

Revalorisation des effluents thermiques :

*Quels mélanges de travail pour les les pompes
à chaleur à absorption-démixtion ?*



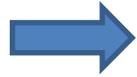
Journée commune SFGP-SFT

6 janvier 2011

*Les outils de la Thermodynamique des Fluides et de la
Thermodynamique Energétique pour un procédé optimisé*

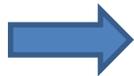


CONTEXTE



Utilisation Rationnelle de l'Énergie

- Optimisation énergétique de la distillation (diabatisation, microstructuration)
- Utilisation de chaleurs résiduaire (distillation multiples effets, pompes à chaleur)
- Revalorisation des chaleurs résiduaire (**thermotransformateurs à absorption**)

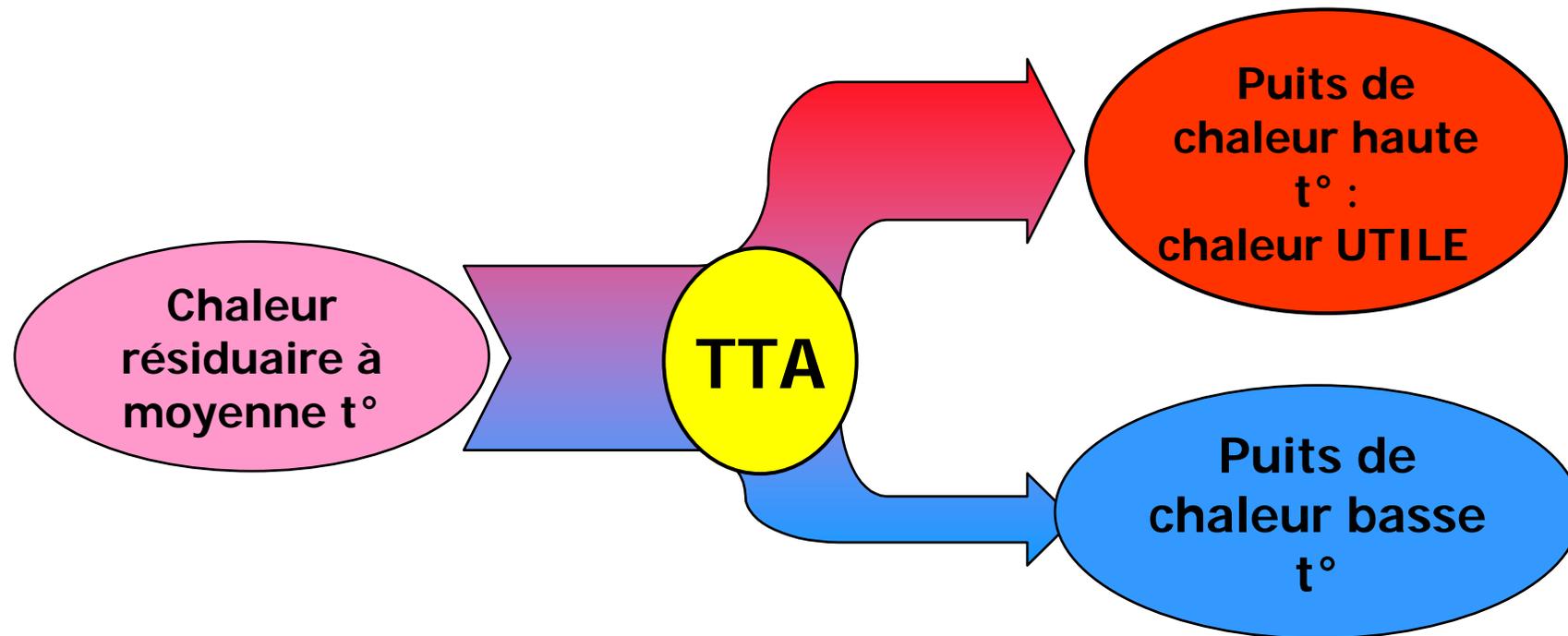


Etude / Développement de technologies pour la récupération/revalorisation des chaleurs résiduaire

- Distillation multiples effets à plaques (EASYMED)
- Evaporateurs spiralés

Pourquoi revaloriser les chaleurs résiduaire ?

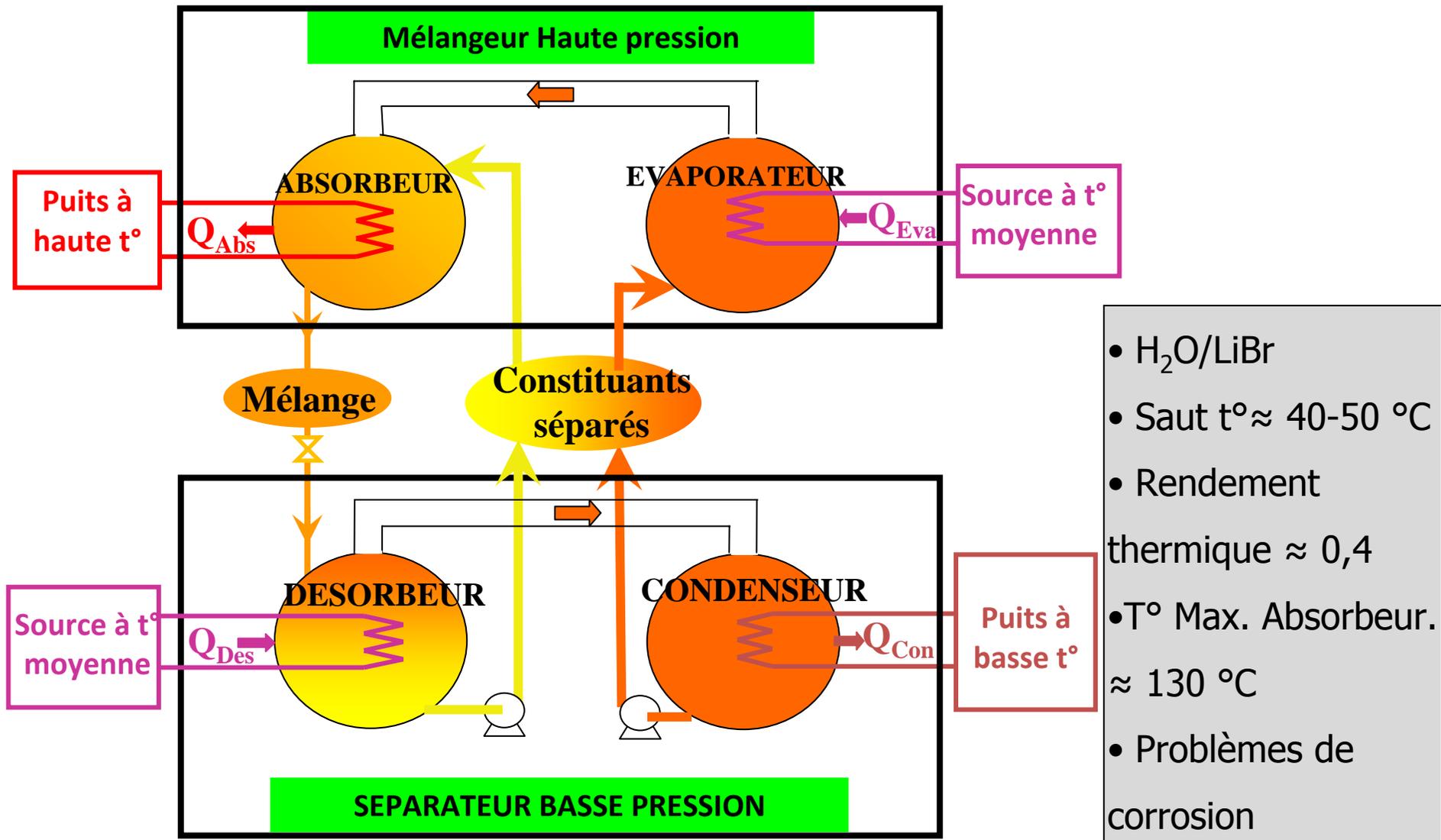
- Beaucoup de chaleurs disponibles à 60 – 80 °C, mais peu d'applications
- Besoins de chaleurs vers 120 – 150 °C



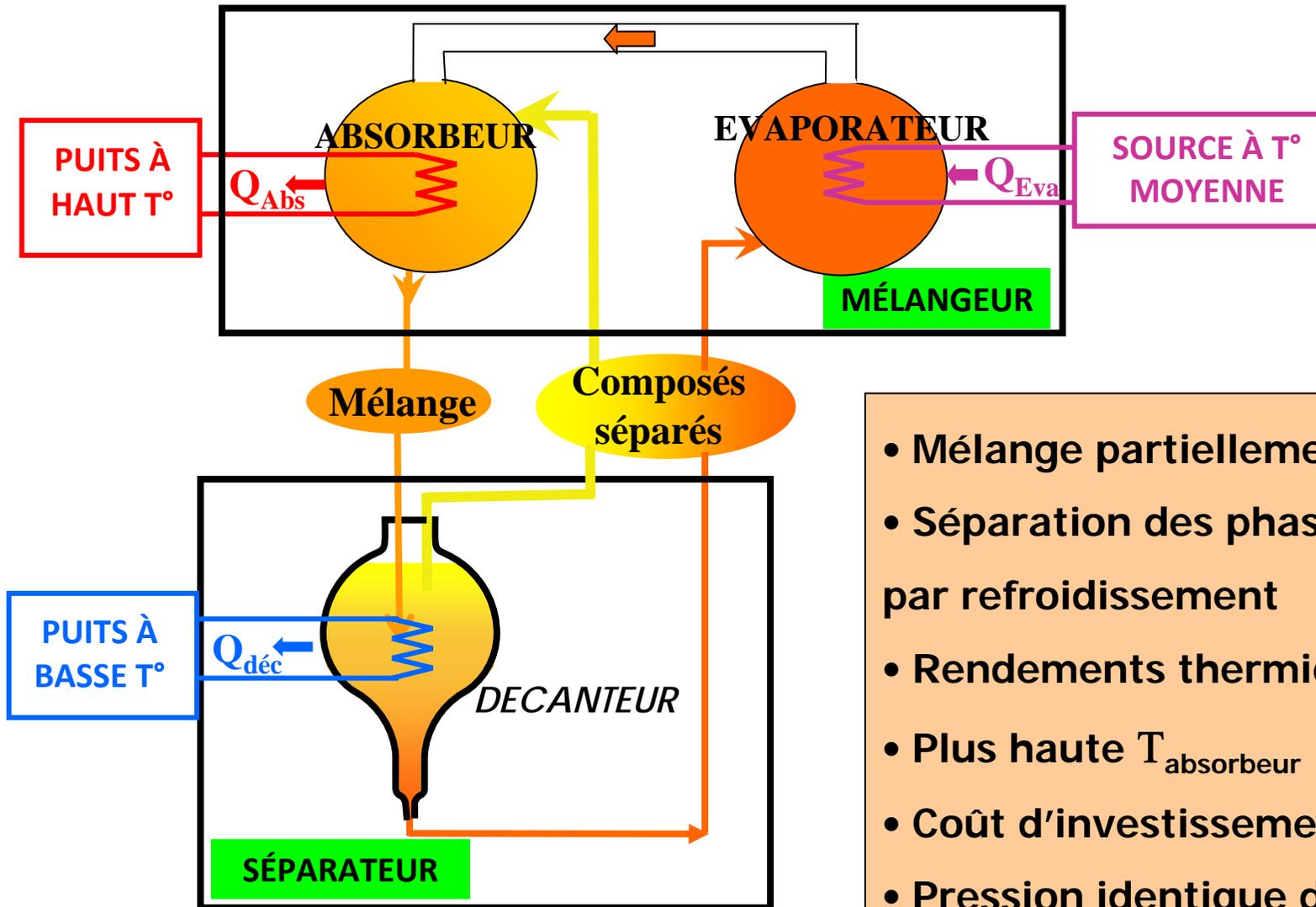
Intérêts :

- Economie d'énergie (combustible, CO₂)
- Diminution des besoins de refroidissement

Thermo-transformateur classique à absorption



Thermo-transformateur à Absorption-Démixtion



- Mélange partiellement miscible
- Séparation des phases liquides par refroidissement
- Rendements thermiques élevés
- Plus haute $T_{absorbeur}$
- Coût d'investissement réduit
- Pression identique dans tout le cycle

Amelioration du cycle

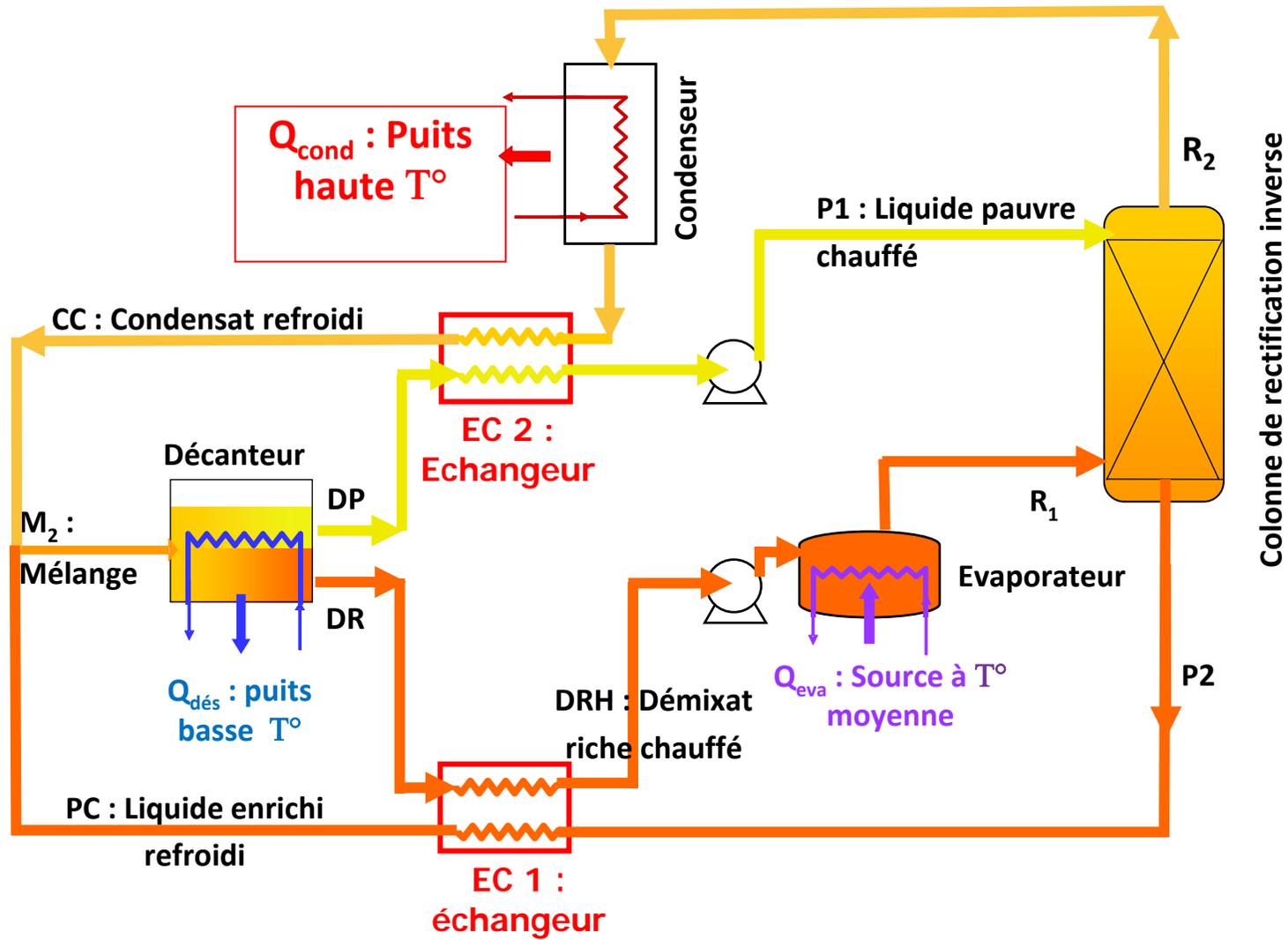
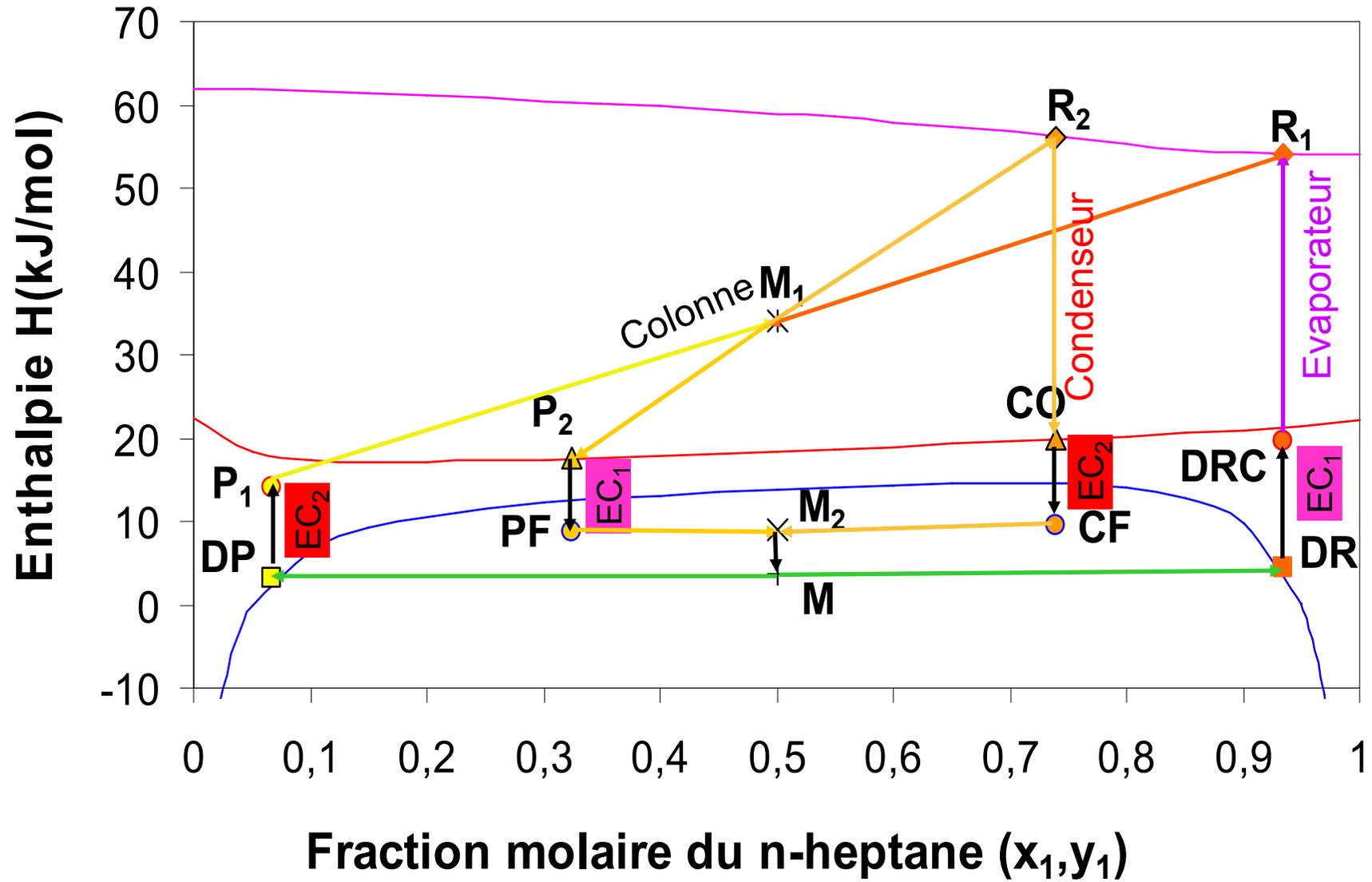


Diagramme Enthalpie-composition



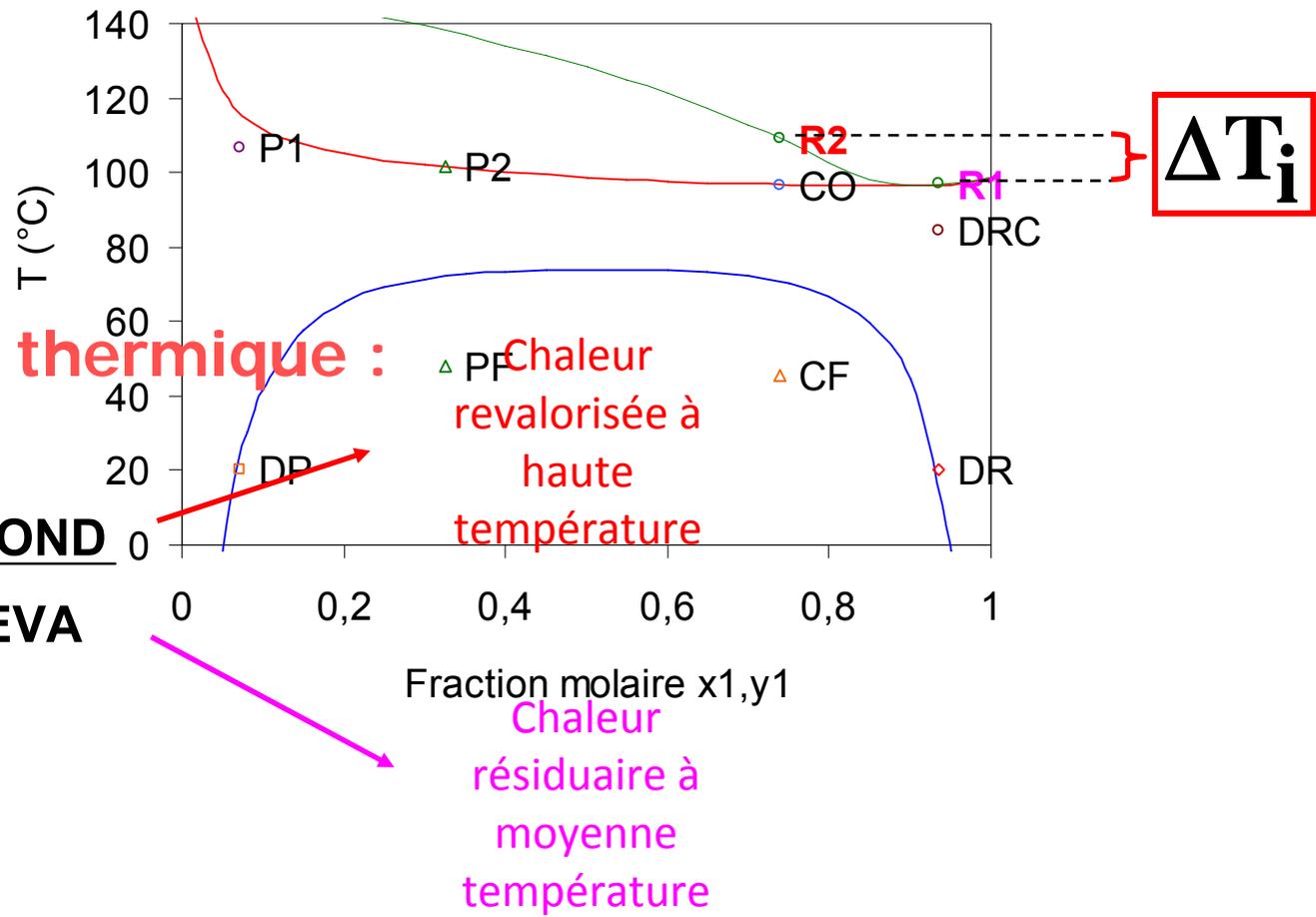
CRITERES DE PERFORMANCE

➤ Saut thermique interne :

$$\Delta T_i = T_{R2} - T_{R1}$$

➤ Rendement thermique :

$$\eta_{th} = \frac{Q_{COND}}{Q_{EVA}}$$



Mélange de travail

Caractéristiques requises :

- Large lacune de miscibilité
- Séparation aisée des phases liquides ($\Delta\rho_{\text{liq}}$ important)
- Grande différence entre les températures d'ébullition

Mélange initial :

	$\rho_{\text{liquide } 20^\circ\text{C}}$	$T_{\text{eb sous } P_{\text{atm}}}$
N-heptane (C_7H_{16})	684 kg/m ³	98,4 °C
DMF ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$)	945 kg/m ³	153 °C

Démixtion : A 20 °C et P_{atm} , $x = 0,067$ et $x' = 0,935$

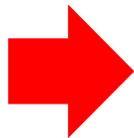
Un cycle techniquement faisable ...

- De nombreux mélanges simulés permettent d'obtenir un saut thermique.
- Saut thermique observés expérimentalement de manière reproductible avec le mélange n-heptane/DMF. $\Delta t_i = 8^\circ\text{C}$.

Mais des performances limitées...

Que ce soit expérimentalement ou par la simulation, le saut thermique reste insuffisant pour une utilisation industrielle.

Objectif : $\Delta t_i = 50^\circ\text{C}$



NECESSITE DE TROUVER DES MELANGES DE TRAVAIL ADAPTES ET PERFORMANTS

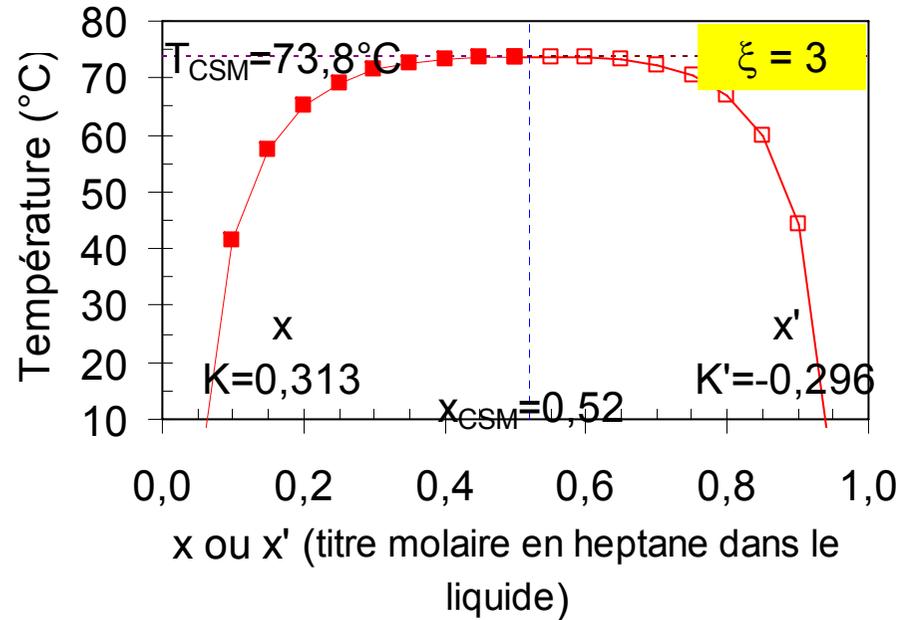
Stratégie adoptée

- Choix d'un mélange de référence : **n-heptane/DMF**
- Choix d'un cycle simple de référence
- Choix de modèles simples pour les propriétés en privilégiant le « sens physique » des paramètres.
- Variation des paramètres du modèle de manière artificielle



Création d'un « mélange virtuel » permettant de connaître les propriétés clés du mélange de travail

Modèle thermodynamique « simplifié »



$$T - T_{CSM} = \left[K' \cdot \log \left(\frac{x'}{1-x'} \cdot \frac{1-x_{CSM}}{x_{CSM}} \right) \right]^{\xi} \quad T - T_{CSM} = \left[K \cdot \log \left(\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-x_{CSM}}{x_{CSM}} \right) \right]^{\xi}$$

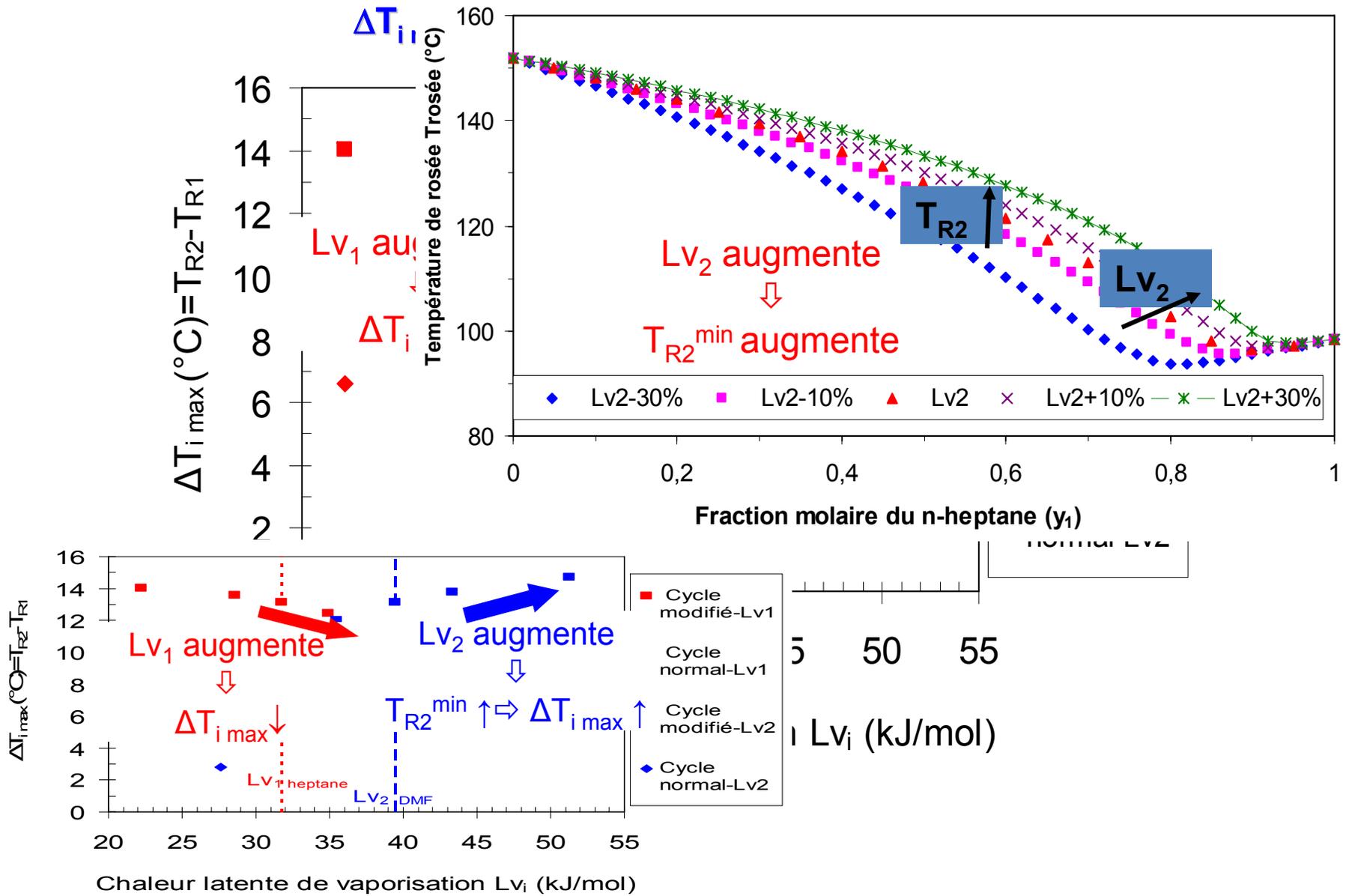
Hypothèses de calcul pour la simulation

- Echangeurs et colonne adiabatiques
- Pincement minimum de 5°C dans les échangeurs de chaleur
- Phases liquides en sortie du décanteur parfaitement séparées et en équilibre
- Colonne de rectification inverse = succession d'étages théoriques
- Pertes de charge négligeables

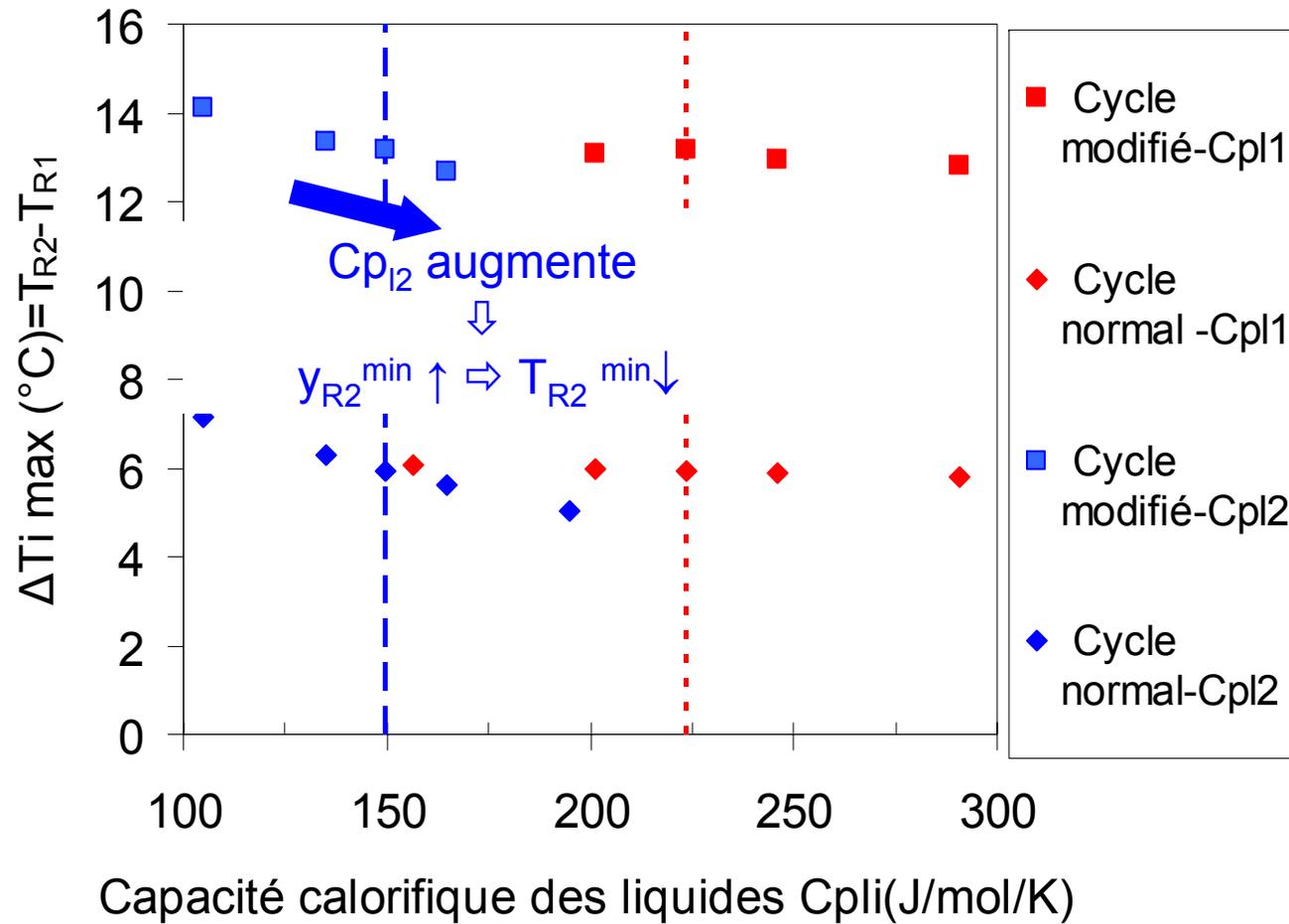
INFLUENCE DES PROPRIETES DU MELANGE

Propriété	Valeur minimale	Valeur de référence	Valeur maximale
Lv_1 (J/mol) (plus volatil)	22212	31730 (heptane)	41250
Lv_2 (J/mol) (moins volatil)	27587	39409 (DMF)	51232
Cp_{l1} (J/mol/K)	156	225 (heptane)	290
Cp_{l2} (J/mol/K)	105	148 (DMF)	195
Cp_{g1} (J/mol/K)	84	120 (heptane)	156
Cp_{g2} (J/mol/K)	51	72 (DMF)	95
K (Eq. Courbe ELL)	0,219	0,313	0,407
K' (Eq. Courbe ELL)	- 0,385	- 0,296	-0,207
T_{csm}	39,01	73,8	95,8
x_{csm}	0,37	0,52	0,68
b_{12} (Modèle NRTL)	1122	1602	2083
b_{21} (Modèle NRTL)	862	1232	1602
α (Modèle NRTL)	0,391	0,5592	0,73

Influence de la chaleur latente de vaporisation L_v

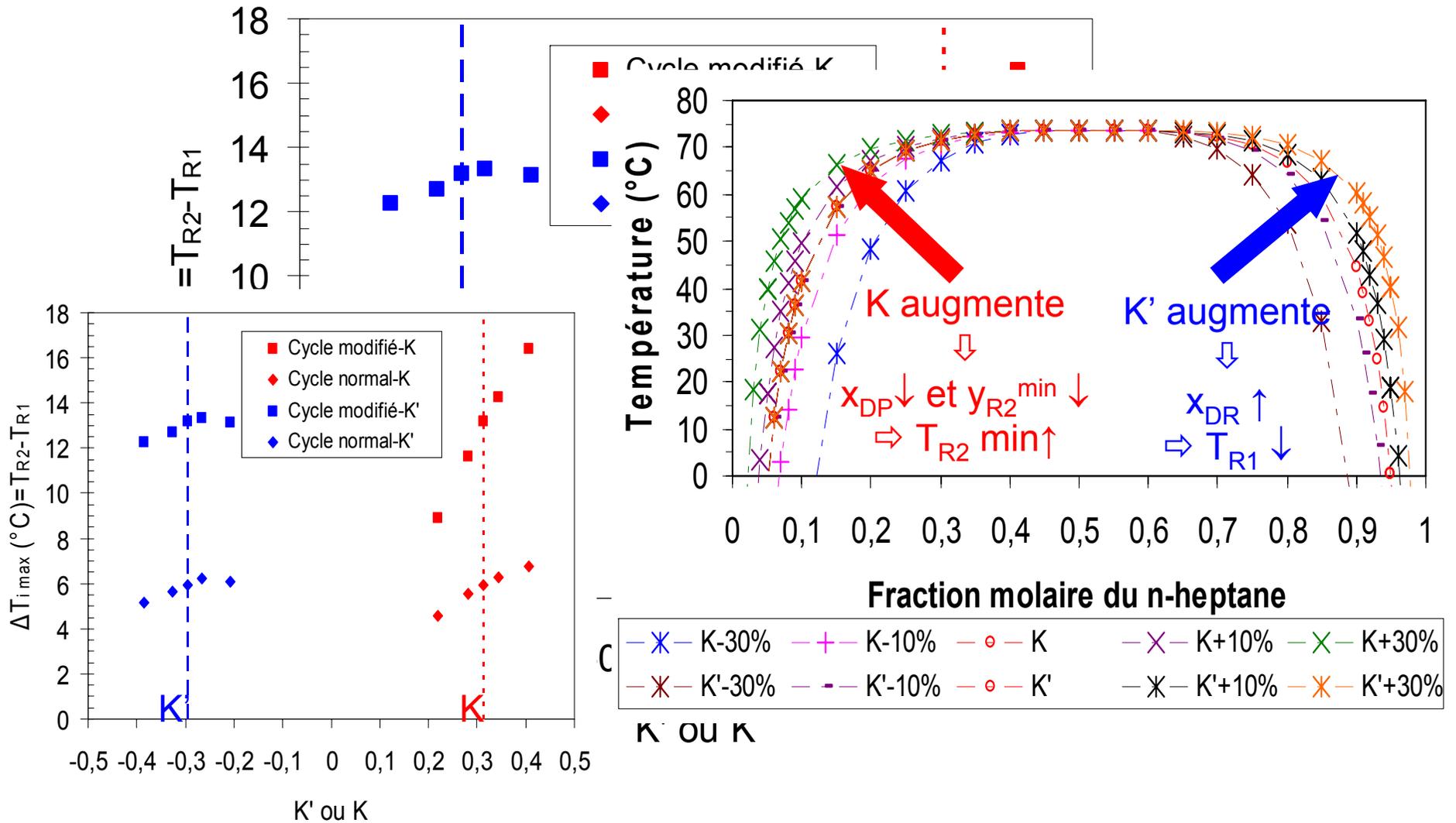


Influence de Cp des composés liquides



Influence des paramètres de la courbe de miscibilité

Influence de K et K'



Variation simultanée des 9 propriétés étudiées

⇒ Recherche des propriétés optimales du mélange de travail:

Domaine étudié $\pm 30\%$ autour des propriétés : heptane / DMF

⇒ Comparaison des deux types de cycle

Autres paramètres de l'équation de Cox and Herington :

$x_{\text{csm}} = 0,52$; $T_{\text{csm}} = 73,8^\circ\text{C}$; $\xi = 3$: ⇒ valeurs initiales

Lv_1	Lv_2	Cp_{l1}	Cp_{l2}	K	K'	b_{12}	b_{21}	α
J/mol		J/mol/K				Cal/mol		
22111 (-30%)	43350 (+10%)	156 (-30%)	105 (-30%)	0,41 (+30%)	-0,33 (+10%)	2083 (-30%)	862 (-30%)	0,73 (+30%)

Cycle normal



$\Delta T_{i \text{ max cycle normal}} = 23^\circ\text{C}$

<

Cycle modifié



$\Delta T_{i \text{ max cycle modifié}} = 32,2^\circ\text{C}$

Variation simultanée des 9 propriétés étudiées (suite)

Diagramme T-x,y

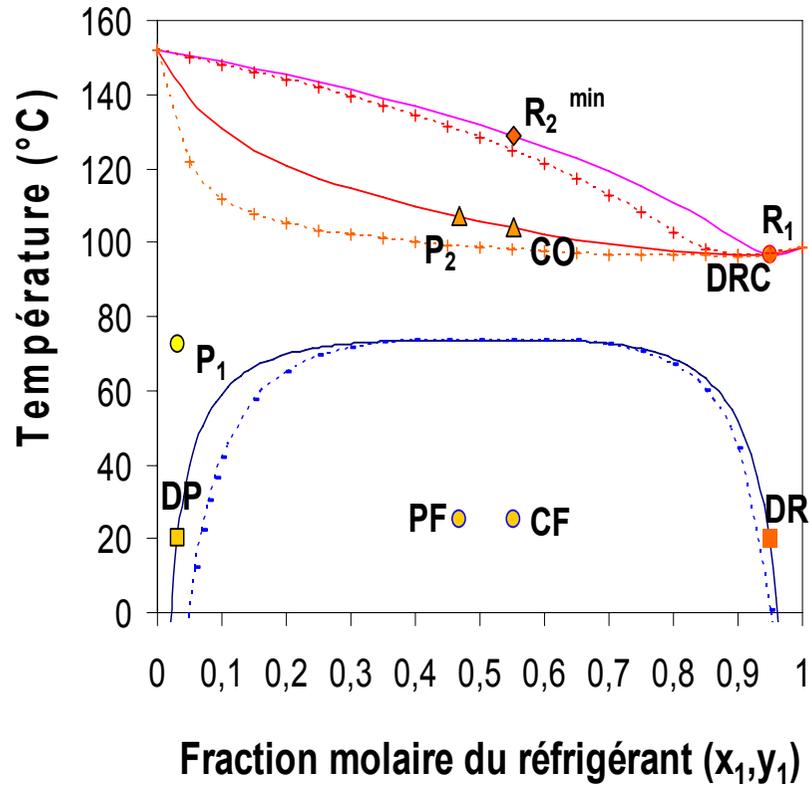
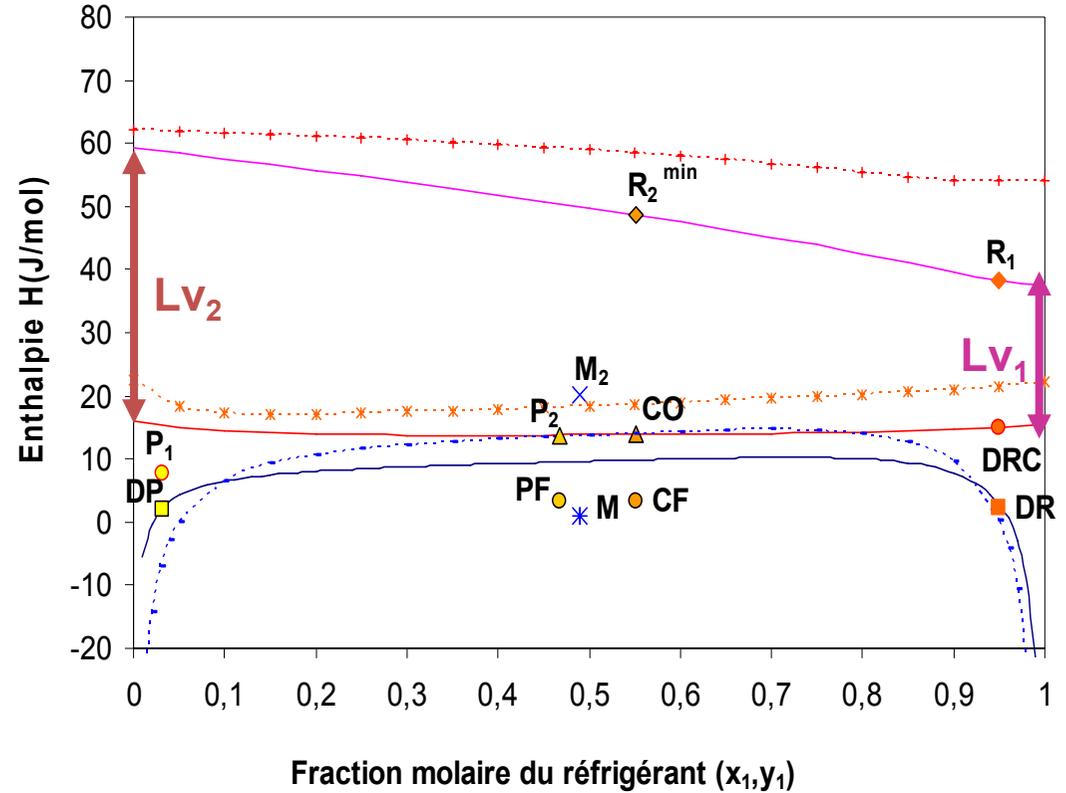


Diagramme H-x,y



Pour NET = ∞ et J = 1

Bilan de l'étude paramétrique

Étude de l'influence des propriétés du mélange sur le $\Delta T_{i \max}$



Les propriétés les plus influentes

Critères de choix pour les mélanges de travail

- Largeur de la lacune de miscibilité \Rightarrow Critère primordial
- Lv_2 élevée
- Cp_{12} faible

Suite de l'étude...

- Simulation d'un très grand nombre de mélange présentant une démixtion liquide
- Utilisant de la DDB et PROII
- Comparaison des résultats avec l'étude paramétrique
- Identification des familles de mélanges intéressants
- Etablissement de corrélations entre performances et propriétés du mélange

