

CRITÈRES D'ÉVALUATION POUR LES COUPLES RÉFRIGÉRANT-ABSORBANT UTILISÉS DANS LES MACHINES MIXO-MÉCANIQUES

M.R. JEDAY*, P. LE GOFF**, A. BEN BRAHIM*, R. BUGAREL***.

* Ecole nationale d'ingénieurs de Gabès (ENIG), 6029 Gabès (Tunisie).

** Laboratoire des sciences de génie chimique (CNRS - ENSIC), 1, rue Grandville, 54042 Nancy (France).

*** Laboratoire d'énergétique des procédés (ENSIGC), Chemin de la Loge, 31078 Toulouse (France).

RÉSUMÉ : Trois critères d'évaluation ont été définis pour caractériser les divers couples réfrigérant-absorbant utilisés dans les machines mixo-mécaniques. Les expressions générales de ces critères pour un couple quelconque ont été établies en fonction des données thermodynamiques. Enfin pour le stockage d'électricité entre heures creuses et heures pleines, les valeurs numériques de ces critères d'évaluation pour sept couples réfrigérant-absorbant ont été calculés.

I. Introduction.

La potentialité des machines mixo-mécaniques est multiple : de telles machines peuvent, en effet, assurer les fonctions de :

- production de travail
- restitution du travail
- stockage d'énergie.

Après un rappel succinct de leur principe de fonctionnement, seront définies et établies les expressions de trois critères de performances pour les caractériser.

Le principe général d'une machine mixo-mécanique, appliqué au stockage de l'électricité entre heures creuses et heures pleines, sera effectué.

Les valeurs numériques des trois critères seront calculées et comparées pour sept couples réfrigérant-absorbant.

II. Les critères de qualité pour la machine mixo-mécanique.

La figure 1 représente le schéma de principe d'une machine mixo-mécanique auto-chauffée (réf. 1-2 et 3). Dans ce système, le compartiment d'évaporation du réfrigérant et le compartiment de dilution de la solution concentrée sont séparés que par une paroi métallique, bonne conductrice de chaleur.

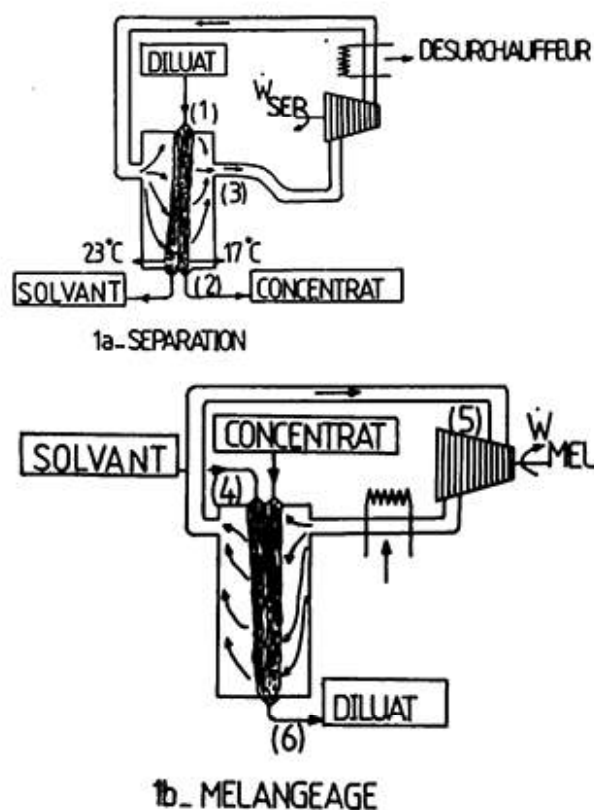


Figure : 1 Le système mixo-mécanique auto-chauffé quasi-isothermes (cas d'un soluté non volatil).

● En régime de séparation : le film de diluat (1) est introduit en tête du compartiment de droite et la solution concentrée formée (2) est recueillie en pied de ce compartiment. La vapeur du réfrigérant (3) qui s'en échappe est comprimée dans un compresseur. Elle va ensuite se condenser sur la face opposée, dans le compartiment de gauche (figure 1a).

● En régime de mélangeage : le réfrigérant pur (4) à l'état liquide, injecté en tête du compartiment de gauche, s'évapore, se détend en traversant la machine tournante (turbine (5) où il produit du travail mécanique et va se condenser (et se mélanger) dans le film de la solution concentrée introduit en tête du compartiment de droite. C'est alors la solution diluée (6) que l'on recueille en pied du compartiment (figure 1b).

Pour comparer les divers couples réfrigérant-absorbant utilisés dans les machines mixo-mécaniques, nous proposons de définir les critères ci-dessous : (réf. 4-5 et 6).

Travail maximal de détente W_{MEL} .

Sur le diagramme de la figure 2 est représentée l'opération de mélangeage idéal, rigoureusement isotherme d'une machine mixo-mécanique.

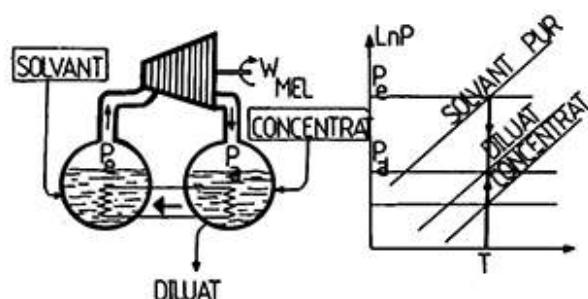


Figure 2 : Mélange par vaporisation-condensation isotherme non isobare (Travail de détente disponible dans une machine mixo-mécanique).

Pe est la pression de vapeur du réfrigérant pur et Pa est celle de la solution absorbante en cours de dilution.

A partir de la différence des ordonnées ($\ln Pe - \ln Pa$), on peut calculer la valeur maximale du travail par unité de masse de cologène transféré, récupérable sur l'arbre d'une machine tournante opérant par détente réversible isotherme en supposant le gaz parfait ; soit :

$$(1) \quad W_{MEL} = (W_D)_{max} = \frac{R \cdot T_d}{M_v} \ln \left(\frac{P_e}{P_a} \right) = \frac{R \cdot T_d}{M_v} \ln \left(\frac{P_{m_1}}{P_{m_0}} \right)$$

où T_d est la température de détente.

Taux de restitution de l'énergie mécanique τ_m .

Rappelons la définition du taux de restitution de l'énergie mécanique:

$$\tau_m = \frac{\text{énergie mécanique récupérée lors du mélangeage}}{\text{énergie mécanique fournie lors du mélangeage}} = \frac{W_{MEL}}{W_{SEP}}$$

Pour une compression isotherme et réversible d'un gaz parfait, la quantité d'énergie mécanique fournie par kg de réfrigérant est donnée par la relation :

$$(2) \quad W_{SEP} = W_C = \frac{R \cdot T_c}{M_v} \ln \left(\frac{P_{SI}}{P_{SO}} \right)$$

où T_c est la température de compression.

Le taux de restitution de l'énergie mécanique et alors :

$$(3) \quad \tau_m = \frac{T_d}{T_c} \ln (P_{m_1}/P_{m_0}) / \ln (P_{SI}/P_{SO})$$

Capacité de stockage d'énergie de la solution DTO et STO.

Nous définissons la capacité de stockage d'énergie de la solution STO, comme le travail mécanique, fourni au compresseur, en régime la séparation par unité de masse de la solution diluée.

$$(4) \quad STO = \frac{W_{ESP}}{M_d}$$

tenant compte des bilans matière bilan de l'appareil et de la relation (3), on obtient :

$$(5) \quad STO = \frac{(x_c - x_d)}{x_c} \cdot \frac{R T_c}{M_d} \cdot \ln \left(\frac{P_{S_1}}{P_{S_0}} \right)$$

Parallèlement, nous pouvons exprimer la capacité de stockage d'énergie de la solution comme suit :

$$STO' = \frac{\text{Travail mécanique restitué lors du mélangeage}}{\text{Masse de diluat}}$$

$$(6) \quad STO' = \frac{W_{MEL}}{Md}$$

soit encore :

$$(7) \quad STO' = \frac{(xc - xd)}{xc} \cdot \frac{R \cdot Td}{Mv} \cdot Ln \frac{(Pm_1)}{Pm_0}$$

En combinant les expressions respectives de STO et STO', il vient

$$(8) \quad \frac{STO'}{STO} = \tau_m$$

où τ_m est le taux de restitution de l'énergie mécanique.

III. Application au stockage d'électricité.

Ce paragraphe est consacré à l'application du principe général d'une machine mixo-mécanique (figure 1) à un problème concret et important, celui du stockage d'électricité entre heures creuses et heures pleines grâce au système renversible de la figure 3.

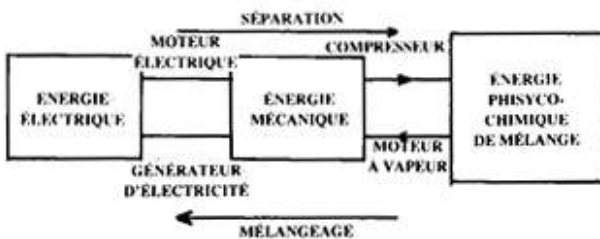


Figure 3 : Stockage d'électricité.

Principe.

- En heures creuses : le système opère en séparation : un compresseur mû par un moteur électrique sépare les constituants d'un mélange. Ces constituants : le réfrigérant pur et la solution concentrée sont alors stockés séparément.

- En heures pleines : le système opère en mélangeage : le réfrigérant liquide est évaporé et sa vapeur (à haute pression) se détend dans un « moteur à vapeur » couplé à un alternateur. La vapeur s'absorbe dans la solution concentrée et reforme ainsi la solution diluée initiale.

Performance du système.

À la vérité, le transfert de chaleur d'un film ruisselant à l'autre ne se fait que s'il existe un certain gradient thermique entre eux. Nous examinerons successivement trois cas :

a) *Cas d'un condenseur-évaporateur de conception classique* : le gradient thermique est de 3°C dans chaque film ; ainsi dans les conditions où la température de l'environnement est de 20°C, la température de la surface du film en cours d'évaporation se stabilise à 20-3=17°C tandis que celle de la surface en cours de condensation se stabilisera à 24+3=23°C.

b) *Cas d'un condenseur-évaporateur de grande efficacité* : dont le coefficient de transfert de chaleur est trois fois plus grand que dans l'appareil classique. Dans ce cas le gradient thermique est seulement de 1°C dans chaque film. Les températures des deux surfaces de film sont respectivement de 19°C et 21°C.

c) *Cas d'un condenseur évaporateur infiniment efficace* : dans le cas limite idéal où le coefficient de transfert est infiniment grand, la température serait la même soit 20°C, dans toute l'épaisseur des films. Les résultats des calculs pour les 7 couples sont présentés dans le paragraphe 3 (pour les cas a, b, c).

IV. Résultats pour 7 absorbants associés à l'ammoniac (=Réfrigérant).

Nous avons choisi les absorbants dont les données thermodynamiques sont disponibles au moins partiellement dans la littérature. Ces absorbants sont regroupés dans le tableau I.

N°	Réfrigérant	Absorbant	Référence
1	Ammoniac	Eau	4
2	Ammoniac	Thiocyanate de sodium	5
3	Ammoniac	Thiocyanate de lithium	6
4	Ammoniac	Nitrate de lithium	5
5	Ammoniac	1-4 Butane diol	7 et 8
6	Ammoniac	Eau/Bromure de lithium	9
7	Ammoniac	Eau/Nitrate de lithium	10

TABLEAU I : Les sept associations (ammoniac liquide + absorbant)

Les figures 4 donnent le travail maximal de détente ($(W_D)_{max}$) en fonction du titre massique d'absorbant et ceci pour une température fixe et égale à 20°C. L'examen de ces courbes en référence à celle établie pour le couple (NH₃-H₂O) montre que : pour les faibles concentrations ($\leq 50\%$ d'absorbant), les valeurs de quantité de travail récupérable, pour presque tous les couples sont voisines, alors que pour les fortes concentrations ($>50\%$), c'est le couple NH₃-LiSCN qui présente de loin, le meilleur travail récupéré lors de la détente. En effet pour récupérer un travail de 400 kJ/kg, il suffit d'utiliser les solutions de concentration suivantes en sels :

Couples	Concentration en sel
NH ₃ -LiSCN	56,5 %
NH ₃ -LiNO ₃	64,5 %
NH ₃ -H ₂ O/LiBr	73,5 %
NH ₃ -H ₂ O	74,5 %
NH ₃ -1.4 C ₄ H ₁₀ O ₂	78,5 %

Remarque : à la vérité, le calcul complet du travail maximal récupérable par une opération de détente quasi-isotherme réversible d'un gaz réel est effectué à partir des bilans d'enthalpie et d'entropie dans la machine de détente.

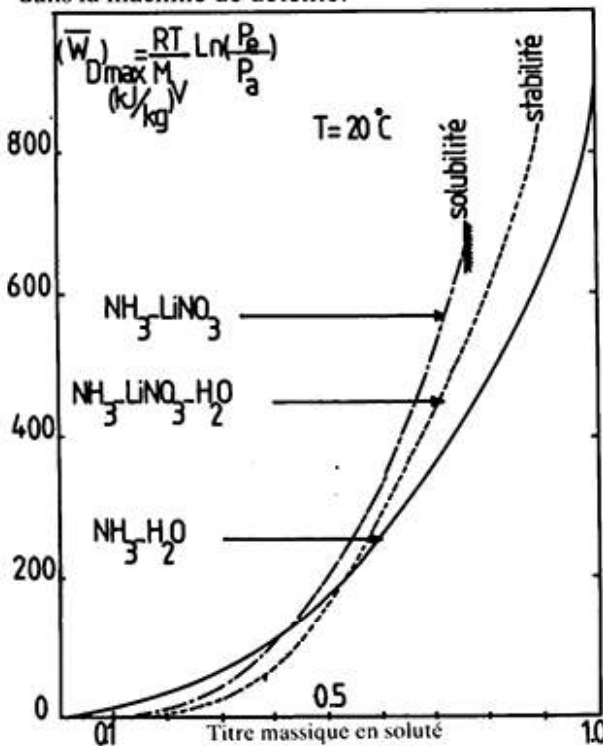


Figure 4a : Travail maximal de détente disponible dans une machine mixo-mécanique

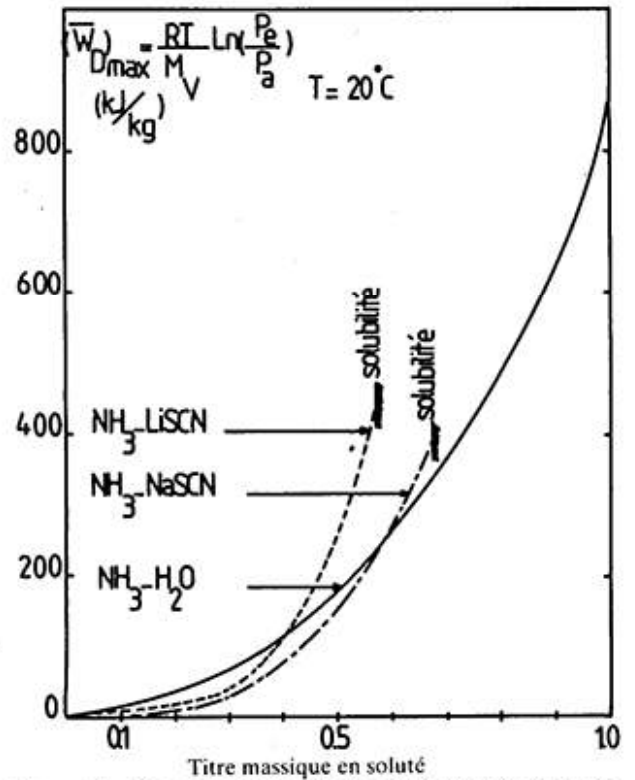


Figure 4b : Travail maximal de détente disponible dans une machine mixo-mécanique

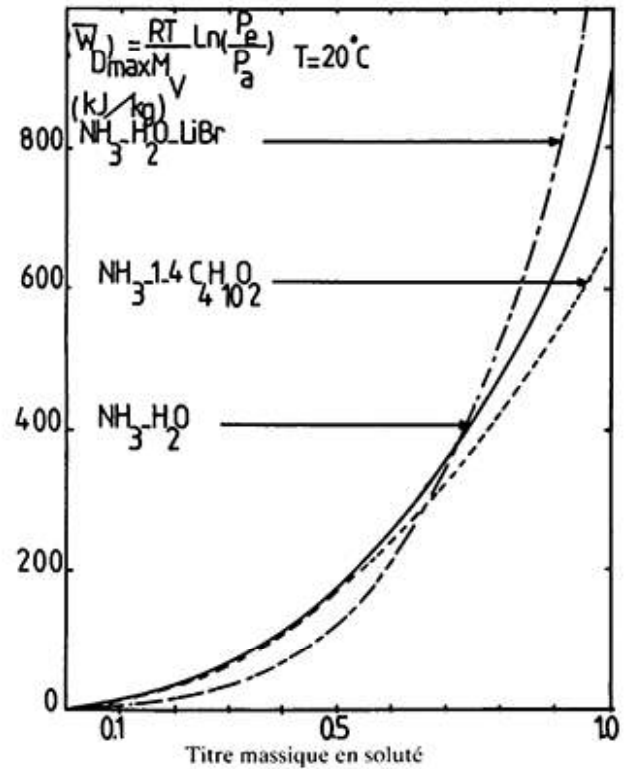


Figure 4c : Travail de détente maximal disponible dans une machine mixo-mixo-mécanique.

Ce travail par unité de masse de réfrigérant transféré a pour expression :

$$(9) \quad (W_{MEL})_{max} = (H_F - H_I) - T(S_F - S_I)$$

avec

H = enthalpie massique du gaz

S = entropie massique du gaz

Le tableau II donne les résultats des calculs effectués pour les sept associations. Pour chaque absorbant, le titre x_c de la solution concentré a la valeur maximale fixée soit par sa limite de solubilité, soit par sa stabilité thermique.

Dans chaque cas, nous avons choisi arbitrairement deux valeurs extrêmes du titre x_d telles que le rapport $(x_c - x_d)/x_c$ prend la même valeur, soit mini-

male (= 0,25), soit maximale (=0,75). Les valeurs des capacités de stockage STO et STO' et du taux de restitution de l'énergie τ_m sont données, pour chacun des 14 cas et pour trois valeurs de l'efficacité du condenseur-évaporateur. Les valeurs des capacités de stockage STO et STO' sont en outre portées sur la figure 5, d'une part, l'une en fonction de l'autre et, d'autre part, chacune en fonction du taux de restitution de l'énergie τ_m .

On peut constater sur ces diagrammes que STO et STO' varient toujours en sens inverse : STO est fonction décroissante de τ_m et STO' est croissante de τ_m .

La valeur maximale de la capacité de stockage STO' (relative à l'énergie restituée) est obtenue pour les valeurs maximales du titre x_d . Les plus fortes valeurs de STO' sont alors atteintes pour les

CONDENSEUR-EVAPORATEUR											
STRUCTURE			STANDARDS			TRES EFFICACES			INFINIMENT EFFICACES		
			$\Delta T = 6^\circ$			$\Delta T = 2^\circ C$			$\Delta T = 0^\circ C$		
SOLUTE	x_c (%)	x_d (%)	(*) STO'	(*) STO	r_m (%)	(*) STO'	STO	(*) r_m (%)	(*) STO'	(*) STO	r_m (%)
H ₂ O	100	25	13,5	667	2	29	645	4,5	38	634,5	6
		75	92	221,5	41,5	95,5	215	44,5	100	212,5	47
NaSCN	66	16,5	7	281	2,5	10,5	268	4	16,5	263	6,3
		49,5	28	93,5	30	33	89	37	35	87	40
LiSCN	60	15	7,5	413	1,8	20	394,5	5	30	380	8
		45	33	137,5	24	37,5	131,5	28,5	42	127	33
LiNO ₃	76	19	13	520	2,5	20	500	4	29,5	492	6
		57	63	175	36	66,5	168	39,5	69	164	42
1-4 C ₄ H ₁₀ O ₂	100	25	46	541,5	8,5	58	523,5	11	67	514	13
		75	94	180,5	52	98	174,5	56	103	171,5	60
H ₂ O + LiBr (2/3)	91,5	23	4,05	623	0,65	14	611	2,3	22	601	3,65
		68,5	76	208	36,5	81,5	203,5	40	85	200	42,5
LiNO ₃ + H ₂ O (1/4)	84	21	31	512	6	40	496,5	8	50	477	10,5
		63	64,5	170	38	70	165	42,5	76,5	159	48

TABLEAU II : Valeurs des critères de qualité pour la machine mixo-mécanique (condenseur-évaporateur).

(*) STO et STO' sont exprimés en kJ/kg de diluat

absorbants H_2O et 1-4 $C_4H_{10}O_2$ – soit 103 kJ/kg pour l'échangeur infiniment efficace. Il est intéressant de constater que, malgré ces conditions, la capacité STO (rapportée à l'énergie fournie) n'est pas minimale mais reste dans une bonne fourchette (85 à 667 kJ/kg).

La valeur maximale de la capacité de stockage STO est obtenue pour l'absorbant H_2O (soit pour $x_d = 25\%$), soit 667 kJ/kg pour l'échangeur standard, mais dans ces conditions, le taux de restitution aurait une valeur très basse (2%) inadmissible. La valeur maximale du taux de restitution τ_m est obtenue avec l'absorbant 1-4 $C_4H_{10}O_2$, pour une forte valeur de $x_d (0,75)$. On obtient pour τ_m : 52% dans l'échangeur standard et même 60% avec l'échangeur infiniment efficace.

On notera aussi que toutes les valeurs du taux de restitution de l'énergie mécanique sont même très faibles. Il en résulte que les machines mixo-mécaniques autochauffées, présentées ici ne serait pas économiquement rentables.

Nous avons montré par ailleurs (réf. 12) que les machines mixo-mécaniques, avec sources de chaleur extérieures, ont des valeurs de τ_m supérieures à l'unité et peuvent être parfaitement rentables.

V. Conclusion générale.

Cherchons à dégager de ce travail des conclusions quant au choix du « meilleur » absorbant à associer à l'ammoniac liquide. Rappelons les significations concrètes des trois critères d'évaluation :

- *Le taux de restitution de l'énergie mécanique* τ_m est le rapport de l'énergie restituée par la machine à l'énergie qu'elle a préalablement utilisée. C'est donc un facteur de quantité, qui a une incidence directe sur le coût opératoire de l'opération. Pour maximiser ce facteur, les absorbants à choisir sont dans l'ordre : le butane-diol, puis le mélange (eau + nitrate de lithium), puis l'eau pure (si sa concentration est suffisamment forte).

- *La capacité de stockage de l'énergie mécanique* STO est le rapport de l'énergie restituée à la masse totale de la solution mise en œuvre. C'est donc un facteur de quantité qu'il conviendra de maximiser, si l'objectif est de minimiser le coût d'investissement. Dans ces conditions, les absorbants à choisir sont dans l'ordre : le butane-diol, l'eau, les mélanges (eaux + bromure de lithium), puis (eau + nitrate de lithium), les mélanges (eaux + bromure de lithium), puis (eau + nitrate de lithium).

- *Les autres critères d'évaluation* : dans l'étude comparative faite ci-dessus, nous n'avons pas tenu

compte des nombreux autres facteurs qui interviennent directement ou indirectement sur la fiabilité et la facilité de mise en œuvre du procédé et donc finalement sur son coût total actualisé.

Examinons succinctement ces facteurs:

- *Corrosion* : le couple classique (ammoniac + eau) présente l'avantage d'être très peu corrosif. Toute l'installation peut être construite en acier doux ordinaire, peu onéreux. Au contraire la présence d'ions bromure ou nitrate implique l'utilisation des aciers spéciaux, notamment à haute température.

- *Cristallisation accidentelle* : les absorbants constitués d'un seul (NaSCN, LiSCN, $LiNO_3$, LiBr) présentent l'inconvénient d'avoir une limite de solubilité aux fortes concentrations, ce qui peut conduire à une cristallisation accidentelle en cas de refroidissement exagéré ou de fausse manœuvre. Au contraire, l'eau pure, le butane-diol et les mélanges ternaires ne présentent pas ce défaut.

- *Fortes viscosités* : les mélanges ternaires présentent aux fortes concentrations, une viscosité très forte, ce qui réduit la cinétique d'absorption de la vapeur, et accroît donc les surfaces d'échanges thermiques ainsi que les puissances de pompes des solutions.

- *Nécessité d'une rectification* : il est bien connu que la volatilisation de l'eau n'est pas suffisamment faible vis-à-vis de celle de l'ammoniac, pour que le séparateur puisse être simplement constitué d'un évaporateur-condenseur à un seul étage: une colonne de rectification est donc nécessaire, ce qui contribue à augmenter les coûts d'investissements et d'exploration.

Au contraire, les sels purs et mêmes les mélanges ternaires (sel + eau) examinés ci-dessus ne nécessitent pas l'usage d'une colonne de rectification. Mais il est intéressant de noter que le butane-diol, dont la température d'ébullition, sous la pression atmosphérique est de 23°C, ne nécessite pas non plus une telle colonne.

Enfin, le 1-4 butane-diol nous semble être le meilleur absorbant à associer à l'ammoniac, à la fois du point de vue des critères principaux d'évaluation proposés dans le présent travail et aussi en tenant compte des critères annexes rappelés ci-dessus : pas de corrosion, pas de cristallisation pas de colonne rectificatrice. Le seul facteur inconnu, à notre connaissance, et qu'il conviendrait de préciser, est sa stabilité thermique aux hautes températures.

Dans le cas où ce dernier facteur serait limitatif, notre second choix porterait sur le sel pur :

LiSCN qui présente les mêmes qualités que le précédent, mais avec l'inconvénient d'une limite de solubilité - sans doute conviendrait-il alors d'envisager le mélange ternaire : $\text{NH}_3 + \text{LiSCN} + \text{H}_2\text{O}$ afin de supprimer cette limite de solubilité par l'addition d'un peu d'eau.

SEP Séparation
 τ_m Taux de restitution de l'énergie mécanique (kJ/kJ)

NOTATION

H	Enthalpie massique (kJ/kg)
M	Masse (kg)
P	Pression (atm)
R	Constante des gaz parfaits (kJ/kmole. °K)
S	Entropie massique (kJ/kg °K)
STO	Capacité de stockage d'énergie de la solution (kJ fourni/kg solution)
STO'	Capacité de stockage d'énergie de la solution (kJ fourni/kg solution)
T	Température (°C)
x	Titre massique d'absorbant (kg absorbant/kg solution)
W	Energie mécanique spécifique (kJ/kg)

INDICES ET LETTRES GRECQUES

C	Compression
c	Solution concentrée
D	Détente
d	Solution diluée
F	Final
I	Initial
MEL	Mélangeage

Soumis en décembre 1988 - Accepté en juin 1989

RÉFÉRENCES

1. Bogart M. - *Ammonia absorption refrigeration in industrial processes*. Gulf Publishing Company, Houston (USA), 1981.
2. Roberson J.P., Lee C.Y., Squires R.G., Albright L.F. - *Ashrae J.*, 1966, 72, 198.
3. Blytas G., Kertesz D.J., Daniels F. - *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 84, 1083.
4. Macriss R.A., Eakin B.E., Ellington R., Huebler J. - *Inst. Gas Technol. Res. Bull.*, 1964, 34, 48.
5. Infante-Ferreira C.A. - *Solar Energy*, 1984, 32, 2:231.
6. Macriss R.A., Punwani D., Rusk W.F., Biermann W.J. - *J. Chem. Eng. Data*, 1972, 17, 4:443.
7. Tyagi K.P. - *Heat Recovery Systems*, 1984, 4, 3:181.
8. Tyagi K.P. - *Ind. J. Technol.*, 1976, 14, 167.
9. Radermacher R., Alefeld G. - *Brennst Wärme Kraft*, 1982, 34, 1:31.
10. Bokelman H., Jehmki H. - *Ki-Klima Kälte Heizung*, 1985, 6, 241.
11. Steranka P. - Thèse de docteur-ingénieur. INPL, Nancy (France), 1985.
12. Jeday M.R. - Thèse de doctorat. INPL, Nancy (France), 1987.