suivants.

### II.1.1. Enthalpie de vaporisation ( $L_{v_i}$ )

L'évolution du saut thermique interne maximal ( $\Delta T_{i\max}$ ) en fonction de l'enthalpie de vaporisation ( $L_{v_i}$ ) est représentée sur la figure 1.

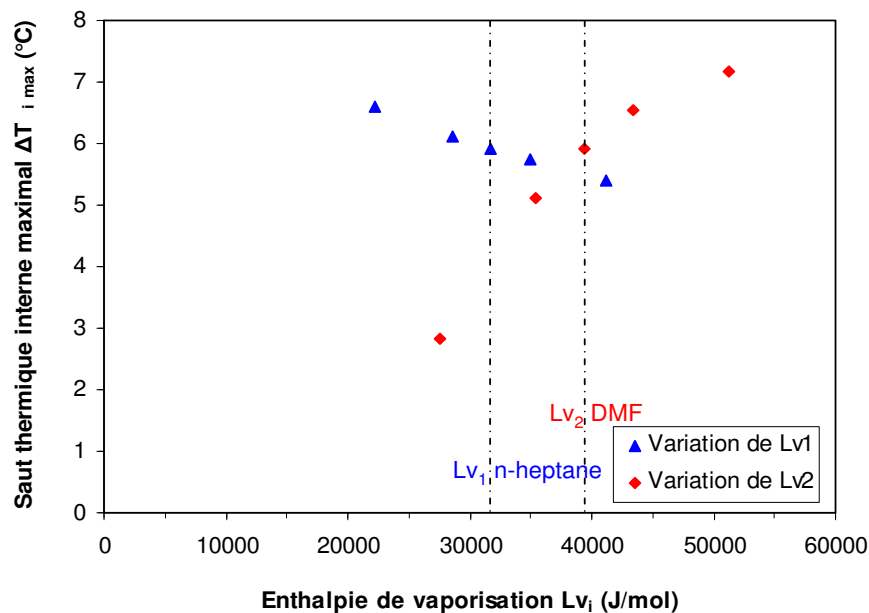


Figure 1 : Evolution du  $\Delta T_{i\max}$  en fonction de  $L_{v_i}$  pour le cycle normal

$\Delta T_{i \max}$  augmente fortement quand  $L_{V2}$  augmente et diminue faiblement quand  $L_{V1}$  augmente pour le cycle normal. Pour une baisse de 30% de  $L_{V1}$ ,  $\Delta T_{i \max}$  est augmenté de 11,6% et pour une augmentation de 30% de  $L_{V2}$ ,  $\Delta T_{i \max}$  est augmenté de 21%.

La valeur la plus élevée de  $\Delta T_{i \max}$  est de l'ordre de 7°C. Cette valeur est obtenue pour une variation de +30% de  $L_{V2}$ .

#### ▪ INFLUENCE DE L'ENTHALPIE DE VAPORISATION ( $L_{V1}$ ET $L_{V2}$ ) SUR LE DIAGRAMME H-x,y

Afin de mieux comprendre la variation de  $\Delta T_{i \max}$  en fonction de  $L_{Vi}$ , nous présentons la variation du diagramme enthalpique pour la valeur initiale de  $L_{Vi}$  et les variations + ou - 30 % sur les figures 2 et 4.

Nous avons montré que la courbe de rosée sur le diagramme T-x ne change pas pour les variations de  $L_{V1}$ , la courbe de bulle dans le diagramme T-x et dans le diagramme H-x (voir Figure 2) est bien sûr aussi inchangée. Par contre, quand  $L_{V1}$  augmente les courbes des enthalpies de rosée sont décalées vers le haut pour les valeurs élevées des fractions molaires et les isothermes sont décalées vers la gauche (titres plus faibles) et plus pentues (voir Figure 2). Donc comme le point  $R_2^{\min}$  déterminant le saut thermique maximal est l'intersection de l'isotherme dont le prolongement passe par DP (qui est constant), quand  $L_{V1}$  est augmenté, il faut considérer une isotherme correspondant à une température plus basse donc  $T_{R_2}^{\min}$  diminue et la position du point  $R_2^{\min}$  est décalée vers les titres les plus élevés. Donc le saut thermique diminue avec l'augmentation de  $L_{V1}$ .

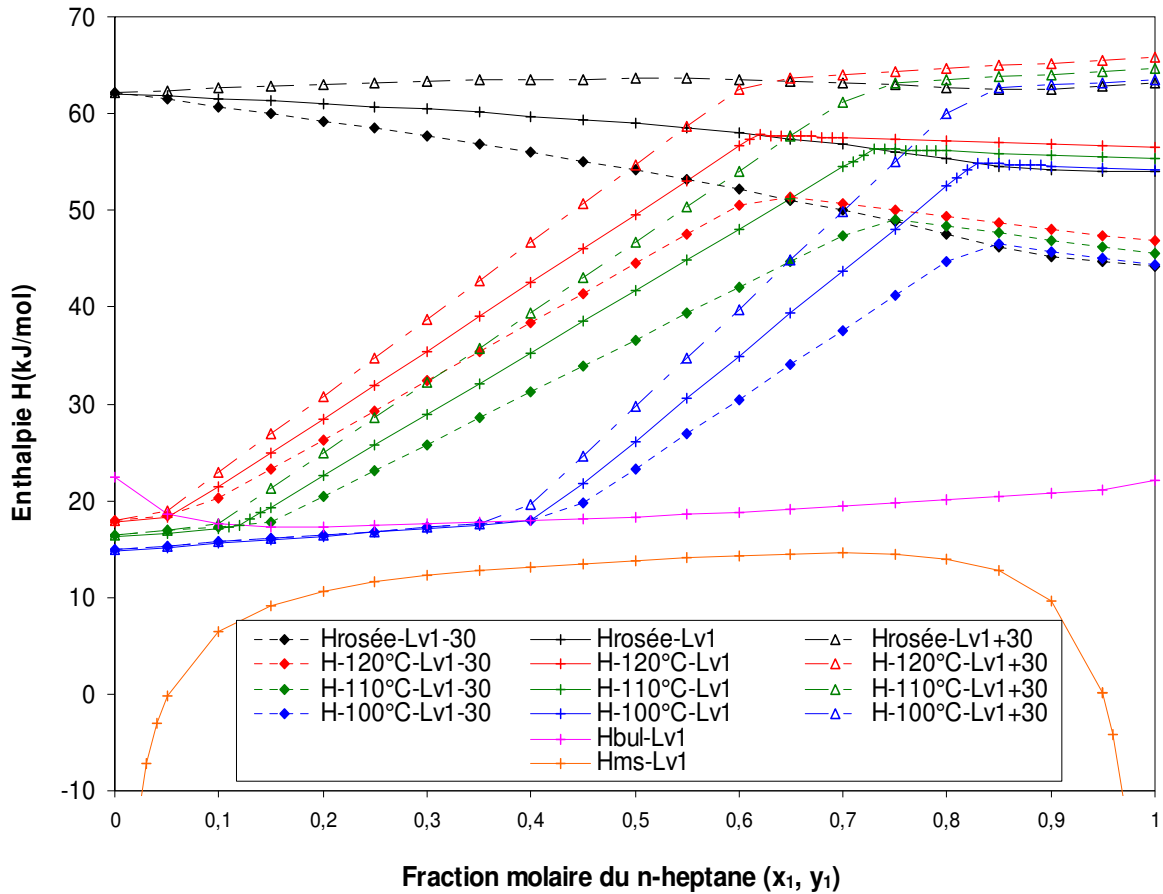


Figure 2 : Evolution du diagramme H-x,y avec Lv1

Les figures 3 et 4 présentent l'évolution des courbes de rosée sur un diagramme T-x,y et H-x,y pour la variation de Lv2.

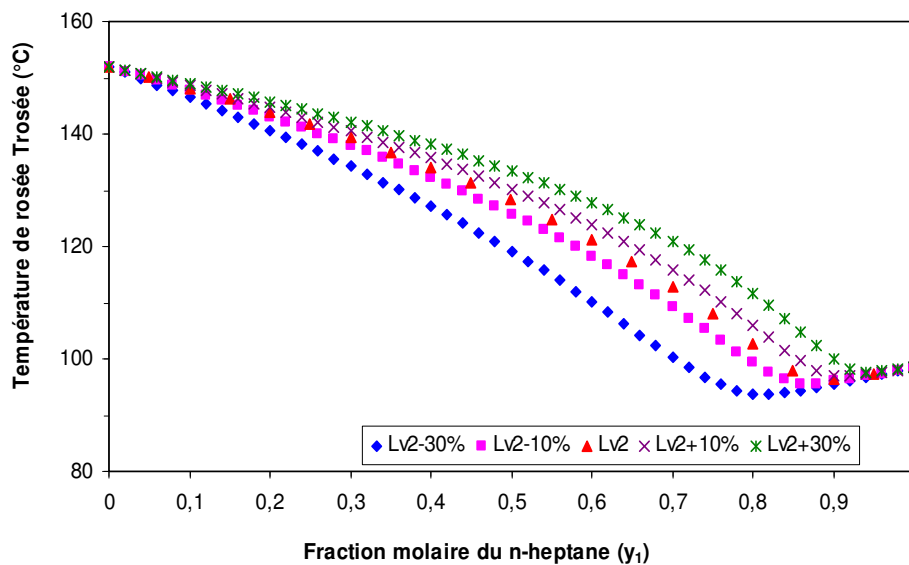


Figure 3 : Evolution de la courbe de rosée avec Lv2



L'augmentation de l'enthalpie de vaporisation  $Lv_2$ , fait augmenter plus sensiblement la température de rosée (voir Figure 3) surtout pour les valeurs de  $y$  comprises entre 0,5 et 0,9. Par conséquent,  $T_{R2}^{\min}$  augmente quand  $Lv_2$  augmente et donc aussi  $\Delta T_{i\max}$  car  $T_{R1}$  pour  $y = 0,935$  correspondant à  $x_{DR}$  pour  $T_{demix} = 20^\circ\text{C}$  est inchangée (voir Figure 3). Ceci se traduit sur le diagramme enthalpique par des isothermes qui sont décalées vers la droite quand  $Lv_2$  est augmenté. Donc quand  $Lv_2$  augmente, il faut considérer une isotherme correspondant à une température plus élevée donc  $T_{R2}^{\min}$  augmente et la position du point  $R_2^{\min}$  est décalée vers les titres les plus élevés car c'est l'intersection de l'isotherme précédente et de la courbe de rosée qui décroît plus vite avec  $y$  quand  $Lv_2$  augmente. Ceci explique l'augmentation du saut thermique avec l'augmentation de  $Lv_2$ .

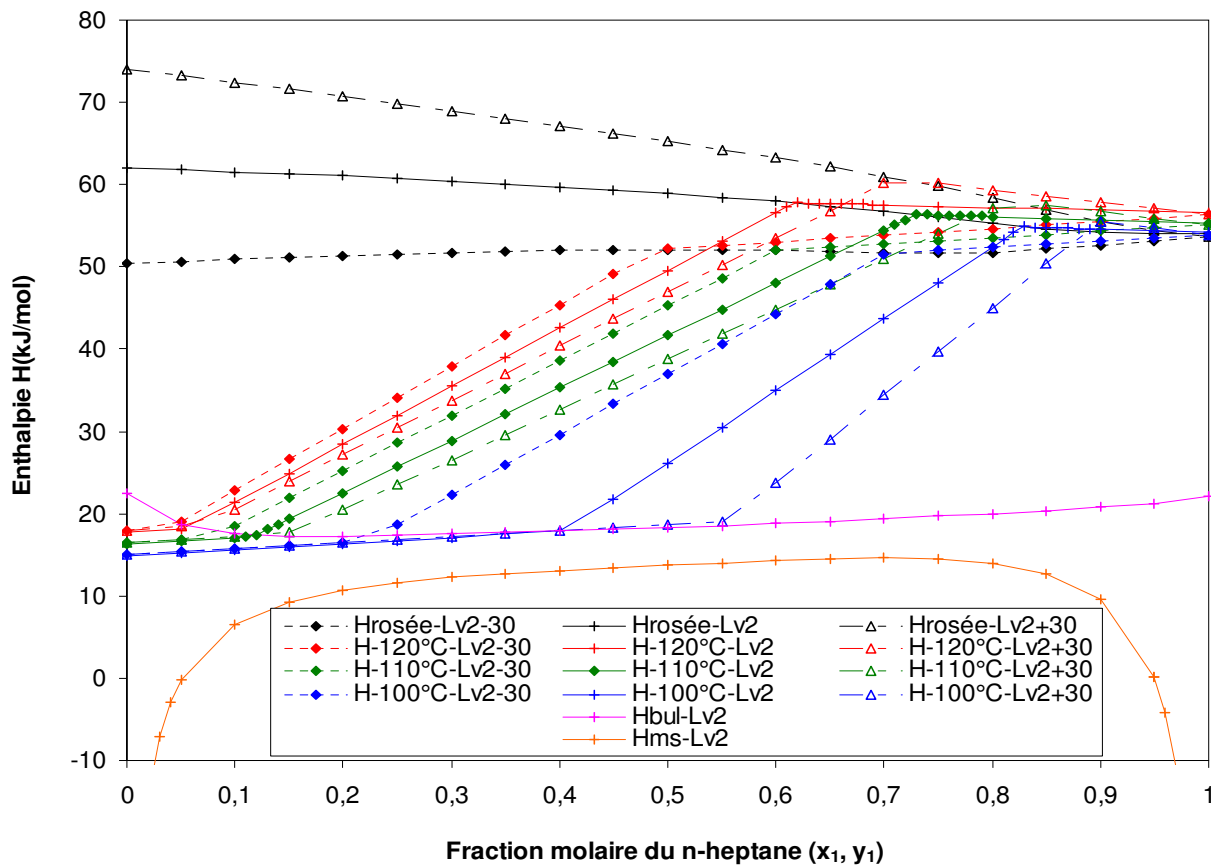


Figure 4 : Evolution du diagramme H-x,y avec  $Lv_2$

Nous pouvons conclure qu'afin d'avoir un saut thermique interne ( $\Delta T_i$ ) élevé, il faut avoir une enthalpie de vaporisation  $Lv_2$  élevée et une enthalpie de vaporisation  $Lv_1$  moyennement élevée.

### II.1.2. Capacité calorifique du gaz parfait ( $C_{p_{gi}}$ )

L'évolution du saut thermique interne maximal ( $\Delta T_{i_{max}}$ ) en fonction du  $C_{p_{gi}}$  est représentée sur la figure 5 pour le cycle normal. Les valeurs de  $C_{p_g}$  de l'heptane et du DMF sont rappelées :  $C_{p_{g1}}(\text{n-heptane}) = 120,15 \text{ J/mol/K}$  et  $C_{p_{g2}}(\text{DMF}) = 72,76 \text{ J/mol/K}$ .

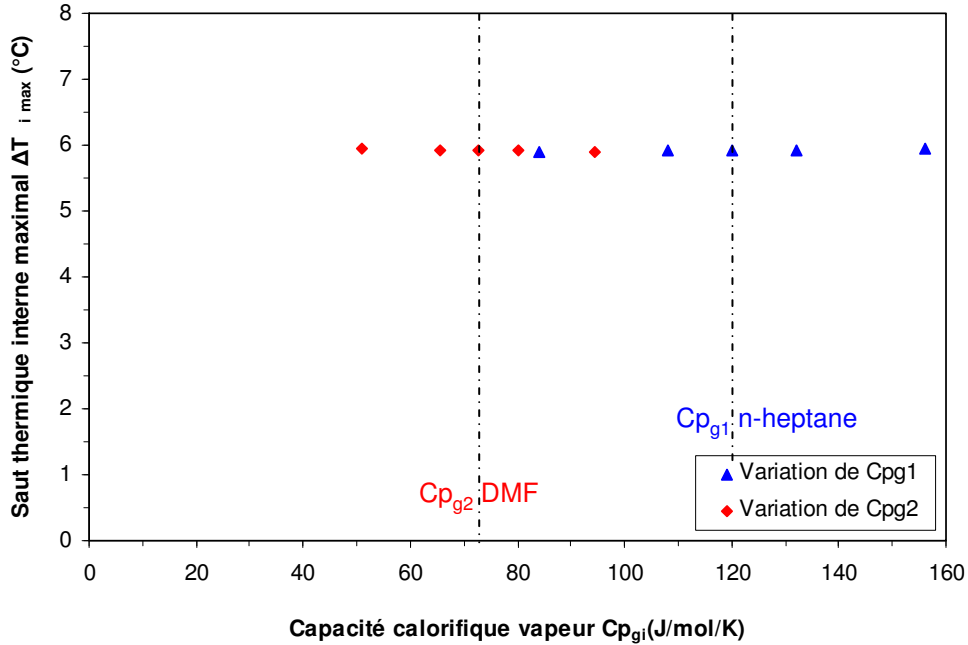


Figure 5 : Evolution du  $\Delta T_{i_{max}}$  en fonction de  $C_{p_{gi}}$  pour le cycle normal

La variation du saut thermique interne maximal en fonction de la capacité calorifique de vapeur ( $C_{p_{gi}}$ ) pour les deux composés n'est pas significative. Pour une baisse de 30% de  $C_{p_{g1}}$ ,  $\Delta T_{i_{max}}$  est augmenté de 0,25% et pour une diminution de 30% de  $C_{p_{g2}}$ ,  $\Delta T_{i_{max}}$  est augmenté de moins de 0,42% pour le cycle normal. Nous rappelons que les capacités calorifiques des composés gazeux sont utilisées pour le calcul des enthalpies de rosée comme le rappelle l'équation 1 ci-dessous (voir aussi équations 36 et 37 du chapitre 2).

$$H_{rosée} = \sum_i y_i (C_{p_{li}} \cdot (T_{ebi} - T_{ref}) + L_{v_i} + C_{p_{gi}} \cdot (T_i - T_{ebi})) \quad \text{Eq. 1}$$

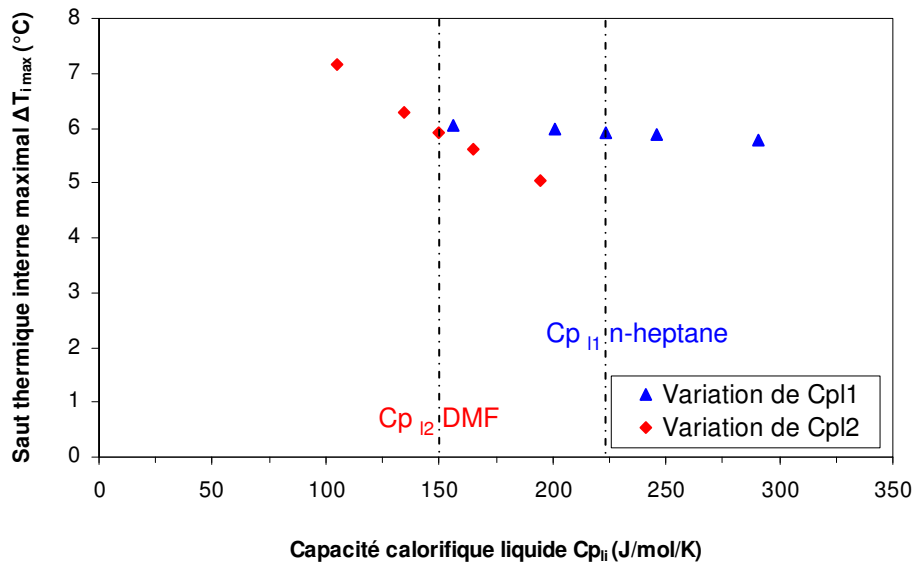
L'enthalpie de vaporisation du composé  $i$ ,  $L_{v_i}$  est calculée à la température d'ébullition normale  $T_{eb_i}$ .

La majeure partie de l'enthalpie de rosée est liée à l'enthalpie de vaporisation ( $L_{v_i}$ ) et à l'enthalpie du liquide bouillant, donc la variation de  $C_{p_{gi}}$  n'affecte pas de manière significative la courbe de rosée en particulier pour les fractions molaires élevées. Il en va de

même pour les isothermes, donc la position de  $R_2^{\min}$  n'est pas significativement modifiée, c'est la raison pour laquelle  $\Delta T_{i \max}$  reste presque constant quand  $C_{p_{gi}}$  varie.

### II.1.3. Capacité calorifique du liquide ( $C_{p_{li}}$ )

L'évolution du saut thermique interne maximal en fonction du  $C_{p_{li}}$  pour le cycle normal est représentée sur la figure 6. Les capacités calorifiques du n-heptane et du DMF liquides sont respectivement :  $C_{p_{l \text{ (n-heptane)}}} = 223,49 \text{ J/mol/K}$  et  $C_{p_{l \text{ (DMF)}}} = 149,86 \text{ J/mol/K}$ .



**Figure 6 : Evolution du  $\Delta T_{i \max}$  en fonction de  $C_{p_{li}}$  pour le cycle normal**

La variation de  $\Delta T_{i \max}$  avec  $C_{p_{l1}}$  n'est pas significative, mais  $\Delta T_{i \max}$  est fortement influencé par la valeur de  $C_{p_{l2}}$ . Ainsi pour une baisse de 30% de  $C_{p_{l1}}$ ,  $\Delta T_{i \max}$  est augmenté de 2,4% alors que pour une diminution de 30% de  $C_{p_{l2}}$ ,  $\Delta T_{i \max}$  est augmenté de 20,7%. La valeur la plus élevée obtenue de  $\Delta T_{i \max}$  est de l'ordre de 7,14°C pour une variation de -30% de  $C_{p_{l2}}$ .

#### ▪ INFLUENCE DES CAPACITES CALORIFIQUES DU LIQUIDE $C_{p_{L1}}$ ET $C_{p_{L2}}$ SUR LE DIAGRAMME H-x,y

Afin d'illustrer l'influence de la variation de la capacité calorifique du liquide, nous représentons figures 7 et 8 la variation des courbes de rosée, de bulle et de miscibilité pour 3 valeurs de  $C_{p_{l1}}$  et 3 valeurs de  $C_{p_{l2}}$  sur le diagramme H-x,y. La capacité calorifique des composés liquides ( $C_{p_{li}}$ ) entre dans la formule de calcul des enthalpies de bulle ( $h_{bulle}$ ) et de

rosée ( $H_{\text{rosée}}$ ) et de la courbe de coexistence de l'ELL sur le diagramme H-x,y donc les variations de  $C_{p11}$  et  $C_{p12}$  vont modifier la forme de la courbe de miscibilité et des courbes de bulle et de rosée dans le diagramme H-x,y. En revanche les courbes de bulle, de rosée et de démixtion dans le diagramme T-x,y ne sont pas significativement modifiées.

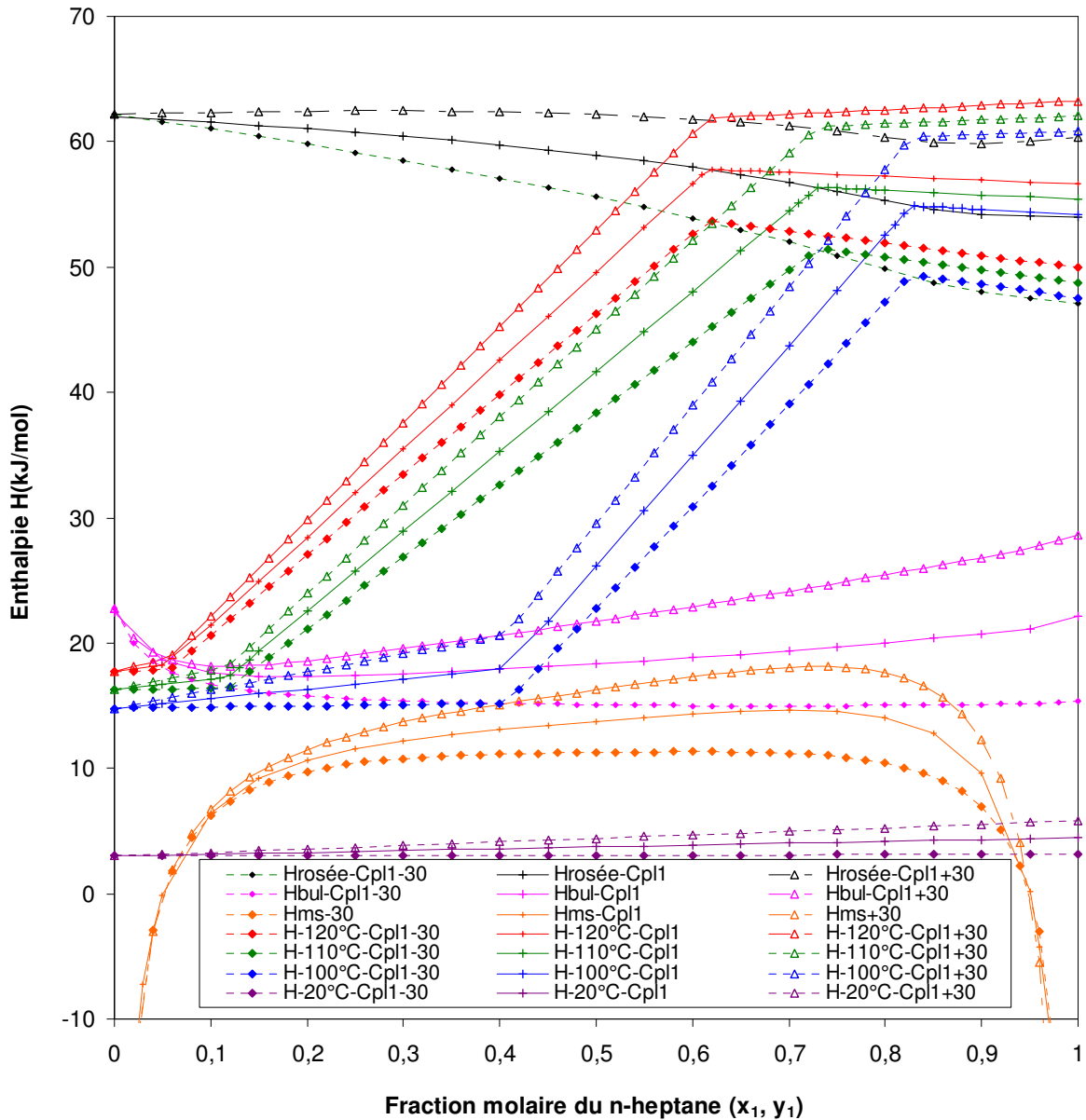


Figure 7 : Evolution du diagramme H-x,y pour différentes valeurs de  $C_{p11}$

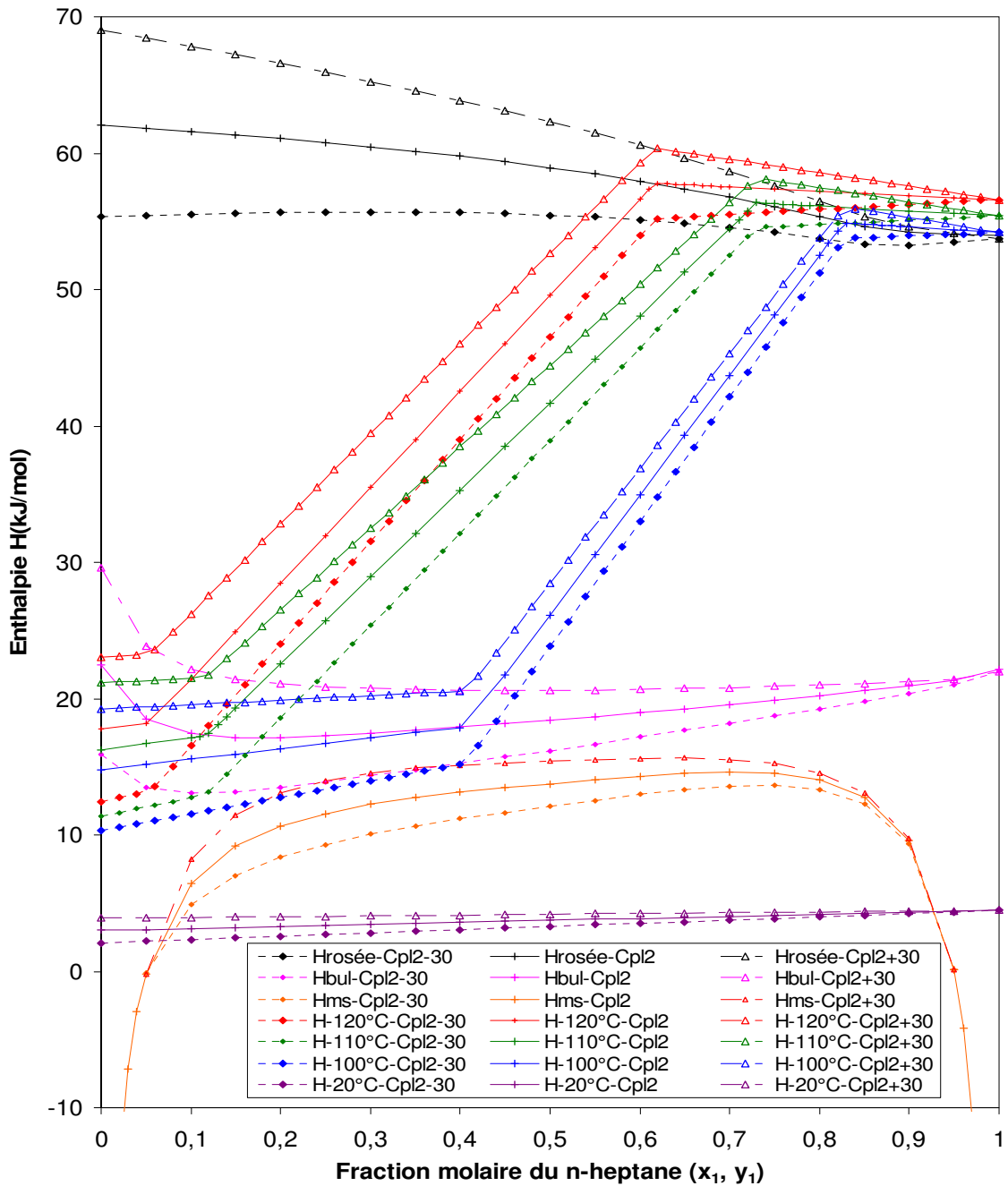


Figure 8 : Evolution du diagramme H-x,y pour différentes valeurs de  $C_{p12}$

L'augmentation de  $C_{p11}$  ou  $C_{p12}$  conduit à un décalage des isothermes vers la gauche (titres plus faibles). On observe aussi que quand  $C_{p11}$  augmente les isothermes sont plus pentues alors que quand  $C_{p12}$  augmente les isothermes sont moins pentues.

L'augmentation de  $C_{p11}$  ne modifie pas la position du point DP car il est pauvre en heptane. Par contre du fait du décalage des isothermes vers la gauche et de l'accroissement de leur pente quand  $C_{p11}$  est augmenté ; il faut considérer une isotherme correspondant à une température légèrement réduite pour déterminer la position de  $R_2^{\min}$ . Ce point est donc

légèrement décalé vers la droite et sa température légèrement réduite alors que  $T_{R1}$  reste inchangée, ceci explique la légère diminution de  $\Delta T_{i\max}$  avec  $C_{p11}$ .

L'augmentation de  $C_{p12}$  augmente l'enthalpie des phases liquides pour les faibles fractions molaires et donc l'enthalpie de la phase DP. Donc quand  $C_{p12}$  augmente, l'isotherme dont le prolongement passe par le point DP, dont l'enthalpie est augmentée, est décalée vers la gauche mais correspond à une température  $T_{R2}^{\min}$  plus faible puisque les isothermes sont décalées vers la gauche et moins pentues quand  $C_{p12}$  augmente. L'augmentation de  $C_{p12}$  conduit donc à réduire  $\Delta T_{i\max}$  puisque  $T_{R1}$  est constant.

Nous avons montré que la diminution de la capacité calorifique du composé le moins volatil  $C_{p12}$  fait augmenter le saut thermique. Nous pouvons conclure que nous avons intérêt à avoir un faible  $C_{p12}$ .

## II.2. VARIATION DES PROPRIETES DE CORPS PURS POUR LE CYCLE MODIFIE

### II.2.1. Enthalpie de vaporisation ( $L_{vi}$ )

L'évolution du saut thermique interne maximal ( $\Delta T_{i\max}$ ) en fonction de l'enthalpie de vaporisation ( $L_{vi}$ ) pour le cycle modifié est représentée sur la figure 9.

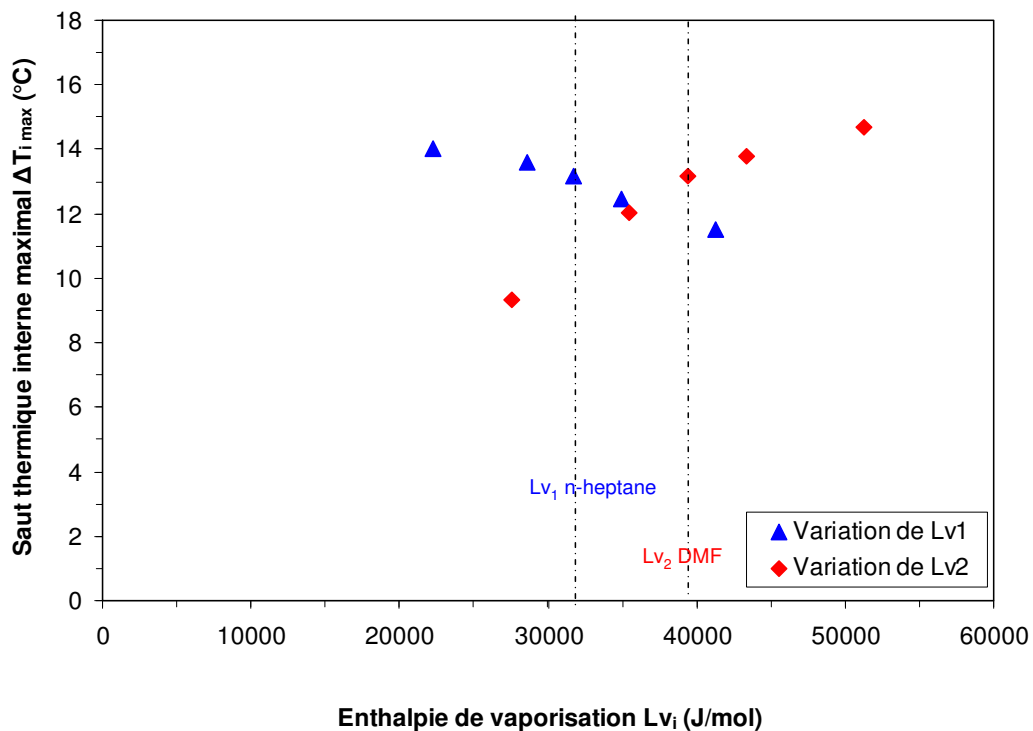


Figure 9: Evolution du  $\Delta T_{i\max}$  en fonction de  $L_{vi}$  pour le cycle modifié pour  $J = 1$

Le saut thermique interne maximal ( $\Delta T_{i \max}$ ) augmente avec  $L_{V2}$  et diminue quand  $L_{V1}$  augmente comme pour le cycle normal. La variation relative avec  $L_{V1}$  est moins importante que pour le cycle normal, ceci s'explique par le changement de la position du point  $P_1$ . Dans le cas du cycle modifié, le préchauffage de DP est plus important quand  $L_{V1}$  augmente donc le point  $P_1$  est déplacé vers les enthalpies les plus élevées. Donc bien que les isothermes soient décalées vers la gauche quand  $L_{V1}$  augmente, comme  $h_{P1}$  augmente également, il faut considérer pour la détermination de  $R_2^{\min}$  une isotherme à une température légèrement inférieure et donc  $T_{R2}^{\min}$  est légèrement réduite quand  $L_{V1}$  augmente tandis que  $T_{R1}$  reste constante.

Pour une baisse de 30% de  $L_{V1}$ ,  $\Delta T_{i \max}$  est augmenté de 6,4% et pour une augmentation de 30% de la  $L_{V2}$ ,  $\Delta T_{i \max}$  est augmenté de 11,6%.

Ceci confirme l'intérêt de travailler avec un composé le moins volatil ayant une enthalpie de vaporisation élevée. Ceci constituera par la suite un critère de choix pour la sélection des mélanges à étudier.

La valeur maximale atteinte est  $\Delta T_{i \max} = 14,6 \text{ }^\circ\text{C}$  soit plus du double de la valeur maximale obtenue pour le cycle simple.

### II.2.2.Capacité calorifique du gaz ( $C_{p_{gi}}$ )

L'évolution du saut thermique interne maximal en fonction du  $C_{p_{gi}}$  pour le cycle modifié est présentée sur la figure 10.

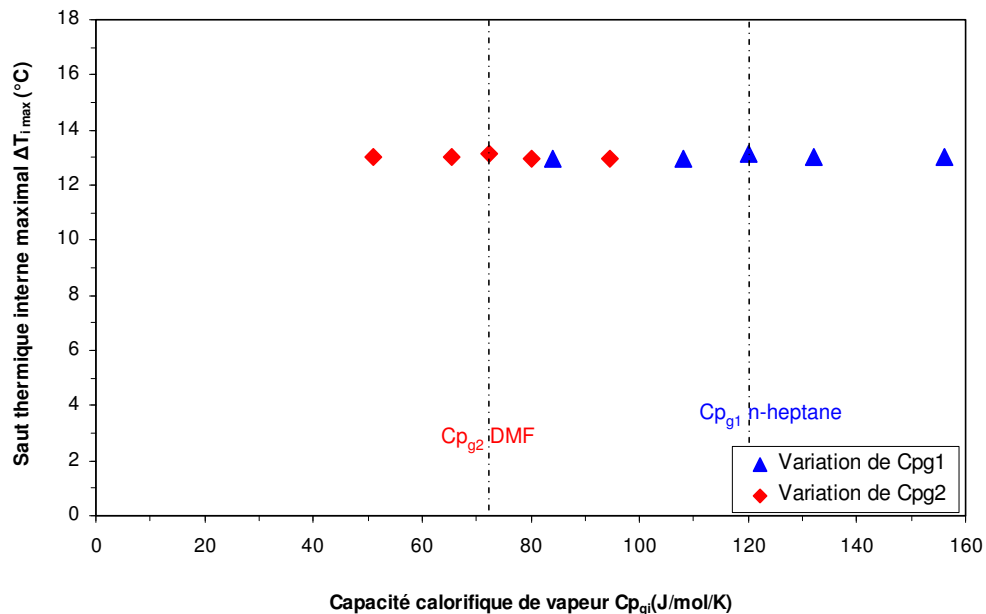
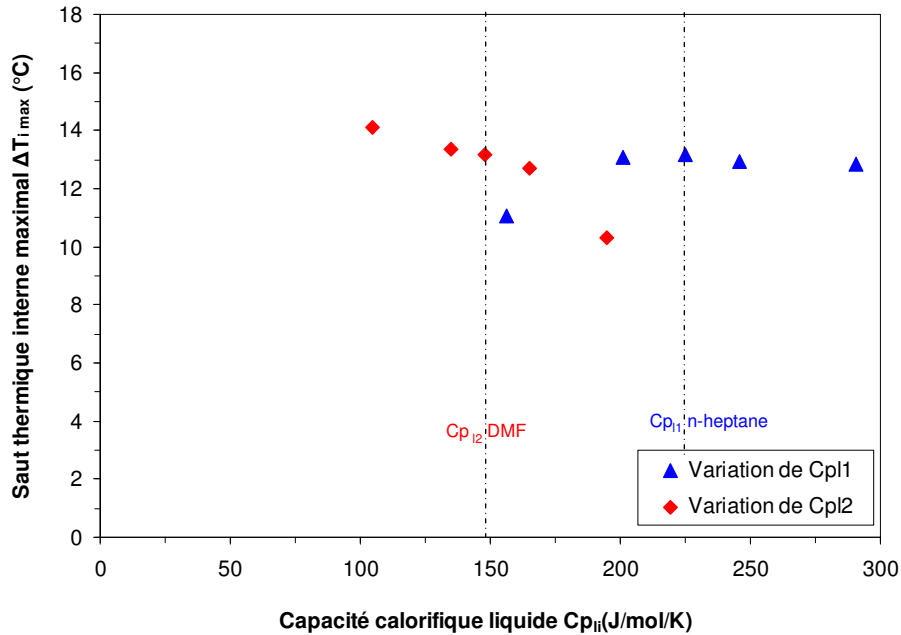


Figure 10: Evolution du  $\Delta T_{i \max}$  en fonction de  $C_{p_{gi}}$  pour le cycle modifié à  $J = 1$

La variation de la capacité calorifique de vapeur ( $C_{p_{g1}}$  et  $C_{p_{g2}}$ ) n'influe pas significativement sur le saut thermique interne maximal comme pour le cycle normal.

### II.2.3. Capacité calorifique du liquide ( $C_{p_{li}}$ )

L'évolution du saut thermique interne maximal en fonction du  $C_{p_{li}}$  pour le cycle modifié est représentée sur la figure 11.



**Figure 11: Evolution du  $\Delta T_{i,max}$  en fonction de  $C_{p_{li}}$  pour le cycle modifié à  $J = 1$**

La variation de la capacité calorifique du liquide le plus volatil ( $C_{p_{l1}}$ ) influence peu le saut thermique interne maximal sauf pour la plus faible valeur de  $C_{p_{l1}}$ . En revanche la diminution de la capacité calorifique du liquide le moins volatil ( $C_{p_{l2}}$ ) augmente la valeur du saut thermique interne maximal. Pour une baisse de 30% des  $C_{p_{l2}}$ , le  $\Delta T_{i,max}$  est augmenté de 7,3%. (voir Figure 11)

La variation de  $C_{p_{l1}}$  influe peu sur le saut thermique maximal pour les mêmes raisons que pour le cycle normal. Car la variation de  $C_{p_{l1}}$  est sans influence sur la position de  $P_1$ , l'énergie cédée par la vapeur  $R_2$  pour préchauffer  $P_1$  sera la même quelle que soit la valeur de  $C_{p_{l1}}$ . Donc la légère variation observée est liée au décalage vers la gauche des isothermes en partie compensée par l'augmentation de leur pente quand  $C_{p_{l1}}$  augmente donc  $T_{R2}^{min}$  est peu modifiée tandis que  $T_{R1}$  reste constante.



Pour la valeur la plus faible  $C_{p11}$  (-30%) l'isotherme est beaucoup plus inclinée vers les titres élevés et la position du point  $R_2^{\min}$  est donc décalée vers les fractions plus élevées ce qui explique la diminution du  $\Delta T_{i \max}$ .

La variation de  $C_{p12}$  influe sur le saut thermique maximal pour les mêmes raisons que pour le cycle normal. Car l'augmentation de  $C_{p12}$  augmente l'enthalpie des phases liquides pour les faibles fractions molaires et donc l'enthalpie de la phase  $P_1$ , et donc la position de  $P_1$  décalée vers le haut et correspond à une température  $T_{P1}$  et aussi  $T_{R2}^{\min}$  plus faible.

### III. VARIATION DES PROPRIETES DE MELANGE

#### III.1. PARAMETRES DE LA COURBE DE MISCIBILITE DE L'EQUATION DE COX ET HERINGTON

Après avoir étudié l'influence de l'équilibre Liquide-Vapeur sur les performances du cycle, il est également nécessaire de prendre en compte l'influence de l'équilibre Liquide-Liquide (ELL). Par conséquent, l'influence de la forme de la courbe de coexistence liquide-liquide est explorée, en particulier la largeur de la lacune de miscibilité.

La courbe de miscibilité est représentée par l'équation de Cox et Herington rappelée ci-dessous dans laquelle  $x$  désigne le titre molaire pour la branche de gauche de la courbe ( $x < x_{csm}$ ) et  $x'$  le titre molaire pour la branche de droite ( $x' > x_{csm}$ ).

$$T - T_{csm} = \left[ \frac{1}{K} \cdot \log_{10} \left( \frac{x \cdot (1 - x_{csm})}{(1 - x) \cdot x_{csm}} \right) \right]^{\xi} \quad \text{ou} \quad T - T_{csm} = \left[ \frac{1}{K'} \cdot \log_{10} \left( \frac{x' \cdot (1 - x_{csm})}{(1 - x') \cdot x_{csm}} \right) \right]^{\xi} \quad \text{Eq. 2}$$

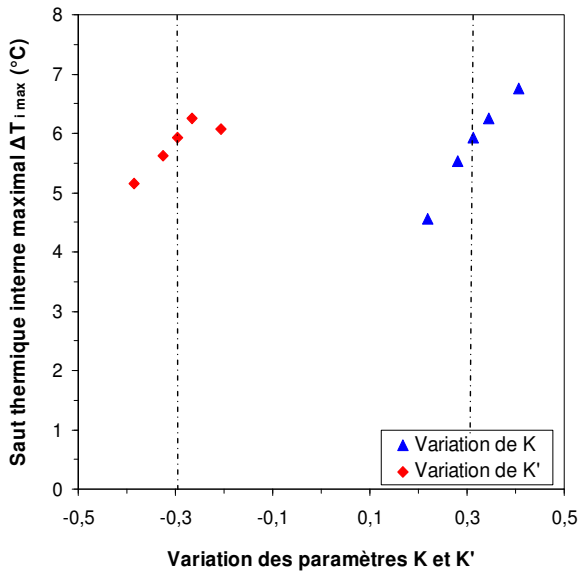
Cette équation dépend de 5 paramètres qui sont :  $T_{csm}$ ,  $x_{csm}$ ,  $K$ ,  $K'$ ,  $\xi$ . La largeur de la lacune de miscibilité dépend essentiellement des paramètres  $K$  et  $K'$  de cette équation.

Nous allons étudier l'influence de ces paramètres sur les performances du TTAD.

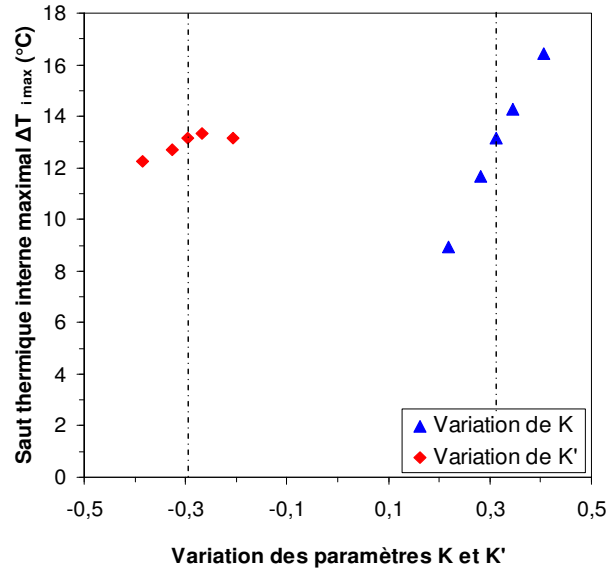
##### III.1.1. Influence des paramètres $K$ et $K'$ sur le saut thermique interne maximal pour les cycles normal et modifié

L'augmentation (en valeur absolue) des paramètres  $K$  et  $K'$  de l'équation proposée par Cox et Herington (1956), contribue à élargir chaque branche de la lacune de miscibilité. La valeur de  $x_{csm}$  abscisse du point critique de miscibilité affecte par contre la symétrie de la courbe de coexistence. Les figures 12 et 13 représentent  $\Delta T_{i \max}$  en fonction de  $K$  et  $K'$

respectivement pour le cycle normal et pour le cycle modifié (avec des échelles différentes en ordonnée).



**Figure 12. Evolution du  $\Delta T_{i\max}$  en fonction des paramètres K et K' de l'équation de Cox et Herington pour le cycle normal**



**Figure 13. Evolution du  $\Delta T_{i\max}$  en fonction des paramètres K et K' de l'équation de Cox et Herington pour le cycle modifié pour J = 1**

$\Delta T_{i\max}$  est fortement affecté par les variations de K quel que soit le type de cycle.

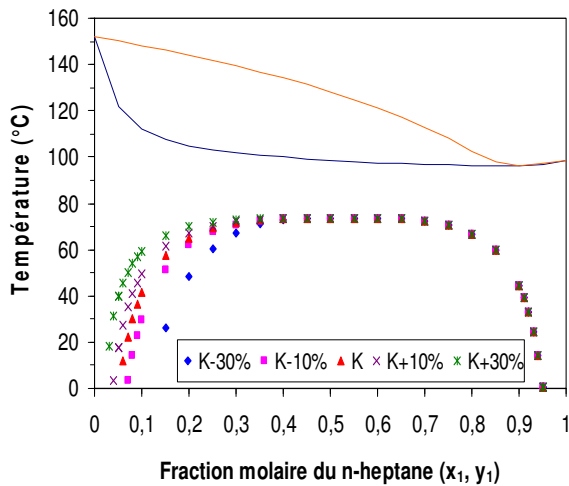
Pour le cycle normal avec une augmentation de 30% de K,  $\Delta T_{i\max}$  est augmenté de 14,9% et pour la variation de K', il existe une valeur optimale qui correspond à une variation de +10% de K' par rapport à la valeur initiale. Les sauts maximum obtenus sont  $\Delta T_{i\max} = 6,76^\circ\text{C}$  pour  $K = 0,407$  (+30%) et  $6,24^\circ\text{C}$  pour  $K' = -0,266$  (+10%).

Pour le cycle modifié, les sens de variation sont similaires mais la variation de  $\Delta T_{i\max}$  avec K est encore plus importante puisqu'un accroissement de près de 25% de  $\Delta T_{i\max}$  est observé quand K est augmenté de 30%.

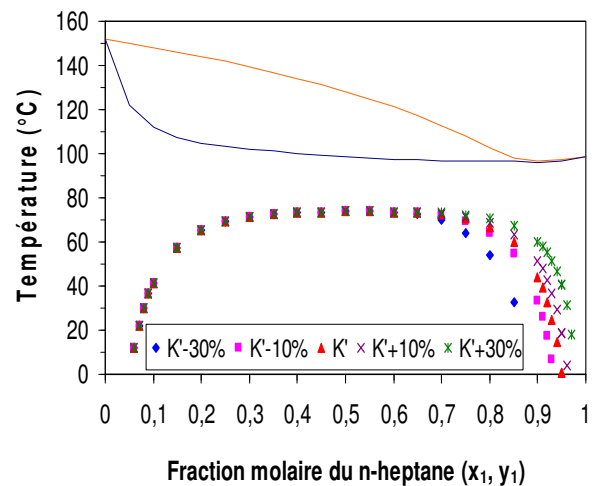
Pour les deux types de cycle, un optimum peu marqué est observé pour  $K' = -0,266$  (+10%), correspondant à  $x_{DR}$  proche de la composition du point azéotrope. Quand K' diminue en dessous de -0,266 alors  $x_{DR}$  diminue et  $T_{R1}$  augmente car  $R_1$  se situe alors à gauche du point azéotrope ce qui contribue à faire baisser  $\Delta T_{i\max}$ . De même quand K' augmente au-delà de -0,266,  $R_1$  s'éloigne du point azéotrope mais du côté droit et donc  $T_{R1}$  augmente également.

▪ **INFLUENCE DES PARAMETRES K ET K' SUR LE DIAGRAMME T-X**

Les figures 14 et 15 présentent la variation des branches de la lacune de miscibilité dans un diagramme T-x lorsque les deux paramètres K et K' varient avec le maintien de tous les autres paramètres constants. Les paramètres K et K' influent sur la température des deux phases liquides en équilibre liquide-liquide (ELL). Ainsi, ils influent sur les fractions molaires des deux phases liquides sortant du générateur (DP, DR). En particulier, une augmentation de K conduit à une plus faible fraction molaire de DP alors la vapeur  $R_2^{\min}$  est une vapeur plus appauvrie et  $T_{R2}^{\min}$  est plus élevée et par conséquent  $\Delta T_{i\max}$  augmente. Par contre, les courbes de bulle et de rosée sont inchangées. (voir Figures 14 et 15)



**Figure 14 : Evolution de la courbe de miscibilité pour des variations de K**



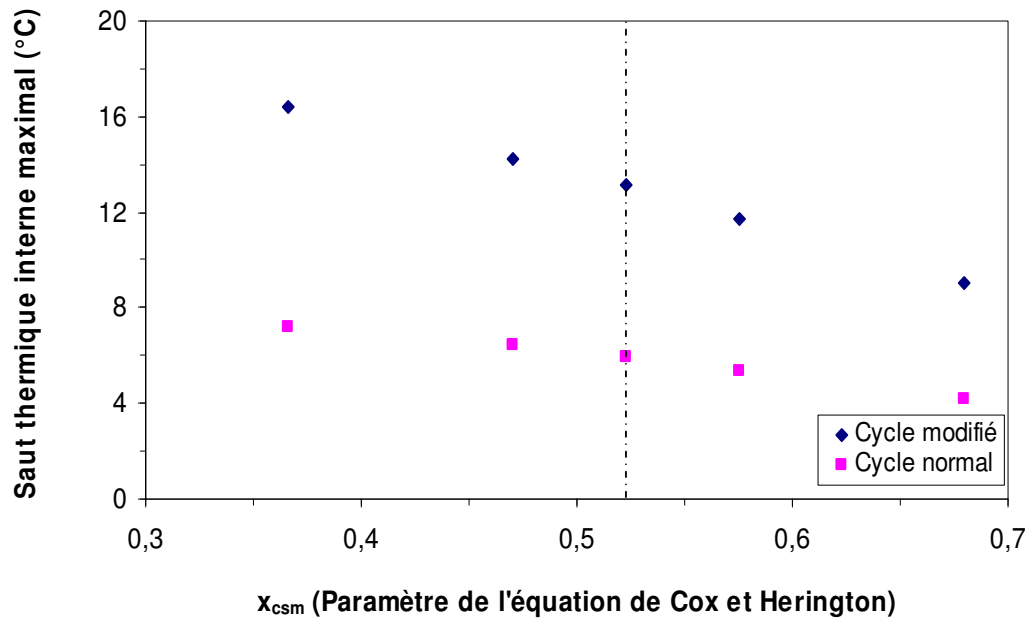
**Figure 15 : Evolution de la courbe de miscibilité pour des variations de K'**

( $K' \pm x\%$  signifie  $K' \pm x\%$ .  $|K'|$ )

L'augmentation de K élargit la lacune de miscibilité du côté gauche et celle de  $|K'|$  du côté droit. De ce fait, il est intéressant d'augmenter la valeur de K pour élargir la lacune de miscibilité pour les valeurs faibles des fractions molaires. Il est aussi intéressant d'augmenter la valeur de K' mais sans que le point  $R_1$  ne dépasse le point azéotrope.

**III.1.2. Influence du paramètre  $x_{csm}$  de l'équation de Cox et Herington**

La variation du saut thermique interne maximal en fonction de  $x_{csm}$  paramètre de l'équation de Cox et Herington est représentée par la figure suivante.



**Figure 16 : Evolution du  $\Delta T_{i \max}$  en fonction de  $x_{csm}$  pour  $J = 1$**

La diminution du  $x_{csm}$  favorise l'augmentation du saut thermique interne pour les deux types de cycle de TTAD, mais la variation est plus importante pour le cycle modifié. Pour le cycle normal, le  $\Delta T_{i \max}$  atteint une valeur de 7,2°C alors qu'il atteint 16,3°C pour le cycle modifié (voir Figure 16).

#### ▪ CHANGEMENT DES DIAGRAMMES H-x,y ET T-x POUR LA VARIATION DES PARAMETRES $x_{CSM}$

Les variations des diagrammes H-x et T-x pour la variation du paramètre  $x_{csm}$  sont représentées sur les figures 17 et 18.

Le paramètre  $x_{csm}$  influe sur la symétrie de la courbe de miscibilité. Les courbes de bulle et de rosée ne sont pas modifiées. (Elles sont données uniquement sur les Figures 14 et 15).

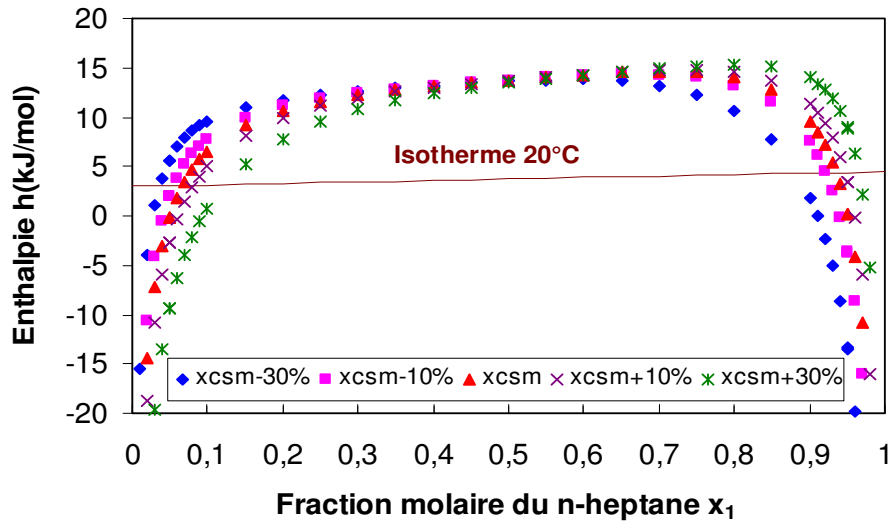


Figure 17 : Evolution de la courbe de miscibilité en diagramme h-x pour des variations de  $x_{csm}$

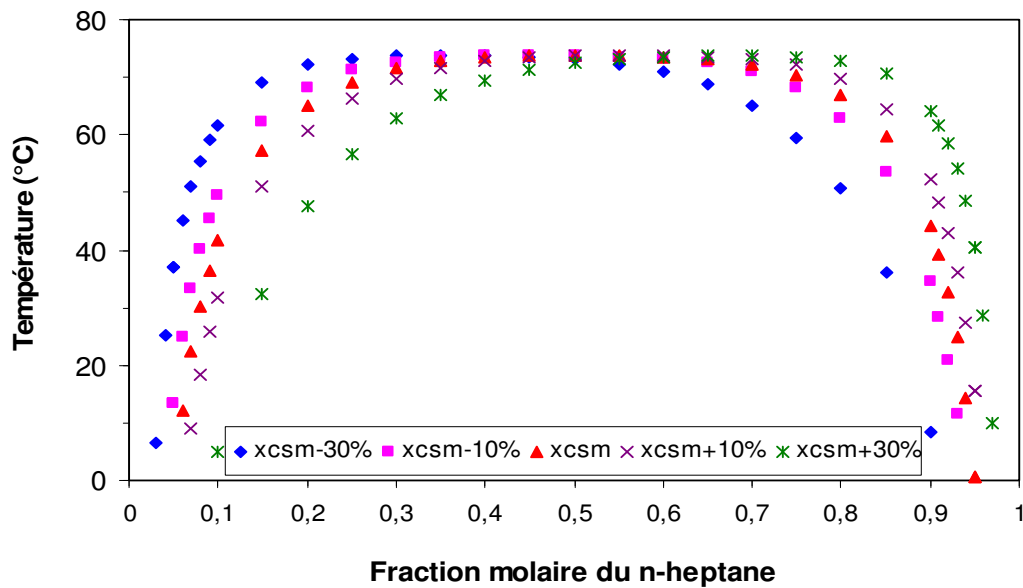


Figure 18: Evolution de la courbe de miscibilité en diagramme T-x pour des variations de  $x_{csm}$

L'augmentation de  $x_{csm}$  décale la courbe de démixtion vers les titres plus élevés, donc les titres des deux phases DR et DP sont augmentés.

Le titre de la vapeur  $R_1$  est donc augmenté et dépasse l'azéotrope à partir de  $x_{csm} = 0,575$  (+10%). De ce fait,  $T_{R1}$  augmente très légèrement quand  $x_{csm}$  est accru au-delà de +10% (voir Figures 18 et 14).

Du fait de l'augmentation de  $x_{DP}$  (ou  $x_{P1}$  pour le cycle modifié, l'isotherme dont le prolongement passe par DP (ou  $P_1$ ) qui détermine la position du point  $R_2^{\min}$  sera décalée vers la droite quand  $x_{csm}$  augmente. Donc le titre  $y_{R2}^{\min}$  sera augmenté et la température  $T_{R2}^{\min}$  diminuée et par conséquent,  $\Delta T_{i\max}$  diminue puisque  $T_{R1}$  augmente en plus très légèrement.

### III.1. 3. Influence du paramètre $T_{csm}$ paramètre de l'équation de Cox et Herington

La figure 19 montre la variation du saut thermique interne maximal en fonction de  $T_{csm}$ .

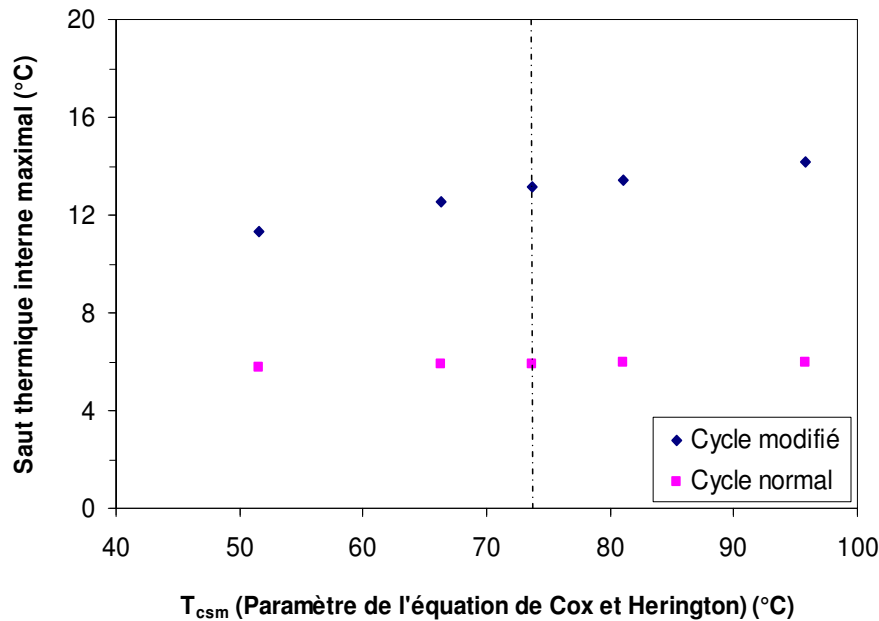


Figure 19 : Evolution du  $\Delta T_{i\max}$  en fonction de  $T_{csm}$  pour  $J = 1$

La variation de la température de miscibilité critique supérieure  $T_{csm}$  n'influe pas significativement sur le saut thermique interne maximal pour le cycle normal, par contre l'augmentation de  $T_{csm}$  accroît significativement  $\Delta T_{i\max}$  pour le cycle modifié : avec une augmentation de 30% de  $T_{csm}$ ,  $\Delta T_{i\max}$  est accru de 7,62 %. (voir Figure 19).

#### ▪ CHANGEMENT DES DIAGRAMMES H-x,y POUR LA VARIATION DES PARAMETRES $T_{csm}$

Les variations du diagramme H-x,y et du diagramme T-x,y pour la variation du paramètre  $T_{csm}$  sont représentées sur les figures 20 et 21.

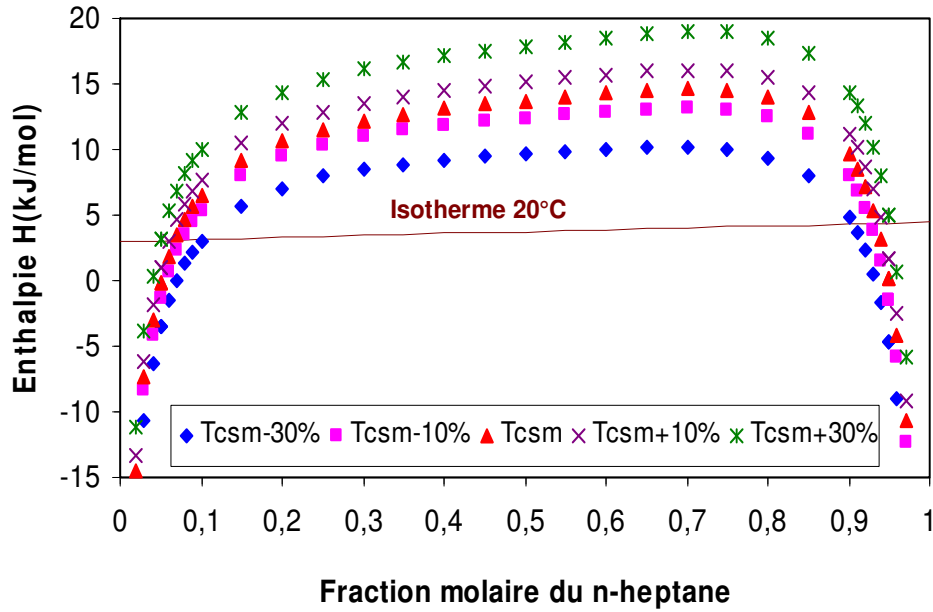


Figure 20 : Evolution du diagramme h-x pour des variations de  $T_{csm}$

L'augmentation de  $T_{csm}$  influence sur la pureté des phases liquides DR et DP, en effet, les deux phases deviennent plus pures ; DR se décale vers les titres les plus élevés en heptane et DP vers les titres les plus faibles en heptane.

De ce fait, la baisse de  $x_{DP}$  décale l'isotherme déterminant la position de  $R_2^{min}$  vers la gauche. Donc  $y_{R_2^{min}}$  diminue et de ce fait  $T_{R_2^{min}}$  augmente. Par conséquent,  $\Delta T_{i_{max}}$  augmente car  $T_{R_1}$  varie assez peu puisqu'il est proche du point azéotrope autour duquel la courbe de bulle est plutôt plate. (voir Figures 20-21 et 14).

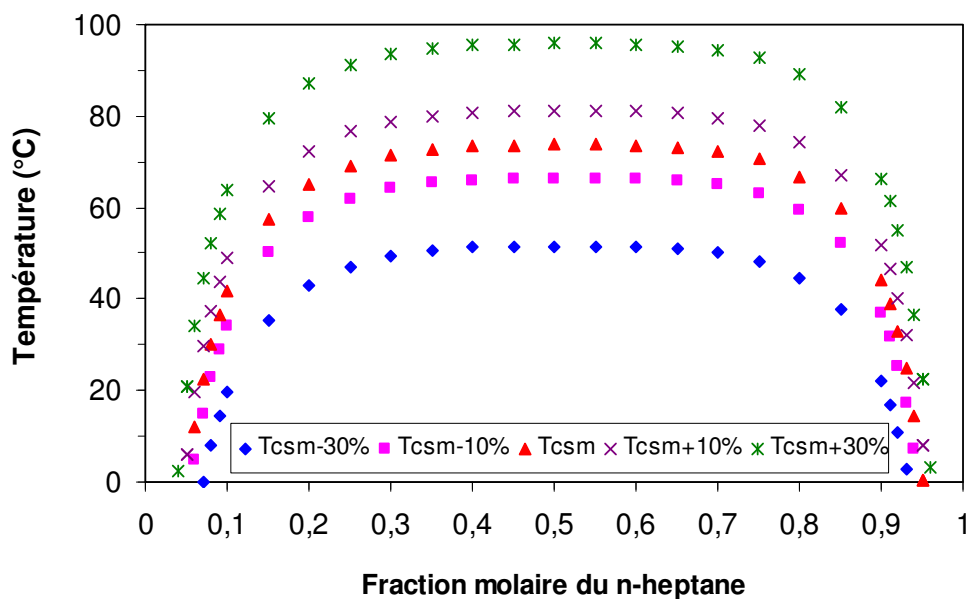


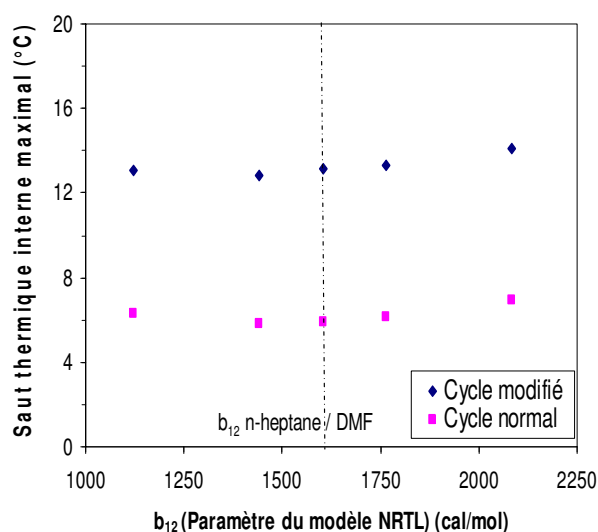
Figure 21 : Evolution du diagramme T-x pour des variations de  $T_{csm}$

### III.2. COEFFICIENTS D'INTERACTION BINAIRE DU MODELE NRTL

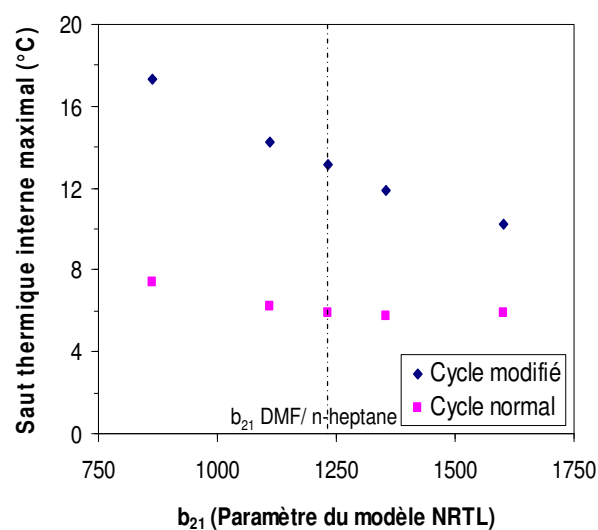
Les coefficients d'interaction binaires sont propres à chaque couple de constituants puisqu'ils font référence aux interactions existant entre les molécules des deux constituants. Le sens physique de leur variation est assez difficile à interpréter. Toutefois, nous avons quand même étudié leur influence grâce à notre outil de simulation.

#### III.2.1. Influence des paramètres $b_{12}$ et $b_{21}$ du modèle NRTL

Les figures 22 et 23 montrent la variation du saut thermique interne maximal en fonction respectivement de  $b_{12}$  et  $b_{21}$ .



**Figure 22 : Evolution du  $\Delta T_{i \max}$  en fonction de  $b_{12}$  pour  $J = 1$**



**Figure 23 : Evolution du  $\Delta T_{i \max}$  en fonction de  $b_{21}$  pour  $J = 1$**

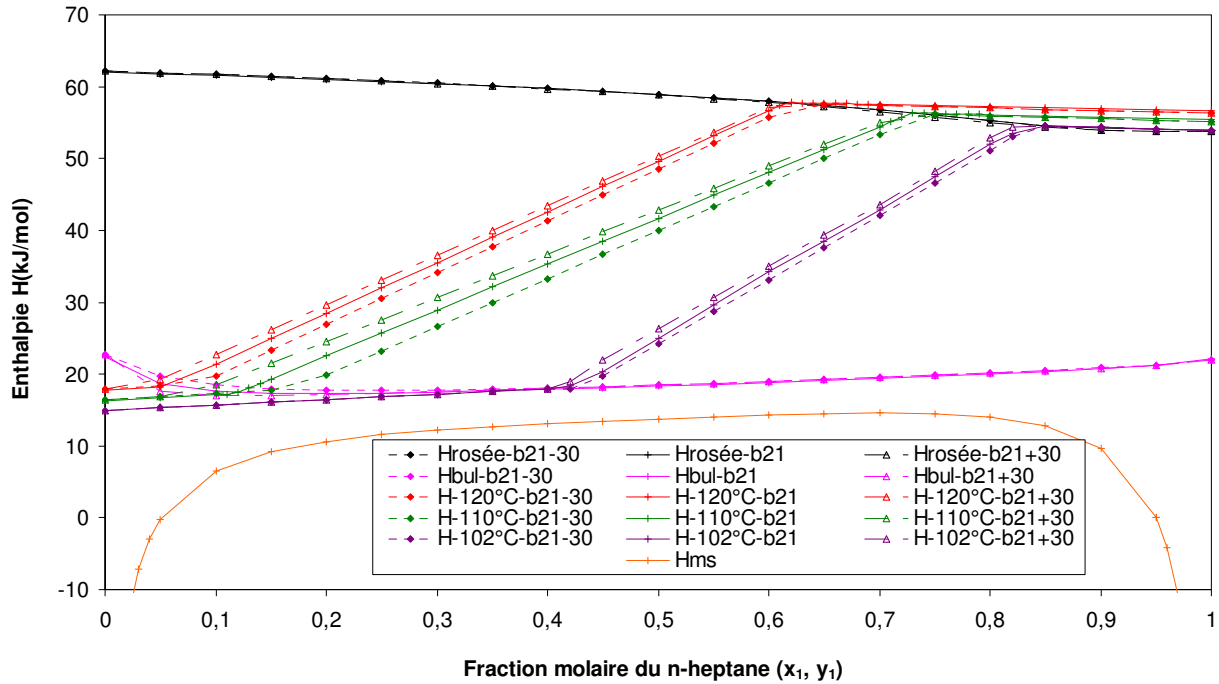
La variation du paramètre  $b_{12}$  n'a pas d'influence très significative sur la valeur de  $\Delta T_{i \max}$ . En effet, nous avons montré que les courbes de bulle et de rosée et les isothermes ne sont pas significativement modifiées (les figures ne sont donc pas présentées) quand seul le paramètre  $b_{12}$  est modifié.

La variation du paramètre  $b_{21}$  n'influe pas très significativement sur le  $\Delta T_{i \max}$  pour le cycle normal alors que pour le cycle modifié l'augmentation de  $b_{21}$  diminue fortement la valeur de  $\Delta T_{i \max}$ .



▪ **CHANGEMENT DES DIAGRAMMES H-x,y ET T-x,y POUR LA VARIATION DU PARAMETRE  $b_{21}$**

La variation des diagrammes H-x,y pour la variation du paramètre  $b_{21}$  est représentée sur la figure 24.



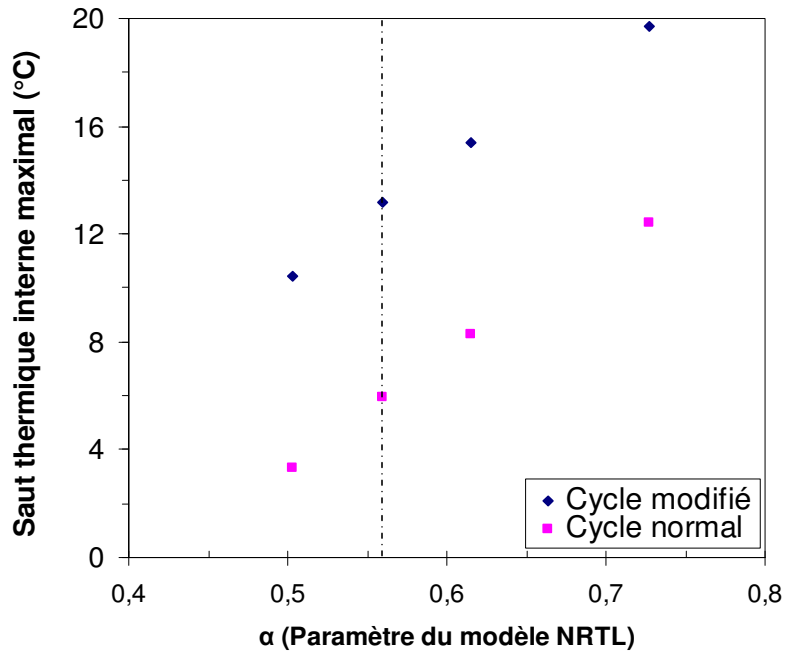
**Figure 24 : Evolution du diagramme H-x,y pour différentes valeurs de  $b_{21}$**

L'augmentation de  $b_{21}$  conduit à décaler les isothermes vers la gauche et à diminuer légèrement leur pente (voir Figure 24). Donc comme la position de  $P_1$  est peu modifiée par l'augmentation de  $b_{21}$ , cette dernière conduit à une réduction de  $T_{R2}^{\min}$  et à une baisse de  $\Delta T_{i \max}$  car  $T_{R1}$  n'est pas modifiée. Nous avons considéré dans la figure 24, les isothermes les plus importantes afin de faciliter l'interprétation. De ce fait, nous avons représenté ici l'isothermes 102°C au lieu de celle de 100°C.

$\Delta T_{i \max}$  ne varie pas de la même manière pour les deux cycles. En effet, la variation du  $\Delta T_{i \max}$  avec  $b_{21}$  est plus importante pour le cycle modifié que pour le cycle normal. Ceci est dû au fait que pour le cycle modifié les isothermes dont le prolongement passe par  $P_1$  correspondent à des températures  $T_{R2}^{\min}$  de l'ordre de 106 à 122 °C. Les pentes de ces isothermes sont plus significativement modifiées par la variation de  $b_{21}$  que les isothermes au voisinage de 102°C, valeur de  $T_{R2}^{\min}$  pour le cycle normal (voir Figure 24).

### III.2.2. Influence du paramètre $\alpha$ du modèle NRTL

La figure 25 présente la variation du saut thermique interne maximal en fonction de  $\alpha$  paramètre du modèle NRTL.



**Figure 25 : Evolution du  $\Delta T_{i \max}$  en fonction d' $\alpha$**

L'augmentation du paramètre  $\alpha$  du modèle NRTL augmente fortement la valeur de  $\Delta T_{i \max}$  pour les deux cycles de TTAD. Nous allons présenter la variation des diagrammes H-x,y et T-x,y afin de comprendre l'influence de  $\alpha$ . La variation de -30% de  $\alpha$  donne une valeur négative du  $\Delta T_{i \max}$ , elle n'est donc pas présentée figure 25.

La variation du diagramme H-x,y et du diagramme T-x,y pour 3 valeurs de  $\alpha$  (-10%, 0% et +30%) est représentée sur les figures 26-27.

L'augmentation de  $\alpha$  contribue surtout à augmenter la température de bulle pour les faibles fractions (voir Figure 27), ce qui donne dans le diagramme enthalpique des isothermes beaucoup plus pentues quand  $\alpha$  est augmenté. Donc comme les enthalpies varient assez peu avec  $\alpha$ , la position de  $P_1$  (ou celle de DP pour le cycle simple) est inchangée mais comme les isothermes sont plus pentues, il faut augmenter  $T_{R2}^{\min}$  pour trouver l'isotherme dont le prolongement passe par  $P_1$  quand  $\alpha$  augmente d'où l'augmentation du saut thermique puisque  $T_{R1}$  est quasiment inchangée.

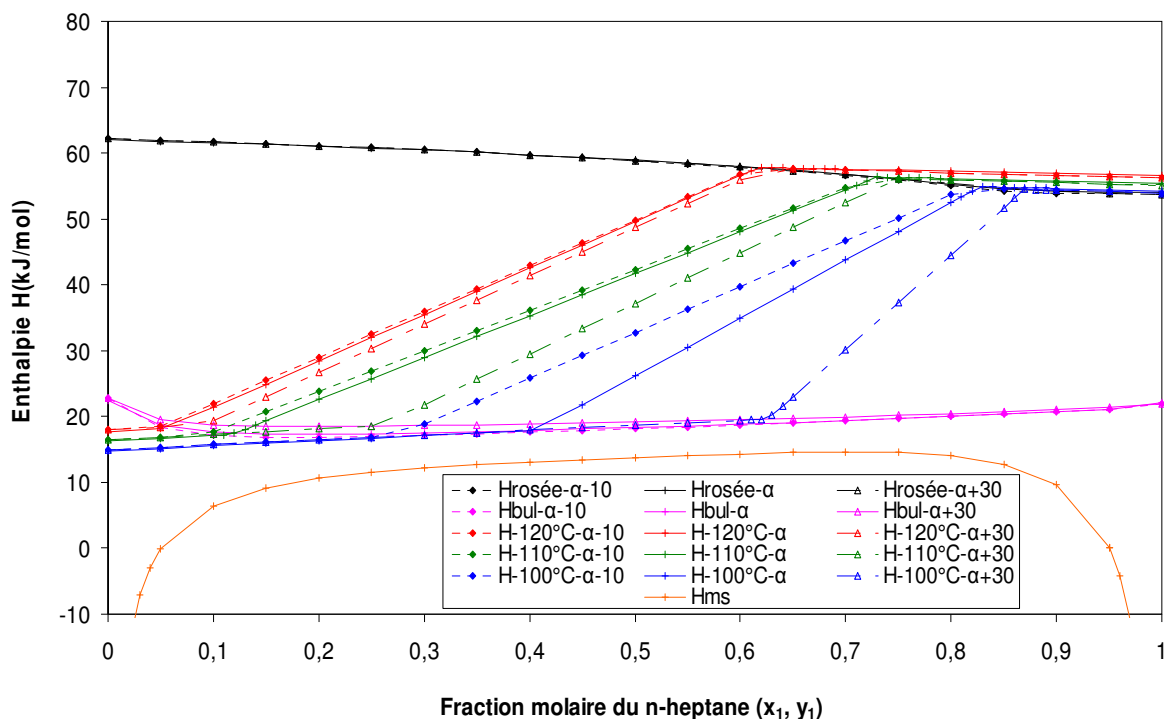


Figure 26 : Evolution du diagramme H-x,y pour différentes valeurs de  $\alpha$

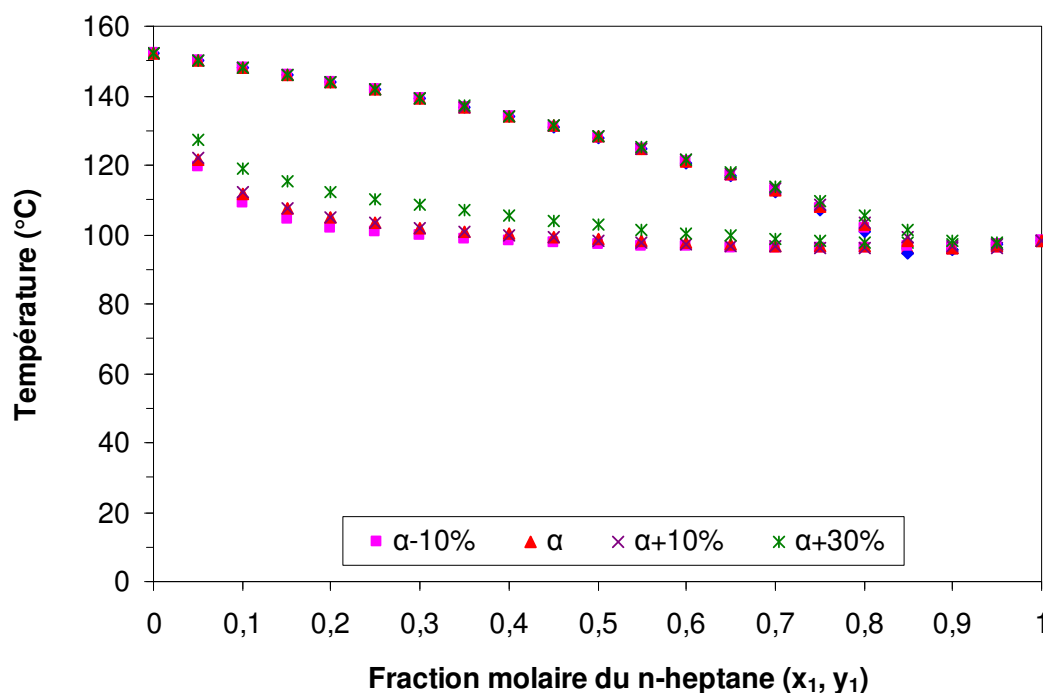


Figure 27 : Evolution des courbes de bulle et de rosée pour différentes valeurs de  $\alpha$

Après cette étude de la variation de chaque paramètre indépendamment des autres, le paragraphe suivant sera consacré à la variation simultanée des différents paramètres étudiés.

#### IV. VARIATION SIMULTANEE DES PROPRIETES DES COMPOSES DU MELANGE N-HEPTANE / DMF

La variation simultanée des différentes propriétés des deux constituants du mélange de référence n-heptane / DMF est étudiée dans les paragraphes suivants.

Les propriétés des corps purs et les propriétés de mélange sont modifiées et nous avons recherché les combinaisons donnant le saut thermique interne le plus élevé lors de la variation.

##### IV.1. INFLUENCE DE LA VARIATION DE LA COURBE DE MISCIBILITE - CYCLE NORMAL ET CYCLE MODIFIE

Les paramètres  $K$ ,  $K'$ ,  $x_{\text{csm}}$  et  $T_{\text{csm}}$  de l'équation de Cox et Herington ont été modifiés simultanément entre -30% et +30% autour de leur valeur initiale. De nombreuses combinaisons ont été étudiées entre les valeurs modifiées ou non de ces paramètres et le saut thermique le plus élevé a été obtenu pour les conditions du tableau 1. Au maximum ce saut est de 7,64°C soit 1,75°C de plus que la valeur obtenue avec les propriétés du mélange n-Heptane / DMF pour le cycle normal. Par contre, pour le cycle modifié, nous obtenons au maximum un saut de 21,27°C soit 8°C de plus que la valeur obtenue avec les propriétés du mélange n-Heptane / DMF (voir Tableau 1). Dans la variation isolée de chaque paramètre, c'est le paramètre  $x_{\text{csm}}$  qui était le plus influent, sa baisse de 30% avait permis d'accroître le saut de 5,9 à 7,2°C (voir Figure 16). Ici, ce paramètre garde sa valeur initiale car les deux branches de la lacune de miscibilité ont été décalées vers la gauche (phase DP plus pure) du fait de la variation simultanée de  $K$  et  $K'$  qui provoque quasiment le même effet qu'une baisse de 30% de  $x_{\text{csm}}$  seul.

**Tableau 1 : Valeurs optimales des paramètres de l'équation de Cox et Herington pour le cycle normal**

	K	K'	$T_{\text{csm}}$	$x_{\text{csm}}$	$\Delta T_{i \text{ max}}$
Unité			(°C)		(°C)
Propriétés initiales du mélange	0,3129	-0,2962	73,7	0,523	5,9
<b>Cycle normal</b>					
K+30%, K' -30%, $T_{\text{csm}}$ (en °C)+30%, $x_{\text{csm}}$	0,407	-0,207	81,07	0,523	<b>7,64</b>
<b>Cycle modifié</b>					
K+30%, K'+30%, $T_{\text{csm}}$ (en °C)+30%, $x_{\text{csm}}$	0,407	-0,207	81,07	0,523	<b>21,27</b>

## IV.2. VARIATIONS SIMULTANEE DES PARAMETRES DE L'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE ET DE L'EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR

### IV.2.1. Variation simultanée des enthalpies de vaporisation ( $L_{Vi}$ ) et des paramètres $K$ et $K'$

Le tableau 2 donne la combinaison des paramètres  $L_{V1}$ ,  $L_{V2}$ ,  $K$  et  $K'$  conduisant au saut thermique maximal le plus élevé. Pour les deux cycles, la combinaison optimale est la même. Le meilleur résultat est obtenu en combinant la hausse de  $K$ , donc l'élargissement de la lacune de miscibilité à gauche (appauvrissement phase DP) à la baisse de la chaleur latente du composé le plus volatil et à la hausse modérée de la chaleur latente du composé le moins volatil.

Il apparaît important d'élargir la lacune de miscibilité à gauche (phase DP) alors que la valeur initiale de  $K'$  est conservée, il a en effet été mis en évidence que l'influence de  $K'$  est moins importante que celle de  $K$  (voir Figure 12). Contrairement au cas de la variation isolée de chaque paramètre (voir Figure 1), ici il n'est pas nécessaire de considérer la valeur maximale de  $L_{V2}$  (+30%) pour maximiser le saut thermique, une augmentation de 10% de  $L_{V2}$  est suffisante.

**Tableau 2 : Valeurs optimales des paramètres  $L_{Vi}$ ,  $K$  et  $K'$**

	$L_{V1}$	$L_{V2}$	$K$	$K'$	$\Delta T_{i \max}$
Unité	J/mol				°C
Propriétés initiales	31730	39409	0,3129	-0,2962	5,9
<b>Cycle Normal</b> $L_{V1}$ -30%, $L_{V2}$ +10%, $K$ +30%, $K'$	22211	43350	0,4068	-0,2962	<b>8,19</b>
<b>Cycle modifié</b> $L_{V1}$ -30%, $L_{V2}$ +10%, $K$ +30%, $K'$	22211	43350	0,4068	-0,2962	<b>16,88</b>

### IV.2.2. Variation simultanée des capacités calorifiques ( $C_{pi}$ ) et des chaleurs latentes de vaporisation $L_{Vi}$

Le tableau 3 donne la combinaison permettant d'atteindre le saut le plus élevé. Les valeurs optimales correspondent aux valeurs optimales de  $L_v$  obtenues précédemment (suite à l'optimisation simultanée des  $L_{Vi}$ ,  $K$  et  $K'$ ), seule  $C_{p12}$  est réduite de 30% ; les autres  $C_p$  restent à leur valeur initiale. Une augmentation de 3°C du saut est ainsi obtenue pour le cycle normal alors que pour le cycle modifié une augmentation de 4,3°C est obtenue.

**Tableau 3 : Valeurs optimales des paramètres  $C_{p_{li}}$  et  $L_{V_i}$**

	$L_{V_1}$	$L_{V_2}$	$C_{p_{11}}$	$C_{p_{12}}$	$\Delta T_{i \max}$
Unité	J/mol		J/mol/K		°C
Propriétés initiales	31730	39409	223,5	149,9	5,9
<b>Cycle simple</b> $L_{V_1}$ -30%, $L_{V_2}$ +10%, $C_{p_{11}}$ , $C_{p_{12}}$ -30%	22211	43350	223,5	104,9	<b>8,89</b>
<b>Cycle modifié</b> $L_{V_1}$ -30%, $L_{V_2}$ +10%, $C_{p_{11}}$ , $C_{p_{12}}$ -30%	22211	43350	223,5	104,9	<b>17,48</b>

#### IV.2.3. Variation simultanée des paramètres d'interaction ( $b_{12}$ , $b_{21}$ et $\alpha$ ) et $L_{V_i}$

Avec les valeurs optimales de  $L_{V_i}$  issues des optimisations précédentes, c'est l'augmentation de  $\alpha$  qui permet d'accroître le saut thermique qui est plus que doublé par rapport aux paramètres initiaux pour le cycle normal. Par contre, une augmentation de 7°C est obtenue pour le cycle modifié (voir tableau 4).

**Tableau 4 : Valeurs optimales des paramètres binaires ( $b_{12}$ ,  $b_{21}$  et  $\alpha$ ) et  $L_{V_i}$**

	$L_{V_1}$	$L_{V_2}$	$b_{12}$	$b_{21}$	$\alpha$	$\Delta T_{i \max}$
Unité	J/mol		cal/mol			°C
Propriétés initiales	31730	39409	1602	1232	0,559	5,9
<b>Cycle simple</b> $L_{V_1}$ -30%, $L_{V_2}$ +10%, $b_{12}$ , $b_{21}$ , $\alpha$ +30%	22211	43350	1602	1232	<b>0,727</b>	<b>14,76</b>
<b>Cycle modifié</b> $L_{V_1}$ -30%, $L_{V_2}$ +10%, $b_{12}$ , $b_{21}$ , $\alpha$ +30%	22211	43350	1602	1232	<b>0,727</b>	<b>20,31</b>

#### IV.2.4. Variation simultanée des paramètres d'interaction ( $b_{12}$ , $b_{21}$ et $\alpha$ ) et $L_{V_i}$ et $C_{p_{li}}$

Suite à l'optimisation précédente, nous avons également testé aussi la variation simultanée des  $C_{p_{li}}$  (voir Tableau 5) puisqu'il a été montré précédemment que  $C_{p_{gi}}$  a peu d'influence. Les valeurs optimales issues de cette optimisation conduisent aux mêmes paramètres que précédemment (Tableau 4) et une valeur de  $C_{p_{11}}$  réduite de 30% et une valeur de  $C_{p_{12}}$  réduite de 30%. Mais cette variation des  $C_{p_{li}}$  permet d'accroître de 2,8 °C le saut par rapport à l'optimisation précédente (voir Tableau 4) pour le cycle normal, car l'influence de  $\alpha$

est beaucoup plus importante que celle de  $C_{p_i}$ . Aussi, pour le cycle modifié le saut n'est augmenté que de 3°C par rapport à l'optimisation précédente (voir Tableau 4).

**Tableau 5 : Valeurs optimales des paramètres binaires ( $b_{12}$ ,  $b_{21}$  et  $\alpha$ ) et  $L_{V_i}$  et  $C_{p_{ii}}$**

	$L_{V_1}$	$L_{V_2}$	$b_{12}$	$b_{21}$	$\alpha$	$C_{p_{11}}$	$C_{p_{12}}$	$\Delta T_{i \max}$
Unité	J/mol		cal/mol			J/mol/K		°C
Valeurs initiales	31730	39409	1602	1232	0,559	223,5	149,9	5,9
<b>Cycle simple</b> $L_{V_1}$ -30%, $L_{V_2}$ +10%, $b_{12}$ , $b_{21}$ , $\alpha$ +30%, $C_{p_{11}}$ -30%, $C_{p_{12}}$ -30%	22211	43350	1602	1232	<b>0,727</b>	156,4	104,9	<b>17,55</b>
<b>Cycle modifié</b> $L_{V_1}$ -30%, $L_{V_2}$ +10%, $b_{12}$ , $b_{21}$ , $\alpha$ +30%, $C_{p_{11}}$ -30%, $C_{p_{12}}$ -30%	22211	43350	1602	1232	<b>0,727</b>	156,4	104,9	<b>23,37</b>

### IV.3. INFLUENCE DE LA VARIATION SIMULTANEE DES PARAMETRES D'ELL ET D'ELV SUR LES DEUX TYPES DE CYCLE

Les propriétés ( $L_{V_1}$ ,  $L_{V_2}$ ,  $C_{p_{11}}$ ,  $C_{p_{12}}$ ,  $b_{12}$ ,  $b_{21}$ ,  $\alpha$ ) ont été variées simultanément dans de domaine de  $\pm 30\%$  autour des valeurs des propriétés du mélange n-heptane / DMF pour maximiser le saut thermique interne maximal. De très nombreuses combinaisons ont été testées pour le cycle normal et modifié, les combinaisons de paramètres donnant le saut thermique le plus élevé pour chaque type de cycle sont données dans le tableau 6 avec entre parenthèses la variation par rapport à la valeur initiale du paramètre considéré.

La valeur la plus élevée du saut thermique atteint 16,51°C pour le cycle normal soit plus du double de la valeur initiale de 5,9°C.

Nous avons aussi procédé à l'étude de variation simultanée des paramètres pour le cycle modifié. La meilleure combinaison des paramètres (voir Tableau 6) conduit à un saut de 32,92°C soit aussi plus que le double de la valeur initiale de 13,2°C.

Il apparaît que tous les paramètres testés présentent la même valeur optimale pour les deux types de cycle.

**Tableau 6. Combinaisons de paramètres donnant le saut thermique le plus élevé**

	Lv <sub>1</sub>	Lv <sub>2</sub>	Cp <sub>l1</sub>	Cp <sub>l2</sub>	T <sub>csm</sub>	b <sub>12</sub>	b <sub>21</sub>	A	x <sub>csm</sub>	K	K'	ΔT <sub>i</sub> max
Unité	J/mol		J/mol/K		°C	cal/mol						°C
<b>Cycle normal</b>	22211 (-30%)	43350 (+10%)	156 (-30%)	105 (-30%)	73,8 (0%)	2083 (+30%)	862 (-30%)	0,73 (+30%)	0,52 (0%)	0,41 (+30%)	-0,33 (+10%)	23
<b>Cycle modifié</b>	22211 (-30%)	43350 (+10%)	156 (-30%)	105 (-30%)	73,8 (0%)	2083 (+30%)	862 (-30%)	0,73 (+30%)	0,52 (0%)	0,41 (+30%)	-0,33 (+10%)	32,2

Il serait intéressant aussi d'étudier un domaine plus grand de variation ou avec des valeurs initiales différentes des propriétés des constituants.

## V. CONCLUSION

L'influence de chaque propriété variée séparément des constituants du mélange (Cp<sub>l</sub>, Cp<sub>g</sub>, Lv) et des paramètres caractéristiques de l'équilibre liquide-liquide (K, K', x<sub>csm</sub>, T<sub>csm</sub>) autour des valeurs initiales des propriétés du n-heptane et du DMF a été étudiée. L'influence de ces propriétés sur la forme des courbes d'équilibre (ELL et ELV) a aussi été mise en évidence pour expliquer les variations de saut thermique calculées.

Les simulations ont montré que la qualité de la séparation en phase liquide influe directement sur le saut thermique interne. En effet, l'augmentation de la largeur de la lacune de miscibilité (augmentation de K et K') fait augmenter le saut thermique interne maximal. Le critère de la largeur de la lacune de miscibilité est donc un critère primordial pour le choix d'un mélange de travail. De la même manière, nous avons pu remarquer que les performances étaient améliorées par une courbe de miscibilité dissymétrique avec un point critique déplacé vers les faibles titres molaires en composé le plus volatil, cette tendance sera à vérifier pour un mélange de travail qui ne présente pas d'azéotrope.

De plus, l'enthalpie de vaporisation du composé le plus volatil n'a que peu d'influence sur le saut thermique interne, alors que pour le constituant le moins volatil une augmentation de ce paramètre permet une nette amélioration du saut. De même, seule la capacité calorifique liquide du composé le moins volatil a une influence significative sur le saut thermique. En effet, un Cp<sub>l2</sub> faible facilite le préchauffage du démixat riche en composé le moins volatil avant son entrée dans la colonne de rectification inverse.



Ces considérations peuvent déjà être un critère de première sélection dans le choix du mélange de travail. Par conséquent, les mélanges avec une forte enthalpie de vaporisation du composé le plus lourd et une faible enthalpie de vaporisation pour le composé le plus volatil et avec une large lacune de miscibilité seront préférés.

Nous avons aussi étudié l'influence des paramètres du modèle NRTL ( $b_{12}$ ,  $b_{21}$ ,  $\alpha$ ) autour des valeurs initiales des propriétés du mélange n-heptane / DMF. L'influence de ces paramètres sur la forme de courbe d'équilibre (ELV) a aussi été mise en évidence pour expliquer les variations de saut thermique calculées.

Nous obtenons la valeur de saut thermique interne maximal la plus élevée pour une variation de +30% du paramètre  $\alpha$  du modèle NRTL. Nous obtenons en effet, 19,7°C pour le cycle modifié et 12,4°C pour le cycle normal. Néanmoins, pour la même famille de composés, il est peu probable de trouver des mélanges avec un paramètre  $\alpha$  augmenté de 30%.

Nous avons aussi étudié l'influence de la combinaison de la variation simultanée des propriétés. Cette étude nous a permis de définir les valeurs optimales de tous les paramètres dans un intervalle de  $\pm 30\%$  autour des valeurs initiales du mélange n-heptane / DMF pour maximiser le saut thermique interne. Ainsi la valeur maximale du saut thermique atteint 32°C pour le cycle modifié de TTAD et 23°C pour le cycle normal. Mais il n'est pas sûr que le mélange avec les propriétés optimales existe.

Les résultats de la variation des propriétés permettent de choisir et de sélectionner de nouveaux mélanges à étudier. Nous allons présenter par la suite, l'étude de nouveaux mélanges afin de trouver le mélange ou les mélanges qui permettent d'atteindre un saut thermique d'intérêt industriel.

### **Partie 3 : Simulation des performances pour d'autres mélanges de travail**

## I. INTRODUCTION

L'étude de la variation des différentes propriétés des composés du mélange de travail, nous a permis d'identifier les valeurs souhaitées de ces propriétés donnant des sauts thermiques plus élevés. Ceci permet donc de sélectionner des composés et / ou des couples susceptibles d'être de bons mélanges de travail.

Dans cette étude, un ensemble de différents mélanges de travail susceptibles d'être étudiés a été sélectionné. Le critère de choix entre les différents mélanges de travail étant principalement le saut thermique interne. Les deux configurations du cycle de TTAD seront étudiées.

## II. METHODES

L'objectif est de tester un grand nombre de systèmes binaires susceptibles d'être utilisés dans un thermo transformateur à absorption-démixtion (TTAD). Des étapes essentielles ont dû être franchies afin de déterminer les performances des TTAD utilisant ces mélanges:

- Collecter les données expérimentales nécessaires d'équilibre liquide-liquide (ELL) de systèmes binaires présentant une lacune de miscibilité ;
- Procéder à la représentation de ces données à l'aide de l'équation de Cox et Herington ou à l'aide d'un modèle d'énergie de Gibbs d'excès (choix du modèle NRTL qui est un modèle à trois paramètres décrit au chapitre II). Pour cette étape, nous avons développé un programme de régression des données d'équilibre de phases ;
- Simuler les deux configurations du cycle de TTAD avec les paramètres thermodynamiques précédemment déterminés afin de juger de l'opportunité de retenir ou non le système binaire comme mélange de travail pour le TTAD.

Les étapes énumérées précédemment devraient conduire à la possibilité de trouver un mélange de travail optimal pour le cycle de TTAD.

Le code de simulation présenté au chapitre III a permis de déterminer le saut thermique interne maximal ( $\Delta T_{i \max}$ ) pour les mélanges sélectionnés.

### III. RECHERCHE DE DIFFERENTS MELANGES DE TRAVAIL

#### III.1. CRITERES DE CHOIX DES MELANGES

Le mélange de travail est généralement composé :

- d'un alcane non polaire avec 6 à 7 atomes de carbone pour le composé le plus volatil (1) ;
- d'un composé plus polaire (2) comportant souvent un groupement carbonyle (C=O).

La différence de polarité des deux molécules entraîne une différence des grandeurs d'interaction qui explique les forces de répulsion qui sont à l'origine de la démixtion. [Wauquier, 1998].

D'autres mélanges sont composés d'eau ou d'alcool et d'un hydrocarbure : les interactions liées aux liaisons hydrogène sont alors très importantes. Ces interactions sont responsables de l'immiscibilité presque totale de l'eau et des hydrocarbures aux environs de la température ordinaire, ou de la miscibilité partielle du méthanol avec les hydrocarbures saturés. [Wauquier, 1998]

La variation des propriétés a été étudiée et présentée dans la partie 2 de ce chapitre. Nous avons donc identifié les tendances pour les propriétés qui donnent des valeurs intéressantes pour le saut thermique interne. Ceci guide la recherche de mélanges susceptibles d'être étudiés. Nous avons montré que les couples dont le composé le plus volatil a une faible chaleur latente de vaporisation ( $L_{v1}$ ) et qui présentent une large lacune de miscibilité à 20°C (température imposée au niveau du générateur afin de pouvoir utiliser un puits de chaleur à un bas niveau thermique, facilement disponible et gratuit) sont à privilégier. Les deux composés du mélange doivent aussi avoir une grande différence de températures d'ébullition.

Nous nous sommes fixés deux critères essentiels dans le choix des mélanges, qui sont :

- Présence d'une lacune de miscibilité à basse température (proche de 20°C) ;
- Différence des températures d'ébullition des composés  $T_{eb2} - T_{eb1} > 30^\circ\text{C}$ .

Nous allons présenter les résultats de simulation de l'étude de nouveaux mélanges ayant les propriétés citées ci-dessus afin de chercher le meilleur mélange de travail.

### III.2. SELECTION DES MELANGES A ETUDIER

Les données de ces mélanges ont été réunies à partir des tables de la DECHEMA et/ou de la base de données de la même source [DECHEMA, 2009] et les données des corps purs ont été réunies à partir de base de données DIPPR. [DIPPR, 2005]

Dans la base de données, 5741 mélanges sont répertoriés comme présentant un ELL. Nous avons sélectionné 295 mélanges parmi tous les mélanges binaires pour lesquels nous disposons d'assez de données d'ELL. [DECHEMA, 2009]

Nous avons d'abord dressé un inventaire systématique des mélanges binaires présentant une lacune de miscibilité à basse température : nous avons ainsi identifié 127 mélanges, parmi lesquels 15 ont été éliminés car la différence des températures d'ébullition des deux composés était inférieure à 30°C. Le tableau 1 présente la liste des 112 mélanges présentant une lacune de miscibilité et une différence de températures d'ébullition ( $\Delta T_{eb}$ ) supérieure à 30°C.

**Tableau 1 : Liste des 112 mélanges pré-sélectionnés présentant une lacune de miscibilité à 20°C et pour lesquels  $\Delta T_{eb} > 30^\circ\text{C}$**

Composé 1	$\theta_{eb1}$ (°C)	Composé 2	$\theta_{eb2}$ (°C)	$\theta_{eb2}-\theta_{eb1}$ (°C)	Composé 1	$\theta_{eb1}$ (°C)	Composé 2	$\theta_{eb2}$ (°C)	$\theta_{eb2}-\theta_{eb1}$ (°C)
Composé 1 = alcane linéaire (classement par nombre d'atomes de C croissant)		Composé 2 classé par $\theta_{eb}$ croissant pour un même composé 1			Composé 1 = alcane ramifié (classement par nombre d'atomes de C croissant et $\theta_{eb}$ croissant)		Composé 2 classé par $\theta_{eb}$ croissant pour un même composé 1		
Pentane	36,07	Eau	100	63,93	2-Méthylbutane	28	Nitrométhane	101	73,2
Pentane	36,07	DiMéthylFormamide	153	116,93	2-Méthylbutane	28	Phénol	182	153,8
Pentane	36,07	Phénol	181,8	145,77	2,2-diméthylbutane	49,7	Eau	100	50,3
Pentane	36,07	1-Méthyl-2-Pyrrolidinone	203	166,93	2,2-diméthylbutane	49,7	Nitrométhane	101	51,5
Hexane	68,7	Eau	100	31,3	2,2-diméthylbutane	49,7	Furfural	162	112,3
Hexane	68,7	Nitrométhane	101,2	32,5	2,2-diméthylbutane	49,7	Aniline	184	134,3
Hexane	68,7	nitroéthane	114	45,3	2,2-diméthylbutane	49,7	1-Méthyl-2-Pyrrolidinone	203	153,3
Hexane	68,7	Octane	125,7	56,98	2,3-diméthylbutane	58	Eau	100	42
Hexane	68,7	Anhydride éthanoïque	139,8	71,1	2,3-diméthylbutane	58	Nitrométhane	101	43,2
Hexane	68,7	DiMéthylFormamide	153	84,3	2,3-diméthylbutane	58	Furfural	162	104
Hexane	68,7	Furfural	162	93,3	2,3-diméthylbutane	58	1-Méthyl-2-Pyrrolidinone	203	145
Hexane	68,7	Phénol	181,8	113,1	2-Méthylpentane	60,26	Furfural	162	101,74
Hexane	68,7	Aniline	184	115,3	2,4-diméthylpentane	80,5	Furfural	162	81,5
Hexane	68,7	Propane-1,2-diol	188,3	119,58	2,2,4-triméthylpentane	99,3	Furfural	162	62,7
Hexane	68,7	1-Méthyl-2-Pyrrolidinone	203	134,3	Composé 1 = alcool (classement par nombre d'atomes de C croissant et $\theta_{eb}$ croissant)		Composé 2 classé par $\theta_{eb}$ croissant pour un même composé 1		
Hexane	68,7	Nitrobenzène	211	142,3	Méthanol	64,7	n-Heptane	98	33,7
n-Heptane	98,43	Anhydride éthanoïque	139,8	41,37	Méthanol	64,7	2,2,4-Triméthylpentane	99	34,6
n-Heptane	98,43	DiMéthylFormamide	153	54,57	Méthanol	64,7	Eau	100	35,3
n-Heptane	98,43	Furfural	162	63,57	Méthanol	64,7	Méthylcyclohexane	101	36,3
n-Heptane	98,43	Phénol	181,8	83,37	Méthanol	64,7	Octane	126	60,98
n-Heptane	98,43	Aniline	184	85,57	Méthanol	64,7	Nonane	151	86,11
n-Heptane	98,43	1-Méthyl-2-Pyrrolidinone	203	104,57	Méthanol	64,7	Décane	174	109,3
Octane	125,7	Furfural	162	36,32	Méthanol	64,7	Tétradécane	254	188,88
Octane	125,7	Phénol	181,8	56,12	Méthanol	64,7	Méthylcyclohexane	101	36,3
Octane	125,7	Aniline	184	58,32	Ethanol	79	Hexadécane	287	208
Octane	125,7	1-Méthyl-2-Pyrrolidinone	203	77,32	Ethanol	79	Tétradécane	254	174,58
Nonane	150,8	1-Méthyl-2-Pyrrolidinone	203	52,19	n-pentanol	138	Glycérol	290	152

**Tableau 1 (suite) : Liste des 112 mélanges pré-sélectionnés présentant une lacune de miscibilité à 20°C et dont  $\Delta T_{eb} > 30^\circ\text{C}$**

Composé 1	$\theta_{eb,1}$ (°C)	Composé 2	$\theta_{eb,2}$ (°C)	$\theta_{eb,2}-\theta_{eb,1}$ (°C)	Composé 1	$\theta_{eb,1}$ (°C)	Composé 2	$\theta_{eb,2}$ (°C)	$\theta_{eb,2}-\theta_{eb,1}$ (°C)
Composé 1 = alcane cyclique (classement par nombre d'atomes de C croissant et $\theta_{eb}$ croissant)		Composé 2 classé par $\theta_{eb}$ croissant pour un même composé 1			Composé 1 contenant au moins un atome d'azote (amine ou composé nitré) classé par $\theta_{eb}$ croissant		Composé 2 classé par $\theta_{eb}$ croissant pour un même composé 1		
Cyclopentane	49,26	Eau	100	<b>50,74</b>	Acétonitrile	81,6	Tridécano	234	<b>152,4</b>
Cyclopentane	49,26	Nitrométhane	101,2	<b>51,94</b>	Acétonitrile	81,6	Pentadécano	271	<b>189,1</b>
Cyclopentane	49,26	DiMéthylFormamide	153	<b>103,74</b>	Nitroéthane	114	Décane	174	<b>60</b>
Cyclopentane	49,26	Furfural	162	<b>112,74</b>	Nitroéthane	114	Ethylene glycol	198	<b>84</b>
Cyclopentane	49,26	Aniline	184	<b>134,74</b>	Nitrométhane	101,2	Nonane	151	<b>49,61</b>
Cyclopentane	49,26	1-Méthyl-2-Pyrrolidinone	203	<b>153,74</b>	Nitrométhane	101,2	Décane	174	<b>72,8</b>
Méthylcyclopentane	71,8	DiMéthylFormamide	153	<b>81,2</b>	Nitrométhane	101,2	Undécane	196	<b>94,73</b>
Méthylcyclopentane	71,8	Furfural	162	<b>90,2</b>	Nitrométhane	101,2	Dodécane	216	<b>115,12</b>
Méthylcyclopentane	71,8	Aniline	184	<b>112,2</b>	Nitrométhane	101,2	1- Dodécanol	259	<b>157,8</b>
Méthylcyclopentane	71,8	1-Méthyl-2-Pyrrolidinone	203	<b>131,2</b>	Nitrométhane	101,2	Glycérol	290	<b>188,8</b>
Cyclohexane	80,72	Nitroéthane	114	<b>33,28</b>	tétrahydro-1,4-oxazine (ou morpholine)	129	Tridécano	234	<b>105</b>
Cyclohexane	80,72	Acide éthanoïque	117,9	<b>37,15</b>	tétrahydro-1,4-oxazine (ou morpholine)	129	Pentadécano	271	<b>141,7</b>
Cyclohexane	80,72	2-chloroéthanol	129	<b>48,28</b>	Composé 1 : eau au CS <sub>2</sub>		Composé 2 classé par $\theta_{eb}$ croissant pour un même composé 1		
Cyclohexane	80,72	Anhydride éthanoïque	139,8	<b>59,08</b>	Disulfure de carbone	46	Eau	100	<b>54</b>
Cyclohexane	80,72	DiMéthylFormamide	153	<b>72,28</b>	Disulfure de carbone	46	Acide formique	101	<b>54,8</b>
Cyclohexane	80,72	Furfural	162	<b>81,28</b>	Disulfure de carbone	46	Nitrométhane	101	<b>55,2</b>
Cyclohexane	80,72	Aniline	184	<b>103,28</b>	Eau	100	Cyclohexanone	156	<b>56</b>
Cyclohexane	80,72	Diméthylsulfoxyde	190	<b>109,28</b>	Eau	100	Cyclohexanol	161	<b>61</b>
Cyclohexane	80,72	1-Méthyl-2-Pyrrolidinone	203	<b>122,28</b>	Eau	100	Furfural	162	<b>62</b>
Méthylcyclohexane	100,9	Anhydride éthanoïque	139,8	<b>38,87</b>	Eau	100	Nonane	151	<b>50,81</b>
Méthylcyclohexane	100,9	DiMéthylFormamide	153	<b>52,07</b>	Eau	100	Décane	174	<b>74</b>
Méthylcyclohexane	101	Furfural	162	<b>61</b>	Eau	100	Phénol	182	<b>81,8</b>
Méthylcyclohexane	101	Aniline	184	<b>83</b>	Eau	100	Aniline	184	<b>84</b>
Méthylcyclohexane	101	1-Méthyl-2-Pyrrolidinone	203	<b>102</b>	Composé 1 = ester ou composé benzénique		Composé 2 classé par $\theta_{eb}$ croissant pour un même composé 1		
Composé 1 = Acide (classement par nombre d'atomes de C croissant et $\theta_{eb}$ croissant)		Composé 2 classé par $\theta_{eb}$ croissant pour un même composé 1			Formiate de méthyle	32,3	Hexane	69	<b>36,4</b>
Acide éthanoïque	117,9	Nonane	150,8	<b>32,94</b>	Benzène	80	Diethylglycol	245	<b>165</b>
Acide éthanoïque	117,9	Décane	174	<b>56,13</b>	Benzène	80	Ethylene glycol	198	<b>118</b>
Acide éthanoïque	117,9	Undécane	195,9	<b>78,06</b>	Benzène	80	Formamide	210	<b>130</b>
Acide éthanoïque	117,9	Dodécane	216,3	<b>98,45</b>	Thiophène	84	Ethylene glycol	198	<b>114</b>
Anhydride éthanoïque	139,8	Décane	174	<b>34,2</b>	Toluène	110,6	Butane-1,3-diol	208	<b>96,9</b>
					Acétate de butyle	125,9	Ethylene glycol	198	<b>72,15</b>
					Acétate de butyle	125,9	Propylene glycol	188	<b>62,35</b>

Parmi les 112 mélanges du tableau 1, nous avons retenu seulement les 17 mélanges indiqués dans les cases en bleu (et cités dans le tableau 2) pour la suite de notre étude. Certains mélanges du tableau 1 n'ont pas été retenus parce qu'ils présentent un équilibre liquide-liquide-vapeur (ELLV) à température ambiante comme les mélanges : Eau / Furfural, Eau / Aniline, Hexane / Furfural, Méthanol / Décane, Méthanol / Nonane.

D'autres ont aussi été écartés pour cette étude, puisque nous ne disposons pas de toutes les données d'équilibre, principalement d'ELV, nécessaires pour la simulation du TTAD, comme par exemple les couples avec du disulfure de carbone ou le couple Méthylcyclopentane / DMF ou Cyclohexane / Aniline (étudié par White et O'Neill [White et O'Neill, 1994]). Ces mélanges sont indiqués dans le tableau 1 en italique.

Certains mélanges du tableau 1 n'ont pas été étudiés parce qu'ils présentent une lacune de miscibilité trop étroite : par exemple, le mélange : Eau / Phénol démixe à 20°C en donnant deux phases dont les compositions sont :  $x_{DP} = 0,02$  et  $x_{DR} = 0,34$ .

## **IV. RESULTATS DE SIMULATION**

### **IV.1. COMPARAISON DES PERFORMANCES MAXIMALES DES DEUX TYPES DE CYCLE**

Pour les mélanges sélectionnés et présentés dans le tableau 2, nous disposons de données expérimentales d'ELL. Nous effectuons alors la régression de ces données d'ELL par l'équation de Cox et Herington. Nous disposons aussi des paramètres d'interactions binaires du modèle NRTL à pression atmosphérique ou des données d'équilibre liquide-vapeur que nous régressons suivant le modèle NRTL.

Afin de comparer les deux cycles de TTAD, le saut thermique interne maximal ( $\Delta T_{i \max}$ ) obtenu pour une colonne de rectification inverse (RI) avec un nombre d'étages infini est calculé pour le cycle normal et pour le cycle modifié (avec  $J = 1$ ). Le tableau 2 regroupe les résultats.

**Tableau 2 : Performances maximales pour les cycles normal et modifié de TTAD pour les 17 mélanges sélectionnés NET = ∞ ; J =1 (pour cycle modifié) ; P = 101325 Pa ; T<sub>GEN</sub> = 20°C**

Mélanges étudiés	Cycle normal	Cycle modifié
	$\Delta T_{i \max}$ (°C)	$\Delta T_{i \max}$ (°C)
Hexane (1) / DMF (2)	7,94	21,21
Hexane (1) / Aniline (2)	0,029	----
Hexane (1) / 1-Méthyl-2-Pyrrolidinone (2)	0,16	9,54
n-Heptane (1) / DMF (2)	5,9	13,16
n-Heptane (1) / Furfural (2)	-1,4	----
n-Heptane (1) / Phénol (2)	9,33	27,35
n-Heptane (1) / Aniline (2)	4,92	17,69
n-Heptane (1) / 1-Méthyl-2-Pyrrolidinone (2)	2,42	16,27
Octane (1) / Phénol (2)	3,22	5,27
Cyclohexane (1) / 2-chloroéthanol (2)	2,85	17,6
Cyclohexane (1) / Anhydride Ethanoïque (2)	3,38	14,75
Cyclohexane (1) / DMF (2)	5,5	17,84
Cyclohexane (1) / Furfural (2)	5,15	14,09
Méthylcyclohexane (1) / Furfural (2)	3,75	12,25
Méthylcyclohexane (1) / Aniline (2)	0,92	5,8
Méthanol (1) / n-Heptane (2)	-3,53	5,62
Méthanol (1) / Méthyl cyclohexane (2)	-0,906	8,17

Les mélanges étudiés donnent des sauts thermiques pour la plupart positifs néanmoins 6 couples donnent des sauts thermiques négatifs ou très faibles (<1°C) pour le cycle normal. Ces 6 mélanges sont : Hexane / Aniline ; Hexane / 1-Méthyl-2-Pyrrolidinone ; n-Heptane / Furfural ; Méthylcyclohexane / Aniline ; Méthanol / n-Heptane, Méthanol / Méthylcyclohexane. De ce fait, ces mélanges ne seront pas retenus pour la suite de l'étude. Les faibles sauts obtenus sont dus au fait que la lacune de miscibilité n'est pas assez large.

Les couples donnant un saut thermique intéressant sont :

- Hexane / DMF.
- n-Heptane / DMF ;



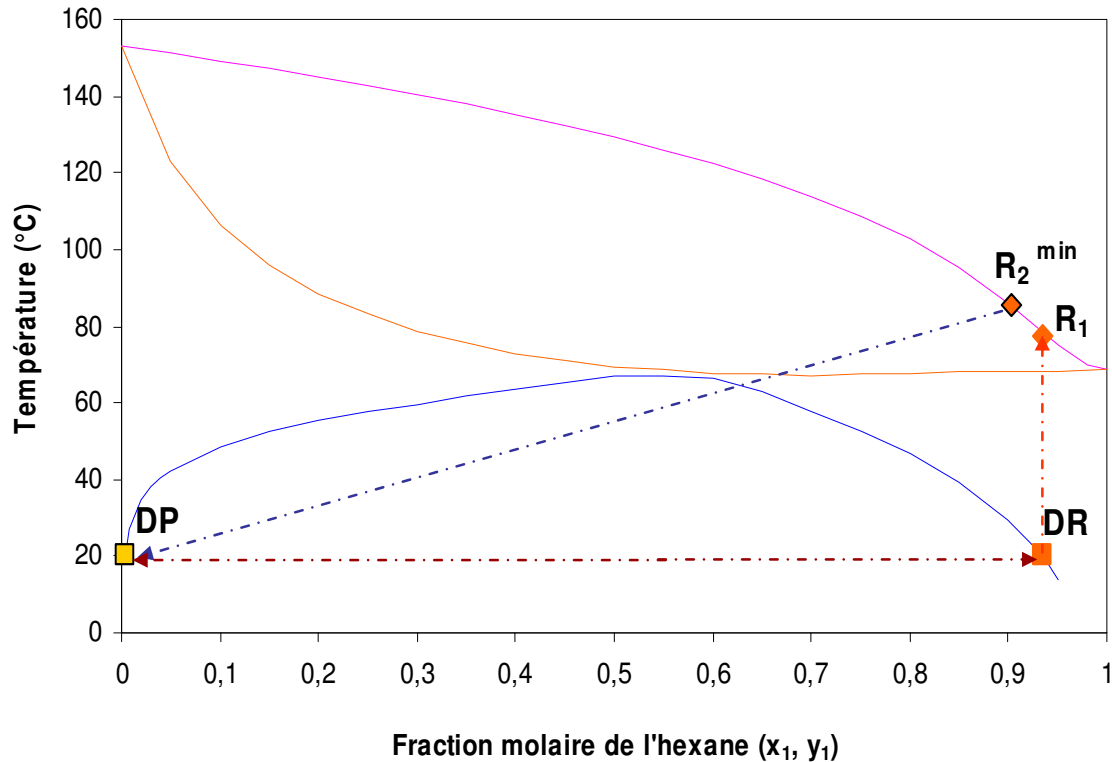
- n-Heptane / Phénol ;
- n-Heptane / Aniline ;
- n-Heptane / 1-Méthyl-2-Pyrrolidinone ;
- Cyclohexane / DMF ;
- Cyclohexane / Furfural ;
- Méthylcyclohexane / Furfural.

Les mélanges cités ci-dessus présentent une large lacune de miscibilité. Par exemple, pour le mélange : Cyclohexane / DMF, les fractions des deux phases en équilibre à 20°C sont :  $x_{DP} = 0,03$  et  $x_{DR} = 0,928$ . De ce fait, les phases entrant dans la colonne de RI sont assez pures ce qui favorise l'appauvrissement de la vapeur  $R_1$ . Donc, la fraction de la vapeur  $R_2$  sortant en haut de colonne sera plus faible et par conséquent,  $T_{R2}$  sera augmentée et donc  $\Delta T_{i \max}$ .

Aussi, ces mélanges comportent des composés volatils comme l'hexane, l'heptane et le cyclohexane dont les enthalpies de vaporisation ( $L_{V1}$ ) sont faibles, ce qui explique les sauts thermiques élevés atteints.

La meilleure performance pour le cycle normal est obtenue pour le mélange n-Heptane / Phénol. Ce mélange permet d'atteindre un saut thermique interne maximal de 9,3°C pour le cycle normal et 27°C pour le cycle modifié. Néanmoins, le phénol est un composé toxique. De plus, le phénol est à l'état solide à 20°C mais soluble dans l'eau et d'autres solvants (heptane), il y a donc un risque de cristallisation dans le générateur qui poserait des problèmes pour le bon fonctionnement du TTAD, donc ce couple ne sera pas retenu pour la suite de l'étude.

De ce fait, nous retenons le mélange donnant presque d'aussi bonnes performances : le mélange hexane/DMF qui permet d'atteindre  $\Delta T_{i \max}$  proche de 8°C pour le cycle normal et 21°C pour le cycle modifié. La température critique supérieure de miscibilité ( $T_{csm}$ ) de ce mélange est de l'ordre de 68°C. La bonne performance de ce mélange est due à la grande différence des températures d'ébullition (84°C) ainsi qu'une large lacune de miscibilité à 20°C :  $x_{DP} = 0,004$  et  $x_{DR} = 0,93$  (voir Figure 1). En outre, la chaleur latente de vaporisation de l'hexane est la plus faible des composés testés dans cette étude.



**Figure 1 : Diagramme température-composition du mélange hexane / DMF pour un cycle normal**

Pour certains couples le saut thermique est fortement augmenté pour le cycle modifié tels que : n-Heptane / 1-Méthyl-2-Pyrrolidinone pour lequel le saut est multiplié par 6,7 en passant du cycle normal au cycle modifié. La 1-Méthyl-2-Pyrrolidinone a une enthalpie de vaporisation ( $L_{V2}$ ) la plus élevée parmi les composés étudiés et aussi sa capacité calorifique liquide  $C_{p12}$  est relativement faible donc le préchauffage de  $P_1$  sera facilité. Par contre, pour d'autres mélanges tels que : Octane / Phénol, le saut thermique est très légèrement augmenté pour le cycle modifié. Ceci s'explique par le fait que le liquide  $P_1$  n'est pas assez préchauffé avant son entrée dans la colonne de RI à cause d'une faible différence de températures d'ébullition ( $\Delta T_{eb}$ ) que les autres mélanges et de  $C_{p11}$  plus élevé. Le faible préchauffage de  $P_1$  ne favorise donc pas l'appauvrissement de la vapeur  $R_1$  et donc le point  $R_2^{min}$  est très légèrement déplacé vers les faibles fractions. Par conséquent, le saut thermique n'augmente pas significativement pour le cycle modifié par rapport au cycle normal.

Le mélange Octane / Phénol donnant un saut thermique faible pour le cycle modifié ne sera pas retenu dans la suite de l'étude, aussi du fait de la toxicité du phénol.

## IV.2. PERFORMANCES DU CYCLE MODIFIÉ POUR DES CONDITIONS OPERATOIRES FIXÉES

Le rendement thermique et le saut thermique interne pour les conditions opératoires fixées sont calculés pour les mélanges dont les performances pour le cycle modifié se sont révélées être les plus élevées. Le nombre d'étages théoriques (NET) de la colonne de rectification inverse est fixé à 4. Le rapport d'alimentation molaire  $J$  est égal à 1. Le cycle de TTAD fonctionne à pression atmosphérique et la température du générateur est toujours égale à 20°C. Les résultats de simulation pour ces conditions sont donnés dans le tableau 3.

**Tableau 3 : Performances du cycle modifié du TTAD pour NET = 4 ; J = 1 ;  
P = 101325 Pa ; T<sub>GEN</sub> = 20°C**

Mélanges étudiés	$\Delta T_i$ (°C)	$\eta_{th}$ (%)
Hexane (1) /DMF (2)	18,67	94,07
n-Heptane (1)/ DMF (2)	12,3	90,1
n-Heptane (1) / Aniline (2)	16,93	92,83
n-Heptane (1) / 1-Méthyl-2-Pyrrolidinone (2)	15,78	90,86
Cyclohexane (1)/ DMF (2)	16,21	45,63
Cyclohexane (1) / Furfural (2)	11,97	41,27
Méthylcyclohexane (1) / Furfural (2)	11,41	94,38

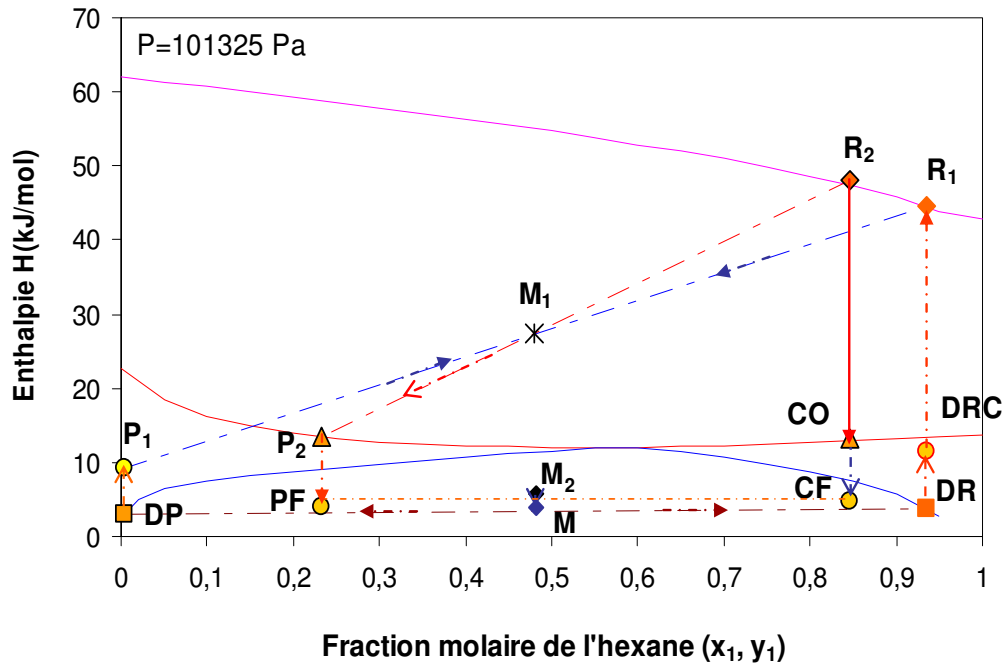
Le diagramme enthalpie-composition pour le cycle modifié de TTAD dans ces conditions est représenté sur la figure 2 pour le mélange le plus intéressant qui est l'hexane / DMF.

La plupart des mélanges étudiés permettent d'obtenir un rendement thermique élevé, supérieur à 90%, sauf pour les mélanges avec le cyclohexane. Néanmoins, les sauts thermiques internes obtenus restent inférieurs à 20°C, donc ils sont trop faibles pour des applications industrielles.

Le faible rendement thermique obtenu pour les couples avec le Cyclohexane s'explique par un  $Lv_1$  du cyclohexane plus élevé que pour les autres composés.

Pour certains mélanges, la régression des données expérimentales d'ELL effectuée avec l'équation de Cox et Herington n'est pas très satisfaisante, notamment pour le mélange Hexane / DMF pour lequel, nous observons une surestimation de la largeur de miscibilité. La

régression des données d'ELL devrait être effectuée avec un autre modèle pour s'assurer de la validité des performances calculées avec notre outil de simulation. Nous pouvons le constater à partir de la comparaison des données régressées et des données expérimentales. En effet, les données expérimentales des deux fractions molaires des deux phases liquides en équilibre à 20°C sont de l'ordre de :  $x_{DR} = 0,905$  et  $x_{DP} = 0,042$  par contre, pour les résultats de la régression, nous avons :  $x_{DR} = 0,934$  et  $x_{DP} = 0,004$ .



**Figure 2 : Diagramme enthalpie -composition pour un cycle modifié de TTAD.**  
**Mélange hexane-DMF, NET = 4 étages,  $T_{Gen} = 20^{\circ}C$**

## V. ETUDE PARTIELLE D'AUTRES MELANGES RETENUS

D'autres mélanges présentant une grande lacune de miscibilité et ayant une grande différence de température d'ébullition ont été trouvés et n'ont été que partiellement étudiés. En effet, certaines données, comme des données expérimentales d'ELV ou des paramètres d'interaction binaires, ne sont pas disponibles. Dans le premier cas, un calcul prédictif d'ELV doit être fait en utilisant notamment le modèle UNIFAC afin d'avoir les valeurs des températures de rosée et de bulle, ce qui nous permet par la suite de tracer le diagramme T-x,y afin de vérifier que le mélange ne présente pas d'ELLV. Dans le deuxième cas, quand les paramètres d'interaction binaires sont indisponibles, nous déterminons par notre modèle thermodynamique l'équilibre liquide-vapeur. Ensuite, un simple tracé du diagramme T-x,y

d'après les données expérimentales nous permet de savoir si le mélange considéré présente un ELLV ou non.

Nous citons dans le tableau 4, les mélanges pour lesquels il serait intéressant de simuler les performances d'un fonctionnement du TTAD. Ceci nécessiterait de réaliser des mesures d'équilibre liquide-vapeur pour ces couples et dans certains cas de compléter également les données d'équilibre liquide-liquide. Nous n'avons retenu que certains mélanges (5) parmi ceux indiqués en italique dans le tableau 1, puisque certains sont très toxiques, ce qui rendra leur manipulation dangereuse. En particulier, les couples comportant des composés toxiques, comme : le nitrobenzène, le benzène, ou le disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) ont été écartés. La facilité de manipulation (risque de corrosion ou de cristallisation, viscosité) devra aussi être prise en compte. Aussi, d'autres mélanges n'ont pas été retenus car ils ne présentaient pas une large lacune de miscibilité comme : Eau / Phénol, Méthylcyclopentane / Aniline. Nous avons retenu les mélanges dont les valeurs des enthalpies de vaporisation sont plus proches des valeurs optimales déterminées auparavant.

**Tableau 4 : Mélanges pour lesquels nous ne disposons pas de données d'ELV à P<sub>atm</sub>**

Composé 1	$\theta_{eb\ 1}$ (°C)	Composé 2	$\theta_{eb\ 2}$ (°C)	$\theta_{eb\ 1}-\theta_{eb\ 2}$ (°C)	Lv <sub>1</sub> (J/mol)	Lv <sub>2</sub> (J/mol)	X <sub>DR</sub>	X <sub>DP</sub>
2,2-diméthylbutane	49,7	Nitrométhane	101,2	<b>51,5</b>	26415	35043	0,98	0,03
2,2-diméthylbutane	49,7	Furfural	162	<b>112,3</b>	26415	42152	0,975	0,05
2,3-diméthylbutane	58	Furfural	162	<b>104</b>	27487	42152	0,9611	0,0613
Nitrométhane	101,2	Nonane	150,81	<b>49,61</b>	35043	34765	0,98	0,01
Nitrométhane	101,2	1- Dodécanol	259	<b>157,8</b>	35043	54497	0,9	0,0017

Parmi ces couples potentiellement intéressants, le furfural pose un problème de toxicité. De plus, les mélanges avec le diméthylbutane dont la température d'ébullition est relativement faible risquent de présenter un équilibre liquide-liquide-vapeur, mais cela reste à confirmer car les températures T<sub>csm</sub> ne sont pas connues.

## VI. CONCLUSION

L'objectif de l'étude présentée est d'évaluer les performances de différents mélanges de travail qui seront utilisés dans un thermo-transformateur à absorption-démixtion. L'élaboration du code de simulation, associée à la régression des données d'équilibre liquide-

liquide et d'équilibre liquide-vapeur pour de nombreux couples ont permis de calculer les critères de performance du TTAD pour plusieurs mélanges et pour deux types de cycles. Le cycle modifié de TTAD permet d'accroître nettement le saut thermique et le rendement car il permet de réduire l'énergie fournie à l'évaporateur et aussi d'améliorer l'échange dans la colonne de rectification inverse grâce au préchauffage du liquide entrant en haut de colonne.

L'évaluation des performances du TTAD pour 17 couples sélectionnés pour leur large lacune de miscibilité et pour lesquels nous disposons de données d'équilibre liquide-liquide et Liquide-vapeur a mis en évidence des sauts thermiques maximaux d'environ 20°C dans le meilleur des cas, ce qui reste inférieur à l'objectif pour une application industrielle.

Nous avons sélectionné d'autres mélanges pour lesquels nous n'avons pas pu simuler les performances des TTAD par manque de données d'équilibre Liquide-Vapeur. Ces mélanges ont été sélectionnés au vu des résultats de simulation de l'influence des différentes propriétés des mélanges. Le critère le plus important pour choisir les mélanges de travail est la largeur de la lacune de miscibilité, une différence de températures d'ébullition supérieure à 30°C est aussi nécessaire. Nous avons retenu uniquement les composés non toxiques (ou peu toxiques) et d'utilisation relativement facile. Le paramètre du coût n'a pas été pris en compte. Il serait donc nécessaire de mesurer expérimentalement les courbes d'équilibre liquide-vapeur pour ces composés afin de confirmer à l'aide du code de simulation si ces couples permettent d'obtenir des résultats intéressants pour des applications industrielles (saut thermique autour de 50°C).

Le meilleur mélange trouvé est Hexane / DMF qui a permis d'atteindre un saut thermique de l'ordre de 8°C pour le cycle normal et de l'ordre de 21°C pour le cycle modifié. Mais ces résultats sont basés sur une régression peu satisfaisante des données d'équilibre liquide-liquide avec l'équation de Cox et Herington qui conduit à surévaluer la largeur de la lacune de miscibilité. Il est donc probable que les performances simulées du TTAD soient surévaluées. C'est la raison pour laquelle, nous avons retenu pour la partie expérimentale le mélange dont la régression des données expérimentales était quasi-parfaite à savoir le mélange n-Heptane / DMF.

Une unité pilote a été conçue autour d'un cycle modifié de TTAD et a été installée dans le laboratoire. Nous allons présenter dans le chapitre suivant les résultats expérimentaux du cycle de TTAD et vérifier la validité des résultats de simulation.

## RÉFÉRENCES

Alonso, D. Thermo-transformateur à absorption–démixtion: Expérimentation et Optimisation. Thèse Génie des procédés, Vandoeuvre-les-Nancy : INPL, 2000.

Alonso, D., Cachot, T., Hornut, J.M. Performance simulation of an absorption heat transformer operating with partially miscible mixtures, *Applied Energy*, 2002, vol. 72, p. 583-597.

Alonso, D., Cachot, T., Hornut, J.M. Experimental study of an innovative absorption heat transformer using partially miscible working mixtures, *International Journal of Thermal Sciences*, 2003, vol.. 42, p. 631-638.

Cox, J. D., Herington, E.F.G. The Coexistence curve in liquid-liquid binary systems, *Transactions of the Faraday Society*, 1956, vol. 52, p. 926-30.

DIPPR, the Design Institute for Physical Property Data, Data compilation of pure compound properties, 1985, version 8.0.

Gmehling, J., Ouken, U, Arlt, W. Vapor-Liquid Equilibrium data collection, Chemistry data series, DECHEMA, 1981, vol. 1.

Sorensen, J. M., Arlt, W. Liquid Liquid Equilibrium Data Collection, Binary Systems, 1979, vol. 3, part 1 of Chemistry Data Series, DECHEMA.

White S.D., O'Neill, B.K. A novel absorption-cycle heat-pump. Part I—Refrigeration, *Applied Energy*, 1994, vol. 47(4), p. 355-367.

Wauquier, J-P. (coordinateur), Le raffinage de pétrole : 2. Procédés de séparation, Editions Technip, 1998.

## NOTATIONS

### Abréviations

CF : Liquide appauvri refroidi	CO : condensat
DMF : N, N, Dimethyl formamide	
DP : Démixat pauvre	DR : Démixat riche
DRC : Démixat riche préchauffé	
EC <sub>1</sub> et EC <sub>2</sub> : Echangeur de chaleur 1 et 2	
ELL : Equilibre liquide-liquide	ELV : Equilibre liquide-vapeur
NET : Nombre d'étages théoriques	
NRTL : Non Random Two Liquids	
PF : Liquide enrichi refroidi	P <sub>2</sub> : Liquide enrichi sortant de la colonne
P1 : liquide pauvre entrant dans la colonne	
R <sub>1</sub> : Vapeur riche	R <sub>2</sub> : Vapeur appauvrie sortant de la colonne
RI : Rectification inverse	

### Symboles

b <sub>12</sub> , b <sub>21</sub> : Paramètres d'interaction binaires du modèle NRTL (cal/mol)
Cp <sub>g</sub> : Capacité calorifique d'un composé à l'état gazeux (J/mol/K)
Cp <sub>l</sub> : Capacité calorifique d'un composé à l'état liquide (J/mol/K)
F : Débit molaire (mol/s)
H : Enthalpie spécifique molaire d'un mélange à l'état vapeur (J/mol)
h : Enthalpie spécifique molaire d'un mélange à l'état liquide (J/mol)
J : Rapport d'alimentation
K et K' : Constantes de l'équation de Cox et Herington
Lv : Enthalpie molaire de vaporisation (J/mol)
Q : Flux de chaleur (W)
T : Température (°C)
x : Fraction molaire du composé le plus volatil dans la phase liquide
y : Fraction molaire du composé le plus volatil dans la phase vapeur

### Indices

c : Critique	
csm : Critique supérieur de miscibilité	
démix : Démixtion	
eb : Ebullition	
i : Composé i	
lim : limite	
max : maximum	min : minimum
opt : Optimum	
1 : désigne le composé le plus volatil	2 : désigne le composé le moins volatil
DP, DR, DRC, PF, P <sub>1</sub> , P <sub>2</sub> , R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> : Nom des différentes phases dans le cycle de TTAD	

### Symboles grecs

α : Paramètre du modèle NRTL
ΔT <sub>i</sub> : Saut thermique interne (°C)
ΔP <sub>in Th</sub> : Pincement thermique (°C)
η <sub>th</sub> : Rendement thermique
ξ : Exposant de l'équation de Cox et Herington





## **CHAPITRE V. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET EXPLOITATION**

<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>174</b>
<b>II. CONCEPTION ET DIMENSIONNEMENT .....</b>	<b>174</b>
II.1. Description de l'installation et du dispositif expérimental .....	175
II.1.1. Colonne de rectification inverse.....	175
II.1.2. Echangeurs de chaleur.....	176
II.1.3. Chaudière et autres éléments : pompes et vannes .....	177
II. 2. Mesure des températures et des débits.....	179
II.2.1. Capteurs de température.....	179
II.2.2. Débitmètres .....	179
II. 3. Mesure des compositions des différentes phases.....	180
II.3.1. Description du dispositif analytique.....	180
II.3.2. Méthode d'analyse .....	181
II.4. Montage et mise au point du pilote.....	182
II.4.1. Difficultés rencontrées avec la 1 <sup>ère</sup> configuration du pilote .....	183
II.4.2 Modifications apportées au pilote : descriptif de la 2 <sup>ème</sup> configuration .....	185
<b>III. RESULTATS DE SIMULATION DE LA 2<sup>EME</sup> CONFIGURATION ETUDIEE... 188</b>	
<b>IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET EXPLOITATION .....</b>	<b>191</b>
IV.1. Mode opératoire, Paramètres étudiés .....	191
IV.2. Exploitation des enregistrements des mesures expérimentales.....	192
IV.3. évaluation des pertes Thermiques et vérification des bilans .....	193
IV.3.1. Mesure des pertes thermiques au niveau du condenseur .....	193
IV.3.2. Evaluation des pertes au niveau de l'évaporateur .....	194
IV.3.3. Vérification des bilans sur chaque appareil .....	195
IV.3.4. Calcul d'erreurs .....	199
IV.4. Exemple de résultats, fichier d'exploitation des données enregistrées .....	201
IV.4.1. Exemple de résultats : calcul des critères de performance .....	201
IV.4.2. Exemple de résultats : représentation des différentes phases sur le diagramme d'équilibre T-x,y .....	205
IV.5. résultats expérimentaux.....	207
IV.5.1. Influence de $J_{théo}$ et de la puissance fournie à l'évaporateur sur $\Delta T_i$ .....	207
IV.5.2. Influence de J et de la puissance fournie à l'évaporateur sur le rendement thermique .....	210
IV.5.3. Comparaison des performances expérimentales et simulées.....	213
IV.5.4. Détermination du nombre d'étages théoriques de la colonne (NET) .....	215
<b>V. AMELIORATION .....</b>	<b>217</b>
<b>VI. CONCLUSION .....</b>	<b>218</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>219</b>
<b>NOTATION .....</b>	<b>219</b>

### I. INTRODUCTION

L'outil de simulation nous a permis d'évaluer les performances du TTAD pour les deux configurations de cycle : cycle sans récupération interne de chaleur (cycle normal) et cycle avec récupération interne de chaleur (cycle modifié). Nous avons montré dans les chapitres précédents que les performances du cycle modifié sont nettement supérieures à celles obtenues pour un cycle normal. De ce fait, l'étude expérimentale sera effectuée pour le cycle modifié. Nous avons donc conçu un pilote de TTAD pour un cycle modifié et pour le fonctionnement avec le mélange de travail n-Heptane / DMF dont les simulations ont été effectuées et présentées au chapitre IV.

L'étude expérimentale permettra de démontrer la faisabilité du cycle de TTAD et d'évaluer les performances puis de les comparer avec les résultats de simulation.

### II. CONCEPTION ET DIMENSIONNEMENT

Une unité pilote prévue pour une puissance maximale à l'évaporateur de 4 kW a été conçue autour d'un cycle modifié de TTAD et est installée au laboratoire.

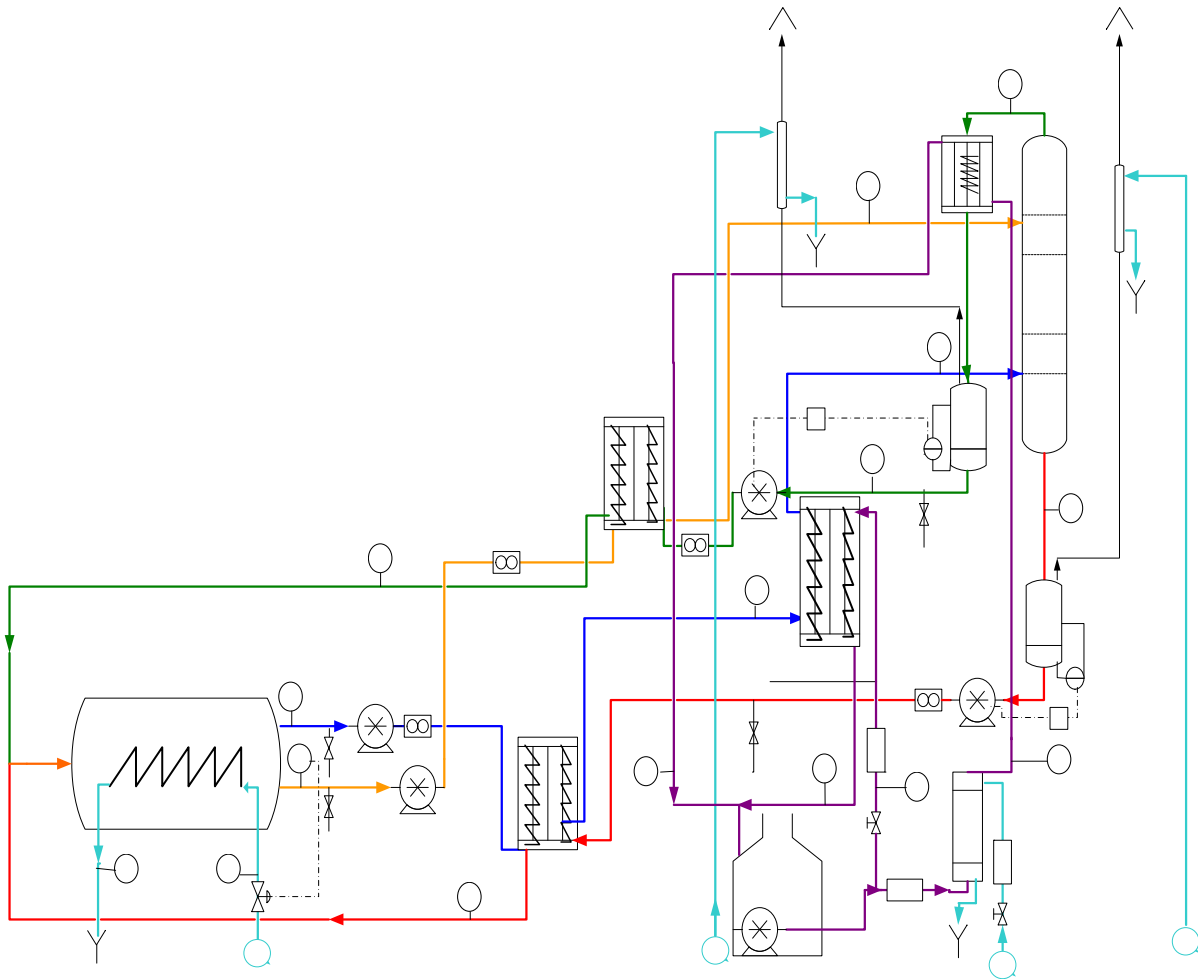
Ce pilote a été réalisé principalement en acier inoxydable (échangeurs, colonne de rectification inverse, conduite) pour résister au mélange n-Heptane / DMF. Les joints assurant l'étanchéité entre les différents éléments du pilote sont en PolyTétraFluoroEthylène (Téflon®) puisqu'il est résistant à haute température (jusque 260°C) et aux composés du mélange de travail surtout le DMF. Les pots de recette  $R_{CO}$  et  $R_{P2}$  (voir Figures 1 et 3) sont en verre de façon à visualiser le niveau de liquide.

Les vitesses des différentes phases dans les conduites reliant les appareils ont été estimées pour les débits maximaux afin de choisir le diamètre le plus adapté pour les différentes conduites. Les pertes de charge occasionnées par les différents appareils et les longueurs droites ont été estimées afin de dimensionner les pompes. Enfin les coefficients de transfert de chaleur dans les différents échangeurs à plaques (évaporateur, échangeur 1 et échangeur 2) ont été estimés par les constructeurs des échangeurs afin de déterminer la surface d'échange requise pour transférer le flux maximum souhaité. Nous avons estimé la surface d'échange pour les autres échangeurs à serpentins ou tubes concentriques que sont le condenseur, le système de refroidissement du générateur et le système de refroidissement de l'huile (voir paragraphe II.1.2).

## II.1. DESCRIPTION DE L'INSTALLATION ET DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le schéma de principe du cycle avec récupération interne de chaleur nommé cycle modifié est représenté sur la figure 4 de la partie 1 du chapitre III.

Le schéma PID du pilote est donné par la figure 1, et montre la position des différents capteurs et vannes de prélèvement.



**Figure 1 : Schéma du pilote**

### **1<sup>ère</sup> Configuration : évacuation des calories au condenseur par de l'huile chaude**

Les différents éléments composant ce pilote sont décrits ci-après.

#### **II.1.1. Colonne de rectification inverse**

La colonne de rectification inverse (RI) a été dimensionnée par la société KÜHNI pour être équivalente à 4 étages théoriques d'équilibre. Elle est composée de 10 éléments de

garnissage de 130 mm de hauteur et de 80 mm de diamètre de type ROMBOPAK 9M : garnissage à structure fine en acier inoxydable.

La colonne est aussi en acier inoxydable (80 mm de diamètre intérieur et 84 mm de diamètre extérieur avec une hauteur de 1,8m) (voir Figure 4 photo du pilote).

### II.1.2. Echangeurs de chaleur

L'installation comporte plusieurs échangeurs en acier inoxydable que nous décrivons dans le paragraphe suivant.

- L'évaporateur, c'est un échangeur à plaques de marque Alfa Laval composé de 20 plaques de modèle alphanova et de surface totale d'échange de  $0,55\text{m}^2$ . Le chauffage est assuré par de l'huile chauffée par une chaudière électrique à une température d'environ  $120^\circ\text{C}$ . Nous avons utilisé de l'huile therminol (SP).

- L'échangeur 1 noté  $\text{EC}_1$  est un échangeur à plaques Alfa Laval composé de 24 plaques de modèle alphanova et sa surface totale est  $0,47\text{m}^2$ , ce qui permet la récupération interne de la chaleur provenant du flux  $\text{P}_2$  pour préchauffer le flux de liquide riche DR dans la première configuration (Figure 1) ou le liquide pauvre DP dans la deuxième configuration (voir Figure 3).

- L'échangeur 2 noté  $\text{EC}_2$  est un échangeur à plaques Alfa Laval composé de 34 plaques de modèle alphanova de surface totale  $0,8\text{m}^2$ , qui permet la récupération interne de la chaleur du flux CO pour préchauffer le flux de liquide pauvre DP dans la première configuration (voir Figure 1) ou le liquide riche DR dans la deuxième configuration (voir Figure 3).

- Le refroidisseur d'huile noté  $\text{EC}_3$  est un échangeur de 2,5 m de longueur est constitué de 2 tubes concentriques de diamètres 12-14 mm et 25-28 mm. Dans la première configuration testée représentée sur la figure 1, afin de montrer l'intérêt du TTAD pour la revalorisation de chaleur résiduaire, nous avons choisi d'évacuer les calories au niveau du condenseur en utilisant de l'huile chaude à environ  $94^\circ\text{C}$ . Ainsi l'énergie libérée à haute température par la condensation de la vapeur appauvrie  $\text{R}_2$  devait permettre de chauffer l'huile à une température « utile » supérieure à  $100^\circ\text{C}$ . Ainsi le saut thermique externe, défini au paragraphe (III.1. 2) de la partie 1 du chapitre 3, devait être positif et l'huile représentait alors le fluide thermique industriel à moyen niveau que l'on souhaitait revaloriser vers une température plus élevée. Comme nous disposions d'une seule chaudière pour le chauffage de

l'huile, nous avons prévu une double enveloppe (notée EC<sub>3</sub> sur la figure 1) alimentée en eau du réseau autour de la canalisation d'huile sortant de la chaudière à environ 120°C pour refroidir l'huile.

- Le condenseur est constitué d'une calandre cylindrique (d'un diamètre de 200mm et d'une longueur de 400mm) à l'intérieur de laquelle se trouvent deux serpentins imbriqués. Les deux serpentins sont de diamètre de 12-14mm avec un diamètre moyen des spires de 130mm pour le 1<sup>er</sup> serpentin et de 160mm pour le 2<sup>ème</sup>, chaque serpentin est composé de 16 spires ce qui représente une longueur de 6,5 m pour le 1<sup>er</sup> serpentin et 8 m pour le 2<sup>ème</sup>. Le fluide permettant d'évacuer le flux dégagé par la condensation de la vapeur R<sub>2</sub> (noté parfois « frigoporteur » même si dans un TTAD il sera utilisé pour recueillir de la chaleur à haut niveau et la transférer à un autre procédé pour lequel il sera donc « caloporteur ») s'écoule à contre courant de la vapeur R<sub>2</sub>. Ce fluide est de l'huile refroidie dans l'échangeur EC<sub>3</sub> pour la première configuration. (voir Figure 1) ou de l'eau pour la deuxième (voir Figure 3).

- Le générateur est un réservoir cylindrique horizontal (de 250 mm de diamètre et de 300 mm de longueur) muni d'un serpentin constitué d'un tube de diamètres 12-14 mm avec une surface d'échange de 0,16m<sup>2</sup>) alimenté par de l'eau du réseau pour assurer le refroidissement. Il permet la séparation par décantation des deux phases DP et DR. L'alimentation du mélange se fait par le haut du réservoir et les sorties des deux phases DR et DP se font par le côté. Un tube de niveau en verre permet de voir si les deux phases liquides sont bien séparées et de visualiser la position de l'interface.

- Deux échangeurs de type Liebig (à tubes concentriques) (notés Liebig 1 et 2 sur les figures 1 et 3) reliés au système de ventilation, permettent de condenser grâce à de l'eau du réseau les vapeurs pouvant s'échapper par les mises à l'atmosphère des pots de recette R<sub>p2</sub> et R<sub>co</sub>.

### II.1.3. Chaudière et autres éléments : pompes et vannes

- Une chaudière électrique permet de chauffer de l'huile à 130°C, elle dispose d'une puissance maximale de 21,6 kW. Elle est équipée d'un système de régulation Tout ou Rien de la température de l'huile (température maximale : 300°C) et d'une pompe de circulation fournissant un débit maximal de 7 m<sup>3</sup>/h. La chaudière est dotée de 4 résistances électriques (deux pouvant fournir 3,6 kW de puissance chacune et deux autres de 7,2 kW chacune). Généralement, seules les deux résistances de 3,6kW sont utilisées.

▪ Des pompes à engrenage à entraînement magnétique notées  $P_1$  à  $P_4$  sont utilisées pour la circulation du fluide de travail. Les pompes 1 et 2 permettent respectivement l'alimentation de l'évaporateur en liquide riche en heptane (DR) et de la colonne en liquide riche en DMF (DP). La pompe  $P_3$  permet de vaincre les pertes de charge subies par les condensats entre le condenseur et le générateur dans la première configuration. De même, la pompe  $P_4$  sert à vaincre les pertes de charge subies par le liquide enrichi  $P_2$  entre le pied de colonne et le générateur dans la première configuration. (voir Figure 1)

Dans la deuxième configuration, les pompes  $P_3$  et  $P_4$  sont inversées : elles sont utilisées pour vaincre respectivement les pertes de charge entre la sortie du liquide  $P_2$  en pied de colonne et le générateur et entre le condenseur et le générateur pour les condensats CO (voir Figure 3). Les pertes de charge sont surtout dues aux débitmètres et aux échangeurs de chaleur.

▪ Variateurs de fréquence

➤ Le réglage des débits traversant les pompes est réalisé en variant la fréquence des moteurs entraînant les pompes volumétriques. Deux variateurs de fréquence associés aux pompes  $P_1$  et  $P_2$  permettent ainsi de régler manuellement la fréquence des moteurs pour régler :

- Le débit de liquide riche en heptane (DR) alimentant l'échangeur  $EC_1$  puis l'évaporateur (mesuré par le débitmètre  $D_1$ ).
- Le débit de liquide pauvre en heptane (DP) alimentant l'échangeur  $EC_2$  avant l'entrée en haut de colonne de RI (mesuré par le débitmètre  $D_2$ ).

➤ Par contre, les variateurs de fréquences associés aux pompes  $P_3$  et  $P_4$  sont asservis par des régulateurs ( $R_1$  et  $R_2$ ) Proportionnel Intégral Dérivé (PID), pour maintenir constants les niveaux de liquides respectivement dans les pots de recette  $R_{CO}$  et  $R_{P2}$ . Ces niveaux sont mesurés grâce à des capteurs de pression différentielle en bas des pots de recette (notés  $\Delta P_1$  et  $\Delta P_2$  sur les figures 1 et 3). Du fait des pertes de charge dans la colonne et parfois d'une condensation partielle de la vapeur  $R_2$ , des surpressions brusques sont parfois observées et les fluctuations des mesures de  $\Delta P_1$  et  $\Delta P_2$  sont telles que la régulation PID de cette pression différentielle n'a pas permis de maintenir des niveaux et donc des débits constants. Donc les variateurs de fréquence ont été réglés manuellement de façon à maintenir un niveau de liquide constant dans les réservoirs  $R_{P2}$  et  $R_{CO}$  placés respectivement en pied de la colonne RI et du condenseur.



- Quatre vannes quart de tour sont utilisées pour les prélèvements d'échantillons (notés  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  et  $V_4$  sur les figures 1 et 3).

- Le débit d'eau de refroidissement du générateur est régulé par l'électrovanne tout ou rien, notée  $V_5$  avec une consigne de température de  $20^\circ\text{C}$  dans la phase DP sortant du générateur. Ce débit varie en permanence et n'est pas mesuré (voir Figures 1 et 3).

## II. 2. MESURE DES TEMPERATURES ET DES DEBITS

### II.2.1. Capteurs de température

Les sondes de température de  $T_1$  à  $T_6$  sont des sondes Pt100 et les autres de  $T_7$  à  $T_{12}$  sont des thermocouples chemisés de type K (Chromel-Alumel), de diamètre 1 mm (voir Figures 1 et 3). La précision des mesures est de l'ordre de  $0,1^\circ\text{C}$ . Les capteurs de températures ont été étalonnés (voir détails sur l'étalonnage en Annexe D).

Nous avons toutefois, rencontré un problème avec la mesure de la température de la vapeur  $R_2$  (sortant en haut de la colonne). Le thermocouple  $T_{15}$  pour la mesure de  $T_{R2}$  est placé au centre de la conduite reliant le haut de la colonne à l'entrée du condenseur. Nous avons noté que la température  $T_{R2}$  est inférieure à sa valeur attendue (la valeur déterminée à partir de la composition de la vapeur et de l'isobare de rosée). Nous allons alors adopter une autre méthode pour déterminer la température  $T_{R2}$  : nous allons analyser la composition de la phase  $R_2$  et à partir du diagramme T-x,y, nous allons en déduire la température en supposant qu'il s'agit d'une vapeur saturante.

### II.2.2. Débitmètres

Des débitmètres, notés  $D_1$  à  $D_4$ , sont utilisés pour mesurer les débits du fluide procédé. Ces débitmètres sont des débitmètres massiques à effet Coriolis de type Promass 80A (Endress Hauser) avec un débit maximal de 50 kg/h et une précision de 0,075 kg/h. Par contre, le débitmètre  $D_5$ , utilisé pour l'alimentation de l'évaporateur en l'huile, est un débitmètre à flotteur Modèle RAMC (Yokogawa) qui mesure un débit volumique jusqu'à 20L/min de liquide avec une précision de 1L/min. Ce débit d'huile est réglé par la vanne  $V_6$ . Le débitmètre  $D_7$  est utilisé pour mesurer le débit d'huile refroidie alimentant le condenseur. Le débit d'eau de refroidissement de l'huile est mesuré par un débitmètre à flotteur  $D_6$  dans la première configuration. (voir Figure 1). Dans la deuxième configuration, le débitmètre  $D_6$  ne

permet pas de mesurer le débit d'eau de refroidissement du condenseur puisque sa gamme de mesure est plus grande que les ordres de grandeur des débits d'eau de refroidissement. De ce fait, le débit d'eau de refroidissement est réglé manuellement grâce à la vanne V<sub>7</sub>. Le débit est alors mesuré par empotage à la sortie du condenseur (voir Figure 3).

## **II. 3. MESURE DES COMPOSITIONS DES DIFFERENTES PHASES**

Les échantillons prélevés grâce aux vannes V<sub>1</sub> à V<sub>4</sub> sont analysés par chromatographie en phase gazeuse pour déterminer les titres molaires en heptane et DMF. Ces titres nous serviront à établir et à vérifier les bilans enthalpiques, massiques et à déterminer grâce au diagramme T-x,y du mélange la température de bulle, de rosée et de l'équilibre liquide/liquide des différentes phases.

### **II.3.1. Description du dispositif analytique**

La détermination des compositions est effectuée par analyse par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe en phase gaz que nous utilisons est un CPG 3900 de la marque Varian. L'appareil de CPG comprend 4 modules spécifiques :

Un passeur automatique d'échantillons, un injecteur, une colonne contenue dans une enceinte thermo-staée (four) et un détecteur à Ionisation de Flamme (FID) relié à un intégrateur ou un ordinateur sur lequel apparaît le chromatogramme.

La colonne utilisée est de marque : DB-624, c'est une colonne moyennement polaire, composé de 6% Cyanopropylphényle et 94% Diméthyl polysiloxane, avec une température maximale de 260°C. La colonne a les caractéristiques suivantes : Longueur = 30 m, Diamètre interne = 0,535 mm, Epaisseur du film = 3 µm.

La circulation de l'échantillon vaporisé dans l'injecteur est assurée par un gaz vecteur dans notre cas de l'hélium.

### II.3.2. Méthode d'analyse

Nous avons mis en place une méthode d'analyse pour notre mélange de façon à optimiser la séparation puis la détection des composés à analyser sans allonger trop la durée de l'analyse. Une partie de ce travail a été réalisée avec l'aide de deux stagiaires de DUT GCGP : Tilland [Tilland, 2009] et Algeyer [Algeyer, 2010].

Les échantillons prélevés du mélange n-Heptane / DMF que nous souhaitons analyser refroidissent après leur prélèvement et démixent ; ils se séparent en deux phases liquides à une température inférieure à 73°C. Il est donc impossible de prélever à la microseringue quelques microlitres d'échantillon parfaitement représentatifs de l'échantillon à analyser. Il est donc impératif avant d'effectuer l'analyse chromatographique d'ajouter un solvant qui permet d'obtenir un mélange ternaire liquide homogène. Pour le mélange étudié, de l'acétone est ajouté, et permet après une agitation d'obtenir un mélange homogène. D'après les études antérieures [Alonso, 2000], il s'est avéré que l'acétone permet une homogénéisation totale de ce mélange. Pour chaque échantillon prélevé (volume 10 mL), nous ajoutons 10 mL d'acétone (Fisher Bioblock, de qualité analytique 99,8%).

Nous avons fait varier les paramètres tels que : la température de la colonne, le débit du gaz vecteur, la variation de la température dans le four et le temps de stabilisation de cette température afin d'obtenir trois pics bien résolus (correspondant à l'acétone, au n-Heptane, et au DMF) et garder une durée d'analyse inférieure à 15 min.

L'optimisation nous a conduit à retenir les valeurs suivantes :

- Débit de gaz vecteur (hélium) : 4 mL/min ;
- Volume d'échantillon injecté : 1  $\mu$ L ;
- Température de l'injecteur : 250°C ;
- Nombre d'injections du même échantillon : 4 ;
- Rampe de montée en température de la colonne : de la température ambiante à 60°C pendant 1 min, puis de 60 à 230°C avec 30°C par min et enfin stabilisation à 230°C pendant 1 min ;
- Température du détecteur FID : 300°C.

Avec ces paramètres, le temps moyen de sortie du pic d'acétone est de 2,4 min, celui de l'heptane est de 3,7 min et celui du DMF de 5,4 min soit une durée totale de la méthode de 8 min (voir Annexe E) soit en tout 32 min par échantillon puisqu'on réalise 4 injections pour chaque échantillon.

Le dispositif analytique est détaillé en Annexe E.

Afin de pouvoir exploiter les mesures analytiques, un étalonnage préalable du CPG a été réalisé avec 15 solutions dont le titre molaire en heptane varie entre 0,02 et 0,96. Nous établissons alors la courbe d'étalonnage pour chaque composé qui nous a permis de déterminer une équation donnant le titre molaire en heptane en fonction de l'aire des pics d'heptane et de DMF.

### **II.4. MONTAGE ET MISE AU POINT DU PILOTE**

Une grande partie du travail expérimental a consisté à assembler les différents éléments et à vérifier l'étanchéité. Cette étape a été réalisée avec le personnel de l'atelier du LRGP. Une étape importante a aussi été le câblage et l'étalonnage des différents capteurs et la mise au point des systèmes d'acquisition et de régulation associés, ceci a été réalisé avec le SEMI (Service Electronique et Micro-informatique) du LRGP. Nous citons ci-après quelques étapes importantes avant le démarrage du pilote :

- Assemblage des éléments du pilote ;
- Vérification de l'étanchéité de l'ensemble ;
- Calorifugeage de toutes les conduites de l'installation ;
- Sécurisation de l'installation, fermeture par des parois transparentes de l'enceinte contenant le pilote, mise en place de bac de rétention, mise en place de fiches de protection ;
- Câblage des différents capteurs et appareils électriques (blindage des fils pour éviter les interférences avec les variateurs de fréquence)
- Etalonnage des capteurs de température : thermocouples, Pt100 ; (voir Annexe D)
- Mise au point du système d'acquisition (voir Figure 2).

Toutes les informations de température et de débit relevées sont envoyées au système d'acquisition de données réalisé par Mathieu WEBER du SEMI sur PC avec le logiciel Testpoint®. Ceci permet d'enregistrer les données relevées en fonction du temps et aussi de visualiser le schéma de l'installation avec les données évoluant en temps réel. La figure 2 présente l'écran de contrôle de l'unité pilote.

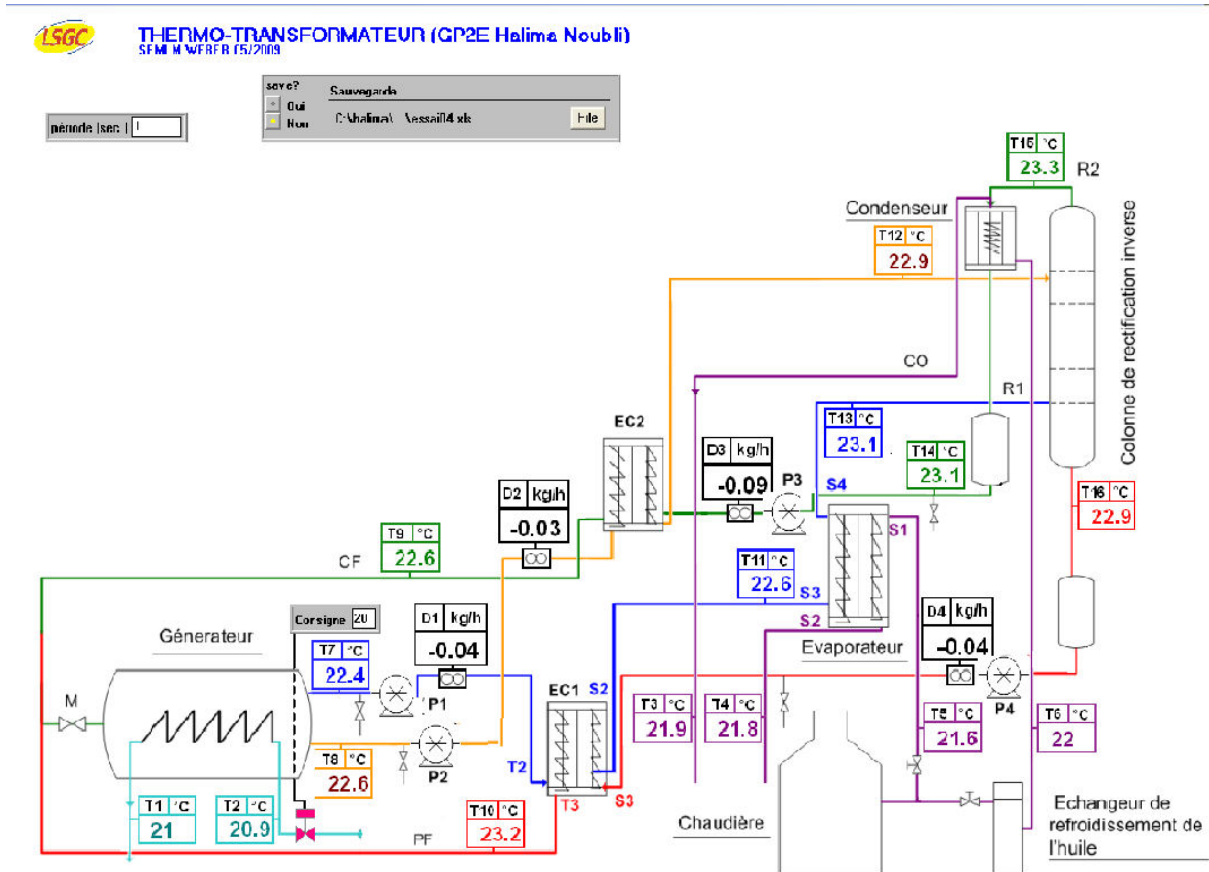


Figure 2 : Ecran de contrôle du pilote pour la 1<sup>ère</sup> configuration étudiée

#### II.4.1. Difficultés rencontrées avec la 1<sup>ère</sup> configuration du pilote

Les résultats de la première configuration, sont très inférieurs aux résultats attendus. Ceci est dû au mauvais préchauffage de P<sub>1</sub>. En effet, les résultats de simulation présentés sur la figure 11 de la première partie du chapitre IV prévoient que le liquide P<sub>1</sub> est préchauffé jusqu'à une température d'environ 90°C. Par contre, expérimentalement nous n'atteignons que 50 ou 60°C au maximum. Cette faible température est due principalement au faible débit de vapeur R<sub>2</sub> produit du fait de la sortie d'une partie de la vapeur R<sub>1</sub> par le bas de la colonne. En effet, le débit obtenu dans cette configuration est de l'ordre de 4 kg/h au lieu des 34 kg/h prévu par les résultats de simulation.

Un autre problème est aussi à l'origine de ces résultats insatisfaisants : le condenseur ne fonctionne pas correctement du fait que l'huile refroidie préalablement dans l'échangeur EC<sub>3</sub> et qui devait assurer l'évacuation de la chaleur de condensation des vapeurs R<sub>2</sub> sort à une température plus froide qu'à son entrée ; ceci veut dire que l'huile au lieu de servir à la condensation des vapeurs R<sub>2</sub> les surchauffe. Des vapeurs non condensées semblent alors

s'échapper par le tube de mise à l'atmosphère relié au pot  $R_{CO}$  associé au Liebig 2 (voir Figure 1).

Les essais ont aussi révélé que le tube de mise à l'atmosphère au dessus du pot de recette  $R_{P2}$  associé au Liebig 1 (voir Figure 1) se remplit de liquide qui ne peut s'évacuer par gravité vers le pot  $R_{P2}$ . En effet, nous avons observé lors des premiers essais que la vapeur  $R_1$  au lieu de monter dans la colonne s'échappe par le bas de la colonne avec le liquide  $P_2$  vers le pot de recette  $R_{P2}$  dans lequel la pression se trouve accrue ce qui empêche le retour des condensats du Liebig 1. Le fait qu'une grande partie de la vapeur  $R_1$  s'échappe par le bas de la colonne, conduit à une production de vapeur  $R_2$  très faible comparée au débit de  $P_2$  ( $F_{R2} = 4\text{kg/h}$  et  $F_{P2} = 20\text{kg/h}$ ). Le faible débit de  $R_2$  et donc de condensat conduit aussi à un faible échauffement du liquide pauvre  $P_1$  dans l'échangeur  $EC_2$  avant son entrée dans la colonne de RI. Donc, l'entrée de liquide froid dans la colonne limite encore la production de vapeur  $R_2$ .

Pour résoudre ce problème, nous avons mis en place une garde barométrique permettant de forcer la vapeur  $R_1$  à monter dans la colonne. En effet, la garde barométrique est un tube en U se remplissant de liquide et empêchant la vapeur de passer (voir Figures 3 et 4). Ce liquide doit provoquer une perte de charge plus importante que la perte de charge entre l'alimentation en  $R_1$  et la sortie en tête de colonne. L'ajout de la garde barométrique a permis de diminuer considérablement les montées en pression.

Nous avons effectué d'autres manipulations après la mise en place de la garde et donc avec un débit moyennement important de vapeur  $R_2$ , ces expériences n'ont pas été satisfaisantes car les vapeurs  $R_2$  n'étaient pas totalement condensées par l'échange avec l'huile. La température minimale de l'huile refroidie était de l'ordre de  $98^\circ\text{C}$  car le débit maximal d'eau alimentant l'échangeur refroidisseur d'huile  $EC_3$  (voir Figure 1) était trop faible pour refroidir davantage l'huile. Donc, la condensation totale de la vapeur  $R_2$  est impossible puisque le condenseur avait été dimensionné pour une température d'entrée au condenseur de l'huile de refroidissement de l'ordre de  $94^\circ\text{C}$ .

De plus, nous avons noté que les pompes  $P_3$  et  $P_4$  ne fonctionnent pas correctement pour des températures supérieures à  $60^\circ\text{C}$ . Nous avons donc remplacé la pompe assurant l'aspiration du liquide chaud  $P_2$  vers le générateur par une autre qui fonctionne à haute température mais dont le débit maximum est seulement de  $60\text{ L/h}$  au lieu des  $120\text{ L/h}$  prévu dans le dimensionnement initial (pompe  $P_3$  dans la deuxième configuration voir figure 3). La

gamme de puissance initialement prévue pour cette étude ne pourra donc pas être étudiée en totalité.

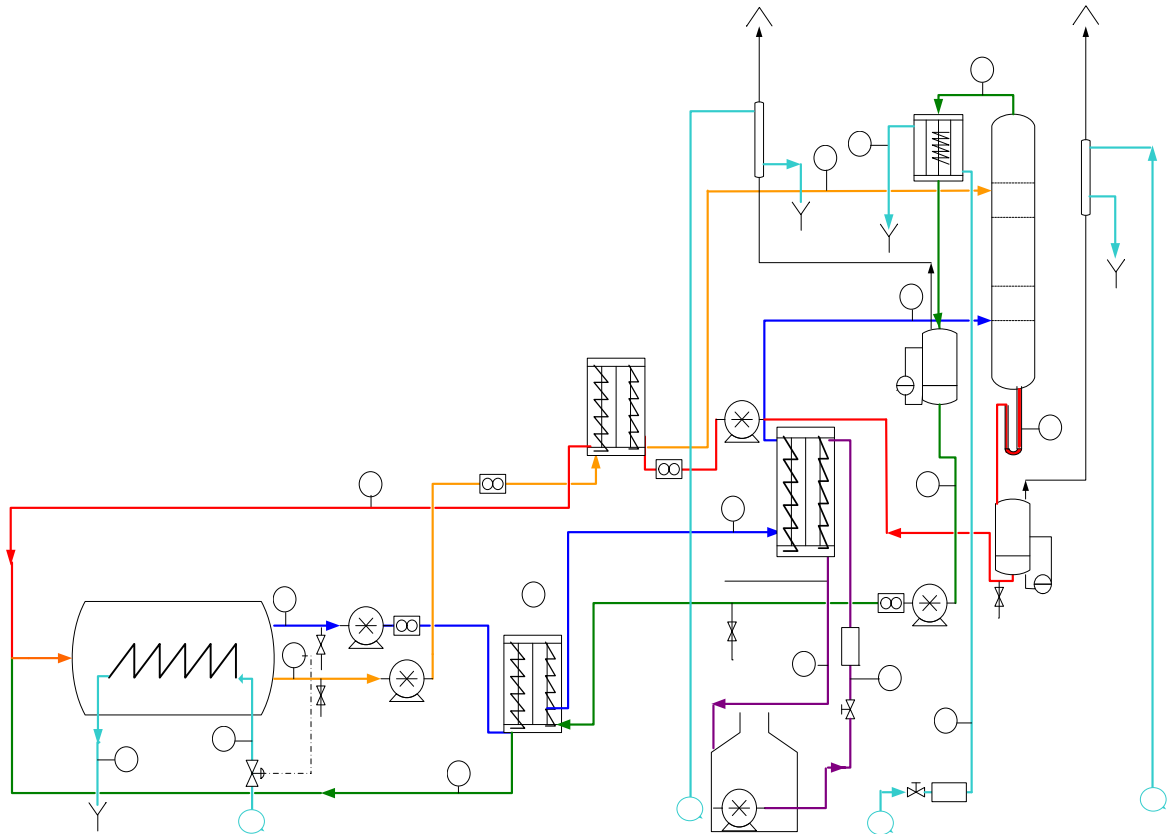
Toutes les expériences réalisées avec la première configuration ont montré des performances très réduites ; le saut thermique interne est très faible voire négatif. Ces expériences ont donc servi à améliorer le pilote expérimental. De ce fait, nous avons procédé à d'importants changements et améliorations et nous avons proposé une 2<sup>ème</sup> configuration décrite ci-après.

### II.4.2 Modifications apportées au pilote : descriptif de la 2<sup>ème</sup> configuration

Suite aux premiers essais infructueux, nous avons modifié plusieurs éléments sur le pilote montrés sur les figures 3 et 4 :

- Pour garantir que la vapeur  $R_1$  monte bien dans la colonne, nous avons mis en place une garde barométrique au pied de la colonne de rectification inverse, ceci empêche que la vapeur  $R_1$  ne sorte avec le liquide  $P_2$  en pied de colonne et limite en même temps les surpressions dans le pot  $R_{P2}$ .
- Pour garantir une bonne condensation de la vapeur  $R_2$ , nous avons décidé d'évacuer les calories dégagées par la condensation de  $R_2$  par de l'eau du réseau même si cela nous éloigne des conditions d'usage industriel d'un TTAD, puisque le saut thermique externe sera négatif puisque la chaleur revalorisée au niveau de  $R_2$  permettra de chauffer de l'eau de 15°C à 30°C environ en utilisant à l'évaporateur de la chaleur à 120°C, ce qui ne constitue plus une revalorisation thermique de la chaleur. Ceci conduira à utiliser un débit d'eau de refroidissement très faible pour éviter le sous-refroidissement du condensat, car nous avons conservé le même condenseur dont la surface est donc surdimensionnée puisque l'écart de température est fortement accru par cette forte baisse de la température du fluide « frigoporteur ».
- Pour permettre un meilleur préchauffage du liquide pauvre  $P_1$  même si le débit de condensat CO est faible, nous avons modifié l'installation pour effectuer le préchauffage du flux  $P_1$  avec le liquide enrichi  $P_2$  sortant en bas de colonne dans l'échangeur  $EC_2$ , la circulation du liquide  $P_2$  étant assuré par la pompe  $P_3$ . Ceci permettra d'introduire du liquide plus chaud en tête de colonne et ainsi de limiter la recondensation d'une partie des vapeurs montant dans la colonne. Cela devrait favoriser l'appauvrissement de la vapeur  $R_2$  et augmenter le saut thermique.

En conséquence, le liquide riche DR est donc préchauffé par le condensat (dont le débit peut être faible) dans l'échangeur  $EC_1$ . Ce plus faible préchauffage du liquide DRC risque de réduire le rendement thermique, car il faudra fournir davantage de chaleur dans l'évaporateur, mais cela n'affectera pas le saut thermique.



**Figure 3 : 2<sup>ème</sup> configuration du pilote : Refroidissement du condenseur par l'eau et préchauffage du liquide pauvre  $P_1$  avec le liquide  $P_2$  et du liquide riche DR avec le condensat CO.**



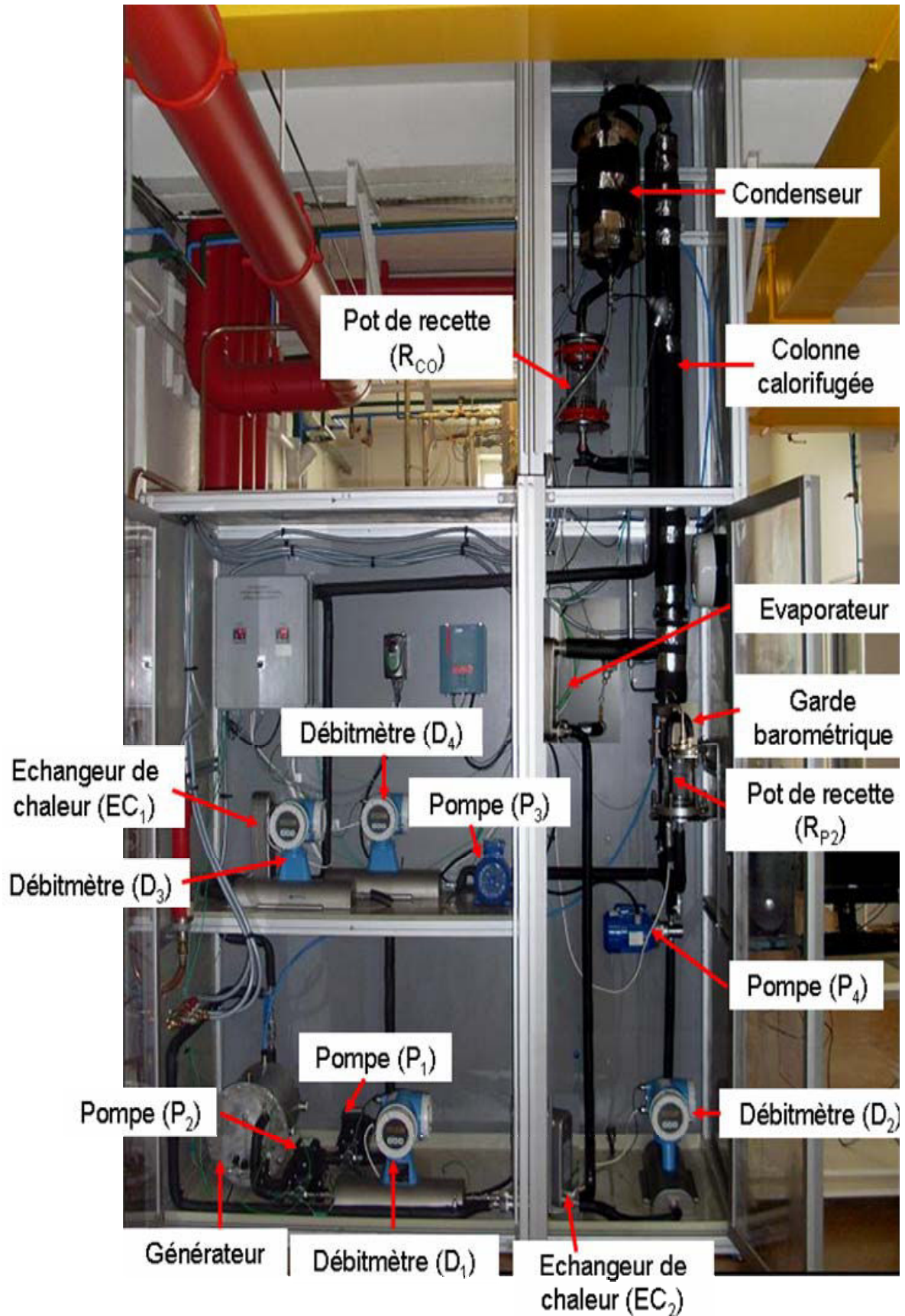


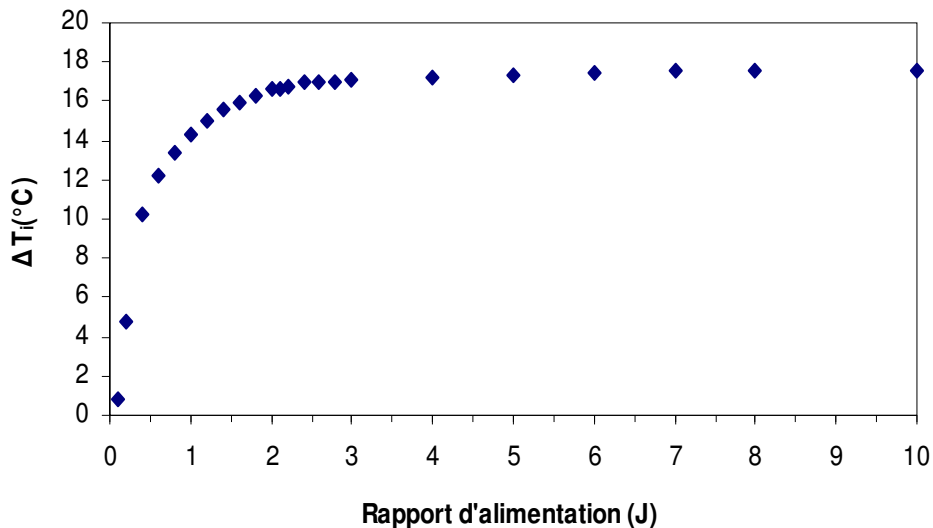
Figure 4 : Photographie du pilote expérimental (2<sup>ème</sup> configuration)

### III. RESULTATS DE SIMULATION DE LA 2<sup>ème</sup> CONFIGURATION ETUDIEE

Nous avons modifié l’outil de simulation décrit dans la deuxième partie du chapitre III, pour tenir compte du changement des fluides utilisés pour le préchauffage des liquides P<sub>1</sub> et DRC dans les échangeurs EC<sub>2</sub> et EC<sub>1</sub> dans la 2<sup>ème</sup> configuration (voir Figure 3).

Le programme tient donc compte que le préchauffage du flux liquide P<sub>1</sub> se fait en utilisant la chaleur du flux liquide P<sub>2</sub> sortant en bas de la colonne et que le préchauffage du flux liquide DR se fait en utilisant la chaleur contenue dans le condensat CO.

Les figures 5 et 8 montrent respectivement la variation du saut thermique interne et celle du rendement thermique en fonction de J pour une colonne de RI équivalente à 4 étages théoriques d’équilibre (NET = 4). Ces courbes peuvent être comparées aux figures 9 et 14 de la première partie du chapitre 4 obtenues pour la simulation de la première configuration.



**Figure 5 : Evolution calculée par simulation du saut thermique interne  $\Delta T_i$  en fonction de J pour le cycle modifié (2<sup>ème</sup> configuration) avec NET = 4**

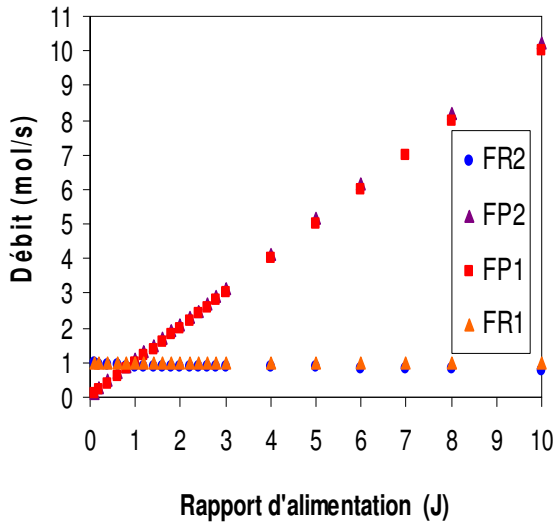
Afin de visualiser l’évolution du saut thermique avec l’augmentation de J, nous ne présenterons que les résultats obtenus pour  $J < 10$  car pour des valeurs supérieures le débit du liquide étant trop important, il peut se produire un engorgement de la colonne. Pour les valeurs de J supérieures à 10,  $\Delta T_i$  atteint sa valeur maximale et est constant. Aussi, nous nous limitons sur les figures 5 à 7 à  $J = 10$ . La 2<sup>ème</sup> configuration étudiée permet en effet de travailler avec des rapports d’alimentation J plus élevés que la première configuration. Nous rappelons que le point  $M_{1\text{ lim}}$  correspondant au rapport d’alimentation  $J_{\text{max}}$  est le point d’intersection de la droite  $(R_1P_1)$  et la courbe de bulle. Or grâce au préchauffage de DP par le

liquide  $P_2$  issu du pied de colonne, la température  $T_{P_1}$  (voir Figure 7) est toujours supérieure à  $90^\circ\text{C}$  donc le point  $P_1$  est très proche de la courbe de bulle. Par conséquent, le point de mélange limite  $M_{1\text{ lim}}$  se déplace vers les fractions les plus faibles. Et donc, une valeur élevée de  $F_{P_1}/F_{R_1} = [M_{1\text{ lim}}R_1] / [P_1M_{1\text{ lim}}]$  est possible, elle peut atteindre plus de 40 alors que  $J_{\text{max}}$  valait seulement 2,5 pour la 1<sup>ère</sup> configuration.

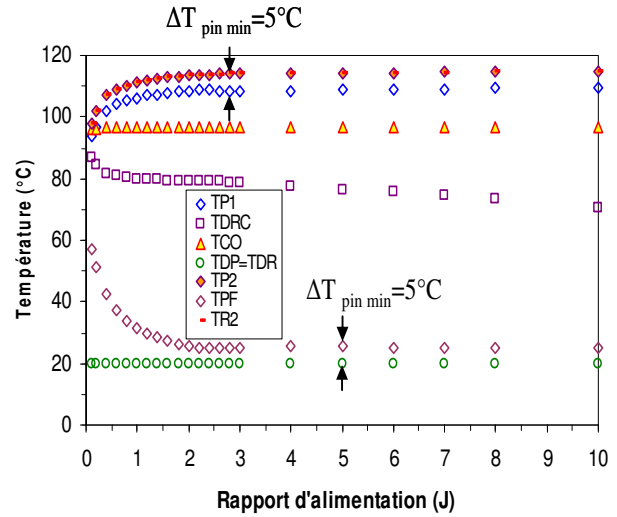
Le saut thermique interne ( $\Delta T_i$ ) augmente rapidement avec l'augmentation de  $J$ , jusqu'à un palier à  $17,5^\circ\text{C}$  lorsqu'une valeur de  $J$  de l'ordre de 2,6 est atteinte. L'allure de l'évolution de  $\Delta T_i$  avec  $J$  pour la 2<sup>ème</sup> configuration n'est similaire à celle de la 1<sup>ère</sup> configuration que pour les valeurs de  $J$  inférieures à 2,6. En effet, dans la 1<sup>ère</sup> configuration le préchauffage du liquide DP se fait par échange thermique avec le condensat CO. Le débit de CO diminue lorsque  $J > J_{\text{opt}}$ . Par contre, dans la 2<sup>ème</sup> configuration, le préchauffage de DP se fait par échange thermique avec le liquide  $P_2$ . Comme le débit de ce dernier liquide augmente continument avec  $J$  et est très proche du débit de  $P_1$ , il est possible d'obtenir un bon préchauffage quelque soit  $J$ . Ainsi la température de  $P_1$  croît avec  $J$  jusque  $J = 2,6$ , elle est toujours supérieure à  $90^\circ\text{C}$  et égale à  $T_{P_2}-5^\circ\text{C}$  (hypothèse de calcul d'un pincement minimal de  $5^\circ\text{C}$  dans l'échangeur  $EC_2$ ) (voir Figure 7).

L'augmentation de  $J$ , et donc du débit de  $P_1$  introduit presque à l'état de liquide bouillant, par rapport à la vapeur ascendante  $R_1$  (débit fixe) permet de transférer davantage le composé le moins volatil (DMF) du liquide  $P_1$  vers la vapeur appauvrie  $R_2$ . Au-delà de  $J = 2,6$ , le débit de  $P_1$  devient trop important par rapport à celui de  $R_1$  donc il n'est plus possible d'augmenter la quantité de DMF désorbée de  $P_1$  vers  $R_2$ . En effet, la teneur en DMF de la phase vapeur  $R_2$  s'approche alors de la composition de la vapeur qui serait en équilibre avec le liquide  $P_1$ . Donc la composition  $y_{R_2}$  tend vers sa valeur minimale de 0,679 correspondant à une température  $T_{R_2} = 114,66^\circ\text{C}$  qui correspond à un palier  $\Delta T_i = 17,8^\circ\text{C}$ .

Pour un débit de vapeur  $R_1$  fixé, le débit  $F_{R_2}$  diminue légèrement avec l'augmentation de  $J$  (voir Figure 6), ceci induit une légère baisse de la température de la phase riche préchauffée  $T_{\text{DRC}}$ . Par contre, la température  $T_{\text{CO}}$  reste quasiment constante avec l'augmentation de  $J$ , ceci est dû à la forme de l'isobare de bulle dans le diagramme  $T$ - $x,y$  qui est plate pour les compositions comprises entre 0,6 et 0,85.

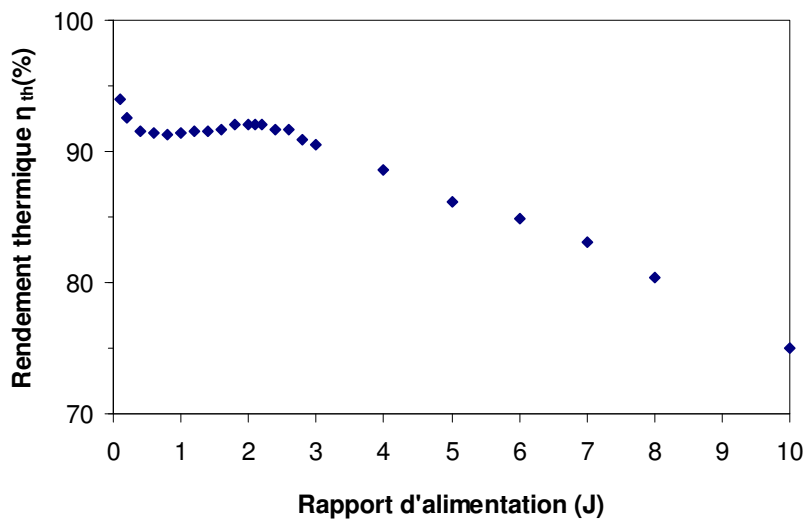


**Figure 6. Influence de J sur les débits pour NET = 4 et  $F_{R1} = 1 \text{ mol/s}$  pour un cycle modifié**



**Figure 7. Influence de J sur les températures dans les deux échangeurs pour NET = 4 dans un cycle modifié avec  $F_{R1} = 1 \text{ mol/s}$**

Afin de visualiser l'évolution du rendement thermique avec l'augmentation de J, nous présenterons (Figure 8) seulement, comme pour le saut thermique, les résultats obtenus pour des valeurs inférieures à 10. Néanmoins, il faut noter que pour les valeurs de  $J > 10$ ,  $\eta_{\text{th}}$  diminue continuellement avec J et tend vers 0.



**Figure 8 : Evolution du rendement thermique  $\eta_{\text{th}}$  en fonction de J pour un NET = 4**

L'évolution de  $\eta_{th}$  avec J est très différente de celle observée pour la 1<sup>ère</sup> configuration pour laquelle un maximum était obtenu pour  $J_{opt} = 1,1$ . Pour cette nouvelle configuration : le rendement thermique diminue globalement quand J augmente même si un maximum peu marqué est observé pour  $J = 2,1$  où  $\eta_{th} = 92 \%$ . Au-delà de  $J = 2,6$ , le rendement diminue presque linéairement avec l'augmentation de J. (voir Figure 8)

La baisse d'abord légère du rendement s'explique par la faible baisse de  $F_{R2}$ . Cette baisse entraîne une baisse du numérateur de l'expression du rendement rappelée ci-dessous. Cette dernière combinée à la légère augmentation du dénominateur liée à la légère baisse de  $T_{DRC}$  explique la faible baisse de  $\eta_{th}$  tant que  $J < 2,6$ .

$$\eta_{th} = \frac{L_{V_{R2}} \cdot F_{R2}}{(C_{P_{DRC}} \cdot (T_{R1} - T_{DRC}) + L_{V_{R1}}) \cdot F_{R1}} \quad \text{Eq.1}$$

Pour des valeurs de J supérieures à 2,6 ;  $\eta_{th}$  diminue d'abord lentement puis chute plus vite au delà de  $J = 10$ . En effet, au-delà de  $J = 10$ , le numérateur de l'équation ci-dessus diminue en raison de la diminution de  $F_{R2}$ . De plus, le dénominateur augmente car  $T_{DRC}$  diminue aussi rapidement puisque le débit de condensat assurant son préchauffage diminue. (voir Figures 6 et 7)

## IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET EXPLOITATION

### IV.1. MODE OPERATOIRE, PARAMETRES ETUDIES

La procédure de démarrage de l'installation est décrite en Annexe E, ainsi que la procédure d'enregistrement et d'arrêt.

La principale étude réalisée sur le pilote est l'étude de l'influence du rapport d'alimentation (J) sur le saut thermique interne et sur le rendement thermique. Nous avons également étudié l'influence du flux de chaleur fourni à l'évaporateur. Ce flux a été fixé entre 1 kW et 3 kW compte-tenu du débit maximum de phase  $P_2$  fourni par la pompe  $P_3$ .

L'étude de l'influence du préchauffage des phases DP et DR n'a pas pu être réalisée puisque les 2 échangeurs ont une surface fixe et les débits des fluides servant à préchauffer DP et DR ne sont pas réglables puisque ce sont les phases  $P_2$  et CO qui sortent de la colonne.

## IV.2. EXPLOITATION DES ENREGISTREMENTS DES MESURES EXPERIMENTALES

Les données de température et de débit enregistrées permettent de tracer les courbes d'évolution de ces différents paramètres en fonction du temps (voir exemple sur la figure 9) afin de détecter les périodes durant lesquelles les conditions sont les plus stables. Nous rappelons que le réglage des débits de DP et DR se fait en changeant la fréquence des moteurs des pompes mais le débit varie constamment. Nous sommes donc contraints de changer continuellement la fréquence afin de maintenir un débit stable.

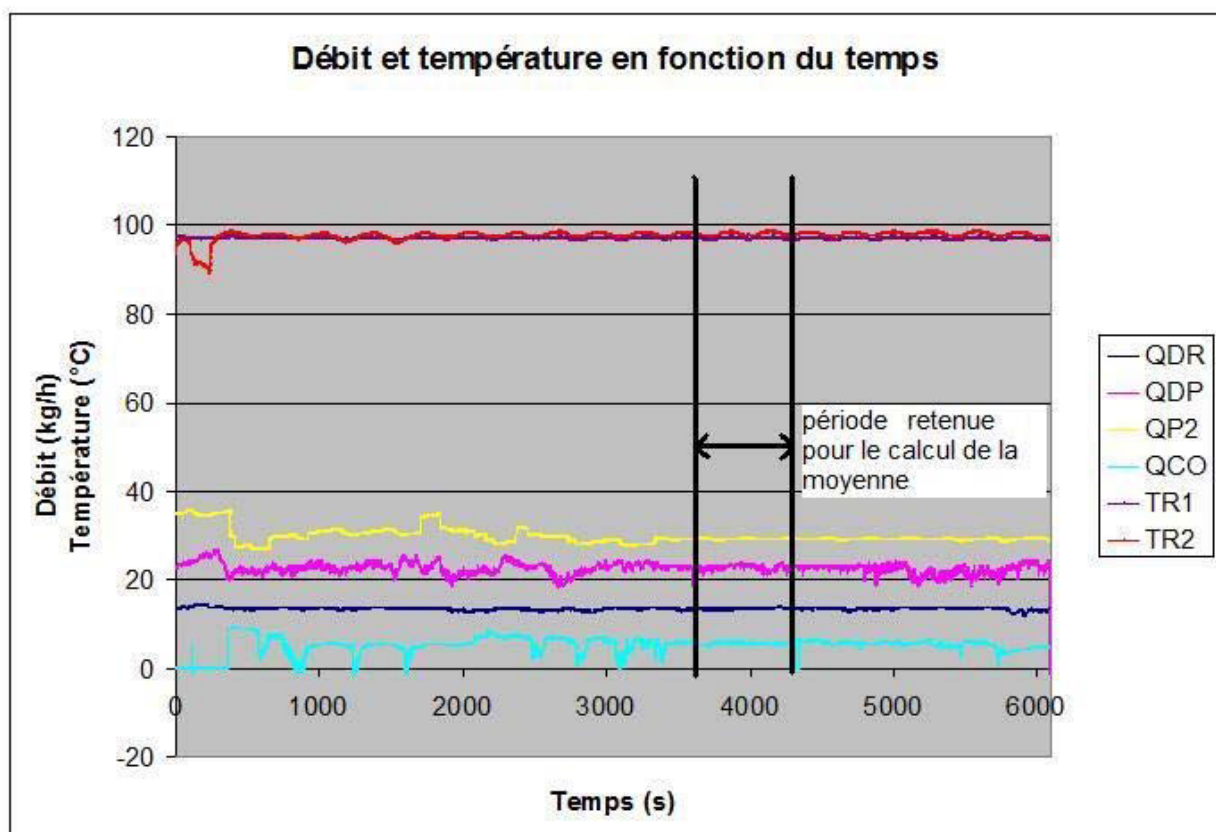


Figure 9 : Exemple d'évolution des températures et débits enregistrés au cours du temps

Les valeurs moyennes des températures et débits de toutes les phases sont calculées sur ces périodes de fonctionnement stable et sont utilisées pour la vérification des bilans thermiques et matière sur chaque élément de l'installation du TTAD.

### IV.3. EVALUATION DES PERTES THERMIQUES ET VERIFICATION DES BILANS

Avant d'analyser précisément les résultats expérimentaux, les pertes thermiques ont été évaluées pour les deux échangeurs principaux du dispositif expérimental : l'évaporateur et le condenseur. Nous avons aussi procédé à la vérification des bilans matière et enthalpiques sur chaque composant du pilote afin de retenir uniquement les résultats expérimentaux correspondant à un régime qui peut être considéré comme permanent en tenant compte des imprécisions des mesures.

#### IV.3.1. Mesure des pertes thermiques au niveau du condenseur

Pour la seconde configuration retenue et au cours des premières manipulations, nous avons constaté que le liquide CO est sous refroidi et donc la température du condensat CO est inférieure à 60°C. Or, ce liquide doit avoir une température au moins aux alentours de 80°C. Nous rappelons que ce liquide est utilisé pour préchauffer le liquide DR.

Afin de déterminer le débit d'eau de refroidissement minimal nécessaire pour recondenser les vapeurs R<sub>2</sub> sans avoir un liquide CO sous refroidi, nous avons effectué une manipulation avec un débit nul de liquide P<sub>1</sub> en tête de colonne en faisant varier le débit d'eau de refroidissement au condenseur. Nous avons pu constater qu'avec le plus faible débit d'eau de refroidissement (Q<sub>v<sub>eau</sub></sub>) de l'ordre de 9L/h, la température de CO a fortement chuté en-dessous de 60°C. Par contre, avec un débit nul d'eau de refroidissement, nous avons constaté que la température du condensat est inférieure d'environ 4°C à celle de R<sub>2</sub>.

Afin de quantifier les pertes au niveau du condenseur, nous avons donc effectué une manipulation avec un débit nul d'eau de refroidissement. Les pertes de chaleur au niveau du condenseur sont exprimées par l'équation suivante :

$$Q_{pertes\ con.} = Q_{m\ CO} \cdot (H_{R_2} - h_{CO}) \quad \text{Eq. 2}$$

Le tableau 1 regroupe les valeurs de la manipulation avant et après calorifugeage du fond et du dessus du condenseur (parties peu accessibles, initialement non calorifugées). Nous avons évalué les pertes avec deux valeurs de température de la vapeur R<sub>2</sub> ; température mesurée T<sub>R2</sub> et température déterminée à partir de la composition de la vapeur R<sub>2</sub> notée T<sub>R2 théorique</sub>.

**Tableau 1. Pertes thermiques au niveau du condenseur avec débit nul d'eau de refroidissement**

	Avant calorifugeage	Après calorifugeage
$Q_{m\ CO}$ (kg/h)	1,35	1,22
$T_{CO}$ (°C)	92,9	95,6
$T_{R2}$ (°C)	96,15	97,5
$T_{R2}$ théorique (°C)	100,08	109,2
$Q_{cédé\ R2}$ (W)	<b>132</b>	<b>119</b>
$Q_{cédé\ R2}$ théorique (W)	<b>135</b>	<b>128</b>

Le flux cédé par  $R_2$  et correspondant donc aux pertes est assez conséquent et s'élève à environ 130 W. L'ajout de calorifuge sur le fond et le sommet du condenseur ne réduit pas significativement les pertes.

#### IV.3.2. Evaluation des pertes au niveau de l'évaporateur

Nous avons évalué aussi les pertes au niveau de l'évaporateur. Nous avons estimé les pertes thermiques par convection et rayonnement au niveau de l'évaporateur pour un fonctionnement normal en mesurant les températures à la surface des 6 faces de l'évaporateur (hauteur = 310 mm, Largeur = 111 mm, Epaisseur = 48 mm) pour deux valeurs de la puissance fournie par l'huile. Nous avons aussi mesuré la température de l'air en deux points de l'enceinte contenant le pilote. Pour évaluer les pertes maximales, nous avons considéré la température de la face la plus chaude de l'évaporateur, et en première approximation toute la surface externe de l'évaporateur a été assimilée à une plaque verticale.

Pour le calcul des pertes par rayonnement, nous avons considéré un facteur mutuel d'émission de l'acier inoxydable de 0,6.

Les pertes ainsi estimées sont données dans le tableau 2.

**Tableau 2. Estimation des pertes thermiques par les parois externes de l'évaporateur**

$Q_{Eva}$ (huile) (W)	$T_{max}$ paroi externe (°C)	$T_{air}$ (°C)	$S_{externe}$ (m <sup>2</sup> )	$Q_{Conv.}$ (W)	$Q_{Ray}$ (W)	Pertes (W)
2000	81,7	27,5	0,109	31	28	59
3000	89,7	29	0,109	36	33	69



Nous constatons que les pertes thermiques augmentent avec la puissance de chauffe fournie au niveau de l'évaporateur. Les pertes au niveau de l'évaporateur restent faibles par rapport à la puissance cédée par l'huile puisqu'elles représentent au plus 3% de cette puissance bien que l'évaporateur ne soit pas calorifugé. En effet, la compacité de cet échangeur réduit sa surface d'échange avec l'air extérieur. De ce fait, par la suite dans nos calculs, nous considérerons que les pertes thermiques par les parois externes de l'évaporateur sont nulles.

Au cours des manipulations, spécialement à débit de liquide  $P_1$  faible, nous avons mesuré un débit de liquide  $P_2$  supérieur au débit attendu. De plus, nous avons constaté que le flux thermique fourni par l'huile est, pour certaines expériences, inférieur au flux théorique reçu par la phase DRC si elle était totalement évaporée. Il semble donc qu'à la sortie de l'évaporateur un mélange liquide vapeur soit produit dans certains cas, le liquide sort donc en bas de colonne et fausse le débit de  $P_2$ . Nous avons donc recalculé le débit de la vapeur  $F_{R1}$  en considérant que toute la quantité de chaleur cédée par l'huile au niveau de l'évaporateur  $Q_{Eva (huile)}$  est transmise à la phase DRC (pertes thermiques à l'évaporateur = 0) pour la chauffer jusqu'au point d'ébullition puis en vaporiser une partie, et nous déterminons un débit théorique maximal de vapeur  $R_1$  qui est utilisé pour la suite de nos calculs.

Nous n'avons pas réalisé d'étude détaillée des pertes thermiques au niveau des autres appareils (échangeurs  $EC_1$  et  $EC_2$ , générateur et colonne calorifugée). En effet, les échangeurs et le générateur fonctionnent à une température inférieure à celle de l'évaporateur et/ou leur surface d'échange avec l'air est plus faible que celle de l'évaporateur donc les pertes thermiques devraient être plus faibles et donc négligeables. La colonne est calorifugée, donc ses pertes thermiques devraient être faibles.

Les pertes thermiques au niveau de ces appareils (sauf le générateur) seront cependant évaluées pour chaque expérience en fonctionnement normal comme précisé ci-après.

### IV.3.3. Vérification des bilans sur chaque appareil

Nous allons présenter par la suite les différentes équations utilisées pour établir les bilans massiques et enthalpiques. Un exemple de résultats est présenté dans le tableau 4. Les bilans matière sur chaque appareil sont vérifiés pour s'assurer que les résultats exploités correspondent bien à un fonctionnement en régime permanent. Pour chaque appareil, un terme

d'écart sur chaque bilan matière est calculé. Cet écart peut s'expliquer par les incertitudes de mesure des appareils ou par un régime non permanent.

**a. Générateur :**

Bilan matière :

Les bilans matière global et partiel sur le générateur sont donnés par les équations 3 et 4 :

$$F_{PF} + F_{CF} = F_{DR} + F_{DP} + F_{Ecart} \quad \text{Eq. 3}$$

Avec :

$F_{DR}$  : Débit molaire du liquide DR (calculé à partir du débit massique mesuré par le débitmètre  $D_1$ ) ;

$F_{DP}$  : Débit molaire du liquide DP (calculé à partir du débit massique mesuré par  $D_2$ ) ;

$F_{PF} = F_{P2}$  : Débit molaire du liquide PF (calculé à partir du débit massique mesuré par  $D_3$ ) ;

$F_{CF} = F_{CO}$  : Débit molaire du condensat CF (calculé à partir du débit massique mesuré par  $D_4$ ) ;

$F_{Ecart}$  : écart lié aux incertitudes de mesure et/ou au régime non permanent (accumulation dans les pots de rectes  $R_{P2}$  et  $R_{CO}$ ).

Bilan partiel en heptane :

$$F_{PF} \cdot x_{PF} + F_{CF} \cdot x_{CF} = F_{DP} \cdot x_{DP} + F_{DR} \cdot x_{DR} + F_{Ecart_{heptane}} \quad \text{Eq. 4}$$

Avec :  $x_{PF} = x_{P2}$  (mesuré expérimentalement) et  $x_{CF} = x_{CO}$  (mesuré expérimentalement).

Bilan enthalpique :

L'établissement du bilan enthalpique au niveau du générateur ne permet pas de calculer les pertes thermiques au niveau de cet appareil car le débit d'eau de refroidissement alimentant le serpentín du générateur n'est pas mesuré et est surtout variable.

**b. Colonne de rectification inverse**

Bilan matière :

Le bilan matière sur la colonne de rectification inverse est donné par l'équation suivante :

$$F_{P1} + F_{R1} = F_{P2} + F_{R2} + F_{Ecart} \quad \text{Eq. 5}$$

Avec :

$F_{P1} = F_{DP}$  : Débit molaire du liquide DP (calculé à partir du débit massique mesuré par  $D_2$ ) ;

$F_{R1}$  : Débit molaire de  $R_1$  (mesuré par le débitmètre  $D_1$  ou recalculé à partir du flux thermique cédé par l'huile) ;

$F_{P2}$  : Débit molaire du liquide  $P_2$  (calculé à partir du débit massique mesuré par  $D_3$ ) ;

$F_{R2} = F_{CO}$  : Débit molaire de  $R_2$  (calculé à partir du débit massique mesuré par  $D_4$ ) ;

$F_{Ecart}$  : écart lié aux incertitudes de mesure et/ou au régime non permanent.

Bilan matière partiel en heptane :

$$F_{P1} \cdot x_{P1} + F_{R1} \cdot y_{R1} = F_{P2} \cdot x_{P2} + F_{R2} \cdot y_{R2} + F_{Ecart\ heptane} \quad \text{Eq. 6}$$

Avec :  $y_{R1} = x_{DRC}$  (mesuré expérimentalement) et  $y_{R2} = x_{CO}$  (mesuré expérimentalement).

$x_{P1} = x_{DP}$  (mesuré expérimentalement).

Bilan enthalpique :

Les pertes thermiques et leur pourcentage sur la colonne sont calculés d'après les équations 7 et 8:

$$Q_{pertes\ Colonne} = h_{P1} \cdot F_{P1} + h_{R1} \cdot F_{R1} - h_{P2} \cdot F_{P2} - h_{R2} \cdot F_{R2} \quad \text{Eq. 7}$$

$$\% \text{ pertes} = \frac{Q_{pertes\ Colonne}}{h_{P1} \cdot F_{P1} + h_{R1} \cdot F_{R1}} \quad \text{Eq. 8}$$

### c. Evaporateur

Bilan matière : Le bilan matière au niveau de l'évaporateur est donné par l'équation 9 :

$$F_{DRC} = F_{R1} \quad \text{et} \quad x_{DRC} = y_{R1} \quad \text{Eq. 9}$$

Aucun écart sur le bilan matière sur l'évaporateur ne peut être calculé d'après les débits mesurés car seul le débit entrant  $F_{DRC}$  (supposé égal à  $F_{DR}$  mesuré par le débitmètre  $D_1$ ) est mesuré.

Bilan enthalpique :

$$Q_{cédé\ huile} = (h'_{huile\ e} - h'_{huile\ s}) \cdot Q_{m\ huile} \quad \text{Eq. 10}$$

Avec :  $h'_{huile\ e}$  et  $h'_{huile\ s}$  : Enthalpie massique de l'huile respectivement à l'entrée et à la sortie de l'évaporateur (J/kg) ;

$Q_{m\ huile}$  : Débit massique de l'huile (kg/s).

$$Q_{reçu\ par\ DRC} = F_{DRC} \times (C_{PDRC} \cdot (T_{R1} - T_{DRC}) + L_{VR1}) \quad \text{Eq. 11}$$

$$Q_{pertes\ Eva} = Q_{cédé\ huile} - Q_{reçu\ par\ DRC} \quad \text{Eq. 12}$$

$$\% \text{ pertes} = \frac{Q_{pertes\ Eva}}{Q_{cédé\ huile}} \quad \text{Eq. 13}$$

**d. Echangeurs de chaleur (EC<sub>1</sub> et EC<sub>2</sub>)**

Bilan enthalpique :

Les expressions des flux de chaleur échangés dans les deux échangeurs sont données par les relations suivantes :

- Echangeur EC<sub>1</sub>

$$Q_{\text{cédé par CO}} = h_{CO} \cdot F_{CO} - h_{CF} \cdot F_{CF} \quad \text{Eq. 14}$$

$$Q_{\text{reçu par DR}} = h_{DRC} \cdot F_{DRC} - h_{DR} \cdot F_{DR} \quad \text{Eq. 15}$$

$$Q_{\text{pertes EC}_1} = Q_{\text{cédé par CO}} - Q_{\text{reçu par DR}} \quad \text{Eq. 16}$$

$$\% \text{ pertes} = \frac{Q_{\text{pertes EC}_1}}{Q_{\text{cédé par CO}}} \quad \text{Eq. 17}$$

- Echangeur EC<sub>2</sub>

$$Q_{\text{cédé par P2}} = h_{P2} \cdot F_{P2} - h_{PF} \cdot F_{PF} \quad \text{Eq. 18}$$

$$Q_{\text{reçu par DP}} = h_{P1} \cdot F_{P1} - h_{DP} \cdot F_{DP} \quad \text{Eq. 19}$$

$$Q_{\text{pertes EC}_2} = Q_{\text{cédé par P2}} - Q_{\text{reçu par DP}} \quad \text{Eq. 20}$$

$$\% \text{ pertes} = \frac{Q_{\text{pertes EC}_2}}{Q_{\text{cédé par P2}}} \quad \text{Eq. 21}$$

**e. Bilan thermique sur le condenseur**

$$Q_{\text{cédé vap R2}} = F_{R2} \cdot H_{R2} - F_{CO} \cdot h_{CO} \quad \text{Eq. 22}$$

$$Q_{\text{reçu eau}} = Q_{m \text{ eau}} \cdot (h'_{\text{Eau s}} - h'_{\text{Eau e}}) \quad \text{Eq. 23}$$

$$Q_{\text{pertes Con}} = Q_{\text{cédé vap R2}} - Q_{\text{reçu Eau}} \quad \text{Eq. 24}$$

$$\% \text{ pertes} = \frac{Q_{\text{pertes Con}}}{Q_{\text{cédé vap R2}}} \quad \text{Eq. 25}$$

Nous avons considéré que l'écart maximum acceptable sur chaque bilan matière (global ou partiel) rapporté à la somme des débits entrants est de 20% compte tenu des incertitudes expérimentales évaluées dans le paragraphe suivant. Pour un écart relatif supérieur à 20%, le régime ne peut pas être considéré comme permanent et les résultats ne sont pas pris en compte.

#### IV.3.4. Calcul d'erreurs

Nous avons estimé les erreurs sur les différentes mesures effectuées et sur les différents paramètres calculés.

##### a. Estimation de l'erreur sur les titres molaires mesurés par chromatographie

Pour toutes les expériences, deux échantillons chaque phase (DP, DR, P<sub>2</sub> et CO) sont prélevés et pour chaque échantillon prélevé, nous effectuons 4 analyses. Nous avons calculé le titre moyen et l'écart type sur ces 4 mesures effectuées pour chaque phase pour évaluer la reproductibilité de nos analyses. Le tableau 3 présente un exemple de résultats d'analyses chromatographiques et donne le titre moyen et l'écart-type sur les 4 mesures effectuées pour chacune des 4 phases analysées et compare les résultats pour les deux échantillons correspondant aux mêmes conditions expérimentales.

**Tableau 3. Exemple de résultats d'analyse des compositions.**

**Titre moyen et écart-type sur les 4 mesures et comparaison des deux prélèvements**

		1 <sup>er</sup> prélèvement	2 <sup>ème</sup> prélèvement
Moyenne des 4 titres molaires en heptane	$x_{DR}$	0,9154	0,9220
Ecart-type $x_{DR}$		0,0001	0,0006
Moyenne des 4 titres molaires en heptane	$x_{DP}$	0,08110	0,0809
Ecart-type $x_{DP}$		0,00002	0,0004
Moyenne des 4 titres molaires en heptane	$x_{CO}$	0,804	0,8007
Ecart-type $x_{CO}$		0,001	0,0006
Moyenne des 4 titres molaires en heptane	$x_{P2}$	0,3325	0,301
Ecarte-type $x_{P2}$		0,0003	0,002

Sur l'exemple présenté dans le tableau 3, qui est représentatif de la plupart des analyses réalisées, l'écart-type maximal obtenu pour le titre de la phase CO est de l'ordre d'un millième, ce qui témoigne d'une bonne reproductibilité des titres mesurés pour un même échantillon. Cependant, nous pouvons remarquer une différence entre les deux prélèvements en particulier pour la phase P<sub>2</sub> où l'écart entre les titres des deux échantillons atteint 3 centièmes sur l'exemple du tableau 3 et atteint pour quelques expériences jusque 6 centièmes (hypothèse d'une mauvaise purge de la ligne de prélèvement).

Pour évaluer l'incertitude sur nos mesures, afin de ne pas trop surestimer les erreurs liées à la mesure du titre, en particulier pour les phases DR, DP et CO pour lesquelles les compositions des 2 échantillons diffèrent généralement de moins de 2%, nous avons considéré une incertitude absolue de  $\pm 0,03$  pour les titres molaires en heptane de toutes les phases.

Ceci permet de tenir compte d'une éventuelle mauvaise représentativité des échantillons liée au régime non permanent, à la présence d'éventuel volume mort dans la ligne de prélèvement et / ou une mauvaise agitation des échantillons et intègre également les incertitudes liées à la préparation de la gamme d'étalonnage que nous n'avons pas évaluées précisément.

### **b. Calcul d'erreur sur les autres paramètres (M, F<sub>i</sub>, C<sub>p, L<sub>v</sub>, h<sub>li</sub>, H<sub>v</sub>, Q<sub>ech</sub>, J)</sub>**

Le calcul d'erreur sur les différents paramètres est développé en Annexe F.

L'incertitude de mesure des débitmètres massiques utilisés pour les mesures des débits des phases DR, DP, CO et P<sub>2</sub> est considérée égale à  $\pm 0,075\text{kg/h}$  soit :

$$\Delta Q_{m DR} = \Delta Q_{m DP} = \Delta Q_{m P2} = \Delta Q_{m CO} = \pm 0,075\text{kg/h} \quad \text{Eq.26}$$

De plus comme précisé dans le paragraphe précédent, l'incertitude sur les compositions est :

$$\Delta x_{DR} = \Delta x_{DP} = \Delta x_{P2} = \Delta x_{CO} = \pm 0,03. \quad \text{Eq.27}$$

Les débits massiques d'huile et d'eau sont calculés à partir des débits volumiques mesurés par les débitmètres à flotteur D<sub>5</sub> et D<sub>6</sub>. En négligeant les incertitudes sur les masses volumiques, les incertitudes relatives sur les débits massiques sont donc égales à celles sur les débits volumiques.

- L'incertitude relative sur le débit massique d'huile est prise égale à  $\pm 1,6\%$ .

$$\frac{\Delta Q_{m \text{ huile}}}{Q_{m \text{ huile}}} = \frac{\Delta Q_{v \text{ huile}}}{Q_{v \text{ huile}}} = \pm 1,6\% \quad \text{Eq.28}$$

- L'incertitude relative sur les mesures des débits d'eau est prise égale à  $\pm 1,7\%$ .

$$\frac{\Delta Q_{m \text{ eau}}}{Q_{m \text{ eau}}} = \frac{\Delta Q_{v \text{ eau}}}{Q_{v \text{ eau}}} = \pm 1,7\% \quad \text{Eq.29}$$

### **c. Calcul d'erreur sur la détermination du saut thermique**

En considérant uniquement l'incertitude sur les sondes mesurant la température de R<sub>1</sub> et celle de R<sub>2</sub> prise égale à 0,1°C, alors l'incertitude sur la différence de température T<sub>R2</sub>-T<sub>R1</sub> est

au maximum de  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ . C'est cette valeur d'incertitude qui sera considérée dans le calcul d'erreur donné dans le tableau 4.

Mais comme nous avons vu que la condensation d'une partie de la vapeur  $R_2$  sur la sonde de température en tête de colonne faussait la mesure de  $T_{R2}$ , cette dernière température est déterminée à partir de la composition mesurée du condensat  $x_{CO}$ . En considérant une erreur maximale de  $\pm 0,03$  sur le titre du condensat, la valeur de  $T_{R2}$  peut être modifiée de  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  dans le cas le plus défavorable (voir Figure 12). L'erreur maximale sur le saut thermique serait alors supérieure à  $3^{\circ}\text{C}$ .

#### IV.4. EXEMPLE DE RESULTATS, FICHER D'EXPLOITATION DES DONNEES ENREGISTREES

Nous présentons dans le tableau 4 un exemple de résultats expérimentaux avec les valeurs des incertitudes correspondantes.

##### IV.4.1. Exemple de résultats : calcul des critères de performance

Dans la première colonne, nous présentons les résultats expérimentaux. Les valeurs des températures et débits correspondent à des valeurs moyennes calculées sur au moins 20 minutes de fonctionnement stable.

Dans la deuxième colonne, les températures des deux vapeurs  $R_1$  et  $R_2$  sont les températures « théoriques » déterminées à partir du diagramme T-x,y et en utilisant les compositions des différentes phases et en supposant que les vapeurs  $R_1$  et  $R_2$  sont des vapeurs saturantes. La température du liquide CO notée  $T_{CO\text{-liquide bouillant}}$  correspond à la température du liquide CO bouillant déterminée à partir du diagramme T-x,y.

Dans le cas où nous avons des « pertes négatives » à l'évaporateur, c'est-à-dire quand le flux cédé par l'huile ( $Q_{\text{cédé par l'huile}}$  calculé par équation 10) est inférieur au flux qui serait reçu par la phase DRC si elle était totalement vaporisée ( $Q_{\text{reçu par DRC}}$  Eq.11) (voir IV.3.3), nous recalculons un nouveau débit de vapeur  $R_1$  et dans la troisième colonne, le débit de la vapeur  $R_1$  ne sera plus égal au débit DR mesuré, il est remplacé par le débit théorique vaporisé dans l'évaporateur ; calculé à partir du flux cédé par l'huile, soit :

$$F_{R1} = \frac{Q_{\text{cédé par l'huile}}}{(Cp_{DRC} \cdot (T_{R1} - T_{DRC}) + Lv_{R1})} \quad \text{Eq.30}$$

Cependant, pour l'exemple présenté dans le tableau 4, nous n'avons pas de « pertes négatives » et donc le débit de vapeur  $R_1$  est égal au débit de liquide DR.

Pour chaque colonne du tableau, les paramètres suivants sont calculés :

- **Débit molaire, enthalpie spécifique de chaque phase** en fonction de sa composition, sa température et son état (voir expressions des enthalpies données dans le chapitre 2)

- **Débit molaire global et partiel en heptane entrant et sortant** de chaque appareil, et écart sur chaque bilan matière (voir paragraphe IV.3.3.)

- **Flux thermique entrant et sortant de chaque appareil et pertes thermiques**

- **Rapport d'alimentation :**

Deux valeurs du rapport d'alimentation sont données dans le tableau 4 : la 1<sup>ère</sup> est celle que nous avons fixée pour déterminer les débits des deux phases DR et DP à régler sur le pilote. La 2<sup>ème</sup> valeur,  $J_{\text{expérimental}}$ , correspond à la valeur de  $J$  recalculée à partir des valeurs moyennes des débits mesurés DR et DP.

Nous rappelons que le rapport d'alimentation  $J$  est défini par :

$$J = \frac{F_{P1}}{F_{R1}} = \frac{Q_{m P1} / M_{P1}}{Q_{m R1} / M_{R1}} \quad \text{Eq. 31}$$

Avec :  $Q_{m P1}$  et  $Q_{m R1}$  : Débit massique de  $P_1$  et  $R_1$  (kg/s) ;

$M_{P1}$  et  $M_{R1}$  : Masse molaire des flux  $P_1$  et  $R_1$  (kg/mol).

Pour les cas où le flux cédé par l'huile est inférieur à celui reçu par DR, cas indiqué précédemment, nous recalculons un débit  $F_{R1}$  « théorique » et en déduisons un  $J$

« théorique » :  $J_{\text{théorique}} = \frac{F_{P1}}{F_{R1 \text{ théorique}}}$

- **Saut thermique**

Nous rappelons la définition du saut thermique interne

$$\Delta T_i = T_{R2} - T_{R1} \quad \text{Eq. 32}$$

Nous avons indiqué la difficulté de la mesure de la température de la vapeur  $R_2$  et donc nous recalculons le saut thermique interne avec les températures des vapeurs  $R_2$  et  $R_1$  théoriques déterminées à l'aide du diagramme T-x,y, et obtenues à partir des compositions des deux flux (voir colonne 2 du tableau 4).

- **Rendement thermique**

Deux valeurs du rendement thermique sont calculées en considérant toujours au dénominateur le flux cédé par l'huile :



La première est calculée à partir du flux reçu par l'eau, ce rendement est donc réduit du fait des pertes constatées au niveau du condenseur, il s'exprime par :

$$\eta_{th} = \frac{Q_{reçu\ par\ eau}}{Q_{Eva}} = \frac{Q_{m\ eau} \cdot (h'_{Eau\ s} - h'_{Eau\ e})}{Q_{m\ huile} \cdot (h'_{huile\ e} - h'_{huile\ s})} \quad \text{Eq.33}$$

La deuxième valeur du rendement noté  $\eta_{th\ min}$  considère la chaleur minimale qui pourrait être récupérée au niveau du condenseur si le condensat sortait à sa température d'ébullition et si les pertes étaient nulles, il s'exprime par :

$$\eta_{th\ min} = \frac{Q_{cédé\ par\ R2\ qui\ se\ condense\ sans\ sous-refroidissement}}{Q_{Eva}} = \frac{F_{R2} \cdot (H_{R2} - h_{CO\ bouillant})}{Q_{m\ huile} \cdot (h'_{huile\ e} - h'_{huile\ s})} \quad \text{Eq.34}$$

Dans nos calculs d'incertitude, nous avons considéré l'incertitude minimale due aux mesures expérimentales des capteurs de températures ; c'est-à-dire  $T \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

**Tableau 4. Exemple de bilans thermique et matière sur une série de résultats expérimentaux avec le calcul des incertitudes**

		Expérimental	T <sub>R1</sub> théorique, T <sub>CO</sub> théorique, T <sub>R2</sub> théorique	F <sub>R1</sub> calculé à partir du Q <sub>cédé</sub> huile et T <sub>R1</sub> théorique, T <sub>CO</sub> théorique, T <sub>R2</sub> théorique
Débit (kg/h)	Q <sub>m DR</sub> (kg/h) ± ΔQ <sub>m</sub>	13,21 ± 0,08	13,21 ± 0,08	13,21 ± 0,08
	Q <sub>m DP</sub> (kg/h) ± ΔQ <sub>m</sub>	11,38 ± 0,08	11,38 ± 0,08	11,38 ± 0,08
	Q <sub>m P2</sub> (kg/h) ± ΔQ <sub>m</sub>	16,69 ± 0,08	16,69 ± 0,08	16,69 ± 0,08
	Q <sub>m CO</sub> (kg/h) ± ΔQ <sub>m</sub>	7,39 ± 0,08	7,39 ± 0,08	7,39 ± 0,08
Débit (mol/s)	F <sub>R1</sub> (mol/s) ± ΔF	0,037 ± 0,001	0,037 ± 0,001	0,037 ± 0,001
Débit (L/h)	Q <sub>m EAU Cond</sub>	9,59	9,59	9,59
Débit (L/min)	Q <sub>m Huile Eva</sub>	5	5	5
Température (°C)	T <sub>Eau sortie Gen</sub> (°C) ± ΔT	14,1 ± 0,1	14,1 ± 0,1	14,1 ± 0,1
	T <sub>Eau entrée Gen</sub> (°C) ± ΔT	13,4 ± 0,1	13,4 ± 0,1	13,4 ± 0,1
	T <sub>Eau sortie con</sub> (°C) ± ΔT	87,3 ± 0,1	87,3 ± 0,1	87,3 ± 0,1
	T <sub>Eva sortie huile</sub> (°C) ± ΔT	97,4 ± 0,1	97,4 ± 0,1	97,4 ± 0,1
	T <sub>Evap entrée huile</sub> (°C) ± ΔT	109,9 ± 0,1	109,9 ± 0,1	109,9 ± 0,1
	T <sub>Eau entrée con</sub> (°C) ± ΔT	17,7 ± 0,1	17,7 ± 0,1	17,7 ± 0,1
	T <sub>DR</sub> (°C) ± ΔT	26,0 ± 0,1	26,0 ± 0,1	26,0 ± 0,1
	T <sub>DP</sub> (°C) ± ΔT	25,1 ± 0,1	25,1 ± 0,1	25,1 ± 0,1
	T <sub>PF</sub> (°C) ± ΔT	45,7 ± 0,1	45,7 ± 0,1	45,7 ± 0,1
	T <sub>CF</sub> (°C) ± ΔT	26,4 ± 0,1	26,4 ± 0,1	26,4 ± 0,1
	T <sub>DRC</sub> (°C) ± ΔT	47,8 ± 0,1	47,8 ± 0,1	47,8 ± 0,1
	T <sub>P1</sub> (°C) ± ΔT	76,1 ± 0,1	76,1 ± 0,1	76,1 ± 0,1
	T <sub>R1</sub> (°C) ± ΔT	96,8 ± 0,1	96,7 ± 0,1	96,7 ± 0,1
	T <sub>CO</sub> (°C) ± ΔT	70,9 ± 0,1	70,9 ± 0,1	70,9 ± 0,1
	T <sub>CO -liquide bouillant</sub> (°C) ± ΔT	96,5 ± 0,1	96,5 ± 0,1	96,5 ± 0,1
	T <sub>R2</sub> (°C) ± ΔT	97,36 ± 0,1	102,9 ± 0,1	102,9 ± 0,1
	T <sub>P2</sub> (°C) ± ΔT	97,6 ± 0,1	97,6 ± 0,1	97,6 ± 0,1
Rapport d'alimentation molaire	J ± Δ J	1,16 ± 0,03	1,16 ± 0,03	1,16 ± 0,03
Rapport d'alimentation expérimental molaire	J ± Δ J	1,12 ± 0,04	1,12 ± 0,04	1,12 ± 0,04
Saut thermique interne	ΔT <sub>i</sub> (°C) ± Δ (ΔT <sub>i</sub> )	0,6 ± 0,2	6,1 ± 0,2	6,1 ± 0,2
Colonne de rectification inverse	Debit global entrant (mol/s) ± ΔF	0,079 ± 0,001	0,079 ± 0,001	0,079 ± 0,001
	Debit global sortant (mol/s) ± ΔF	0,078 ± 0,001	0,078 ± 0,001	0,078 ± 0,001
	Ecart/entrant %	2%	2%	2%
Condenseur	Q <sub>Pertes Colonne</sub> (kW) ± ΔQ	0,37 ± 0,1	0,35 ± 0,1	0,35 ± 0,1
	Q <sub>cédé vap R2</sub> ± ΔQ (kW)	0,84 ± 0,03	0,87 ± 0,03	0,87 ± 0,03
	Q <sub>reçu eau</sub> (kW) ± ΔQ	0,78 ± 0,02	0,78 ± 0,02	0,78 ± 0,02
	Q <sub>Pertes Con</sub> (kW) ± ΔQ	0,06 ± 0,05	0,09 ± 0,05	0,09 ± 0,05
	% pertes	7%	10%	10%
Evaporateur	Q <sub>cédé huile</sub> (kW) ± ΔQ	1,86 ± 0,06	1,86 ± 0,06	1,86 ± 0,06
	Q <sub>reçu par DRC</sub> (kW) ± ΔQ	1,61 ± 0,04	1,61 ± 0,04	1,61 ± 0,04
	Q <sub>Pertes Eva</sub> (kW) ± ΔQ	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1
	% pertes	13%	14%	14%
Générateur	Q <sub>cédé par CF et PF</sub> (kW)	0,19	0,19	0,19
Echangeur 1	Q <sub>cédé par CO</sub> (kW) ± ΔQ	0,20 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,20 ± 0,01
	Q <sub>reçu par DR</sub> (kW) ± ΔQ	0,177 ± 0,006	0,177 ± 0,006	0,177 ± 0,006
	Q <sub>Pertes EC1</sub> (kW) ± ΔQ	0,024 ± 0,016	0,024 ± 0,016	0,024 ± 0,016
	% pertes	12%	12%	12%
Echangeur 2	Q <sub>cédé par P2</sub> (kW) ± ΔQ	0,51 ± 0,03	0,51 ± 0,03	0,51 ± 0,03
	Q <sub>reçu par DP</sub> (kW) ± ΔQ	0,33 ± 0,02	0,33 ± 0,02	0,33 ± 0,02
	Q <sub>Pertes</sub> (kW) ± ΔQ	0,18 ± 0,05	0,18 ± 0,05	0,18 ± 0,05
	% pertes	35%	35%	35%
Rendement thermique	η <sub>th</sub> calculé avec Q <sub>con</sub> reçu par eau ± Δη <sub>th</sub>	42 ± 2 %	42 ± 2 %	42 ± 2 %
	η <sub>th</sub> min calculé avec Q <sub>Con</sub> cédé par R2 ± Δη <sub>th</sub> min	39 ± 3 %	40 ± 3%	40 ± 3%

Nous pouvons constater que sur l'exemple présenté dans le tableau 4 le flux reçu par DRC est de 1,61kW à l'évaporateur est nettement supérieur à celui reçu par l'eau au condenseur de 0,78kW. Ceci signifie que le rendement thermique est faible (< à 50%), donc moins de la moitié de la chaleur fournie à l'évaporateur est récupérée au condenseur à une température plus élevée.

Les écarts sur le bilan matière global sur la colonne restent très faibles de seulement 2% et donc négligeables sur l'exemple du tableau 4. Dans d'autres expériences, des écarts plus importants (jusque 17 %), ont été observés, ils sont dus aux imprécisions de mesure et à une accumulation de produit dans la colonne de RI ou dans les pots de recette pour lesquels il est difficile de maintenir un niveau parfaitement constant (réglage manuel).

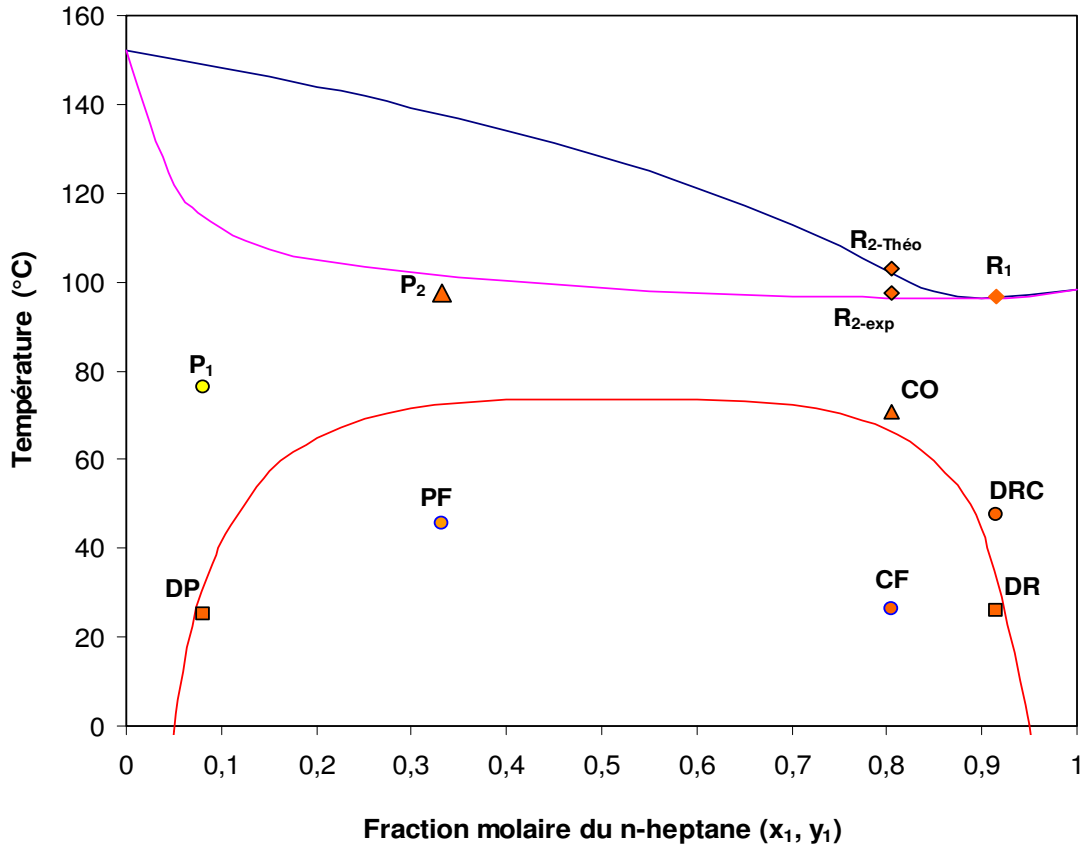
Au niveau de l'évaporateur, pour l'exemple du tableau 4, nous avons des pertes thermiques peu significatives, ici le flux de chaleur reçu par la phase  $R_1$  calculé par les valeurs expérimentales est légèrement plus faible que le flux cédé par l'huile.

Enfin, au niveau des deux échangeurs  $EC_1$  et  $EC_2$ , nous avons des pertes thermiques parfois assez élevées surtout pour l'échangeur  $EC_2$ . Pour ce dernier, on peut supposer que ces pertes peuvent en partie s'expliquer par l'incertitude plus importante sur le titre pour la phase  $P_2$ . De plus, le débit  $F_{P_2}$  est le plus difficile à stabiliser. Les pertes importantes sont donc vraisemblablement liées à des périodes de régime non permanent durant lesquelles le pot de recette  $R_{P_2}$  se vidait conduisant à une surévaluation de  $F_{P_2}$  et donc du flux cédé par  $P_2$ .

#### **IV.4.2. Exemple de résultats : représentation des différentes phases sur le diagramme d'équilibre T-x,y**

La figure 10 montre le diagramme température-composition pour le mélange n-heptane / DMF avec des résultats expérimentaux obtenus pour un rapport d'alimentation proche de 1. Nous observons que  $T_{R_2}$  mesurée (point noté  $R_{2-exp}$ ) est proche de la courbe de bulle. De ce fait, la valeur de  $T_{R_2}$  mesurée est sous-évaluée. La phase  $R_2$  est une vapeur et donc la température de  $R_2$  est nécessairement supérieure à celle du liquide de même titre en heptane.

Sur l'exemple de la figure 10, nous avons donc déterminé à l'intersection de l'isobare de rosée et de la verticale  $x = x_{CO}$  une valeur théorique de  $T_{R_2}$  (point noté  $R_{2-Théo}$ ) égale à 102,9°C soit 5,5°C de plus que la valeur de  $T_{R_2}$  mesurée expérimentalement (valeur dans la 2<sup>ème</sup> colonne du tableau 4).



**Figure 10 : Diagramme température-composition du mélange n-Heptane / DMF avec des résultats expérimentaux pour  $J = 1,16$  et  $Q_{Eva} = 2kW$**

Nous constatons que les deux phases liquides DR et DP sont à peu près sur la courbe de miscibilité. Mais les deux phases ne sont pas à  $T_{démix} = 20^{\circ}C$ , ni exactement à la même température. En effet, la température de la phase liquide DP (mesurée par T8 voir figure 3) est égale à  $25,1^{\circ}C$ , quant à celle de la phase DR (mesurée par thermocouple T7 voir figure 3), elle est égale à  $26^{\circ}C$ . La consigne actionnant l'électrovanne pour la circulation de l'eau de refroidissement est établie sur la température de la phase liquide DP. Cependant, nous n'arrivons pas à atteindre la température de démixtion de  $20^{\circ}C$  pour cette phase. En effet, le débit d'eau de refroidissement disponible est trop faible et / ou la surface d'échange est sûrement insuffisante.

La phase DRC n'est pas bien préchauffée et sa température est seulement de  $47,8^{\circ}C$  puisque le débit de CO est très faible et le flux CO est un liquide sous refroidi à une température de seulement  $70,9^{\circ}C$ . Aussi, le liquide P<sub>2</sub> se situe quelques degrés en dessous de la courbe de bulle ; sa température est de  $97,6^{\circ}C$ . Ce léger décalage peut s'expliquer par des

pertes thermiques entre le bas de colonne et la garde barométrique où se situe le capteur de température de  $P_2$ . La phase  $P_1$  n'est pas bien préchauffée et sa température est de seulement  $76,1^\circ\text{C}$  alors qu'on souhaiterait avoir un point  $P_1$  aussi proche que possible de la courbe de bulle.

Nous avons pu mesurer le saut thermique interne pour différentes valeurs du flux de chaleur  $Q_{\text{Eva}}$  fourni à l'évaporateur et différentes valeurs du rapport d'alimentation  $J$ . Dans les figures suivantes, nous portons  $J_{\text{théorique}}$  en abscisse. Cependant, pour les rares expériences pour lesquelles les pertes thermiques à l'évaporateur étaient positives, nous garderons la valeur de  $J$  calculée à partir du débit de  $R_1$  (supposé égal à  $F_{\text{DR}}$ ) mesuré.

## IV.5. RESULTATS EXPERIMENTAUX

### IV.5.1. Influence de $J_{\text{théorique}}$ et de la puissance fournie à l'évaporateur sur $\Delta T_i$

L'évolution du saut thermique en fonction de  $J_{\text{théorique}}$  est présentée sur la figure 11.

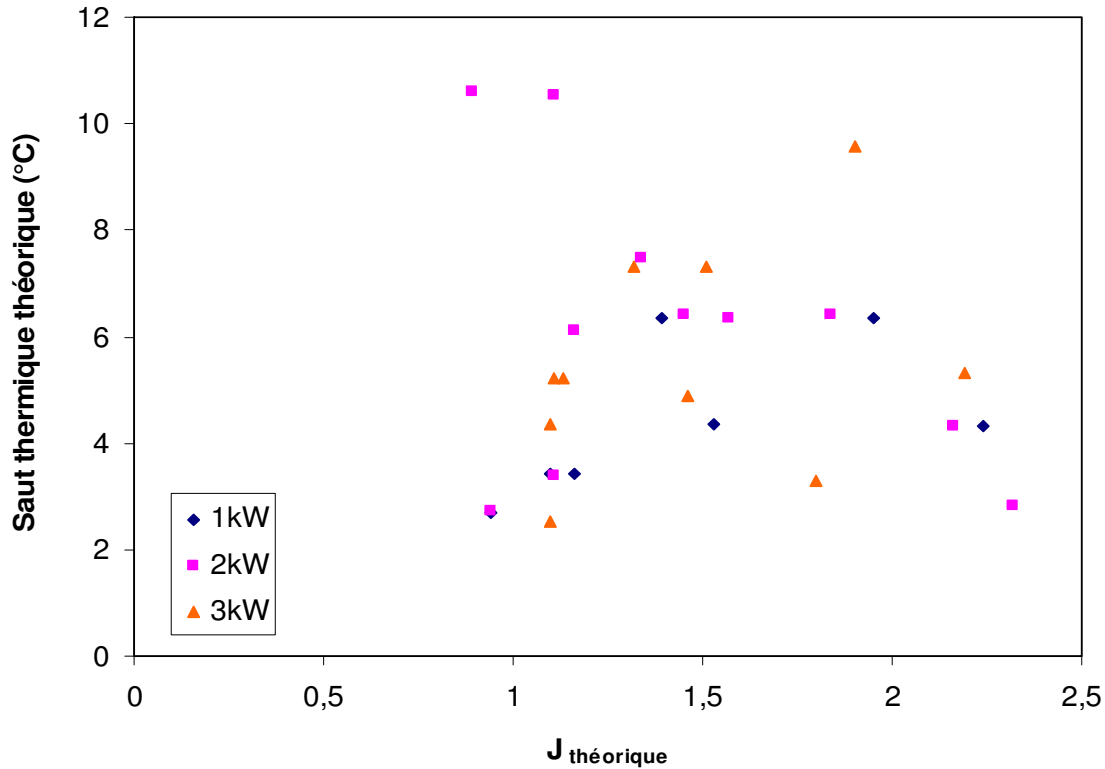
Il faut noter que nous ne pouvons pas travailler à des valeurs de  $J$  très faibles puisqu'on est limité par les deux pompes ( $P_1$  et  $P_2$ ) assurant la circulation des deux phases liquides DP et DR qui ne permettent pas de travailler à des débits inférieurs à 10 kg/h. De ce fait, nous présenterons les valeurs expérimentales à partir des valeurs de  $J$  proches de 1.

Les valeurs de  $\Delta T_i$  varient entre 3 et  $11^\circ\text{C}$ . Les résultats sont très dispersés, pour des valeurs de  $J$  voisines, le saut thermique peut varier de plusieurs degrés. Il est donc très difficile de dégager une tendance. Il semble que pour les puissances de chauffe de 1 kW et 3 kW fournies à l'évaporateur, le saut thermique ait plutôt tendance à augmenter avec  $J$  pour les valeurs de  $J$  comprises entre 1 et 2. Au-delà de  $J = 2$ , les valeurs du saut thermique diminuent.

Par contre, pour la puissance égale à 2 kW, le saut thermique a tendance à diminuer pour les valeurs de  $J$  comprises entre 1 et 2. Pour des valeurs de  $J$  proches de 1, trois valeurs très différentes entre 3 et  $11^\circ\text{C}$  sont obtenues pour des valeurs de  $J$  très proche, ceci peut être dû aux incertitudes de mesure des compositions et du débit de  $R_1$ .

Il est donc très difficile de conclure sur une évolution globale du saut thermique interne avec  $J$ . En effet, la difficulté de fixer et maintenir les débits DP et DR à une valeur constante empêche d'avoir une bonne reproductibilité et entraîne une grosse imprécision sur la valeur

moyenne de  $J$ . De plus, le débit théorique de vapeur  $R_1$  calculé en supposant des pertes nulles à l'évaporateur est discutable.



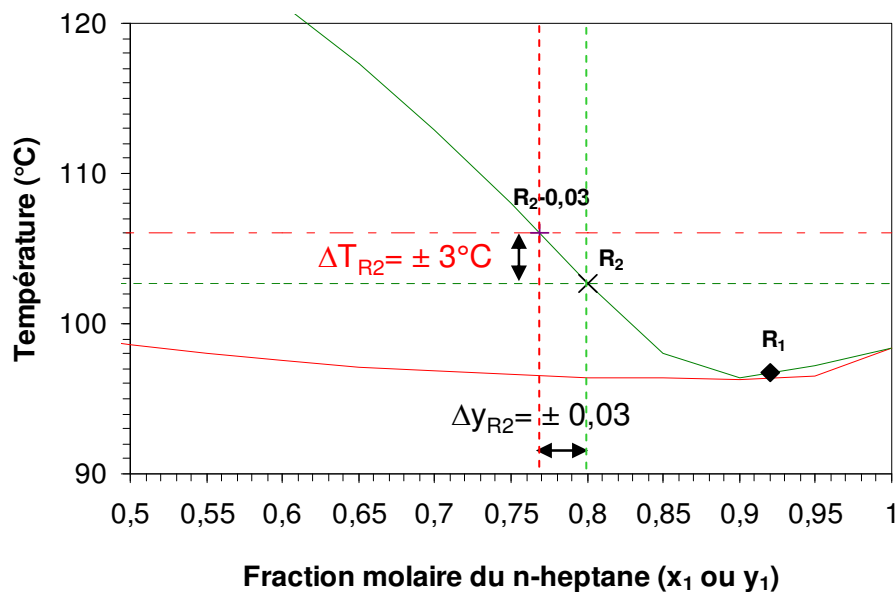
**Figure 11 : Evolution du saut thermique interne ( $\Delta T_i$ ) en fonction de  $J$  théorique pour différentes  $Q_{Eva}$**

Nous ne pouvons pas dégager non plus une tendance sur l'évolution du saut thermique interne avec la puissance de chauffe fournie  $Q_{Eva}$  à  $J$  fixe.

Normalement, à  $J$  fixe, le saut thermique ne devrait pas varier quand  $Q_{Eva}$  varie, c'est-à-dire quand le débit de vapeur  $R_1$  varie et que le débit de  $P_1$  varie proportionnellement. Des variations du saut pourraient toutefois être observées si la variation des débits de  $R_1$  et  $P_1$  dans la colonne conduisent soit à un engorgement, soit à travailler à un débit inférieur au débit de charge. Dans ce cas, alors l'efficacité de la colonne et le saut seraient réduits.

Afin d'expliquer les difficultés pour obtenir des sauts thermiques reproductibles, la figure 12 illustre sur un diagramme T-x,y l'influence de l'imprécision de mesure sur les titres molaires supposée au maximum de  $\pm 0,03$  et sa conséquence sur l'imprécision sur le saut thermique  $\Delta T_{i\text{ théo}}$ . Sur l'exemple de la figure 12 on observe que la variation de  $y_{R2}$  de 0,8 à  $y_{R2} = 0,8 - 0,03 = 0,77$  (qui peut être due à une erreur de mesure : régime non permanent, mauvaise agitation, mauvais rinçage de la ligne de prélèvement) conduit à augmenter le saut

thermique d'environ 3°C si l'on suppose dans le même temps que le point  $R_1$  est resté inchangé. En effet, les compositions des phases  $R_1$  sont à peu près constantes et comprises entre 0,9 et 0,92 correspondant à la composition de la phase riche DR à l'équilibre à la sortie du générateur pour des températures comprises entre 27 et 37°C (voir Figure 12). Le point  $R_1$  est donc proche de l'azéotrope et une variation de quelques centièmes de son titre aura moins d'influence sur la valeur de  $T_{R1}$  (la courbe de bulle étant assez plate autour de l'azéotrope).



**Figure 12 : Diagramme température-composition montrant l'évolution des températures en fonction de la variation des compositions**

Il s'avère donc que tout prélèvement réalisé en régime non permanent, ou avec une mauvaise agitation de l'échantillon pourrait aisément expliquer une incertitude de mesure sur la composition de  $R_2$  de 0,03 correspondant à une incertitude de 3 °C sur  $T_{R2}$  donc sur  $\Delta T_i$  en considérant que l'incertitude sur  $T_{R1}$  est beaucoup plus faible.

Malgré le manque de précision, nous pouvons noter que les résultats sont faibles même si les sauts thermiques obtenus vont jusqu'à 11°C mais seulement pour deux expériences non reproductibles. Malgré la dispersion des résultats, la faisabilité expérimentale du cycle modifié du TTAD est démontrée.

Un autre problème est peut-être aussi à l'origine des résultats insatisfaisants du TTAD ; il se peut que le liquide descende par une surface relativement faible de la colonne sans mouillage de toute la surface de garnissage. Ce phénomène est appelé « liquid channeling ». Dans ce cas, le liquide a tendance à s'approcher de la paroi de la colonne et les espaces vides

sont plus importants au centre de la colonne. Si le liquide touche la paroi, il ne rentre pas au sein du garnissage et il descend plus vite vers le bas de la colonne sans qu'il y ait un contact avec la vapeur et donc absorption.

En effet, le débit de vapeur  $R_2$  est trop faible. Il se peut que le distributeur du liquide  $P_1$  ne répartisse pas le liquide de façon homogène et/ou le garnissage est mal positionné dans la colonne.

Dans le cas des faibles valeurs de  $J$  pour lesquelles le débit du liquide  $F_{P1}$  est aussi faible, il est probable que la surface de garnissage ne soit pas mouillée correctement et que la surface effective de contact (gaz / liquide) soit réduite. Ceci ne permet pas un appauvrissement suffisant de la vapeur  $R_2$ , ce qui pourrait expliquer les sauts thermiques obtenus.

Pour les débits importants de liquide, nous pouvons avoir un engorgement par le liquide qui réduit l'efficacité de l'échange et explique les faibles sauts thermiques obtenus.

La colonne n'étant pas transparente, il n'est pas possible de savoir si de tels problèmes d'hydrodynamique de la colonne sont effectivement à l'origine des faibles résultats obtenus. De plus le fournisseur du garnissage a donné peu d'éléments quantitatifs sur les débits souhaités pour un régime hydrodynamique satisfaisant.

#### **IV.5.2. Influence de $J$ et de la puissance fournie à l'évaporateur sur le rendement thermique**

Nous rappelons l'équation de définition du rendement thermique :

$$\eta_{th} = \frac{Q_{Con}}{Q_{Eva}} \quad \text{Eq. 35}$$

Avec :  $\eta_{th}$  : Rendement thermique (%);  
 $Q_{Con}$  : Flux de chaleur récupéré au condenseur (W);  
 $Q_{Eva}$  : Flux de chaleur fourni à l'évaporateur (W).

Par la suite, nous déterminons deux valeurs du rendement thermique comme annoncé au paragraphe (IV.4.1) :

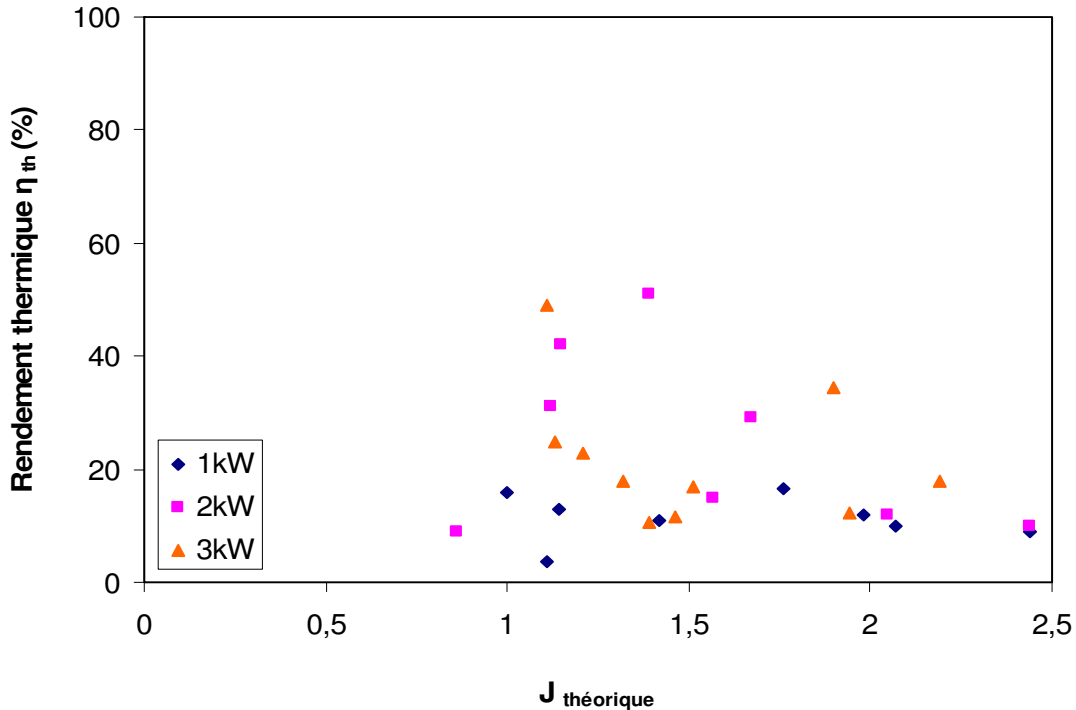
- Rendement thermique noté  $\eta_{th \min}$  déterminé en utilisant l'équation 34. Nous rappelons que le condenseur est surdimensionné et le condensat est sous refroidi. Donc, pour la détermination de  $Q_{Con}$ , nous considérons alors que le liquide CO est seulement condensé au



niveau du condenseur et donc  $T_{CO}$  est prise égale à sa valeur théorique extraite du diagramme T-x,y.

- Rendement thermique déterminé en utilisant l'équation 33 c'est-à-dire à partir du flux reçu par l'eau.

L'évolution du rendement thermique  $\eta_{th}$  et  $\eta_{th\ min}$  avec le rapport d'alimentation théorique  $J_{théorique}$  avec  $Q_{Eva} = 1$  à 3 kW sont données respectivement sur les figures 13 et 14.



**Figure 13 : Evolution du rendement thermique  $\eta_{th}$  en fonction de  $J_{théorique}$  pour différents  $Q_{Eva}$**

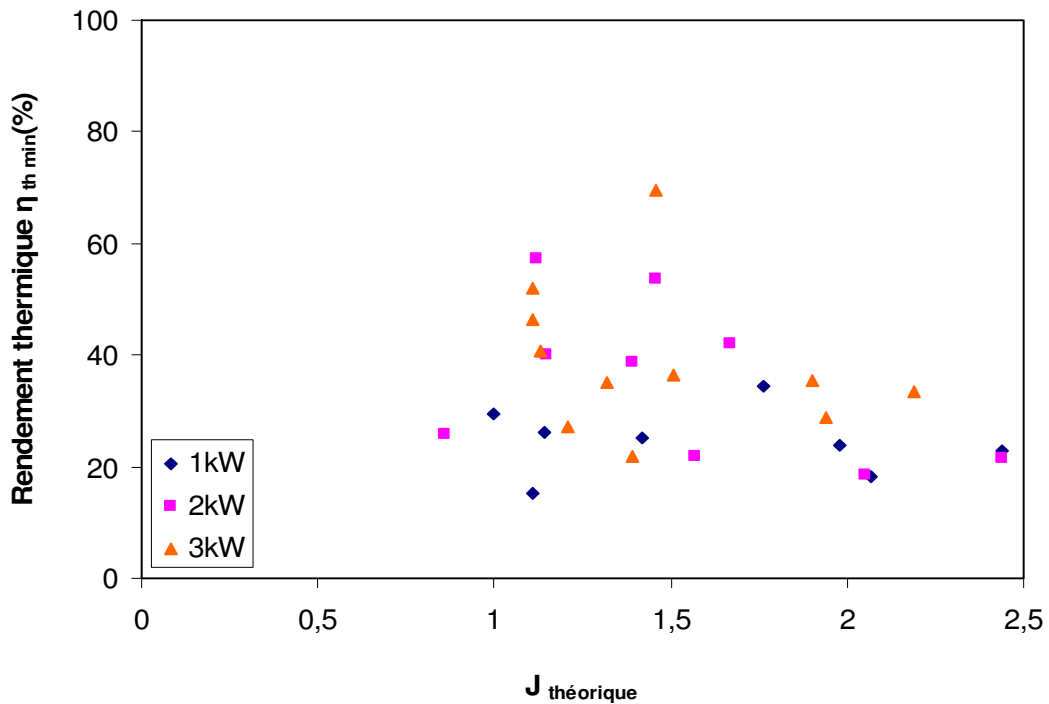
Les valeurs de  $\eta_{th}$  sont majoritairement comprises entre 10 et 50%. Nous pouvons constater que le rendement thermique semble diminuer avec  $J$  même si les valeurs restent très dispersées.

Nous pouvons noter que, pour une valeur de  $J$  donnée, lorsque la puissance de chauffe fournie à l'évaporateur,  $Q_{Eva}$ , augmente, le rendement thermique augmente pour les valeurs de  $J$  proches de 1. Pour les autres valeurs de  $J$ , les rendements pour les trois puissances de chauffe étudiées sont très proches.

Normalement, le rendement « théorique » en absence de perte ne devrait pas être affecté par la variation de  $Q_{Eva}$  si le régime hydrodynamique reste toujours satisfaisant dans la

colonne. Si toutefois, les pertes thermiques en particulier au niveau de l'évaporateur sont constantes quelle que soit la puissance cédée par l'huile (car les températures de paroi ne changent pas) alors le rendement expérimental pourrait augmenter avec  $Q_{Eva}$  d'après l'équation 36 ci-dessous.

$$\eta_{exp} = \frac{Q_{cond\ exp}}{Q_{Eva\ exp}} = \frac{\eta_{théo} \cdot (Q_{Eva\ exp} - Q_{pertes\ Eva})}{Q_{Eva\ exp}} = \eta_{théo} \cdot \left( 1 - \frac{Q_{pertes\ Eva}}{Q_{Eva\ exp}} \right) \quad \text{Eq. 36}$$



**Figure 14 : Evolution du rendement thermique  $\eta_{th\ min}$  en fonction de  $J_{théorique}$  pour différents  $Q_{Eva}$**

Les valeurs de  $\eta_{th\ min}$  varient entre 20 et 70%, avec une valeur maximale atteinte pour J proche de 1,5 et  $Q_{Eva} = 3\ kW$ .

Nous pouvons constater que le rendement thermique  $\eta_{th\ min}$  semble aussi diminuer avec J même si les valeurs restent dispersées.

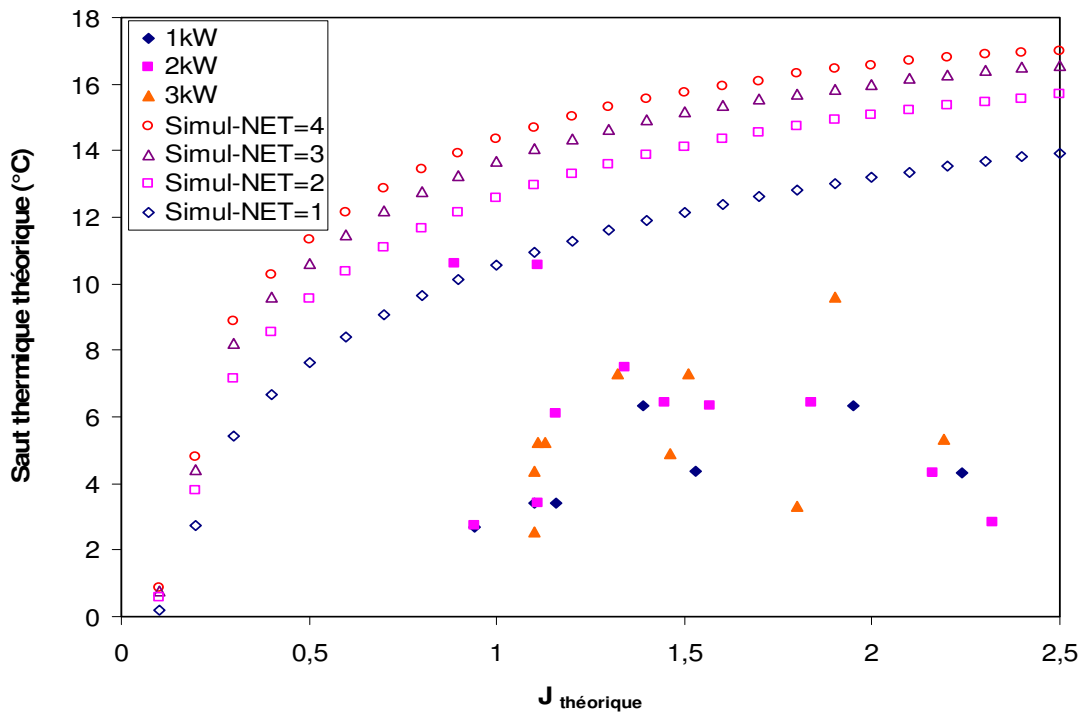
L'influence de la puissance sur  $\eta_{th\ min}$  pour une valeur de J fixe n'est pas toujours la même selon la valeur et / ou l'intervalle de J considérée. Mais le plus souvent, les rendements  $\eta_{th\ min}$  les plus élevés sont obtenus pour les valeurs les plus grandes de  $Q_{Eva}$  malgré quelques points observés avec un rendement faible pour  $Q_{Eva} = 3\ kW$ . Ceci pourrait s'expliquer par des pertes thermiques constantes à l'évaporateur (voir équation 36).

Les valeurs du rendement  $\eta_{th\ min}$  sont faibles et inférieures à celles escomptées (voir aussi figure 16). Ceci peut s'expliquer par le faible préchauffage du liquide DRC car le débit de condensat est trop faible ainsi que sa température. Il faut donc fournir davantage de chaleur à l'évaporateur.

Afin de vérifier la validité des résultats de simulation du cycle, nous présentons une comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus.

#### IV.5.3. Comparaison des performances mesurées et simulées

La figure 15 présente une comparaison des sauts thermiques expérimentaux et simulés en fonction de  $J$ . Les résultats de la simulation sont obtenus pour une colonne de RI à NET = 1 à 4 étages théoriques et en fixant le débit  $F_{R1}$  égal à 1 mol/s.



**Figure 15 : Comparaison du saut thermique interne ( $\Delta T_i$ ) simulés et expérimentaux**

Les résultats de la simulation sont bien meilleurs que ceux issus de l'expérience. La différence entre les valeurs prédites par simulation et celles mesurées expérimentalement est acceptable seulement pour deux points expérimentaux : valeurs de  $J$  proches de 1 et  $Q_{Eva} = 2kW$ . Pour les autres valeurs de  $J$ , les valeurs mesurées (calculées à partir de  $T_{R2}$  théorique) du saut thermique sont très inférieures à celles déterminées par simulation. La simulation numérique prévoit par exemple pour  $J=1,5$  un saut thermique de  $12^\circ C$  pour NET = 1 et  $16^\circ C$  pour NET = 4 alors qu'on mesure au mieux  $7^\circ C$ .

L'écart sur les sauts thermiques mesurés et calculés peut s'expliquer par des températures  $T_{P1}$  très différentes. Alors que la simulation prévoit une température  $T_{P1}$  de l'ordre de  $110^{\circ}\text{C}$  pour  $J$  voisin de 1,5, le flux  $P_1$  est préchauffé au maximum à  $80^{\circ}\text{C}$  expérimentalement. La modification de configuration expérimentale n'a pas suffi à obtenir un préchauffage de  $P_1$  aussi efficace que nous le souhaitions. En effet la température calculée par simulation est égale à  $T_{P2}$  moins un pincement imposé de  $5^{\circ}\text{C}$ . Expérimentalement, la surface de l'échangeur et son coefficient d'échange ne sont pas suffisants pour atteindre un pincement si faible. Le préchauffage insuffisant de  $P_1$  par rapport à la simulation explique un appauvrissement moins important de  $R_2$  ce qui conduit à une température  $T_{R2}$  et à un saut thermique plus faibles. La plus faible valeur de  $T_{P1}$  conduit également à une baisse du débit de vapeur  $R_2$  produit puisqu'une partie de la vapeur montant dans la colonne va se condenser pour porter le liquide  $P_1$  à son point d'ébullition, ce qui contribue à réduire le rendement comme montré dans le paragraphe suivant.

L'écart sur les sauts thermiques mesurés et calculés pourrait aussi s'expliquer par le fait que la colonne expérimentale n'est pas équivalente à 4 étages théoriques. Nous allons le vérifier par la suite (voir Figure 17).

La figure 16 montre une comparaison des valeurs de  $\eta_{th\ min}$  simulées et mesurées. Comme pour le saut thermique, les rendements thermiques mesurés expérimentalement sont significativement plus faibles que ceux obtenus par simulation numérique quel que soit le NET considéré entre 1 et 4.

Cette différence s'explique notamment par le fait que le débit  $F_{R2}$  expérimental est nettement inférieur au débit simulé. Le rapport  $F_{R2}/F_{R1}$  moyen observé sur toutes nos expériences est de 0,38 et varie entre 0,1 et 0,73 alors que la simulation prévoit que ce rapport soit compris entre 0,94 et 1. Ce faible débit de  $R_2$  s'explique, comme évoqué précédemment par un préchauffage de  $P_1$  moins bon que celui prévu par la simulation qui suppose une pincement minimal de  $5^{\circ}\text{C}$  entre  $T_{P2}$  et  $T_{P1}$  dans l'échangeur  $EC_1$ .

De plus, la simulation prévoit une valeur de  $T_{DRC}$  égale à environ  $80^{\circ}\text{C}$  pour la gamme de  $J$  étudiée expérimentalement car le préchauffage de DR est assuré par le condensat bouillant. Expérimentalement, la température maximale de DRC est seulement de  $52^{\circ}\text{C}$  car le condensat est sous-bouillant du fait du surdimensionnement du condenseur et car le débit de condensat est plus faible que prévu. Le faible préchauffage de DRC par rapport à la simulation conduit pour un  $Q_{Eva}$  fixé à un débit de vapeur  $R_1$  réduit par rapport à la

simulation. Ceci conduit aussi à un débit de  $R_2$  réduit du fait d'un débit de  $R_1$  réduit et du préchauffage insuffisant de  $P_1$  évoqué précédemment.

Le rendement thermique mesuré inférieur à celui déterminé par la simulation est aussi lié au fait que les pertes thermiques ne sont pas prises en compte dans la simulation. Ces pertes conduisent à réduire  $F_{R1}$  et  $F_{R2}$  et à réduire les températures des phases entrant dans la colonne pour un  $Q_{Eva}$  fixé.

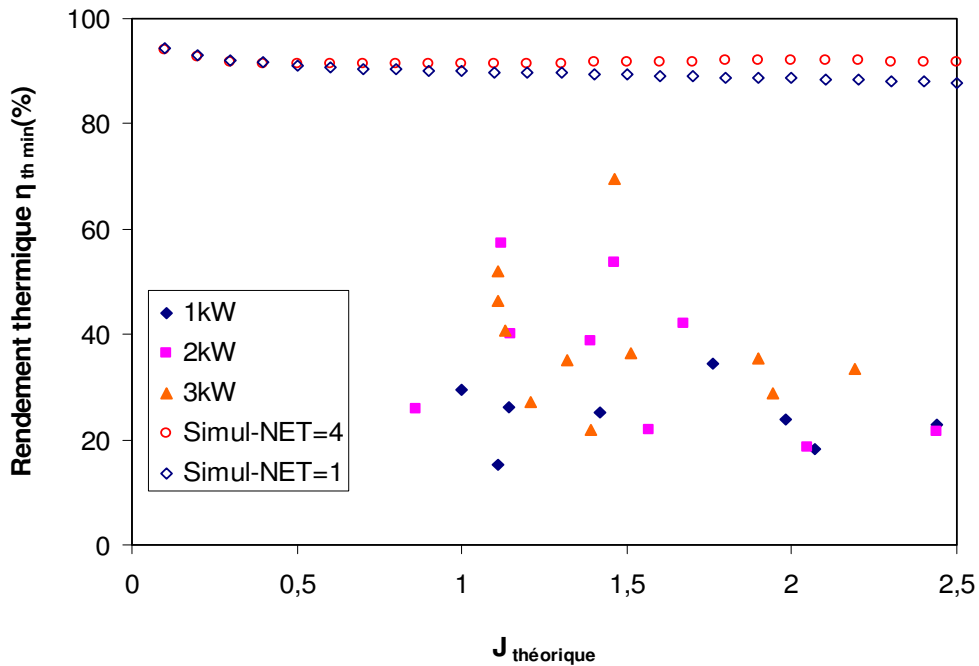


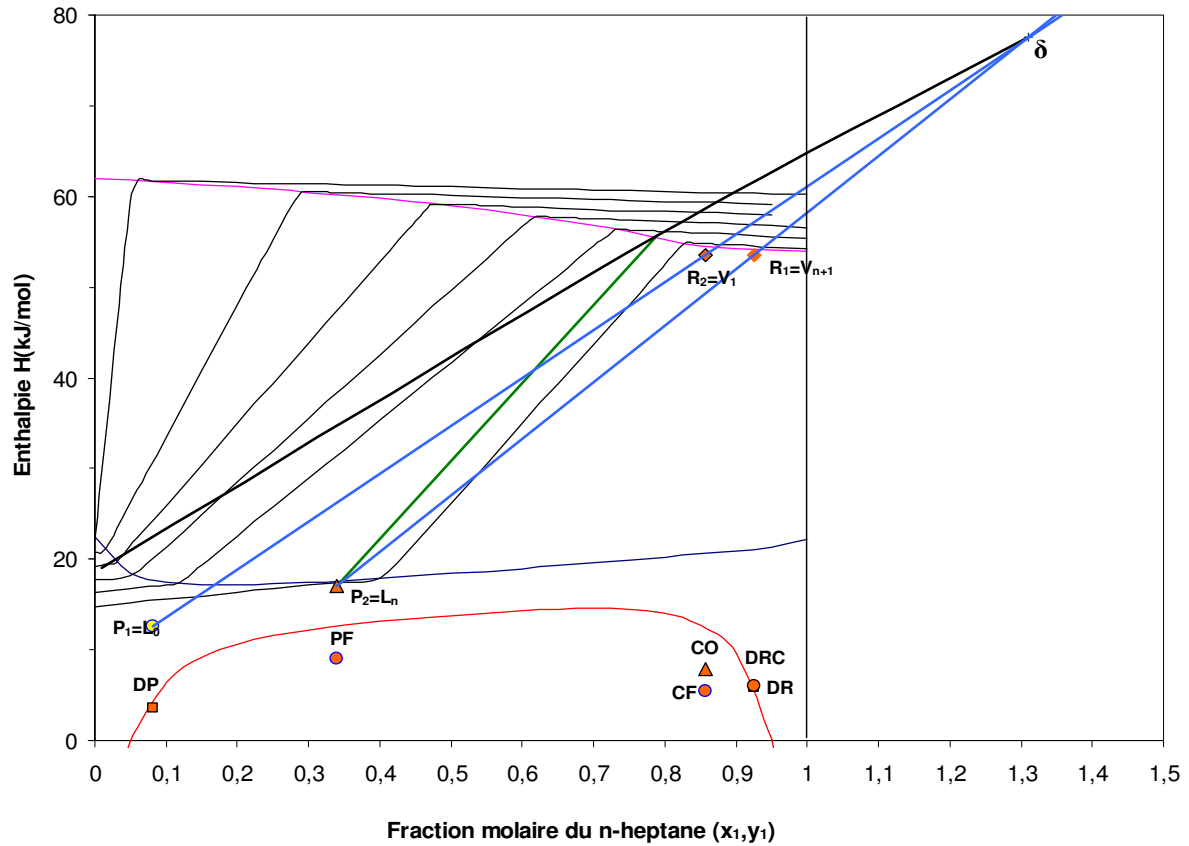
Figure 16 : Comparaison du rendement thermique ( $\eta_{th\ min}$ ) simulé et mesuré

#### IV.5.4. Détermination du nombre d'étages théoriques de la colonne (NET)

La colonne de rectification inverse a été dimensionnée pour correspondre à 4 étages théoriques. Nous allons vérifier cette valeur expérimentalement.

Nous déterminons alors à partir des résultats précédents, les points de base du tracé du nombre d'étages théoriques et procédons ainsi à la construction de Ponchon et Savarit. A partir des enthalpies calculées, les points  $P_1$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  et  $P_2$  sont placés et les étages théoriques sont tracés (voir paragraphe (I.1.2.b.) de la partie 2 du chapitre 3).

Nous rappelons que le point  $\delta$  se trouve alors à l'intersection des deux droites ( $R_2P_1$ ) et de ( $R_1P_2$ ) (voir Figure 17).



**Figure 17 : Diagramme avec construction de Ponchon-Savarit avec les résultats expérimentaux pour  $J = 1,46$  et  $Q_{Eva} = 2kW$**

Le nombre d'étages théoriques de la colonne de RI expérimentale déterminé d'après la figure 17 est inférieur à 1. En effet, le tracé d'un seul étage correspond à une isotherme dépassant le point  $R_2$ . Pour toutes les expériences effectuées, un nombre d'étages théoriques inférieur à 1 est obtenu. Ce résultat est faible par rapport à la valeur théorique de 4 donnée par le fournisseur de la colonne.

Ce faible nombre d'étages est peut être dû au fait que les phases entrantes dans la colonne ne sont pas assez pures. Le nombre d'étages théoriques expérimental très faible obtenu laisse penser que la surface de contact liquide ( $P_1$ ) /gaz ( $R_2$ ) est très faible ; probablement à cause du phénomène de « liquid channeling ». Ceci peut expliquer la faible efficacité de la colonne expérimentale.

## V. AMELIORATION

Nous proposons quelques améliorations à effectuer sur le pilote afin d'en améliorer les performances et aussi d'étudier expérimentalement l'influence d'autres paramètres opératoires :

- Ajouter un débitmètre à l'entrée du générateur pour mesurer et ainsi régler le débit d'eau de refroidissement ;
- Utiliser un autre fluide de refroidissement au niveau du générateur afin de pouvoir travailler à des températures de démixtion plus faibles ;
- Augmenter la surface d'échange thermique au niveau du générateur ;
- Remplacer le condenseur par un autre de surface d'échange plus faible et utiliser une circulation ascendante de la vapeur afin d'éviter le sous-refroidissement du condensat pour mieux préchauffer le liquide DR et ainsi augmenter le rendement thermique du TTAD ;
- Revoir le mode de régulation de la température de l'huile (actuellement tout ou rien) qui conduit à de fortes fluctuations sur le flux thermique échangé dans l'évaporateur, et par conséquent à un débit  $F_{R1}$  variable. Le régime permanent est ainsi difficile à observer ;
- Changer les variateurs de fréquence associés aux pompes  $P_1$  et  $P_2$ , afin de pouvoir étudier une plage plus importante de débits (notamment pour pouvoir travailler à des valeurs plus élevées de  $J$ ) et donc des débits de  $R_1$  plus faibles) et gagner en précision sur les valeurs des débits ;
- Pour éviter le phénomène « liquid channeling », des redistributeurs peuvent être utilisés afin de renvoyer le liquide au centre de la colonne. Normalement, deux redistributeurs doivent être au minimum espacés d'une distance équivalente à 3 ou 5 fois le diamètre de la colonne.
- Mettre un piège ou un séparateur gaz / liquide ou un autre dispositif entre la sortie de l'évaporateur et l'entrée de la colonne. Ce dispositif permettra de s'assurer que ce qui entre dans la colonne est seulement de la vapeur saturante. Ce dispositif doit en outre nous permettre de connaître avec précision le débit de vapeur envoyé dans la colonne.
- Mettre un séparateur de brouillard en sortie de colonne.

## VI. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons pu décrire l'unité pilote du thermo transformateur à absorption-démixtion (TTAD) conçu et mis en place au sein de notre laboratoire. L'installation a été dimensionnée, construite et expérimentée. Nous avons pu démontrer la faisabilité du cycle modifié du TTAD. Nous avons étudié différentes configurations et nous avons effectué de nombreuses modifications dans le cycle de l'unité pilote afin d'améliorer ses performances.

Au cours des expériences effectuées, nous avons obtenu des valeurs de saut thermiques inférieures à celles obtenues par l'outil de simulation numérique. Ces différences sont a priori à mettre au compte des pertes thermiques, des erreurs de mesures expérimentales et surtout des hypothèses de calcul notamment celle d'un pincement minimal de 5°C dans les échangeurs thermiques EC<sub>1</sub> et EC<sub>2</sub> non vérifiée expérimentalement.

Nous avons pu atteindre un saut thermique de 11°C au maximum, ce qui permet de confirmer la faisabilité de ce TTAD. Le pilote expérimental reste à optimiser pour améliorer la précision des mesures grâce à un fonctionnement plus stable et reproductible. Les pertes thermiques pourraient aussi être réduites et l'échange dans la colonne amélioré.

Mais les valeurs de saut restent faibles et loin des valeurs souhaitables, de l'ordre de 50°C pour une utilisation industrielle des TTAD afin de revaloriser des chaleurs résiduelles. Pour atteindre de tels sauts, des études et approfondissements de notre recherche de nouveaux couples sont encore nécessaires pour trouver d'autres mélanges de travail parmi les mélanges que nous n'avons pas pu étudier par manque de données d'équilibres de phases (ELV) (voir partie 3 du chapitre 4).



## RÉFÉRENCES

Algeyer, G. Optimisation des paramètres opératoires d'une pompe à chaleur à absorption-démixtion, Rapport de stage, LRGP, 2010.

Alonso, D. Thermo-transformateur à absorption-démixtion: Expérimentation et Optimisation. Thèse Génie des procédés, Vandoeuvre-les-Nancy : INPL, 2000.

DIPPR, the Design Institute for Physical Property Data, Data compilation of pure compound properties, 1985, version 8.0. USA.

Tilland, A. Etude d'une pompe à chaleur à absorption-démixtion, Rapport de stage, LRGP, 2009.

## NOTATIONS

### Abréviations

DMF : N, N, Dimethyl formamide  
DP : Démixat (solution) pauvre  
DR : Démixat (solution) riche  
DRC : Démixat (solution) riche préchauffé  
ELL : Equilibre liquide-liquide  
ELV : Equilibre liquide-vapeur  
ER : Eau de réseau  
NET : Nombre d'étages théoriques  
PF : Liquide enrichi refroidi sortant en pied de la colonne de rectification inverse  
 $P_2$  : Liquide enrichi sortant en pied de la colonne de rectification inverse  
 $P_1$  : Liquide pauvre entrant tête de colonne de rectification inverse  
 $R_1$  : Vapeur riche entrant bas de colonne de rectification inverse  
 $R_2$  : Vapeur appauvrie sortant en tête de colonne de rectification inverse  
RI : Rectification inverse  
TTAD : Thermo Transformateur à Absorption-Démixtion

### Symboles

$C_{p_{gi}}$  Capacité calorifique du gaz parfait du composé i (J/mol/K)  
 $C_{p_{li}}$  Capacité calorifique du liquide du composé i (J/mol/K)  
 $D_i$  : Débitmètres  
 $EC_1, EC_2$  et  $EC_3$  : Echangeurs de chaleur 1, 2 et 3  
F : Débit molaire (mol/s)  
H : Enthalpie molaire de vapeur (J/mol)  
h : Enthalpie molaire du liquide (J/mol)  
J : Rapport d'alimentation  
 $P_i$  : Pompe  
Q : Quantité de chaleur (W)  
 $Q_m$  : Débit massique (kg/s)  
 $Q_v$  : Débit volumique ( $m^3/s$ )

$R_1$  et  $R_2$  : Régulateurs  
 $R_{CO}$  et  $R_{P_2}$  : Pot de recette pour récupération du flux CO et du flux  $P_2$   
T : Température (°C)  
 $V_i$  : Vannes  
x : Fraction molaire du composé volatil dans la phase liquide (-)  
y : Fraction molaire du composé volatile dans la phase vapeur (-)

### Indices

Démix : Démixtion  
max : maximum  
opt : Optimum  
théo : Théorique  
1 : désigne le composé le plus volatil  
2 : désigne le composé le moins volatil  
DP, DR, DRC, PF,  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  : Noms des différentes phases dans le cycle de TTAD (voir abréviations ci-dessus)

### Symboles grecs

$\Delta P_i$  : Différence de pression régnant au niveau du pot de recette i (Pa)  
 $\Delta T_i$  : Saut thermique interne (°C)  
 $\Delta T_{pin}$  : Pincement thermique (°C)  
 $\eta_{th}$  : Rendement thermique (%)



## **CONCLUSION GENERALE**

### CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de cette thèse était d'examiner, par simulation numérique, le fonctionnement d'un thermo-transformateur à absorption-démixtion (TTAD) pour mieux comprendre les différents facteurs qui influencent ses performances afin de les améliorer. Rappelons que l'originalité de ce thermo-transformateur est d'utiliser un mélange partiellement miscible qui se sépare gratuitement à basse température dans un décanteur. Dans le TTAD proposé, l'opération d'absorption est réalisée dans une colonne de rectification inverse qui permet de produire un liquide enrichi et une vapeur appauvrie en composé le plus volatil. La condensation de cette vapeur permet de récupérer de la chaleur à un plus haut niveau de température au condenseur. Le TTAD doit permettre en utilisant un flux de chaleur résiduaire à moyen niveau de fournir un flux de chaleur légèrement plus faible mais à plus haute température au condenseur pour améliorer l'efficacité énergétique de nombreux procédés industriels.

La complexité des équilibres de phases (ELV et ELL) mis en jeu dans le TTAD a conduit à développer un **outil de simulation numérique** dans lequel nous avons retenu des hypothèses simplificatrices afin d'obtenir un bon compromis entre précision, robustesse et simplicité. Nous avons privilégié des modèles thermodynamiques faisant intervenir des paramètres physiques simples afin de mettre en évidence plus aisément l'influence des propriétés des mélanges étudiés. Ainsi nous avons retenu l'équation empirique de Cox et Herington pour décrire l'équilibre liquide-liquide, elle fait en particulier intervenir la température critique supérieure de miscibilité et la composition du mélange à cette température. Le calcul des courbes d'équilibre liquide-vapeur utilise l'équation de Clausius Clapeyron pour prédire les pressions de vapeur saturante en fonction de la température grâce à la connaissance de la chaleur latente de vaporisation pour une température donnée. Les coefficients d'activité sont calculés grâce au modèle NRTL. Enfin, les enthalpies sont calculées en supposant des capacités calorifiques indépendantes de la température.

La combinaison des ces « modèles thermodynamiques » avec les équations bilans sur les différents éléments du TTAD (supposés sans perte thermique) et à la méthode de Ponchon et Savarit pour prévoir les compositions des phases sortant de la colonne de rectification inverse permet de prédire les performances d'un TTAD en fonction des conditions opératoires et des propriétés physico-chimiques des composés purs et des mélanges. Les critères de performances calculés sont essentiellement le saut thermique et le rendement thermique.

Grâce à cet outil de simulation, **l'influence des conditions opératoires** (Rapport d'alimentation, Débit de vapeur entrant dans la colonne, Température de démixtion) a été étudiée pour un mélange de référence le n-Heptane / DMF et pour deux types de cycle.

Nous retiendrons ici uniquement les résultats du **cycle modifié** qui présente de meilleures performances grâce à la récupération de chaleur du condensat et du liquide sortant en pied de colonne. Ces liquides chauds sont utilisés afin de préchauffer d'une part le démixat riche entrant dans l'évaporateur pour réduire la quantité de chaleur à apporter à l'évaporateur et d'autre part le démixat pauvre en tête de la colonne pour favoriser l'appauvrissement de la vapeur  $R_2$  en tête de colonne. Le paramètre opératoire le plus influent et le plus facile à faire varier expérimentalement est le rapport d'alimentation, équivalent au taux de reflux pour une colonne à distiller. L'existence d'une valeur optimale de 1,1 pour ce rapport a été montrée. Elle permet d'atteindre un saut thermique de  $12,4^\circ\text{C}$  pour une colonne avec 4 étages théoriques. Cette valeur correspond aussi à un rendement thermique maximal d'environ 93%. Comme attendu, l'accroissement du nombre d'étages théoriques permet d'améliorer l'échange dans la colonne et d'augmenter le saut thermique sans affecter le rendement. L'influence de la température de démixtion a aussi été étudiée. Pour le cycle modifié, il est souhaitable de réduire cette température de démixtion pour accroître le saut thermique. Cette baisse de la température de démixtion ne présente cependant pas d'intérêt technique et économique si cela conduit à utiliser une source froide coûteuse dont la température est très inférieure à l'environnement.

L'outil de simulation a aussi été utilisé pour la **recherche de nouveaux couples de travail**. La complexité du problème de trouver de nouveaux mélanges nous a conduits à procéder par étapes.

La première étape a consisté à faire varier une à une puis simultanément les propriétés des composés purs et du mélange ( $L_{Vi}$  à  $T_{eb\ i}$ ,  $C_{pli}$ ,  $C_{pgi}$ , paramètres du modèle NRTL, paramètres de l'équation de Cox et Herington) dans la gamme  $\pm 30\%$  autour des propriétés des composés du mélange de référence n-Heptane / DMF. Il a ainsi été mis en évidence qu'il était souhaitable de réduire la chaleur latente de vaporisation du composé le plus volatil et d'augmenter celle du composé lourd pour accroître le saut thermique. De même, il faut une largeur de la lacune de miscibilité la plus grande possible. L'influence du paramètre  $\alpha$  du modèle NRTL est aussi très importante. La meilleure combinaison des propriétés du mélange variées dans la gamme  $\pm 30\%$  autour des propriétés du mélange n-Heptane / DMF a conduit à un saut thermique maximal de  $32^\circ\text{C}$  pour le cycle modifié. Mais il est peu probable qu'un

couple présentant ces propriétés optimales existe. Cette première étape a permis aussi de définir les critères de sélection de mélanges susceptibles d'être utilisables dans un TTAD.

La deuxième étape pour la recherche de nouveaux mélanges de travail a ainsi permis de sélectionner 17 mélanges réels parmi près de 300 mélanges présentant un équilibre liquide-liquide. Le saut thermique maximal a été calculé pour ces 17 mélanges grâce à l'outil de simulation après une étape de régression de nombreuses données expérimentales en particulier d'équilibre liquide-liquide. Les sauts thermiques maximaux calculés sont d'environ 20°C dans le meilleur des cas, ce qui reste inférieur à l'objectif pour une application industrielle. Le meilleur mélange trouvé est l'hexane / DMF qui permet d'atteindre un saut thermique de l'ordre de 21°C pour le cycle modifié. Cependant, ces résultats sont basés sur une régression peu satisfaisante des données expérimentales d'équilibre liquide-liquide, donc ce mélange n'a pas été retenu pour la partie expérimentale de ce travail. Enfin, d'autres mélanges pour lesquels nous ne disposons pas de données d'équilibre liquide-vapeur mais qui pourraient être envisagés comme mélange de travail ont été mis en évidence. La mesure des équilibres de phases pour ces couples fournira des données pour calculer ultérieurement les performances d'un TTAD et confirmer ou non leur intérêt. Nous avons donc proposé de mesurer les données en particulier pour les mélanges suivants :

- 2,2-diméthylbutane / Nitrométhane ;
- Nitrométhane / Nonane ;
- Nitrométhane / 1-Dodécanol.

La dernière partie de ce travail a montré **les résultats expérimentaux obtenus avec une unité pilote utilisant le mélange n-Heptane / DMF** prévue pour une puissance maximale à l'évaporateur de 4 kW. Nous avons proposé une nouvelle modification du cycle par rapport au cycle proposé dans la partie simulation de ce travail. En effet, au vu des premiers résultats décevants où le faible débit de vapeur produit en tête de colonne ne permettait pas un bon préchauffage du liquide entrant en tête de colonne, nous avons proposé de réchauffer le démixat pauvre par le liquide sortant en pied de colonne au lieu d'utiliser la chaleur du condensat. Ceci permet d'avoir un saut thermique qui augmente quand le rapport d'alimentation augmente mais au détriment du rendement qui baisse légèrement.

Les résultats montrent la faisabilité expérimentale de ce cycle modifié de TTAD. La valeur maximale du saut thermique atteinte est de 11°C tandis que le rendement thermique atteint rarement plus de 50%. Mais les résultats très dispersés sur l'évolution du saut

thermique ou du rendement en fonction du rapport d'alimentation sont difficilement interprétables. La dispersion s'explique par la difficulté à bien réguler les débits ou les flux échangés et par les incertitudes de mesure en particulier sur le saut thermique et sur le rapport d'alimentation puisque le débit de vapeur entrant réellement dans la colonne n'est pas connu. Les valeurs mesurées du saut thermique et du rendement sont inférieures à celles prédites par la simulation du fait d'un préchauffage moins important que prévu des phases DP et DR liées aux capacités limitées des échangeurs  $EC_1$  et  $EC_2$  qui ne permettent pas d'atteindre un pincement thermique de  $5^\circ\text{C}$  tel qu'imposé dans la simulation. Les pertes thermiques et le surdimensionnement du condenseur non pris en compte dans le modèle expliquent aussi en partie l'écart entre les valeurs mesurées et calculées.

Des pistes sont proposées pour améliorer le pilote et obtenir des résultats plus fiables et des performances accrues. Le pilote doit aussi être adapté pour permettre l'emploi d'autres mélanges de travail.

Malgré la démonstration expérimentale de la faisabilité de ce cycle de TTAD, et les sauts thermiques encourageants obtenus :  $11^\circ\text{C}$  au maximum, ceci reste insuffisant pour envisager une application industrielle.

Il est donc impératif de poursuivre la recherche d'autres couples de travail pour atteindre un saut thermique d'au moins  $50^\circ\text{C}$ . Des mesures d'équilibre de phases sont nécessaires pour prédire les performances d'un TTAD utilisant les mélanges sélectionnés dans le chapitre 4 afin de déterminer s'ils peuvent répondre à cet objectif. D'autres pistes comme l'utilisation de mélanges binaires additionnés d'un sel pourrait aussi être envisagée, cette voie de recherche sera développée dans les perspectives qui suivent.





## **PERSPECTIVES**

## PERSPECTIVES

Nous avons pu voir au travers de ce travail que la recherche de mélanges binaires utilisables dans les Thermo-Transformateurs à Absorption Démixtion est délicate. Sur les 17 mélanges sélectionnés dans le chapitre 4, aucun ne permet d'atteindre un saut supérieur à 25°C. Il est proposé d'étudier d'autres couples pour lesquels les performances d'un TTAD n'ont pas pu être calculées par manque de données d'équilibre de phases. Il n'est pas certain qu'un des mélanges sélectionnés permette d'atteindre un saut d'intérêt industriel d'au moins 50°C. Certains couples permettraient peut-être d'atteindre des sauts thermiques intéressants mais ne peuvent être envisagés pour des raisons de toxicité. Il semble donc nécessaire d'élargir les pistes de recherche de couples vers d'autres mélanges en particulier ternaires.

Nous proposons donc d'étudier l'effet d'ajout d'un sel ou d'un 3<sup>ème</sup> corps à un mélange partiellement miscible afin d'élargir sa lacune de miscibilité et / ou de modifier l'équilibre liquide-vapeur. Nous avons débuté l'étude bibliographique sur l'effet d'ajout d'un sel ou d'un 3<sup>ème</sup> corps sur les équilibres de phase. Bien que le travail s'avère complexe et long, nous sommes convaincus que cette démarche ouvre de nouvelles perspectives pour l'étude et l'intégration de nouveaux mélanges.

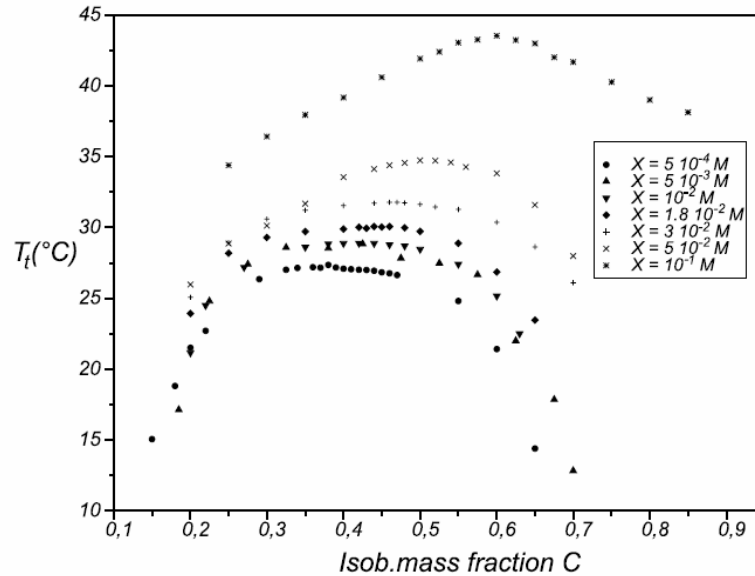
Nous présenterons ici quelques exemples extraits d'études effectuées sur certains mélanges. En effet, l'étude de l'effet de sel, a été abordée par de nombreux auteurs. Nous allons montrer à partir de quelques exemples, que l'ajout d'un sel ou d'un 3<sup>ème</sup> corps permet en effet de changer les équilibres de phases (ELV et ELL). Nous nous sommes surtout intéressés en premier lieu à l'étude de l'effet de sel sur les équilibres liquide-liquide.

## INFLUENCE D'UN SEL SUR L'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

L'équilibre liquide-liquide est une conséquence de l'existence de forces intermoléculaires. L'ajout de sel dans n'importe quel système introduit des forces ioniques qui peuvent avoir une influence sur ces interactions et donc sur la courbe de miscibilité. [Aznar et al., 2000]

Plusieurs auteurs ont étudié l'effet de l'addition d'un sel sur l'équilibre liquide-liquide. Le tableau 1 regroupe quelques éléments de ces études. Toumi et al. [Toumi et al., 2002] par exemple ont étudié l'effet du chlorure de potassium (KCl) sur la courbe de miscibilité du mélange Acide isobutyrique / Eau. La figure 1 montre l'effet d'ajout de sel sur la courbe de

miscibilité du mélange. La température critique du système Acide isobutyrique / Eau augmente avec la concentration en KCl ainsi que la largeur de la lacune de miscibilité.



**Figure 1 : Diagramme Température-composition (T-x) du mélange Acide iso-butyrique / Eau avec ajout de KCl [Toumi et al., 2002]**

*X désigne la concentration molaire en chlorure de potassium*

Les études regroupées dans le tableau 1 montrent que l'addition d'un sel permet de réduire la solubilité mutuelle des composés. Ceci est favorable à l'utilisation de mélanges binaires additionnés de sel puisqu'il a été montré que l'élargissement de la lacune de miscibilité permet d'accroître le saut thermique. De plus, cela permet d'envisager l'utilisation de mélanges peu coûteux (puisque un composé est de l'eau) et moins toxiques ou nocifs que certains composés étudiés dans le chapitre 4. Il faudra cependant veiller à éviter les problèmes de corrosion ou de cristallisation du sel.

**Tableau 1 : Récapitulatif des différentes études sur l'effet d'ajout de sel sur les équilibres liquide-liquide**

Mélange étudié	Sel étudié	Effet observé	Conditions	Référence
Eau / Tri-éthyle amine	NaCl	Elargissement de la courbe de miscibilité	Température : 20, 30, 40°C	De Santis, 1976
Eau / n-butanol	NaCl	Influence de la température sur la distribution du sel entre les deux phases.	Températures : 20, 30, 40°C	De Santis et al. 1976
PEG 6000 / Eau	MgSO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaSO <sub>4</sub>	Elargissement de la lacune de miscibilité.	Température : 20°C	Salabat, 2001
Acide isobutyrique / Eau	KCl	Augmentation de la température critique du système et Elargissement de la lacune de miscibilité.	6 Conc. de KCl de 5.10 <sup>-4</sup> à 10 <sup>-1</sup> M	Toumi et al. 2002
Eau / 1-butanol / Acétone	NaCl, CH <sub>3</sub> COONa	Elargissement de la lacune de miscibilité	Température : 20 et 40°C	Santos et al., 2001

### MODELISATION DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE EN PRESENCE DE SEL

Pour prédire les performances d'un TTAD qui utiliserait des mélanges binaires additionnés de sel, il est nécessaire de modéliser l'influence de sel sur les équilibres liquide-liquide. Nous avons recensé les modèles utilisés pour prédire les équilibres de phases avec des mélanges binaires additionnés de sel qui sont donnés dans le tableau 2.

**Tableau 2 : Récapitulatif des différentes études sur la prédiction de l'effet d'ajout de sel et les modèles thermodynamiques utilisés**

Mélange étudié	Sel étudié	Conditions	Modèle utilisé	Références
Eau / Polyéthylène glycol (PEG <sub>2000</sub> )	Citrate de sodium	----	UNIQUAC, NRTL, UNIFAC, méthode d'ASOG	Perumalsamy et Murigesan, 2006
Polyéthylène glycol (PEG <sub>6000</sub> ) / Eau	Succinate sodium, formate sodium	Température: 20°C	Modèle NRTL	Zafarani-Moattar, Hamzehzadeh, 2005
Benzène / Eau	NaCl, (Na <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Température : 25°C, concentrations massiques : 10%, 20%	Modèle de l'énergie d'excès	Wang et al., 2006
Eau / 2-butanone, Eau / Acétate d'éthyle	KI, KBr, NaBr, LiCl	Température : 20°C	Modèle NRTL électrolyte à 3 contributions	Al Sahhaf et al., 1999
Eau / 1-butanol / Acétone	NaCl, CH <sub>3</sub> COONa	Température : 20 et 40°C	Modèle NRTL	Santos et al., 2001
Eau / Butanol, Eau / Butanone	NaCl, KCl, KBr	-----	Modèle de Chen	Li et al., 1995

Certains des modèles évoqués dans le tableau 2 utilisent la corrélation empirique de Setschenow (1889) pour décrire la distribution du sel entre les deux liquides relativement immiscibles. Cette équation est généralement valide pour les concentrations faibles de sel. [De Santis et al., 1976].

Le modèle NRTL est aussi souvent utilisé pour la modélisation de l'ELL avec ajout de sel. L'équation NRTL modifiée par Tan permet de prédire l'effet de sel dissout sur le coefficient d'activité du composé solvant dans la solution en utilisant des paramètres d'interaction sel-solvant. Ce paramètre dépend de la concentration du sel dans la phase liquide. [Tan et al., 1999].

## **INFLUENCE D'UN SEL SUR L'ÉQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR**

Plusieurs études de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-vapeur montrent que l'addition de sel dans un mélange peut par exemple permettre d'éliminer un azéotrope. L'étude de l'effet du sel sur la volatilité relative des composés et la température d'ébullition des mélanges est à poursuivre.

## **PERSPECTIVES**

Une étude expérimentale des équilibres de phase Liquide-Liquide et Liquide-Vapeur est nécessaire pour des mélanges additionnés de sel avant d'envisager l'utilisation de tels mélanges dans un TTAD. On privilégiera d'abord l'étude de mélanges avec de l'eau.

S'il s'avère que l'addition d'un sel permet d'élargir la lacune de miscibilité sans augmenter significativement la température d'ébullition de la phase riche, cette voie de recherche pourra être explorée.

Il sera alors nécessaire de modifier profondément notre outil de simulation pour prendre en compte l'effet de sel sur les équilibres de phases.

Il faudrait aussi considérer la construction graphique des étages à l'aide de la méthode de Ponchon et Savarit pour un système multi-constituants (**système ternaire**). Hengstebeck a étendu la méthode de McCabe et Thiele au système multi-constituants (**système ternaire**), considérant la séparation comme celle du constituant-clé et d'un binaire. [Reyes et al., 2000]

## RÉFÉRENCES

- Al-Sahhaf, T. A., Kapetanivic, E., Kadhem, Q. Salt effects on liquid liquid equilibria in partially miscible systems water+2 butanone and water +ethyl acetate, *Fluid Phase Equilibria*, 1999, vol. 157, p. 271-283.
- Aznar, M., Araújo, R. N., Romanato, J.F., Santos, G. R., d'Avila, S.G. Salt effects on liquid liquid equilibrium in water +ethanol+alcohol + salt systems, *Journal of Chemical and Engineering*, 2000, vol. 45, p. 1055-1059.
- De Santis, R. Phase equilibria of the water sodium chloride Trielethylamine system, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1976, vol. 21, No. 3.
- De Santis, R., Marrelli, L., Muscetta, P.N. Influence of temperature on the liquid liquid equilibrium of the water-n-butyl alcohol-sodium chlorite system, *Journal of Chemical and Engineering Data*, No.3, 1976, vol. 21, p. 324-327.
- Li, Z., Tang, Y., Liu, Y., Li, Y. Salting effect in partially miscible systems of n butanol water and butanone-water 1-Determination and correlation of liquid liquid equilibrium data, *Fluid Phase Equilibria*, 1995, vol. 103, p. 143-153.
- Perumalsamy, M., Murugesan, T. Prediction of liquid-liquid equilibria for PEG 2000- sodium citrate based aqueous two-phase systems, *Fluid Phase Equilibria*, 2006, vol. 244, p. 52-61.
- Reyes, J.A., A. Gomez A. Marcilla, Graphical concepts to orient the minimum reflux ratio calculation on ternary mixtures distillation, *Industrial Engineering Chemical Ressources*, 2000, vol. 39, p. 3912-3919.
- Salabat, A. The influence of salts on the phase composition in aqueous two-phase: experiments and predictions, *Fluid Phase Equilibria* 187-188, 2001, p. 489-498.
- Santos, F. S., d'Avila, S. G., Aznar, M. Salt effect liquid liquid equilibrium of water-1-butanol +acetone system: experimental determination and thermodynamic modelling, *Fluid Phase Equilibria*, 2001, vol. 187-188, p. 265-274.
- Tan, T.C., Aravinth, S. Liquid liquid equilibria of water/acetic acid/1-butanol system effects of sodium (potassium) chloride and correlations, *Fluid Phase Equilibria*, 1999, vol. 163, p. 243-257.
- Toumi, A., Bouanz, M., Gharbi, A. Coexistence curves of the binary mixture isobutyric acid–water with added ions (K<sup>+</sup>,Cl<sup>-</sup>), *Chemical Physics Letters*, 2002, vol. 362, p. 567–573.
- Wang, P., Anderko, A., Springer, R.D., Young, R.D. Modeling phase equilibria and speciation in mixed-solvent systems: II. Liquid-liquid equilibria and properties of associating electrolytes solutions, *Journal of Molecular Liquids*, 2006, vol. 125, p. 37-44.
- Zafarani-Moattar, M. T., Hamzehzadeh, Sh. Liquid liquid equilibria of aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol and sodium succinate or sodium formate, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2005, vol. 29, p. 1-6.





## **ANNEXES**

## ANNEXE A : PROPRIETES DU MELANGE DE REFERENCE

## I. Enthalpie de vaporisation: (J/kmol)

$$Lv_i = A.((1-T_{ri})^{(B+(C.T_{ri})+(D.T_{ri}^2)+(E.T_{ri}^3)}) \quad \text{Eq.1}$$

Avec : C = D = E = 0 pour les deux composés.

$$\text{Et } T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}}$$

$T_{ci}$  : température critique du composé i (en K) ;

T : température du composé considéré (en K).

	A	B
<b>n-heptane</b>	$4,9730.10^7$	$3,86.10^{-1}$
<b>Diméthyl-formamide (DMF)</b>	$5,9380.10^7$	$3,8140.10^{-1}$

## II. Données d'équilibre liquide-liquide

L'équilibre liquide-liquide est déterminé par les équations de Cox et Herington (équations 4 et 5), nous présentons dans le tableau ci-dessous les constantes de ces équations pour le mélange n-Heptane/DMF.

$$\text{Si } x < x_{csm} \text{ alors } T - T_{csm} = \left[ \frac{1}{K} \cdot \log_{10} \left( \frac{x \cdot (1 - x_{csm})}{(1 - x) \cdot x_{csm}} \right) \right]^{\xi} \quad \text{Eq.2}$$

$$\text{Si } x > x_{csm} \text{ alors } T - T_{csm} = \left[ \frac{1}{K'} \cdot \log_{10} \left( \frac{x' \cdot (1 - x_{csm})}{(1 - x') \cdot x_{csm}} \right) \right]^{\xi} \quad \text{Eq.3}$$

		K	K'	$T_{csm}$ (°C)	$x_{csm}$	$\xi$
<b>n-heptane</b>	<b>DMF</b>	0,3129	-0,2962	73,7	0,523	3

## III. Equilibre liquide-vapeur

Le calcul des coefficients d'activité s'effectue avec le modèle d'NRTL. Les paramètres du modèle pour le mélange n-Heptane / DMF sont regroupés dans le tableau suivant :

		$b_{12}$ (cal.mol <sup>-1</sup> )	$b_{21}$ (cal.mol <sup>-1</sup> )	$\alpha$
n-Heptane	DMF	1602,91	1232,64	0,5592

$$G_{12} = \exp(-\alpha \cdot \tau_{12}) \quad \text{Eq.4}$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha \cdot \tau_{21}) \quad \text{Eq.5}$$

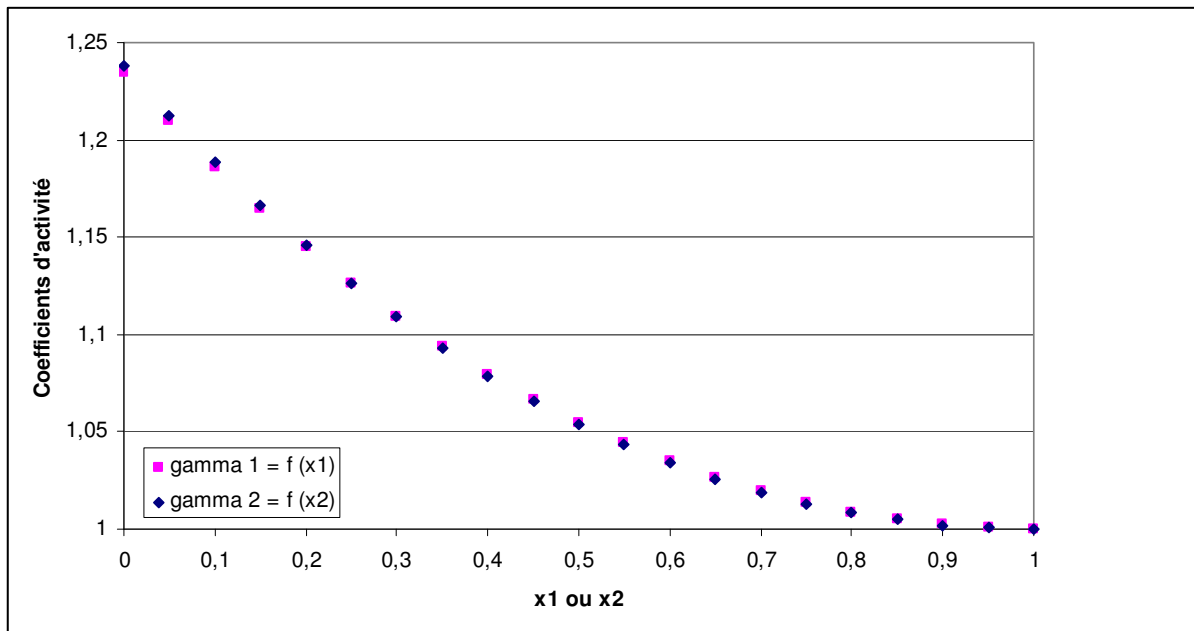
$$\tau_{12} = \frac{b_{12}}{R.T} \quad \text{Eq.6}$$

$$\tau_{21} = \frac{b_{21}}{R.T} \quad \text{Eq.7}$$

$$\gamma_1 = \exp \left( x_2^2 \cdot \left( \frac{\tau_{21} \cdot G_{21}^2}{(x_1 + x_2 \cdot G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} \cdot G_{12}}{(x_2 + x_1 \cdot G_{12})^2} \right) \right) \quad \text{Eq.8}$$

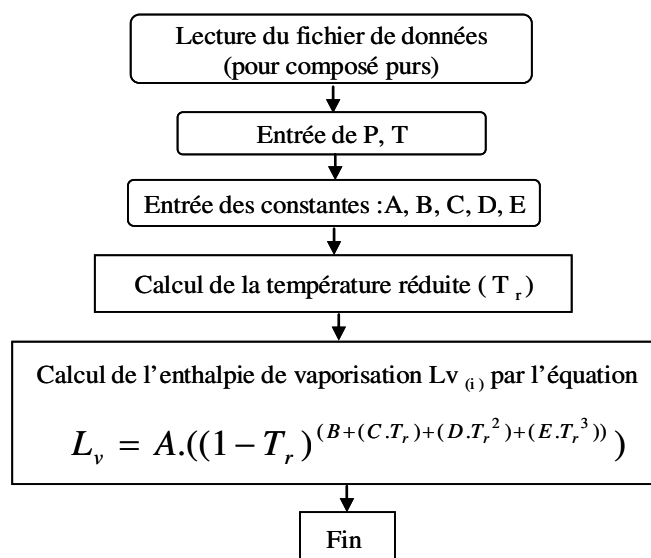
$$\gamma_2 = \exp \left( x_1^2 \cdot \left( \frac{\tau_{12} \cdot G_{12}^2}{(x_2 + x_1 \cdot G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} \cdot G_{21}}{(x_1 + x_2 \cdot G_{21})^2} \right) \right) \quad \text{Eq.9}$$

La variation des coefficients d'activité en fonction du titre  $x_1$  ou  $x_2$  est illustrée par la figure ci-dessous.



**Figure 0 : Variation des coefficients d'activité en fonction des titres molaires des phases liquides**

## ANNEXE B : PROCEDURES DE CALCUL

1. Calcul de la chaleur latente de vaporisation  $L_{v,i}$  du composé  $i$ Figure 1. Algorithme de détermination de l'enthalpie de vaporisation ( $L_v$ )

## 2. Calcul des coefficients d'activité selon le modèle NRTL

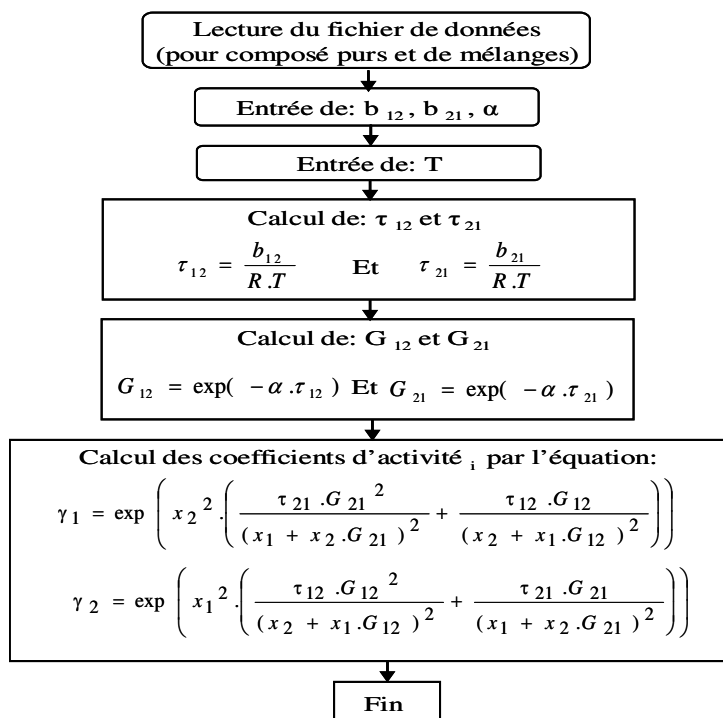


Figure 2. Algorithme de détermination des coefficients d'activité

### 3. Procédure calcul de la pression de saturation (x, T, P)

Calcul de la pression de saturation en utilisant l'équation de Clausius Clapeyron

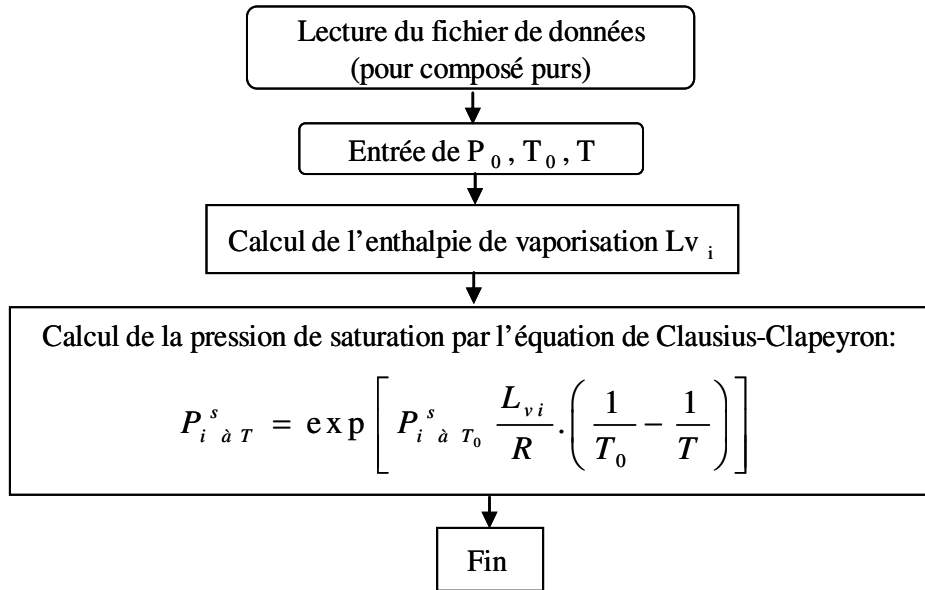


Figure 3. Algorithme de la procédure de calcul de  $P^s(x, T, P)$

### 4. Calcul des compositions des deux phases liquides $x_{DR}$ , $x_{DP}$ en équilibre liquide-liquide (l'équation de Cox et Herington)

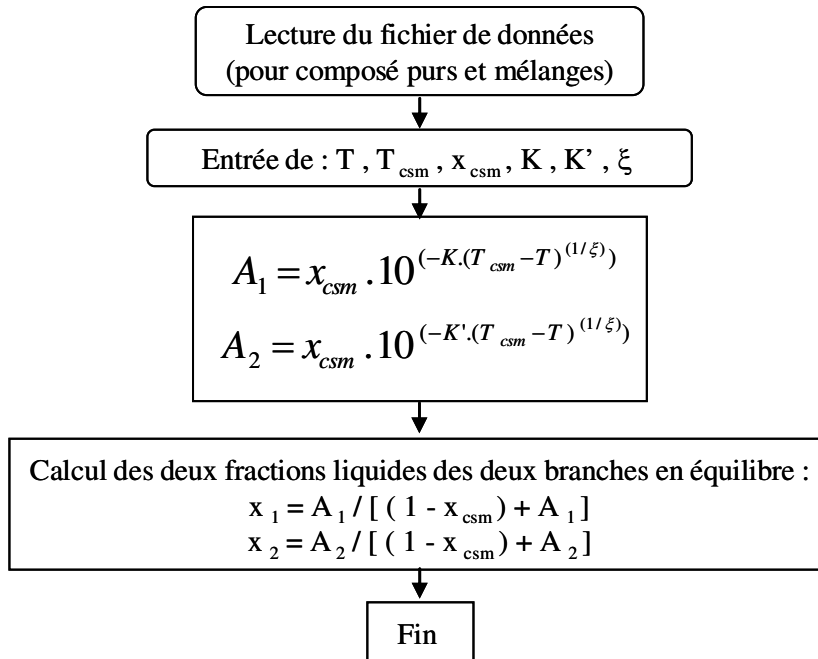
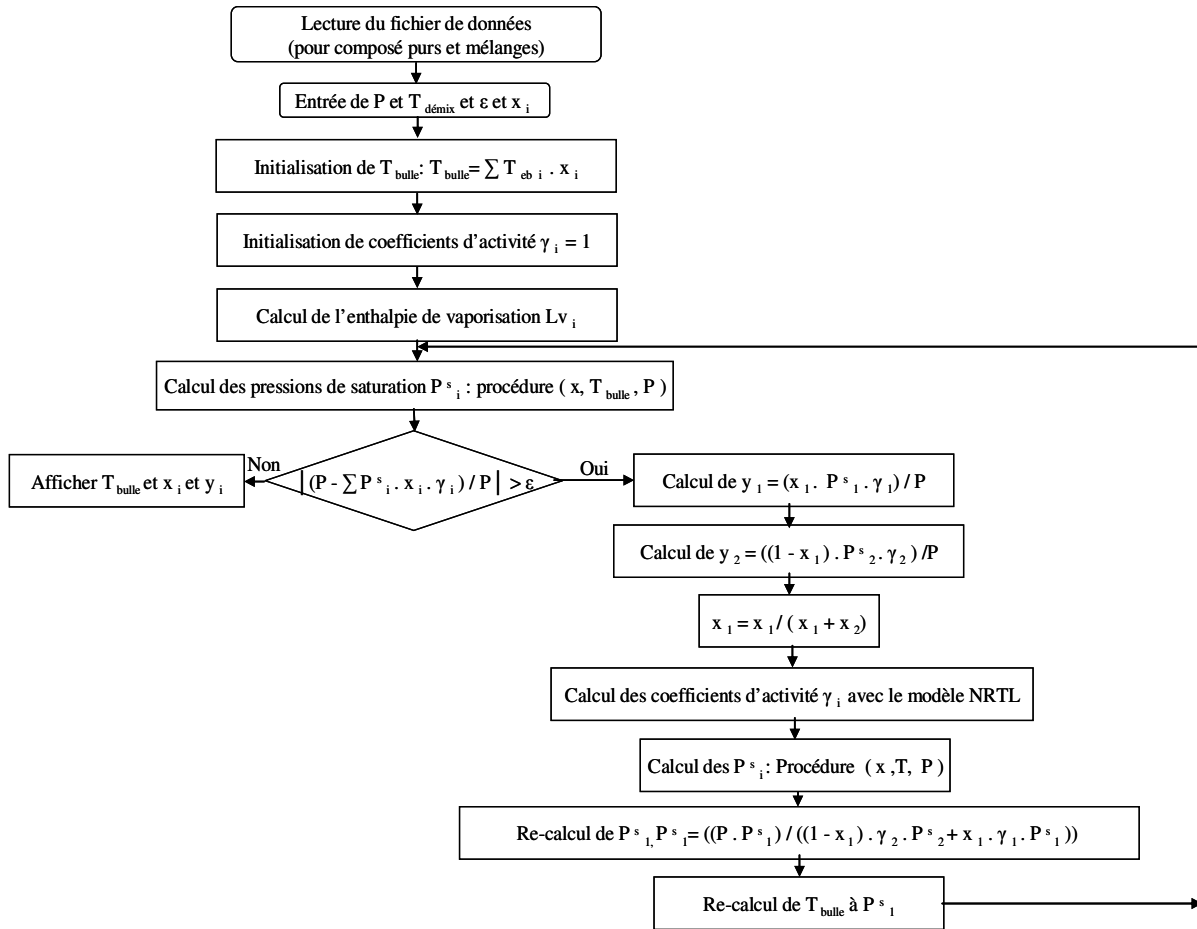
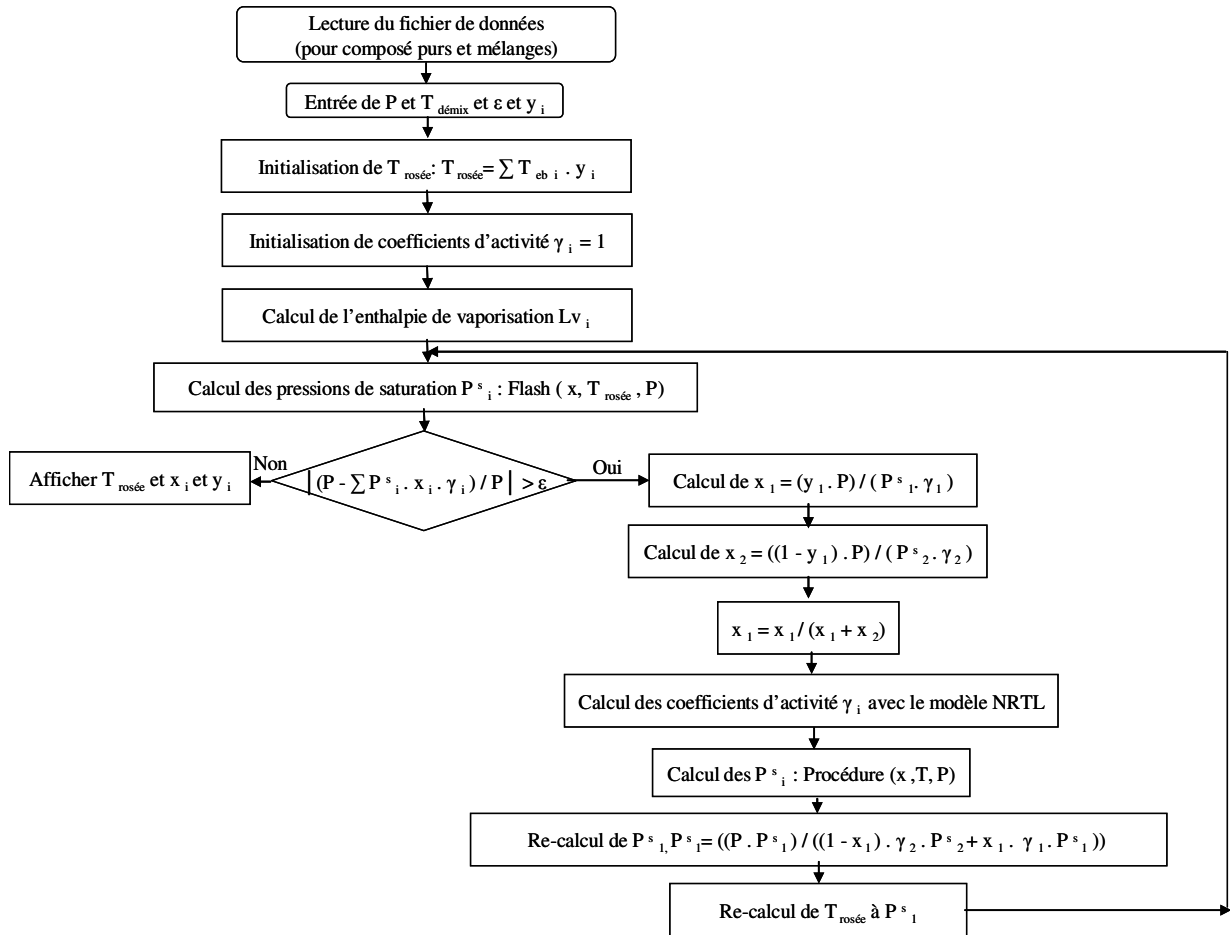


Figure 4. Algorithme de détermination des fractions liquides

## 5. Calcul de la température de bulle

Figure 5. Algorithme de détermination de la température de bulle ( $T_{bulle}$ )

## 6. Calcul de la température de rosée

Figure 6. Algorithme de détermination de la température de rosée ( $T_{rosée}$ )



## 7. Calcul de la température pour une enthalpie et une composition données

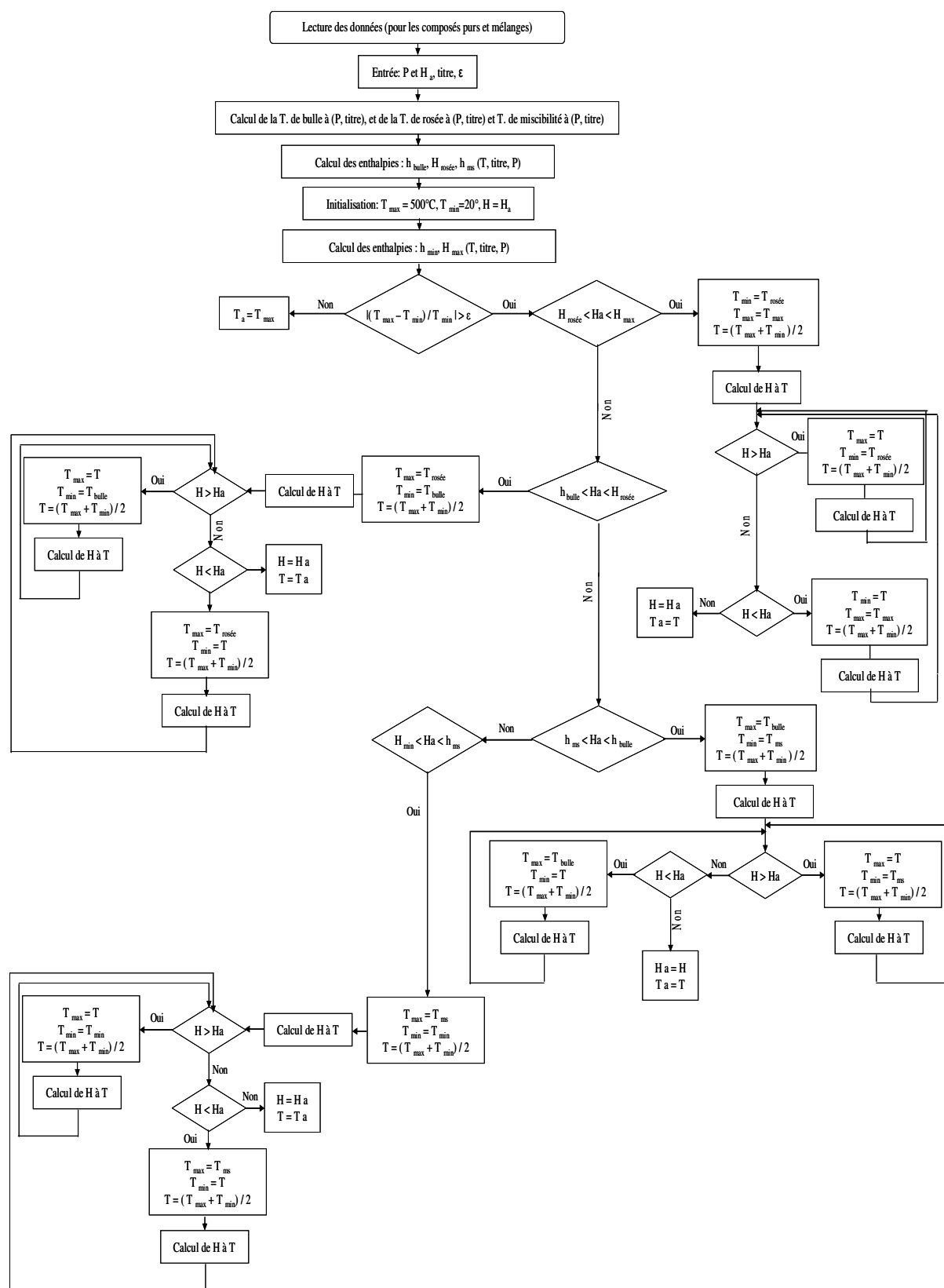


Figure 7. Algorithme de détermination de la température (h, T, titre)

8. Calcul de l'enthalpie pour une composition et une température données

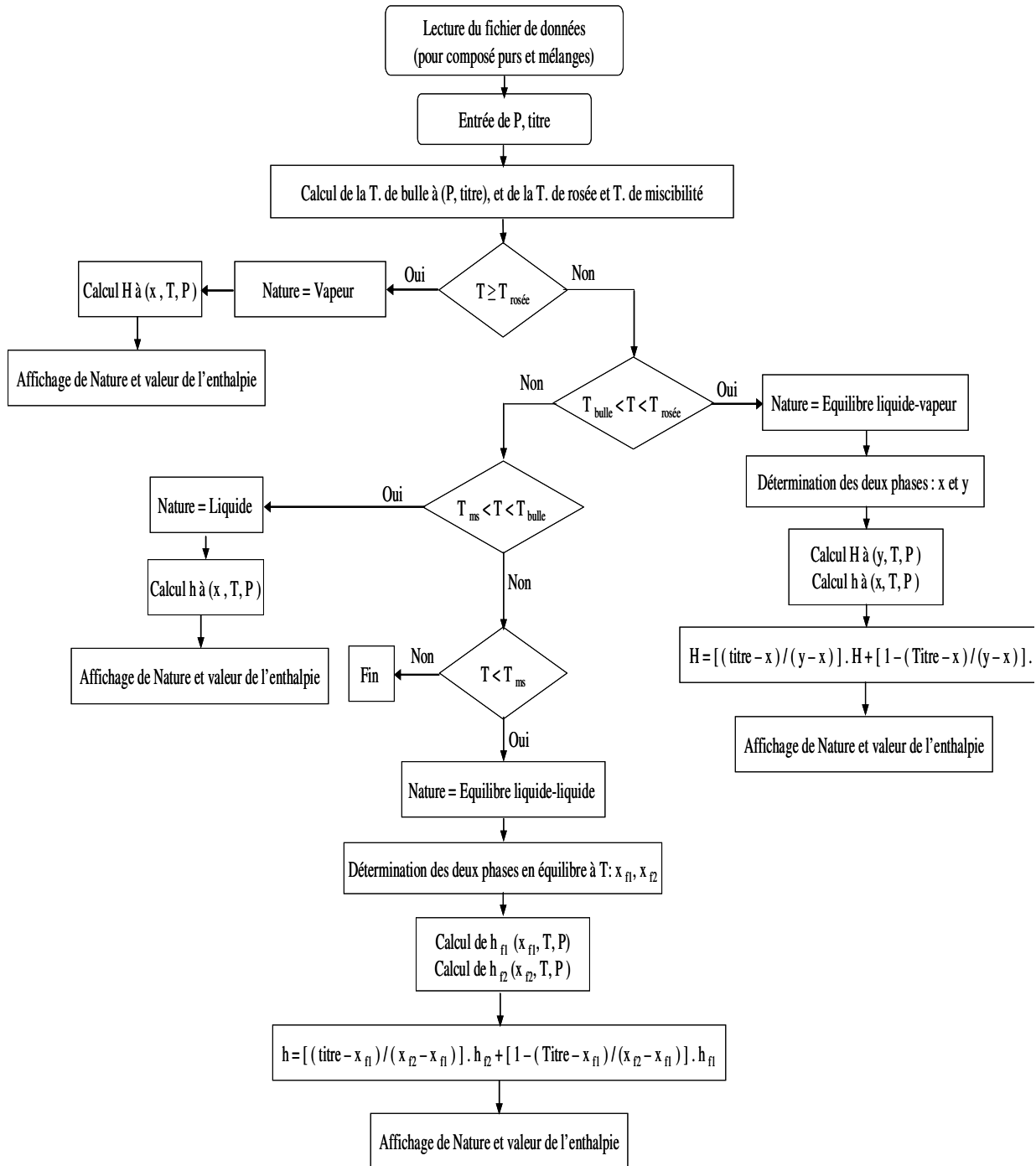


Figure 8. Algorithme de détermination de l'enthalpie (T, titre, P)

## ANNEXE C : ETALONNAGE DES CAPTEURS DE TEMPERATURE

Nous avons effectués l'étalonnage des capteurs de température dans la plage de mesure afin de réduire les incertitudes sur les valeurs mesurées. L'étalonnage s'effectue en immergeant l'extrémité des capteurs de températures dans un four capable de réguler sa température de manière précise de  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Un logiciel d'acquisition permet de programmer une rampe de température sur ce four. Ainsi la température du four est fixée à une température initiale, le système d'acquisition relève alors les températures affichées par les sondes avant de commander la montée en température du four de  $10^\circ\text{C}$  (pour les Pt100) et de  $1^\circ\text{C}$  (pour les thermocouples). Une fois la nouvelle température atteinte et stabilisée les températures sont de nouveau enregistrées et ainsi de suite jusqu'à la valeur finale de température définie. Ensuite, nous traçons la courbe représentant les valeurs de la température indiquée par la sonde ( $T_i$ ) en fonction de la valeur de la température de consigne du four ( $T_{réelle}$ ). Cette courbe est une droite.

Le système d'acquisition convertit la tension mesurée aux bornes des capteurs de température en une valeur de température selon la loi linéaire :

$$U_i = a_1.T_i + b_1 \quad \text{Eq.10}$$

où les paramètres  $a_1$  et  $b_1$  dépendent du type de capteur utilisé.

Par ailleurs, la droite d'étalonnage  $T_i = f(T_{réelle})$  suit l'équation :

$$T_i = a_2.T_{réelle} + b_2 \quad \text{Eq.11}$$

Avec :

$T_{réelle}$  : Température consigne du four ( $^\circ\text{C}$ ) ;

$T_i$  : Température indiquée par le capteur ( $^\circ\text{C}$ ) ;

De ce fait, la formule représentant la tension devient :

$$U_i = a_1.a_2.T_{réelle} + b_2.a_1 + b_1 \quad \text{Eq.12}$$

Nous déterminons alors les paramètres de la formule. Par les deux équations suivantes :

$$A = a_1.a_2 \quad \text{Et} \quad B = b_1 + b_2.a_1 \quad \text{Eq.13}$$

Ces paramètres sont ensuite pris en compte dans le programme d'acquisition et l'étalonnage est ainsi réalisé. De ce fait, à la température ambiante toutes les sondes indiquent sensiblement la même température à  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  près.

L'étalonnage a été effectué pour les thermocouples et les sondes Pt100 en utilisant les domaines de température suivants :

- $0^{\circ}\text{C}$  à  $50^{\circ}\text{C}$  pour les thermocouples et les Pt100 placés aux points froids ;
- $35^{\circ}\text{C}$  à  $150^{\circ}\text{C}$  pour les thermocouples placés aux points chauds ;
- $35\text{-}200^{\circ}\text{C}$  pour les Pt100 placés sur le circuit d'huile (voir Figure 1 du chapitre 5).

Nous avons refait l'étalonnage pour certaines sondes suite à leur remplacement.

## **ANNEXE D : ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE**

La détermination des compositions des différents flux est effectuée par analyse chromatographique d'échantillons liquides prélevés sur l'installation. La chromatographie en phase gazeuse est une méthode séparative parmi les plus employées car elle allie rapidité et efficacité de séparation. Elle permet d'analyser qualitativement et quantitativement des mélanges complexes de gaz ou de composés liquides qui peuvent être volatilisés sans être décomposés.

Le principe de la séparation repose sur la différence d'affinité entre les composés pour la phase stationnaire. Un composé qui aura peu d'affinité avec la phase stationnaire, aura peu d'interaction avec celle-ci et sera donc moins retenu. En d'autres termes, il sera élué plus rapidement qu'un composé qui aura plus d'affinité avec la phase stationnaire.

Le chromatographe en phase gaz que nous utilisons est un CPG 3900 de la marque Varian. L'appareil de CPG comprend 4 modules spécifiques :

Un passeur d'échantillons, un injecteur, une colonne contenue dans une enceinte thermo-staée (four) et un détecteur relié à un intégrateur ou un ordinateur sur lequel apparaît le chromatogramme.

La circulation de l'échantillon est assurée par la phase mobile encore appelée le gaz vecteur. Ce gaz est inerte et pur (dans notre cas, il s'agit de l'hélium). La nature du gaz ne modifie pas de manière significative la séparation des composants du fait de l'absence d'interaction entre le gaz et les solutés, seul le facteur température est important.

### **1. Appareillage et caractéristiques**

Les données techniques sont détaillées ci-dessous :

#### **1.1. Injecteur**

L'injecteur permet l'introduction de l'échantillon, son évaporation et son entraînement par le gaz vecteur vers la colonne : un volume précis de 1 $\mu$ l est injecté dans l'injecteur qui va vaporiser le liquide et permettre le transfert de l'échantillon vaporisé vers la colonne de chromatographie. Cette injection est faite dans un tube chauffé. Le gaz vecteur arrive par l'une des extrémités du tube et entraîne les solutés vaporisés vers la colonne raccordée à l'autre extrémité.

L'injection est effectuée par un passeur automatisé : c'est un appareil d'injection robotisé qui injecte l'échantillon. L'aiguille de la microsiringue entre dans l'injecteur en

traversant un septum qui évite les fuites de gaz au niveau de l'entrée. Ensuite, le piston de la seringue poussé automatiquement par le passeur injecte l'échantillon qui traverse d'abord un tube rétréci rempli de coton pour filtrer les impuretés, ce tube est appelé insert. L'échantillon est divisé en deux parties. La plus petite arrive sur la colonne alors que la plus importante est évacuée. Cette partie est appelée fuite. Un dispositif permet ensuite de n'envoyer que la petite partie de l'injection dans la colonne : c'est le split, sa valeur est fixée à 10. L'échantillon est donc chauffé jusqu'à ce que les composants soient tous vaporisés c'est-à-dire 250°C.

### **1.2. Four**

Les colonnes sont placées dans des enceintes chauffées appelées four dont la température peut-être régulée au 1/10<sup>ème</sup> de °C près. Le four permet de maintenir la colonne à une température constante ou de travailler avec un gradient de température. On peut ainsi travailler aux températures fixées.

### **1.3. Colonne**

La colonne, de faible diamètre, est contenue dans le four, c'est là où les constituants sont séparés. La colonne est constituée d'une phase stationnaire greffée à sa paroi qui permet une adsorption sélective des composés pour obtenir leur séparation suivant leur affinité plus ou moins importante avec la phase stationnaire. La phase stationnaire est composée de 6% de Cyanopropylphényle et de 94% Diméthyl polysiloxane. Les références de la colonne utilisée sont : DB-624. Elle admet une température maximale de fonctionnement de 260°C. Ses principales caractéristiques sont : Longueur = 30 m, Diamètre interne = 0,535 mm, Epaisseur du film = 3 µm.

### **1.4. Détecteur**

C'est un détecteur à ionisation de flamme (FID), il permet de quantifier les éléments sortant de notre colonne, une flamme les fait brûler en présence d'hydrogène et d'air. Leur combustion entraîne la formation d'ions et de particules chargées qui sont alors collectés par 2 électrodes. La différence de potentiel très faible qui en résulte est fortement amplifiée et transformée en une tension mesurable par un électromètre. L'aire du pic obtenu sur la courbe représentant le signal du détecteur en fonction du temps (chromatogramme) reflète la quantité

du composé qui est passée dans le détecteur. Dans notre étude, la température a été fixée à 300°C.

## 2. Méthode

Les échantillons prélevés sur l'installation pilote sont composés de DMF et d'heptane. Par conséquent, lorsqu'ils refroidissent, ils démixent (la température critique supérieure de miscibilité est de 73°C. En dessous de cette température, deux phases liquides apparaissent). C'est la composition globale de l'échantillon que l'on souhaite déterminer et non celle des deux phases obtenues après démixtion. Aussi, il s'avère nécessaire de re-mélanger ces deux phases. Pour cela, avant d'effectuer l'analyse chromatographique, on ajoutera à l'échantillon 10mL d'acétone. L'ajout de ce tiers corps permet de revenir dans une zone de liquide monophasique [Alonso, 2000].

Nous avons mis en place une méthode d'analyse pour notre mélange. Nous avons fait varier les paramètres tels que : la température de la colonne, le débit du gaz vecteur, la pente de la rampe de température et le temps de stabilisation de la température. Nous avons donc optimisé ces paramètres de séparation de façon à trouver un compromis entre la durée de l'analyse qui dépend du temps de rétention des composés et la bonne résolution des pics. Aussi, plus la température de l'analyse est élevée, plus les pics sont mal résolus et la durée de l'analyse est courte. Plus la température de l'analyse est basse, plus les pics sont résolus et plus la durée de l'analyse est longue.

Les paramètres suivants ont été retenus :

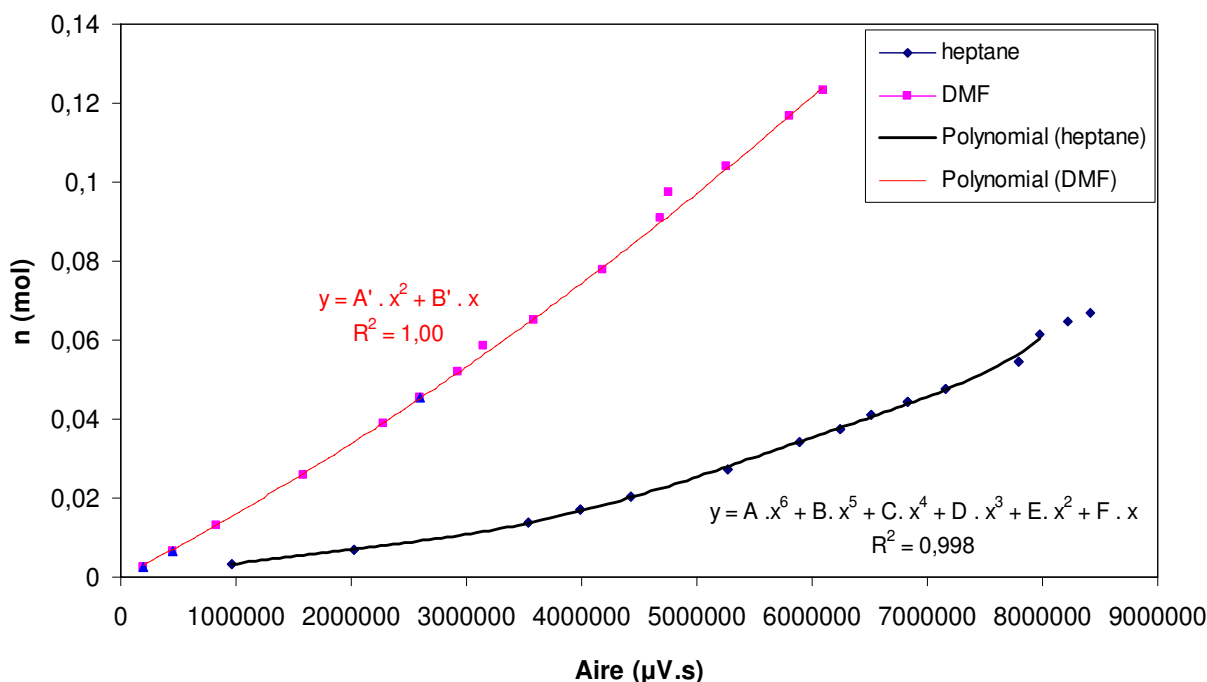
- Débit du gaz vecteur (hélium) : 4mL/min ;
- Rampe de montée en température de la colonne :
  - 60°C pendant 1min ;
  - puis de 60 à 230°C avec 30°C par min ;
  - et enfin 230°C pendant 1 min.

## 3. Etalonnage du chromatographe

Afin de pouvoir exploiter les chromatogrammes correspondants aux différents prélèvements, nous effectuons au préalable l'étalonnage du CPG. L'étalonnage se fait avec

des solutions étalons de composition connue en balayant la plus grande gamme de titres possible.

Nous établissons alors les courbes d'étalonnage aire du pic en fonction de la quantité de DMF ou d'heptane injectée qui nous permettra de déterminer une équation donnant le titre molaire en heptane en fonction de l'aire des pics d'heptane et de DMF. Les courbes d'étalonnage sont modélisées par des polynômes.



**Figure 9. Courbe d'étalonnage du chromatographe**

L'équation utilisée pour calculer la fraction molaire du n-Heptane est exprimée comme suit :

$$x = \frac{(A \cdot Aire_H^6 + B \cdot Aire_H^5 + C \cdot Aire_H^4 + D \cdot Aire_H^3 + E \cdot Aire_H^2 + F \cdot Aire_H)}{\left( (A \cdot Aire_H^6 + B \cdot Aire_H^5 + C \cdot Aire_H^4 + D \cdot Aire_H^3 + E \cdot Aire_H^2 + F \cdot Aire_H) + (A' \cdot Aire_{DMF}^2 + B' \cdot Aire_{DMF}) \right)}$$

Eq.14

Avec :

Aire H et Aire DMF : Aires correspondants respectivement aux pics du n-heptane et de la DMF ;

x : Fraction molaire du n-Heptane ;

A, B, C, D, E, F : Paramètres de l'équation de la courbe d'étalonnage par rapport au n-heptane ;



ANNEXE D.

A', B' : Paramètres de l'équation de la courbe d'étalonnage par rapport au DMF.

Les valeurs des paramètres des équations des courbes d'étalonnage sont regroupées dans le tableau suivant :

	A/A'	B/B'	C	D	E	F
<b>n-Heptane</b>	$5,06.10^{-42}$	$-1,13.10^{-34}$	$9,18.10^{-28}$	$-3,22.10^{-21}$	$4,93.10^{-15}$	$8,66.10^{-10}$
<b>DMF</b>	$8,54.10^{-16}$	$1,52.10^{-8}$	-----	-----	-----	-----

4. Image de pics des trois éléments

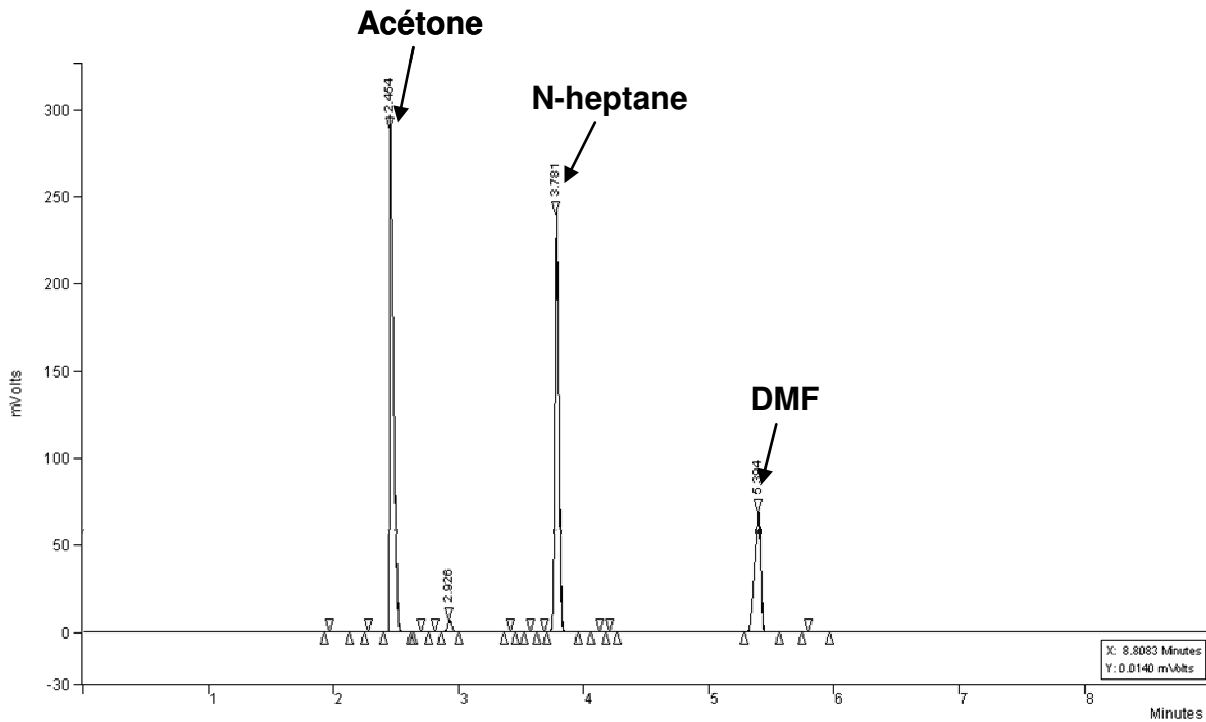


Figure 10. Exemple de chromatogramme d'un étalon (5ml de DMF, 5ml de n-Heptane et 10 ml d'acétone)

---

**ANNEXE E : PROCEDURE DE DEMARRAGE ET D'ARRET DU PILOTE PACAD**

- Mettre sous tension la chaudière (poignée à relever vers le haut) ;
- Mettre en marche la chaudière en tournant le bouton sur la position « M » marche ; ceci provoque la mise en marche de la pompe de circulation de l'huile située dans la chaudière
- Mettre la consigne de chauffe initialement à  $120^{\circ}\text{C}$  et mettre les deux résistances sur la position « M » marche, cette consigne est changée selon la puissance de chauffe  $Q_{\text{Eva}}$  fixée ;
- Ouvrir la vanne d'alimentation générale en eau du pilote en ouvrant la vanne de la conduite verte (la vanne n'est pas représentée sur la figure 3 du chapitre 5);
- Ouvrir la vanne d'alimentation de l'huile (notée  $V_6$  sur la figure 3 du chapitre 5) pour l'alimentation du pilote c'est-à-dire l'alimentation de l'évaporateur, régler le débit à 5mL/min au début puis régler le débit voulu pour obtenir le flux souhaité à l'évaporateur ;
- Pour la pompe  $P_3$  ; l'actionneur du variateur de fréquence qui la régule est positionné dans la chaudière ;
- Ouvrir les vannes d'eau de refroidissement à gauche du pilote, (ces vannes alimentent le condenseur (notée  $V_7$  sur la figure 3) et le générateur (notée  $V_5$  sur la figure 3)).
- Ouvrir les vannes d'eau pour le refroidissement des vapeurs (échangeur liebig n° 1 et 2 sur figure 3 dont les vannes d'entrée d'eau ne sont pas représentées).
- Ouvrir l'application du logiciel d'acquisition cliquer sur l'icône « thermo Transformateur »;
- Mettre les régulateurs des deux pompes  $P_3$  et  $P_4$  en position marche
- Mettre le variateur de fréquence pour la pompe  $P_1$  sur position « run » pour l'alimentation en phase riche DR, il faut attendre à *peu près 1h pour que la phase DR commence à s'évaporer*;
- Alimenter en phase pauvre en n-Heptane (DP) en tête de colonne : mettre en marche la pompe  $P_2$  en mettant le variateur de fréquence sur position « run » et mettre la consigne voulue en fonction du débit voulu à calculer

La valeur souhaitée du débit DP est calculée grâce au **fichier** : « *ManipeQeva* » sur le bureau du pc relié au pilote. La valeur de J souhaitée est fixée ainsi que la valeur de  $F_{R1}$ ,  $F_{DP}$  est calculé avec  $F_{DP} = J.F_{R1}$

*Attention au variateur de fréquence pour la pompe  $P_2$ , ce variateur permet de régler le débit  $F_{DP}$ . Ce débit a du mal à se stabiliser et parfois il s'annule brusquement. Contrôler toujours la valeur de  $F_{DP}$ , si la valeur commence à diminuer : augmenter la consigne, il faut toujours vérifier ce débit afin de rester en régime permanent.*

*Le variateur de fréquence de la pompe  $P_1$  est assez stable ;*

- Mettre en marche la pompe  $P_3$  et régler manuellement le variateur de fréquence associé à la pompe  $P_3$  de façon à maintenir un niveau de liquide à peu près constant dans le pot de recette  $R_{P2}$  en bas de la colonne (voir Figure 3) (niveau repéré visuellement).
- Actionner la pompe  $P_4$  s'il y a des vapeurs produites et condensées récupérées dans le bac supérieur puis régler manuellement le variateur de fréquence de façon à maintenir le niveau à peu près constant dans le pot de recette  $R_{CO}$  (voir Figure 3 du chapitre 5) (niveau repéré visuellement). Puis lancer l'enregistrement des données sur le système d'acquisition.

En fonction des températures de l'huile au niveau de l'évaporateur à l'entrée ( $\theta_{\text{huile } e}$ ) et à la sortie ( $\theta_{\text{huile } s}$ ), déterminer le débit de l'huile nécessaire pour avoir un flux de chaleur fixé. Régler alors le débit d'huile à la valeur souhaitée (avec la vanne noté  $V_6$  sur la figure 3) et recalculer le flux avec les nouvelles températures, régler à nouveau si nécessaire le débit d'huile pour se rapprocher du flux souhaité.

- Une fois que le régime permanent est atteint : faire un prélèvement des 4 phases DR et DP et CO et  $P_2$  au moins 1heure après stabilisation des débits : lorsque les débits et températures affichés sont à peu près constants;

Purger d'abord les lignes de prélèvement : récupérer dans un bécher 4 à 5 mL correspondant au volume mort entre la vanne et la conduite dans laquelle circule la phase considérée. Prélever ensuite environ 10 mL dans des flacons en verre. Aussitôt après le prélèvement, visser le bouchon pour fermer les tubes de prélèvement afin d'éviter une évaporation d'heptane ;

- 30 min à 45min plus tard : faire un 2<sup>ème</sup> prélèvement des 4 phases après avoir à nouveau purgé les lignes de prélèvement.

### **Procédure d'arrêt**

- Arrêter l'enregistrement des données sur le système d'acquisition ;
- Arrêter le variateur de fréquence pour la pompe  $P_1$  pour l'alimentation en phase riche DR ;

- Arrêter le variateur de fréquence pour la pompe P<sub>2</sub> pour l'alimentation en phase riche DP ;
- Arrêter les résistances de chauffe de la chaudière ;
- Fermer les vannes d'eau générateur et condenseur ;
- Fermer les vannes d'eau pour le refroidissement des vapeurs (échangeur liebig n° 1 et 2 sur figure 3 dont les vannes d'entrée d'eau ne sont pas représentées)
- Diminuer la consigne de la chaudière à peu près 40°C pour le refroidissement de l'huile.
- Arrêter les régulateurs (consigne à 0) ;
- Arrêter les variateurs de fréquence P<sub>3</sub> et P<sub>4</sub> position Arrêt.

### Attention

- Ne jamais fermer la vanne générale d'alimentation de l'eau de refroidissement tant que la chaudière est en route.

### Préparation des échantillons

Les phases DR, DP, P<sub>2</sub>, CO, refroidies à température ambiante se séparent naturellement : elles démixent à nouveau. Ajouter 10ml d'acétone (pureté HPLC) dans les flacons de prélèvement, et bien mélanger.

Transvaser une partie des échantillons dans les flacons d'analyse du passeur d'échantillons (CPG). Reboucher les flacons de prélèvement, nommer les flacons du passeur d'échantillons : date, nom de la phase, numéro du prélèvement.

### Analyse chromatographique

- Méthode d'analyse établie nommée : « *méthode NH* » ;
- Mettre les flacons dans le porteur d'échantillons, respecter les numéros des positions,
- Cliquer sur « *new samplelist* »,
- Nommer la liste d'échantillons
- Définir le dossier où les résultats seront stockés. Cliquer sur parcourir sélectionner dossier « *Data* » puis dossier « *Halima* » et enfin nouveau dossier et nommer le dossier « *manipe-date de l'expérience-valeur de J* »
- Définir la méthode d'analyse « *méthode NH* »
- Définir le nombre d'analyses, les numéros des vials et leur position et le nom des échantillons. Cliquer sur « *begin* ».

## ANNEXE F : CALCUL D'ERREUR

### 1. Calcul d'erreur sur la masse molaire

La masse molaire d'une phase est exprimée :

$$M_{DR} = x_{DR} \cdot M_{hept} + (1 - x_{DR}) \cdot M_{DMF} = x_{DR} \cdot (M_{hept} - M_{DMF}) + M_{DMF} \quad \text{Eq.15}$$

L'erreur sur la masse molaire est exprimée par la formule suivante en considérant que l'erreur sur les masses molaires des composés purs (n-Heptane, DMF) est nulle :

$$\Delta M_{DR} = \Delta x_{DR} \cdot (M_{hept} - M_{DMF}) \quad \text{Eq.16}$$

### 2. Calcul d'erreur sur les débits molaires

Les débits molaires de chaque phase sont exprimés par une équation identique à l'équation 17 donnée à titre d'exemple pour le débit molaire de phase DR :

$$F_{DR} = \frac{Q_{mDR}}{M_{DR}} \quad \text{Eq.17}$$

L'erreur sur le débit molaire calculé est exprimée par la formule suivante en considérant que l'erreur sur les masses molaires des composés purs (n-Heptane, DMF) est nulle :

$$\Delta F_{DR} = F_{DR} \cdot \left[ \frac{\Delta Q_{mDR}}{Q_{mDR}} + \frac{\Delta M_{DR}}{M_{DR}} \right] \quad \text{Eq.18}$$

### 3. Calcul d'erreur sur l'enthalpie d'huile

Les incertitudes relatives sur les enthalpies de l'huile sont déterminées par l'expression suivante :

$$\Delta h_{huile} = h_{huile} \cdot \left( \frac{\Delta C_p_{huile}}{C_p_{huile}} + \frac{\Delta T}{T} \right) \quad \text{Eq.19}$$

Où : T est la température en °C.

Et Cp huile est calculée en fonction de la température T<sub>moy</sub> de l'huile selon l'équation :

$$C_p_{huile} = a + b \cdot T_{moy} + c \cdot T_{moy}^2 + d \cdot T_{moy}^3 \quad \text{Eq.20}$$

$$\Delta C_p_{huile} = b \cdot \Delta T + c \cdot 2 \cdot T_{moy} \cdot \Delta T + d \cdot 3 \cdot T_{moy}^2 \cdot \Delta T \quad \text{Eq.21}$$

#### 4. Calcul d'erreur sur les flux échangés dans les différents échangeurs

A titre d'exemple, le calcul d'erreur sur le flux cédé par la vapeur R<sub>2</sub> au niveau du condenseur sera développé, le calcul d'erreur sera réalisé de la même manière pour les flux cédés ou reçus dans les autres échangeurs.

L'expression du flux cédé par la vapeur R<sub>2</sub> qui se condense est rappelée par l'équation 22 :

$$Q_{Cond} = F_{CO} \cdot (H_{R2} - h_{CO}) \quad \text{Eq.22}$$

Nous devons déterminer l'erreur sur le calcul des enthalpies (liquide /vapeur).

##### 4.1. Calcul de l'erreur sur l'enthalpie liquide

$$h_{li} = Cp_{li} \cdot T_i \quad \text{Eq.23}$$

Où T<sub>i</sub> : Température en °C de la phase considérée ;

Cp<sub>li</sub> : Capacité calorifique du mélange liquide i déterminée par l'expression suivante :

$$Cp_{li} = x_i \cdot Cp_{hept} + (1 - x_i) \cdot Cp_{DMF} = x_i (Cp_{hept} - Cp_{DMF}) + Cp_{DMF} \quad \text{Eq.24}$$

Où x<sub>i</sub> : Titre molaire en heptane du mélange liquide i considéré.

En négligeant les erreurs sur les capacités molaires Cp<sub>l</sub> de l'heptane et du DMF extraites des données bibliographiques [DIPPR, 1985], l'erreur sur la capacité calorifique du mélange est uniquement liée à l'incertitude sur les mesures des compositions soit :

$$\Delta Cp_{li} = \Delta x_i \cdot (Cp_{l\ hept} - Cp_{l\ DMF}) \quad \text{Eq.25}$$

Donc l'incertitude sur l'enthalpie d'une phase liquide i devient :

$$\frac{\Delta h_{li}}{h_{li}} = \frac{\Delta Cp_{li}}{Cp_{li}} + \frac{\Delta T_i}{T_i} = \frac{\Delta x_i (Cp_{l\ hept} - Cp_{l\ DMF})}{Cp_{li}} + \frac{\Delta T_i}{T_i} \quad \text{Eq.26}$$

$$\Delta h_{li} = h_{li} \cdot \left( \frac{\Delta x_i (Cp_{l\ hept} - Cp_{l\ DMF})}{Cp_{li}} + \frac{\Delta T_i}{T_i} \right) \quad \text{Eq.27}$$

##### 4.2. Calcul de l'erreur sur l'enthalpie vapeur

L'enthalpie de la phase vapeur est la somme de l'enthalpie h<sub>li</sub> du liquide bouillant à T<sub>i</sub> et de la chaleur molaire de vaporisation Lv<sub>i</sub> du mélange liquide i soit :

$$H_{vap i} = h_{li} + Lv_i \quad \text{Eq.28}$$

Sachant que  $Lv_i$  est calculée comme  $Cp_{li}$  par la règle de mélange ci-dessous

$$Lv_i = x_i \cdot Lv_{hept} + (1 - x_i) \cdot Lv_{DMF} = x_i (Lv_{hept} - Lv_{DMF}) + Lv_{DMF} \quad \text{Eq.29}$$

En négligeant (comme pour l'équation 25) l'incertitude sur la chaleur molaire de vaporisation de chaque composé pur, l'incertitude de la chaleur molaire de vaporisation du mélange devient :

$$\Delta Lv_i = \Delta x_i |Lv_{hept} - Lv_{DMF}| \quad \text{Eq.30}$$

Soit finalement l'incertitude sur l'enthalpie du mélange vapeur i :

$$\Delta H_{vapi} = Cp_{li} T_i \left( \frac{\Delta x_i (Cp_{l hept} - Cp_{l DMF})}{Cp_{li}} + \frac{\Delta T_i}{T_i} \right) + \Delta x_i (Lv_{DMF} - Lv_{hept}) \quad \text{Eq.31}$$

Et de ce fait, le calcul d'erreur sur le flux de chaleur échangé par exemple pour le condenseur devient :

$$\Delta Q_{Con} = Q_{Con} \left[ \frac{\Delta F_{CO}}{F_{CO}} + \frac{\Delta H_{R2} + \Delta h_{CO}}{H_{R2} - h_{CO}} \right] \quad \text{Eq.32}$$

Nous utilisons cette même équation pour les autres flux échangés dans les différents échangeurs.

## 5. Calcul d'erreur sur le rapport d'alimentation (J)

Nous rappelons la définition du rapport d'alimentation J :

$$J = \frac{F_{DP}}{F_{DR}} \quad \text{Eq.33}$$

L'incertitude absolue sur J est donc déterminée par :

$$\Delta J = J \left( \frac{\Delta F_{DP}}{F_{DP}} + \frac{\Delta F_{DR}}{F_{DR}} \right) \quad \text{Eq.34}$$

## 6. Calcul d'erreur sur le rendement thermique

Le rendement est déterminé par l'expression suivante :

$$\eta = \frac{Q_{Con}}{Q_{Eva}} \quad \text{Eq.35}$$

L'incertitude sur le rendement thermique est donc déterminée par :

$$\Delta\eta = \eta \cdot \left[ \frac{\Delta Q_{Con}}{Q_{Con}} + \frac{\Delta Q_{Eva}}{Q_{Eva}} \right] \quad \text{Eq.36}$$

### 7. Calcul d'erreur sur le débit d'heptane entrant dans la colonne de rectification inverse

Sachant que le débit d'heptane entrant dans la colonne de rectification inverse est donné par l'équation 35, l'erreur sur ce débit est calculée par l'équation 36 :

$$F_{hept\ entrant} = F_{R1} \cdot y_{R1} + F_{P1} \cdot x_{P1} \quad \text{Eq.37}$$

$$\Delta F_{hept\ entrant} = F_{R1} \cdot y_{R1} \cdot \left( \frac{\Delta F_{R1}}{F_{R1}} + \frac{\Delta y_{R1}}{y_{R1}} \right) + F_{P1} \cdot x_{P1} \cdot \left( \frac{\Delta F_{P1}}{F_{P1}} + \frac{\Delta x_{P1}}{x_{P1}} \right) \quad \text{Eq.38}$$





## **LISTE DES FIGURES**

[.....]	41	
FIGURE 8 : INFLUENCE DE J SUR LE DIAGRAMME H-X,Y POUR LE CYCLE NORMAL AVEC NET = 1 POUR F <sub>R1</sub> FIXE = 1MOL/S.....	121	
CHAPITRE I. ENJEUX ENERGETIQUES ET ENVIRONNEMENTAUX DES POMPES A CHALEUR.....	258	
FIGURE 1 : CONSOMMATION MONDIALE D'ENERGIE PRIMAIRE EN 1971 ET 2007. REPARTITION DU MIX ENERGETIQUE PRIMAIRE [COMMISSARIAT GENERAL AU DEVELOPPEMENT DURABLE, 2010].....	5	258
FIGURE 2 : EMISSIONS DE CO <sub>2</sub> PAR REGION DE 1971 A 2007 (D'APRES L'AGENCE INTERNATIONALE DE L'ENERGIE [INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2009]).....	6	258
FIGURE 3 : ÉMISSIONS MONDIALES DE CO <sub>2</sub> DUES A L'ENERGIE ISSUE DE COMBUSTIBLES FOSSILES [COMMISSARIAT GENERAL AU DEVELOPPEMENT DURABLE, 2010].....	8	258
FIGURE 4 : REPARTITION PAR SOURCE DES EMISSIONS DE CO2 EN FRANCE EN 2007.....	9	258
(DOM INCLUS) (397 MT CO2) [COMMISSARIAT GENERAL AU DEVELOPPEMENT DURABLE, 2010].....	9	258
FIGURE 5 : REPARTITION DES EMISSIONS MONDIALES DE GAZ A EFFET DE SERRE PAR SECTEUR D'ACTIVITE [COMMISSARIAT GENERAL AU DEVELOPPEMENT DURABLE, 2010].....	10	258
FIGURE 6 : PAYS SIGNATAIRES DU PROTOCOLE DE KYOTO [COMMISSARIAT GENERAL AU DEVELOPPEMENT DURABLE, 2010].....	12	258
FIGURE 7 : POMPE A CHALEUR A COMPRESSION (PACC) 18.....	258	
FIGURE 8 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UNE PACA TYPE I 21.....	258	
SCHEMA EXPLICATIF D'UNE FRIGOPOMPE POUR PRODUIRE DE LA « FROIDEUR UTILE ».....	22	258
SCHEMA EXPLICATIF D'UNE THERMO-FRIGO-POMPE POUR PRODUIRE SIMULTANEMENT DE LA CHALEUR ET DE LA FROIDEUR UTILE.....	22	258
SCHEMA EXPLICATIF D'UNE THERMOPOMPE POUR PRODUIRE DE LA CHALEUR UTILE.....	22	258
FIGURE 9 : NIVEAUX DE TEMPERATURE DANS LES PACA DE TYPE I 22....	258	
FIGURE 10 : SCHEMA D'UNE POMPE A CHALEUR A ABSORPTION DE TYPE II.23	258	
FIGURE 11 : NIVEAUX DE TEMPERATURE DANS UN THERMO-TRANSFORMATEUR.....	23	258
FIGURE 12 : SCHEMA D'UNE FRIGO-POMPE OPERANT AVEC UN FLUIDE PARTIELLEMENT MISCIBLE [MILLS, 1953].....	27	259
FIGURE 13 : SCHEMA D'UN THERMO TRANSFORMATEUR A ABSORPTION DEMIXTION (TTAD).....	30	259
FIGURE 14 : NIVEAUX DE TEMPERATURE DANS UN THERMO-TRANSFORMATEUR A ABSORPTION-DEMIXTION.....	30	259
CHAPITRE II. MODELES THERMODYNAMIQUES APPLIQUES AU CALCUL DES EQUILIBRES DE PHASES.....	259	
FIGURE 1. DIAGRAMME ISOBARE ILLUSTRANT LE PHENOMENE DE DEMIXTION POUR LE MELANGE : ANILINE-METHYLCYCLOHEXANE [D'APRES [MATSUDA ET AL., 2003].....	37	259
FIGURE 2. DIAGRAMME D'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE DU SYSTEME DIPROPYLAMINE-EAU PRESENTANT UNE TEMPERATURE CRITIQUE INFERIEURE DE MISCIBILITE (D'APRES [VIDAL, 1997]).....	38	259

<b>FIGURE 3 : DIAGRAMME D'EQUILIBRE SOUS PRESSION ATMOSPHERIQUE DU SYSTEME TETRAHYDROFURANE-EAU (D'APRES [VIDAL, 1997])</b> .....	<b>38</b>	<b>259</b>
<b>FIGURE 4: VARIATION DE L'ENTHALPIE LIBRE DE MELANGE DU SYSTEME N-HEXANE, METHANOL EN PHASE LIQUIDE EN FONCTION DE LA COMPOSITION, T = 25°C, P<sub>ATM</sub></b> .....	<b>41</b>	<b>259</b>
<b>[VIDAL, 1997] 41</b> .....	<b>259</b>	
<b>CHAPITRE III. THERMO TRANSFORMATEUR A ABSORPTION-DEMIXTION : PRINCIPE ET OUTIL DE SIMULATION</b> .....		
<b>FIGURE 1 : SCHEMA D'UN TTAD SANS RECUPERATION INTERNE D'ENERGIE</b> 67	<b>259</b>	
<b>FIGURE 2 : REPRESENTATION D'UN TTAD SANS RECUPERATION INTERNE D'ENERGIE SUR UN DIAGRAMME T-X,Y</b> .....	<b>69</b>	<b>259</b>
<b>FIGURE 3 : REPRESENTATION D'UN TTAD SANS RECUPERATION INTERNE D'ENERGIE SUR UN DIAGRAMME H-X,Y</b> .....	<b>69</b>	<b>259</b>
<b>FIGURE 4: SCHEMA D'UN TTAD AVEC RECUPERATION INTERNE D'ENERGIE</b> .....	<b>71</b>	<b>259</b>
<b>FIGURE 5 : REPRESENTATION D'UN TTAD AVEC RECUPERATION INTERNE D'ENERGIE SUR UN DIAGRAMME T-X,Y</b> .....	<b>72</b>	<b>259</b>
<b>FIGURE 6 : REPRESENTATION D'UN TTAD AVEC RECUPERATION INTERNE D'ENERGIE SUR UN DIAGRAMME ENTHALPIE-COMPOSITION (H-X,Y)</b> .....	<b>72</b>	<b>259</b>
<b>FIGURE 7: DIAGRAMME T-X,Y DU MELANGE N-HEPTANE / DMF : VISUALISATION DU SAUT THERMIQUE INTERNE POUR LE CYCLE SIMPLE (POUR UNE COLONNE DE RI D'UN ETAGE THEORIQUE, F<sub>P1</sub>/F<sub>R1</sub> = 0,13 ET POUR T<sub>DEMIX</sub> = 20°C)</b> .....	<b>73</b>	<b>259</b>
<b>FIGURE 9 : SCHEMA PRESENTANT L'INFLUENCE SUR LE SAUT THERMIQUE DE LA DIFFERENCE DE TEMPERATURE D'EBULLITION DES DEUX COMPOSES POUR DES COURBES D'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE IDENTIQUES</b> .....	<b>78</b>	<b>259</b>
<b>FIGURE 10 : SCHEMA ILLUSTRANT LE SAUT THERMIQUE NEGATIF POUR UN MELANGE PRESENTANT UN AZEOTROPE</b> .....	<b>78</b>	<b>259</b>
<b>FIGURE 1: SCHEMA DE PRINCIPE DU GENERATEUR</b> 83.....	<b>259</b>	
<b>FIGURE 2. SCHEMA DE PRINCIPE D'UNE COLONNE DE RECTIFICATION INVERSE</b> .....	<b>85</b>	<b>259</b>
<b>FIGURE 3 : SCHEMA REPRESENTATIF DES PHASES DANS LES ETAGES THEORIQUES</b> .....	<b>87</b>	<b>259</b>
<b>FIGURE 4 : DETERMINATION GRAPHIQUE DU NET DE LA COLONNE DE RECTIFICATION INVERSE PAR LA METHODE DE PONCHON ET SAVARIT</b> ....	<b>89</b>	<b>259</b>
<b>FIGURE 5 : POINTS LIMITES POUR LES PHASES SORTANT DE LA COLONNE DE RI</b> .....	<b>91</b>	<b>259</b>
<b>FIGURE 6 : LIMITES DU POINT M<sub>1</sub> REPRESENTATIF DU MELANGE DANS LA COLONNE DE RI : DETERMINATION DE J<sub>MAX</sub></b> .....	<b>92</b>	<b>259</b>
<b>FIGURE 7 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'INFLUENCE DE LA PURETE DES PHASES R<sub>1</sub> ET P<sub>1</sub> ET DE LA PENTE DES ISOTHERMES POUR UNE COLONNE DE RI AVEC UN ETAGE THEORIQUE</b> .....	<b>93</b>	<b>259</b>
<b>FIGURE 8: SCHEMA DE PRINCIPE DU CONDENSEUR</b> 94.....	<b>259</b>	
<b>FIGURE 9. SCHEMA DE PRINCIPE DE L'EVAPORATEUR</b> 94.....	<b>260</b>	
<b>FIGURE 10. SCHEMA DE PRINCIPE DE L'ECHANGEUR DE CHALEUR EC<sub>1</sub></b> 95	<b>260</b>	
<b>FIGURE 11. SCHEMA DE L'ECHANGEUR DE CHALEUR EC<sub>2</sub></b> 95.....	<b>260</b>	
<b>FIGURE 12. ALGORITHME DE SIMULATION DETERMINANT LES PERFORMANCES DU CYCLE MODIFIE CONNAISSANT NET, J, F<sub>DR</sub></b> .....	<b>100</b>	<b>260</b>

FIGURE 13. ALGORITHME DE SIMULATION DETERMINANT LES PERFORMANCES DU TTAD CONNAISSANT NET, J, F <sub>DR</sub> POUR LE CYCLE SIMPLE.....	105	260
FIGURE 14. ALGORITHME DE SIMULATION DETERMINANT LE SAUT THERMIQUE INTERNE MAXIMAL POUR LE CYCLE SIMPLE.....	106	260
FIGURE 15. ALGORITHME DE SIMULATION DETERMINANT LE SAUT THERMIQUE INTERNE MAXIMAL POUR LE CYCLE MODIFIE.....	107	260
FIGURE 1: DIAGRAMME TEMPERATURE-COMPOSITION (T-X,Y) DU MELANGE N-HEPTANE / DMF A PRESSION ATMOSPHERIQUE.....	115	260
FIGURE 2: DIAGRAMME ENTHALPIE-COMPOSITION (H-X,Y) DU MELANGE N-HEPTANE / DMF A SOUS 1 ATM.....	115	260
FIGURE 3 : DIAGRAMME TEMPERATURE-COMPOSITION (T-X,Y) DU CYCLE NORMAL DE TTAD.....	116	260
(MELANGE N-HEPTANE / DMF, P = 101325 PA, T <sub>DEMIX</sub> = 20°C, NET =4, J = 1)	116	260
FIGURE 4 : DIAGRAMME ENTHALPIE-COMPOSITION (H-X,Y) DU CYCLE SIMPLE DE TTAD.....	116	260
(MELANGE N-HEPTANE / DMF, P = 101325 PA, T <sub>DEMIX</sub> = 20°C, NET = 4, J = 1)	116	260
FIGURE 5 : DIAGRAMME TEMPERATURE-COMPOSITION (T-X,Y) DU CYCLE MODIFIE DE TTAD.....	117	260
(MELANGE N-HEPTANE / DMF, P = 101325 PA, T <sub>DEMIX</sub> = 20°C, NET = 4, J = 1)	117	260
FIGURE 6 : DIAGRAMME ENTHALPIE-COMPOSITION (H-X,Y) DU CYCLE MODIFIE DE TTAD.....	117	260
(MELANGE N-HEPTANE / DMF, P = 101325 PA, T <sub>DEMIX</sub> = 20°C, NET = 4, J = 1)	117	260
FIGURE 7 : INFLUENCE DE J SUR ΔT <sub>1</sub> POUR UN NET = 1 A 4 ET NET = ∞ AVEC F <sub>R1</sub> = 1MOL/S POUR UN CYCLE NORMAL.....	121	260
FIGURE 9 : INFLUENCE DE J SUR ΔT <sub>1</sub> POUR NET = 1 A 4 ET NET = ∞ AVEC F <sub>R1</sub> = 1 MOL/S POUR UN CYCLE MODIFIE.....	122	260
FIGURE 10. INFLUENCE DE J SUR LES DEBITS F <sub>P2</sub> ET F <sub>R2</sub> POUR NET = 4 POUR UN CYCLE MODIFIE.....	124	260
FIGURE 11. INFLUENCE DE J SUR LES TEMPERATURES DES FLUX DANS LES DEUX ECHANGEURS POUR NET = 4 DANS UN CYCLE MODIFIE AVEC F <sub>R1</sub> FIXE.....	124	260
FIGURE 12 : RAPPEL DES CONFIGURATIONS DES 2 ECHANGEURS	124.....	260
FIGURE 13: INFLUENCE DE J SUR H <sub>TH</sub> POUR NET = 1 A 4 DANS UN CYCLE NORMAL.....	125	260
FIGURE 14: INFLUENCE DE J SUR H <sub>TH</sub> POUR NET = 1 A 4 DANS UN CYCLE MODIFIE.....	125	260
FIGURE 15: EVOLUTION DE ΔT <sub>1MAX</sub> EN FONCTION DE T <sub>DEMIX</sub> POUR UN CYCLE NORMAL J = 1.....	127	260
FIGURE 16. EVOLUTION DES TEMPERATURES DE R <sub>1</sub> ET R <sub>2</sub> <sup>MIN</sup> EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE DEMIXTION POUR LE CYCLE NORMAL.....	128	260
FIGURE 17. EVOLUTION DES COMPOSITIONS DE R <sub>1</sub> ET R <sub>2</sub> <sup>MIN</sup> EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE DEMIXTION POUR LE CYCLE NORMAL.....	128	260
FIGURE 18. INFLUENCE DE T <sub>DEMIX</sub> SUR ΔT <sub>1MAX</sub> POUR UN CYCLE MODIFIE AVEC J = 1.....	129	260
FIGURE 19. EVOLUTION DES TEMPERATURES DE R <sub>1</sub> ET R <sub>2</sub> <sup>MIN</sup> EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE DEMIXTION (T <sub>DEMIX</sub> ) POUR LE CYCLE MODIFIE.....	129	260
FIGURE 20. EVOLUTION DES COMPOSITIONS DE R <sub>1</sub> ET R <sub>2</sub> <sup>MIN</sup> EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE DEMIXTION POUR LE CYCLE MODIFIE.....	129	260
PARTIE 2 : INFLUENCE DES PROPRIETES DES CONSTITUANTS DU MELANGE DE TRAVAIL.....	260	

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : EVOLUTION DU $\Delta T_{I\text{MAX}}$ EN FONCTION DE $LV_1$ POUR LE CYCLE NORMAL .....	132	261
FIGURE 2 : EVOLUTION DU DIAGRAMME H-X,Y AVEC $LV_1$ 134.....	261	
FIGURE 3 : EVOLUTION DE LA COURBE DE ROSEE AVEC $LV_2$ 134.....	261	
FIGURE 4 : EVOLUTION DU DIAGRAMME H-X,Y AVEC $LV_2$ 135.....	261	
FIGURE 5 : EVOLUTION DU $\Delta T_{I\text{MAX}}$ EN FONCTION DE $CP_{GI}$ POUR LE CYCLE NORMAL .....	136	261
FIGURE 6 : EVOLUTION DU $\Delta T_{I\text{MAX}}$ EN FONCTION DE $CP_{LI}$ POUR LE CYCLE NORMAL .....	137	261
FIGURE 7 : EVOLUTION DU DIAGRAMME H-X,Y POUR DIFFERENTES VALEURS DE $CP_{L1}$ .....	138	261
FIGURE 8 : EVOLUTION DU DIAGRAMME H-X,Y POUR DIFFERENTES VALEURS DE $CP_{L2}$ .....	139	261
FIGURE 9: EVOLUTION DU $\Delta T_{I\text{MAX}}$ EN FONCTION DE $LV_1$ POUR LE CYCLE MODIFIE POUR $J = 1$ .....	140	261
FIGURE 10: EVOLUTION DU $\Delta T_{I\text{MAX}}$ EN FONCTION DE $CP_{GI}$ POUR LE CYCLE MODIFIE A $J = 1$ .....	141	261
FIGURE 11: EVOLUTION DU $\Delta T_{I\text{MAX}}$ EN FONCTION DE $CP_{LI}$ POUR LE CYCLE MODIFIE A $J = 1$ .....	142	261
FIGURE 12. EVOLUTION DU $\Delta T_{I\text{MAX}}$ EN FONCTION DES PARAMETRES K ET K' DE L'EQUATION DE COX ET HERINGTON POUR LE CYCLE NORMAL.....	144	261
FIGURE 13. EVOLUTION DU $\Delta T_{I\text{MAX}}$ EN FONCTION DES PARAMETRES K ET K' DE L'EQUATION DE COX ET HERINGTON POUR LE CYCLE MODIFIE POUR $J = 1$ .....	144	261
FIGURE 14: EVOLUTION DE LA COURBE DE MISCIBILITE POUR DES VARIATIONS DE K .....	145	261
FIGURE 15 : EVOLUTION DE LA COURBE DE MISCIBILITE POUR DES VARIATIONS DE K' .....	145	261
(K'± X% SIGNIFIE K'± X%.  K' ) 145.....	261	
FIGURE 16 : EVOLUTION DU $\Delta T_{I\text{MAX}}$ EN FONCTION DE $X_{CSM}$ POUR $J = 1$ 146	261	
FIGURE 17 : EVOLUTION DE LA COURBE DE MISCIBILITE EN DIAGRAMME H-X POUR DES VARIATIONS DE $X_{CSM}$ .....	147	261
FIGURE 18: EVOLUTION DE LA COURBE DE MISCIBILITE EN DIAGRAMME T-X POUR DES VARIATIONS DE $X_{CSM}$ .....	147	261
FIGURE 19 : EVOLUTION DU $\Delta T_{I\text{MAX}}$ EN FONCTION DE $T_{CSM}$ POUR $J = 1$ 148	261	
FIGURE 20 : EVOLUTION DU DIAGRAMME H-X POUR DES VARIATIONS DE $T_{CSM}$ .....	149	261
FIGURE 21 : EVOLUTION DU DIAGRAMME T-X POUR DES VARIATIONS DE $T_{CSM}$ .....	149	261
FIGURE 22 : EVOLUTION DU $\Delta T_{I\text{MAX}}$ EN FONCTION DE $B_{12}$ POUR $J = 1$ 150..	261	
FIGURE 23 : EVOLUTION DU $\Delta T_{I\text{MAX}}$ EN FONCTION DE $B_{21}$ POUR $J = 1$ 150..	261	
FIGURE 24 : EVOLUTION DU DIAGRAMME H-X,Y POUR DIFFERENTES VALEURS DE DE $B_{21}$ .....	151	261
FIGURE 25 : EVOLUTION DU $\Delta T_{I\text{MAX}}$ EN FONCTION D'A 152.....	261	
FIGURE 26 : EVOLUTION DU DIAGRAMME H-X,Y POUR DIFFERENTES VALEURS DE $\alpha$ .....	153	261
FIGURE 27 : EVOLUTION DES COURBES DE BULLE ET DE ROSEE POUR DIFFERENTES VALEURS DE $\alpha$ .....	153	261
PARTIE 3 : SIMULATION DES PERFORMANCES POUR D'AUTRES MELANGES DE TRAVAIL.....	261	

FIGURE 1 : DIAGRAMME TEMPERATURE-COMPOSITION DU MELANGE HEXANE / DMF POUR UN CYCLE NORMAL.....	167	261
FIGURE 2 : DIAGRAMME ENTHALPIE -COMPOSITION POUR UN CYCLE MODIFIE DE TTAD. MELANGE HEXANE-DMF, NET = 4 ETAGES, T <sub>GEN</sub> = 20°C	169	261
FIGURE 1 : SCHEMA DU PILOTE 175 .....	261	
1 <sup>ERE</sup> CONFIGURATION : EVACUATION DES CALORIES AU CONDENSEUR PAR DE L'HUILE CHAUDE.....	175	261
FIGURE 2 : ECRAN DE CONTROLE DU PILOTE POUR LA 1 <sup>ERE</sup> CONFIGURATION ETUDIEE.....	183	261
FIGURE 3 : 2 <sup>EME</sup> CONFIGURATION DU PILOTE : REFROIDISSEMENT DU CONDENSEUR PAR L'EAU ET PRECHAUFFAGE DU LIQUIDE PAUVRE P <sub>1</sub> AVEC LE LIQUIDE P <sub>2</sub> ET DU LIQUIDE RICHE DR AVEC LE CONDENSAT CO.	186	261
FIGURE 4 : PHOTOGRAPHIE DU PILOTE EXPERIMENTAL (2 <sup>EME</sup> CONFIGURATION) .....	187	261
FIGURE 5 : EVOLUTION CALCULEE PAR SIMULATION DU SAUT THERMIQUE INTERNE ΔT <sub>I</sub> EN FONCTION DE J POUR LE CYCLE MODIFIE (2 <sup>EME</sup> CONFIGURATION) AVEC NET = 4 .....	188	262
FIGURE 6. INFLUENCE DE J SUR LES DEBITS POUR NET = 4 ET F <sub>R1</sub> = 1MOL/S POUR UN CYCLE MODIFIE .....	190	262
FIGURE 7. INFLUENCE DE J SUR LES TEMPERATURES DANS LES DEUX ECHANGEURS POUR NET = 4 DANS UN CYCLE MODIFIE AVEC F <sub>R1</sub> = 1MOL/S	190	262
FIGURE 8 : EVOLUTION DU RENDEMENT THERMIQUE H <sub>TH</sub> EN FONCTION DE J POUR UN NET = 4.....	190	262
FIGURE 9 : EXEMPLE D'EVOLUTION DES TEMPERATURES ET DEBITS ENREGISTRES AU COURS DU TEMPS.....	192	262
FIGURE 10 : DIAGRAMME TEMPERATURE-COMPOSITION DU MELANGE N-HEPTANE / DMF AVEC DES RESULTATS EXPERIMENTAUX POUR J = 1,16 ET Q <sub>EVA</sub> = 2KW .....	206	262
FIGURE 11 : EVOLUTION DU SAUT THERMIQUE INTERNE (ΔT <sub>I</sub> ) EN FONCTION DE J <sub>THEORIQUE</sub> POUR DIFFERENTES Q <sub>EVA</sub> .....	208	262
FIGURE 12 : DIAGRAMME TEMPERATURE-COMPOSITION MONTRANT L'EVOLUTION DES TEMPERATURES EN FONCTION DE LA VARIATION DES COMPOSITIONS.....	209	262
FIGURE 13 : EVOLUTION DU RENDEMENT THERMIQUE H <sub>TH</sub> EN FONCTION DE J <sub>THEORIQUE</sub> POUR DIFFERENTS Q <sub>EVA</sub> .....	211	262
FIGURE 14 : EVOLUTION DU RENDEMENT THERMIQUE H <sub>TH MIN</sub> EN FONCTION DE J <sub>THEORIQUE</sub> POUR DIFFERENTS Q <sub>EVA</sub> .....	212	262
FIGURE 15 : COMPARAISON DU SAUT THERMIQUE INTERNE (ΔT <sub>I</sub> ) SIMULES ET EXPERIMENTAUX .....	213	262
FIGURE 16 : COMPARAISON DU RENDEMENT THERMIQUE (H <sub>TH MIN</sub> ) SIMULE ET ET MESURE.....	215	262
FIGURE 17 : DIAGRAMME AVEC CONSTRUCTION DE PONCHON-SAVARIT AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX POUR J = 1,46 ET Q <sub>EVA</sub> = 2KW .....	216	262
FIGURE 1 : DIAGRAMME TEMPERATURE-COMPOSITION (T-X) DU MELANGE	226	262
ACIDE ISO-BUTYRIQUE / EAU AVEC AJOUT DE KCL [TOUMI ET AL., 2002]		

<b>FIGURE 0 : VARIATION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE EN FONCTION DES TITRES MOLAIRES DES PHASES LIQUIDES .....</b>	<b>232</b>	<b>262</b>
<b>FIGURE 1. ALGORITHME DE DETERMINATION DE L'ENTHALPIE DE VAPORISATION (LV) .....</b>	<b>233</b>	<b>262</b>
<b>FIGURE 2. ALGORITHME DE DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE.....</b>	<b>233</b>	<b>262</b>
<b>FIGURE 3. ALGORITHME DE LA PROCEDURE DE CALCUL DE <math>P^S(X, T, P)</math> .....</b>	<b>234</b>	<b>262</b>
<b>FIGURE 4. ALGORITHME DE DETERMINATION DES FRACTIONS LIQUIDES.....</b>	<b>234</b>	<b>262</b>
<b>FIGURE 5. ALGORITHME DE DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE BULLE (<math>T_{BULLE}</math>).....</b>	<b>235</b>	<b>262</b>
<b>FIGURE 6. ALGORITHME DE DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE ROSEE (<math>T_{ROSEE}</math>).....</b>	<b>236</b>	<b>262</b>
<b>FIGURE 7. ALGORITHME DE DETERMINATION DE LA TEMPERATURE (H, T, TITRE).....</b>	<b>237</b>	<b>262</b>
<b>FIGURE 8. ALGORITHME DE DETERMINATION DE L'ENTHALPIE (T, TITRE, P).....</b>	<b>238</b>	<b>262</b>
<b>FIGURE 9. COURBE D'ETALONNAGE DU CHROMATOGRAPHE .....</b>	<b>244</b>	<b>262</b>
<b>FIGURE 10. EXEMPLE DE CHROMATOGRAMME D'UN ETALON (5ML DE DMF, 5ML DE N-HEPTANE ET 10 ML D'ACETONE).....</b>	<b>245</b>	<b>262</b>
<b>CHAPITRE I. ENJEUX ENERGETIQUES ET ENVIRONNEMENTAUX DES POMPES A CHALEUR.....</b>	<b>258</b>	
<b>CHAPITRE III. THERMO TRANSFORMATEUR A ABSORPTION-DEMIXTION : PRINCIPE ET OUTIL DE SIMULATION .....</b>	<b>258</b>	
<b>PARTIE 2 : OUTIL DE SIMULATION DU FONCTIONNEMENT DES TTAD.....</b>	<b>258</b>	
<b>PARTIE 2 : INFLUENCE DES PROPRIETES DES CONSTITUANTS DU MELANGE DE TRAVAIL.....</b>	<b>258</b>	
<b>PARTIE 3 : SIMULATION DES PERFORMANCES POUR D'AUTRES MELANGES DE TRAVAIL.....</b>	<b>258</b>	
<b>Chapitre I. Enjeux énergétiques et environnementaux des pompes à chaleur</b>		

Figure 1 : Consommation mondiale d'énergie primaire en 1971 et 2007. Répartition du mix énergétique primaire [Commissariat général au développement durable, 2010] .....	5
Figure 2 : Emissions de CO <sub>2</sub> par région de 1971 à 2007 (d'après l'Agence Internationale de l'énergie [International Energy Agency, 2009]).....	6
Figure 3 : Émissions mondiales de CO <sub>2</sub> dues à l'énergie issue de combustibles fossiles [Commissariat général au développement durable, 2010].....	8
Figure 4 : Répartition par source des émissions de CO <sub>2</sub> en France en 2007..... (DOM inclus) (397 Mt CO <sub>2</sub> ) [Commissariat général au développement durable, 2010] .....	9
Figure 5 : Répartition des émissions mondiales de gaz à effet de serre par secteur d'activité [Commissariat général au développement durable, 2010] .....	10
Figure 6 : Pays signataires du protocole de Kyoto [Commissariat général au développement durable, 2010] .....	12
Figure 7 : Pompe à chaleur à compression (PACC) .....	18
Figure 8 : Schéma de principe d'une PACA type I .....	21
Schéma explicatif d'une frigopompe pour produire de la « froideur utile » .....	22
Schéma explicatif d'une thermo-frigo-pompe pour produire simultanément de la chaleur et de la froideur utile.....	22
Schéma explicatif d'une thermopompe pour produire de la chaleur utile .....	22
Figure 9 : Niveaux de température dans les PACA de type I .....	22
Figure 10 : Schéma d'une pompe à chaleur à absorption de type II.....	23



Figure 11 : Niveaux de température dans un thermo-transformateur.....	23
Figure 12 : Schéma d'une frigo-pompe opérant avec un fluide partiellement miscible [Mills, 1953] .....	27
Figure 13 : Schéma d'un thermo transformateur à absorption démixtion (TTAD).....	30
Figure 14 : Niveaux de température dans un Thermo-transformateur à absorption-démixtion .....	30

## Chapitre II. Modèles thermodynamiques appliqués au calcul des équilibres de phases

Figure 1. Diagramme isobare illustrant le phénomène de démixtion pour le mélange : Aniline-méthylcyclohexane [d'après [Matsuda et al., 2003] .....	37
Figure 2. Diagramme d'équilibre liquide-liquide du système dipropylamine-eau présentant une Température Critique Inférieure de Miscibilité (d'après [Vidal, 1997]) .....	38
Figure 3 : Diagramme d'équilibre sous pression atmosphérique du système tétrahydrofurane-eau (d'après [Vidal, 1997]) .....	38
Figure 4: Variation de l'enthalpie libre de mélange du système n-hexane, méthanol en phase liquide en fonction de la composition, $T = 25^{\circ}\text{C}$ , $P_{\text{atm}}$ .....	41
[Vidal, 1997].....	41

## Chapitre III. Thermo Transformateur à Absorption-Démixtion : Principe et outil de simulation

### Partie 1 : Description des Thermo transformateurs à absorption démixtion

Figure 1 : Schéma d'un TTAD sans récupération interne d'énergie .....	67
Figure 2 : Représentation d'un TTAD sans récupération interne d'énergie sur un diagramme T-x,y.....	69
Figure 3 : Représentation d'un TTAD sans récupération interne d'énergie sur un diagramme H-x,y .....	69
Figure 4 : Schéma d'un TTAD avec récupération interne d'énergie.....	71
Figure 5 : Représentation d'un TTAD avec récupération interne d'énergie sur un diagramme T-x,y.....	72
Figure 6 : Représentation d'un TTAD avec récupération interne d'énergie sur un diagramme enthalpie-composition (H-x,y).....	72
Figure 7 : Diagramme T-x,y du mélange n-Heptane / DMF : visualisation du saut thermique interne pour le cycle simple (pour une colonne de RI d'un étage théorique, $F_{P1}/F_{R1} = 0,13$ et pour $T_{\text{demix}} = 20^{\circ}\text{C}$ ) .....	73
Figure 9 : Schéma présentant l'influence sur le saut thermique de la différence de température d'ébullition des deux composés pour des courbes d'équilibre liquide-liquide identiques .....	78
Figure 10 : Schéma illustrant le saut thermique négatif pour un mélange présentant un azéotrope.....	78

### Partie 2 : Outil de Simulation du fonctionnement des TTAD

Figure 1: Schéma de principe du générateur.....	83
Figure 2. Schéma de principe d'une colonne de rectification inverse .....	85
Figure 3 : Schéma représentatif des phases dans les étages théoriques.....	87
Figure 4 : Détermination graphique du NET de la colonne de rectification inverse par la méthode de Ponchon et Savarit.....	89
Figure 5 : Points limites pour les phases sortant de la colonne de RI.....	91
Figure 6 : Limites du point $M_1$ représentatif du mélange dans la colonne de RI : détermination de $J_{\text{max}}$ .....	92

Figure 7 : Représentation schématique de l'influence de la pureté des phases $R_1$ et $P_1$ et de la pente des isothermes pour une colonne de RI avec un étage théorique.....	93
Figure 8: Schéma de principe du condenseur .....	94
Figure 9. Schéma de principe de l'évaporateur .....	94
Figure 10. Schéma de principe de l'échangeur de chaleur $EC_1$ .....	95
Figure 11. Schéma de l'échangeur de chaleur $EC_2$ .....	95
Figure 12. Algorithme de simulation déterminant les performances du cycle modifié connaissant NET, J, $F_{DR}$ .....	100
Figure 13. Algorithme de simulation déterminant les performances du TTAD connaissant NET, J, $F_{DR}$ pour le cycle simple .....	105
Figure 14. Algorithme de simulation déterminant le saut thermique interne maximal pour le cycle simple .....	106
Figure 15. Algorithme de simulation déterminant le saut thermique interne maximal pour le cycle modifié.....	107

#### **Chapitre IV. Performances calculées des TTAD : influence des conditions opératoires et du mélange de travail**

##### **Partie 1 : Influence des conditions opératoires**

Figure 1 : Diagramme température-composition (T-x,y) du mélange n-Heptane / DMF à pression atmosphérique.....	115
Figure 2 : Diagramme Enthalpie-composition (H-x,y) du mélange n-heptane / DMF à sous 1 atm.....	115
Figure 3 : Diagramme Température-composition (T-x,y) du cycle normal de TTAD.....	116
(mélange n-Heptane / DMF, $P = 101325$ Pa, $T_{démix} = 20^\circ\text{C}$ , NET =4, J = 1).....	116
Figure 4 : Diagramme enthalpie-composition (H-x,y) du cycle simple de TTAD.....	116
(mélange n-Heptane / DMF, $P = 101325$ Pa, $T_{démix} = 20^\circ\text{C}$ , NET = 4, J = 1) .....	116
Figure 5 : Diagramme Température-composition (T-x,y) du cycle modifié de TTAD.....	117
(mélange n-Heptane / DMF, $P = 101325$ Pa, $T_{démix} = 20^\circ\text{C}$ , NET = 4, J = 1) .....	117
Figure 6 : Diagramme enthalpie-composition (H-x,y) du cycle modifié de TTAD .....	117
(mélange n-Heptane / DMF, $P = 101325$ Pa, $T_{démix} = 20^\circ\text{C}$ , NET = 4, J = 1) .....	117
Figure 7 : Influence de J sur $\Delta T_i$ pour un NET = 1 à 4 et NET = $\infty$ avec $F_{R1} = 1$ mol/s pour un cycle normal.....	121
Figure 9 : Influence de J sur $\Delta T_i$ pour NET = 1 à 4 et NET = $\infty$ avec $F_{R1} = 1$ mol/s pour un cycle modifié.....	122
Figure 10. Influence de J sur les débits $F_{P2}$ et $F_{R2}$ pour NET = 4 pour un cycle modifié.....	124
Figure 11. Influence de J sur les températures des flux dans les deux échangeurs pour NET = 4 dans un cycle modifié avec $F_{R1}$ fixé .....	124
Figure 12 : Rappel des configurations des 2 échangeurs.....	124
Figure 13 : Influence de J sur $\eta_{th}$ pour NET = 1 à 4 dans un cycle normal.....	125
Figure 14 : Influence de J sur $\eta_{th}$ pour NET = 1 à 4 dans un cycle modifié .....	125
Figure 15 : Evolution de $\Delta T_{i\ max}$ en fonction de $T_{démix}$ pour un cycle normal J = 1.....	127
Figure 16. Evolution des températures de $R_1$ et $R_2^{min}$ en fonction de la température de démixtion pour le cycle normal .....	128
Figure 17. Evolution des compositions de $R_1$ et $R_2^{min}$ en fonction de la température de démixtion pour le cycle normal .....	128
Figure 18. Influence de $T_{démix}$ sur $\Delta T_{i\ max}$ pour un cycle modifié avec J = 1 .....	129
Figure 19. Evolution des températures de $R_1$ et $R_2^{min}$ en fonction de la température de démixtion ( $T_{démix}$ ) pour le cycle modifié .....	129

Figure 20. Evolution des compositions de  $R_1$  et  $R_2^{\min}$  en fonction de la température de  
démixtion pour le cycle modifié ..... 129

**Partie 2 : Influence des propriétés des constituants du mélange de travail**

Figure 1 : Evolution du  $\Delta T_{i \max}$  en fonction de  $Lv_1$  pour le cycle normal ..... 132

Figure 2 : Evolution du diagramme H-x,y avec  $Lv_1$  ..... 134

Figure 3 : Evolution de la courbe de rosée avec  $Lv_2$  ..... 134

Figure 4 : Evolution du diagramme H-x,y avec  $Lv_2$  ..... 135

Figure 5 : Evolution du  $\Delta T_{i \max}$  en fonction de  $Cp_{gi}$  pour le cycle normal ..... 136

Figure 6 : Evolution du  $\Delta T_{i \max}$  en fonction de  $Cp_{li}$  pour le cycle normal ..... 137

Figure 7 : Evolution du diagramme H-x,y pour différentes valeurs de  $Cp_{11}$  ..... 138

Figure 8 : Evolution du diagramme H-x,y pour différentes valeurs de  $Cp_{12}$  ..... 139

Figure 9: Evolution du  $\Delta T_{i \max}$  en fonction de  $Lv_i$  pour le cycle modifié pour  $J = 1$  ..... 140

Figure 10: Evolution du  $\Delta T_{i \max}$  en fonction de  $Cp_{gi}$  pour le cycle modifié à  $J = 1$  ..... 141

Figure 11: Evolution du  $\Delta T_{i \max}$  en fonction de  $Cp_{li}$  pour le cycle modifié à  $J = 1$  ..... 142

Figure 12. Evolution du  $\Delta T_{i \max}$  en fonction des paramètres K et K' de l'équation de Cox et  
Herington pour le cycle normal ..... 144

Figure 13. Evolution du  $\Delta T_{i \max}$  en fonction des paramètres K et K' de l'équation de Cox et  
Herington pour le cycle modifié pour  $J = 1$  ..... 144

Figure 14 : Evolution de la courbe de miscibilité pour des variations de K ..... 145

Figure 15 : Evolution de la courbe de miscibilité pour des variations de K' ..... 145  
(K'  $\pm$  x% signifie K'  $\pm$  x%. |K'|)..... 145

Figure 16 : Evolution du  $\Delta T_{i \max}$  en fonction de  $x_{csm}$  pour  $J = 1$  ..... 146

Figure 17 : Evolution de la courbe de miscibilité en diagramme h-x pour des variations de  
 $x_{csm}$  ..... 147

Figure 18: Evolution de la courbe de miscibilité en diagramme T-x pour des variations de  $x_{csm}$   
..... 147

Figure 19 : Evolution du  $\Delta T_{i \max}$  en fonction de  $T_{csm}$  pour  $J = 1$  ..... 148

Figure 20 : Evolution du diagramme h-x pour des variations de  $T_{csm}$  ..... 149

Figure 21 : Evolution du diagramme T-x pour des variations de  $T_{csm}$  ..... 149

Figure 22 : Evolution du  $\Delta T_{i \max}$  en fonction de  $b_{12}$  pour  $J = 1$  ..... 150

Figure 23 : Evolution du  $\Delta T_{i \max}$  en fonction de  $b_{21}$  pour  $J = 1$  ..... 150

Figure 24 : Evolution du diagramme H-x,y pour différentes valeurs de  $b_{21}$  ..... 151

Figure 25 : Evolution du  $\Delta T_{i \max}$  en fonction de  $\alpha$  ..... 152

Figure 26 : Evolution du diagramme H-x,y pour différentes valeurs de  $\alpha$  ..... 153

Figure 27 : Evolution des courbes de bulle et de rosée pour différentes valeurs de  $\alpha$  ..... 153

**Partie 3 : Simulation des performances pour d'autres mélanges de travail**

Figure 1 : Diagramme température-composition du mélange hexane / DMF pour un cycle  
normal ..... 167

Figure 2 : Diagramme enthalpie -composition pour un cycle modifié de TTAD. Mélange  
hexane-DMF, NET = 4 étages,  $T_{Gen} = 20^\circ C$  ..... 169

**Chapitre V. Résultats expérimentaux et exploitation**

Figure 1 : Schéma du pilote ..... 175

1<sup>ère</sup> Configuration : évacuation des calories au condenseur par de l'huile chaude ..... 175

Figure 2 : Ecran de contrôle du pilote pour la 1<sup>ère</sup> configuration étudiée ..... 183

## LISTE DES FIGURES

---

Figure 3 : 2 <sup>ème</sup> configuration du pilote : Refroidissement du condenseur par l'eau et préchauffage du liquide pauvre P <sub>1</sub> avec le liquide P <sub>2</sub> et du liquide riche DR avec le condensat CO. ....	186
Figure 4 : Photographie du pilote expérimental (2 <sup>ème</sup> configuration) .....	187
Figure 5 : Evolution calculée par simulation du saut thermique interne $\Delta T_i$ en fonction de J pour le cycle modifié (2 <sup>ème</sup> configuration) avec NET = 4 .....	188
Figure 6. Influence de J sur les débits pour NET = 4 et F <sub>R1</sub> = 1 mol/s pour un cycle modifié	190
Figure 7. Influence de J sur les températures dans les deux échangeurs pour NET = 4 dans un cycle modifié avec F <sub>R1</sub> = 1 mol/s.....	190
Figure 8 : Evolution du rendement thermique $\eta_{th}$ en fonction de J pour un NET = 4 .....	190
Figure 9 : Exemple d'évolution des températures et débits enregistrés au cours du temps...	192
Figure 10 : Diagramme température-composition du mélange n-Heptane / DMF avec des résultats expérimentaux pour J = 1,16 et Q <sub>Eva</sub> = 2kW .....	206
Figure 11 : Evolution du saut thermique interne ( $\Delta T_i$ ) en fonction de J <sub>théorique</sub> pour différentes Q <sub>Eva</sub> .....	208
Figure 12 : Diagramme température-composition montrant l'évolution des températures en fonction de la variation des compositions.....	209
Figure 13 : Evolution du rendement thermique $\eta_{th}$ en fonction de J <sub>théorique</sub> pour différents Q <sub>Eva</sub> .....	211
Figure 14 : Evolution du rendement thermique $\eta_{th\ min}$ en fonction de J <sub>théorique</sub> pour différents Q <sub>Eva</sub> .....	212
Figure 15 : Comparaison du saut thermique interne ( $\Delta T_i$ ) simulés et expérimentaux.....	213
Figure 16 : Comparaison du rendement thermique ( $\eta_{th\ min}$ ) simulé et mesuré.....	215
Figure 17 : Diagramme avec construction de Ponchon-Savarit avec les résultats expérimentaux pour J = 1,46 et Q <sub>Eva</sub> = 2kW .....	216

### Perspectives

Figure 1 : Diagramme Température-composition (T-x) du mélange.....	226
Acide iso-butyrique / Eau avec ajout de KCl [Toumi et al., 2002] .....	226

### Annexes

Figure 0 : Variation des coefficients d'activité en fonction des titres molaires des phases liquides.....	232
Figure 1. Algorithme de détermination de l'enthalpie de vaporisation (L <sub>v</sub> ) .....	233
Figure 2. Algorithme de détermination des coefficients d'activité.....	233
Figure 3. Algorithme de la procédure de calcul de P <sup>s</sup> (x, T, P) .....	234
Figure 4. Algorithme de détermination des fractions liquides.....	234
Figure 5. Algorithme de détermination de la température de bulle (T <sub>bulle</sub> ).....	235
Figure 6. Algorithme de détermination de la température de rosée (T <sub>rosée</sub> ).....	236
Figure 7. Algorithme de détermination de la température (h, T, titre) .....	237
Figure 8. Algorithme de détermination de l'enthalpie (T, titre, P).....	238
Figure 9. Courbe d'étalonnage du chromatographe.....	244
Figure 10. Exemple de chromatogramme d'un étalon (5ml de DMF, 5ml de n-Heptane et 10 ml d'acétone) .....	245

## **LISTE DES TABLEAUX**

**Chapitre I. Enjeux énergétiques et environnementaux des pompes à chaleur**

Tableau 1 : Facteur d'émission de quelques combustibles (adapté d'après [GIEC, 1996]) 8

**Chapitre III. Thermo Transformateur à Absorption-Démixtion : Principe et outil de simulation**

**Partie 2 : Outil de Simulation du fonctionnement des TTAD**

Tableau 1 : Liste des principales procédures du modèle thermodynamique..... 102  
 Tableau 2 : Comparaison des performances calculées pour le cycle simple avec le mélange n-Heptane / DMF pour  $J = 1$  ;  $F_{R1} = 1 \text{ mol/s}$  ;  $NET = 1$  ..... 108  
 Tableau 3 : Comparaison des performances calculées pour le cycle modifié avec le mélange n-Heptane / DMF pour  $J = 0,8$  –  $F_{R1} = 1 \text{ mol/s}$  -  $NET = 4$ . ..... 108

**Chapitre IV. Performances calculées des TTAD : influence des conditions opératoires et du mélange de travail**

**Partie 1 : Influence des conditions opératoires**

Tableau 1 : Synthèse des données caractéristiques du mélange n-heptane / DMF ..... 114  
 Tableau 2 : Résultats du saut thermique interne pour les deux configurations..... 119  
 ( $T_{demix} = 20^\circ\text{C}$ ,  $P_{atm} = 101325 \text{ Pa}$ ,  $NET = 4$ ,  $J = 1$ ) ..... 119  
 Tableau 3 : Résultats du saut thermique interne maximal pour les deux configurations pour  $J = 1$  ..... 119

**Partie 2 : Influence des propriétés des constituants du mélange de travail**

Tableau 1 : Valeurs optimales des paramètres de l'équation de Cox et Herington pour le cycle normal..... 154  
 Tableau 2 : Valeurs optimales des paramètres  $L_{Vi}$ ,  $K$  et  $K'$  ..... 155  
 Tableau 3 : Valeurs optimales des paramètres  $C_{pli}$  et  $L_{Vi}$ ..... 156  
 Tableau 4 : Valeurs optimales des paramètres binaires ( $b_{12}$ ,  $b_{21}$  et  $\alpha$ ) et  $L_{Vi}$  ..... 156  
 Tableau 5 : Valeurs optimales des paramètres binaires ( $b_{12}$ ,  $b_{21}$  et  $\alpha$ ) et  $L_{Vi}$  et  $C_{pli}$  ..... 157  
 Tableau 6. Combinaisons de paramètres donnant le saut thermique le plus élevé ..... 158

**Partie 3 : Simulation des performances pour d'autres mélanges de travail**

Tableau 1 : Liste des 112 mélanges pré-sélectionnés présentant une lacune de miscibilité à  $20^\circ\text{C}$  et pour lesquels  $\Delta T_{eb} > 30^\circ\text{C}$ ..... 162  
 Tableau 1 (suite) : Liste des 112 mélanges pré-sélectionnés présentant une lacune de miscibilité à  $20^\circ\text{C}$  et dont  $\Delta T_{eb} > 30^\circ\text{C}$ ..... 163  
 Tableau 2 : Performances maximales pour les cycles normal et modifié de TTAD pour les 17 mélanges sélectionnés  $NET = \infty$  ;  $J = 1$  (pour cycle modifié) ;  $P = 101325 \text{ Pa}$  ;  $T_{GEN} = 20^\circ\text{C}$  165  
 Tableau 3 : Performances du cycle modifié du TTAD pour  $NET = 4$  ;  $J = 1$  ;  $P = 101325 \text{ Pa}$  ;  $T_{GEN} = 20^\circ\text{C}$ ..... 168  
 Tableau 4 : Mélanges pour lesquels nous ne disposons pas de données d'ELV à  $P_{atm}$ ..... 170

**Chapitre V. Résultats expérimentaux et exploitation**

Tableau 1. Pertes thermiques au niveau du condenseur avec débit nul d'eau de refroidissement ..... 194  
 Tableau 2. Estimation des pertes thermiques par les parois externes de l'évaporateur ..... 194

## LISTE DES TABLEAUX

---

Tableau 3. Exemple de résultats d'analyse des compositions.....	199
Titre moyen et écart-type sur les 4 mesures et comparaison des deux prélèvements .....	199
Tableau 4. Exemple de bilans thermique et matière sur une série de résultats expérimentaux avec le calcul des incertitude.....	204

### **Perspectives**

Tableau 1 : Récapitulatif des différentes études sur l'effet d'ajout de sel sur les équilibres liquide-liquide .....	227
Tableau 2 : Récapitulatif des différentes études sur la prédiction de l'effet d'ajout de sel et les modèles thermodynamiques utilisés.....	228





AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Sylvain MAURAN, Professeur, PROMES, Perpignan**

**Monsieur Pierre CEZAC, Professeur, LATEP, Université de Pau, Pau**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Madame NOUBLI Halima**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Développement d'un nouveau thermo-transformateur à absorption-démixtion :  
optimisation conjointe du cycle et du mélange de travail"**

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 54501  
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des Procédés et des Produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 08 décembre 2010

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



## **Développement d'un nouveau thermo-transformateur à absorption-Démixtion : Optimisation conjointe du cycle et du mélange de travail**

### **Résumé :**

Ce travail porte sur l'étude d'un nouveau type de thermo-transformateur à absorption-démixtion (TTAD) utilisant un mélange présentant une lacune de miscibilité à basse température. Dans ce cycle, l'opération de séparation, est effectuée par décantation gravitaire par simple refroidissement du mélange. La séparation est ainsi énergétiquement gratuite et permet d'atteindre des rendements thermiques plus élevés que ceux des pompes à chaleur à absorption classiques dans lesquelles la séparation s'effectue par distillation.

Afin de trouver des mélanges de travail pour atteindre un saut thermique de 50°C, un outil de simulation numérique a été développé pour évaluer les performances des TTAD en fonction des conditions opératoires (rapport d'alimentation et nombre d'étages de la colonne de rectification inverse) et des caractéristiques des composés du mélange de travail ( $C_p$ ,  $L_v$ , paramètres caractéristiques des équilibres liquide-liquide et liquide-vapeur). L'optimisation des conditions opératoires a ainsi permis d'obtenir un saut thermique maximal de 12,4°C pour le mélange n-heptane / DMF pris comme référence. En faisant varier les propriétés des composés autour de celles de ce mélange de référence, un saut maximum de 32°C a été calculé pour un mélange fictif. L'étude de 17 mélanges réels a permis d'atteindre 21°C de saut thermique. Une liste d'autres mélanges à étudier a été établie.

A l'aide d'une unité pilote d'une puissance de 4kW, des mesures expérimentales des performances du cycle modifié de TTAD pour le mélange n-heptane / DMF ont été réalisées et démontré la faisabilité de ce cycle même si le saut thermique de 11°C atteint au maximum est inférieur à celui calculé par simulation.

**Mots clés.** Pompes à chaleur à absorption, thermo-transformateur, démixtion, revalorisation, chaleur résiduaire, rectification inverse.

---

## **Development of a new Absorption-Demixing Heat Transformer: Cycle and working mixture optimisation**

### **Abstract:**

This work is a study of a new type of Absorption-Demixing Heat Transformer (ADHT), using a mixture exhibiting a miscibility gap at low temperature. In this cycle, the separation step is performed by settling obtained after cooling the mixture. The separation is then energetically free and enables to reach thermal yields higher than those obtained for classical absorption heat transformers where separation is done by distillation.

In order to find suitable working mixtures to reach temperature lift of 50°C, a numerical simulation tool was developed to calculate ADHT performances. This tool enabled to calculate thermal yield and thermal lift for different values of operating parameters (molar feed ratio, number of stages of rectification column) and different properties of working mixtures ( $C_p$ ,  $L_v$ , parameters characterizing liquid-liquid and liquid-vapour equilibria). The best operating conditions allowed reaching a 12,4°C thermal lift for the n-heptane / DMF mixture takes as a reference mixture. By varying the mixture properties around the values of the reference mixture properties, a maximal thermal lift of 32°C was reached for an imaginary mixture. 17 real mixtures were also studied and enabled to reach a 21°C temperature lift. A list of other working mixtures that should be suitable was established.

A 4 kW ADHT pilot unit was designed and built. The technical feasibility of this cycle was then experimentally demonstrated with this unit. A maximum temperature lift of 11°C was measured with the n-heptane / DMF mixture that is lower than the values calculated by simulation.

**Keywords:** Absorption heat pump, heat transformer, demixion, upgrading, waste heat, reverse rectification.