



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



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN**

# THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT**

Spécialité : *Chimie Physique*

Par :

***Mme NESSAKH Fatima Zohra***

Sur le thème

---

## **Etude de nouveaux fluides de travail constitués de solvants à eutectique profond pour les pompes à chaleur**

---

Soutenue publiquement le 05 Décembre 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme. NEGADI Latifa	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
Mme. NEGADI Amina	Professeure	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
M. MUTELET Fabrice	MCF-HDR	Université de Lorraine	Co-Directeur de thèse
Mme. ZIZI Zahia	Professeure	Université de Djillali Liabes	Examinatrice
Mme. MOKBEL Ilham	MCF-HDR	Université de Claude Bernard	Examinatrice
M. SOLIMANDO Roland	Professeur	Université de Lorraine	Examinateur
M. JACQUEMIN Johan	MCF-HDR	Université Polytechnique de Mohammed VI	Invité

*Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

## ***Remerciements***

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et de Modélisation Moléculaire, Université Aboubakr Belkaid de Tlemcen, en collaboration avec le Laboratoire de Réactions et Génie des Procédés (CNRS - UMR7274), Université de Lorraine.

En premier lieu je tiens à remercier vivement mes directeurs de thèse, Mme. Negadi Amina, professeure à l'Université de Tlemcen, et M. Mutelet Fabrice, docteur à l'Université de Lorraine, pour leur disponibilité, leurs conseils avisés, et pour la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de ma formation doctorale.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à Mme. Negadi Latifa pour ses encouragements permanents et pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Mes plus vifs remerciements vont également aux membres de Jury : Pr. Zizi Zahia, Dr. Jacquemin Johan, Pr. Solimando Roland, et Dr. Mokbel Ilham, pour avoir accepté de juger ce travail en tant qu'examineurs.

J'exprime aussi mes sincères remerciements à Pr. Laurent Falk, Professeur à L'université de Lorraine, pour m'avoir aimablement accueillie au sein de son laboratoire (LRGP), en me permettant de finaliser cette thèse.

Ainsi, qu'il me soit permis de remercier mes amies et l'ensemble des deux laboratoires pour leurs encouragements permanents, durant la réalisation de ce travail.

Enfin, je voudrais exprimer ma plus profonde gratitude à mes parents, à mes sœurs et à mes frères pour m'avoir apporté un soutien inconditionnel et des encouragements continus tout au long de mes années d'études. Également, un grand merci à une personne exceptionnelle.

# Table des matières

Abréviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Références</b> .....	5
<b>Chapitre I : Etat de l'art</b> .....	8
<b>I.1 Introduction</b> .....	8
<b>I.2 Cycle d'absorption</b> .....	11
I.2.1 Classification de la technologie de chauffage par absorption.....	12
I.2.2 Transformateur de chaleur par absorption AHT .....	13
I.2.2 Transformateur de chaleur par absorption à effet double (DEAHT) et double étage (DSAHT).....	14
<b>I.3 Fluides de travail</b> .....	15
I.3.1 Ammoniac/ Eau.....	16
I.3.2 Eau/ Bromure de lithium.....	17
I.3.3 Fluides alternatifs au H <sub>2</sub> O/LiBr.....	18
I.3.3 Liquides ioniques.....	19
I.3.4 Solvants eutectiques profonds.....	22
<b>I.4 Description des solvants eutectiques profonds SEP</b> .....	23
I.4.1 Bref historique.....	23
I.4.2 Définition d'un solvant eutectique profond.....	24
I.4.3 Classification des solvants eutectiques profonds.....	25
I.4.4 Préparation des solvants eutectiques profonds.....	28
<b>I.5 Propriétés des solvants eutectiques profonds</b> .....	29
I.5.1 Point de fusion.....	30
I.5.2 Pression de vapeur.....	30
I.5.3 Masse volumique.....	31
I.5.4 Viscosité.....	31
I.5.5 Tension superficielle.....	32
I.5.6 Conductivité ionique.....	32

I.5.7 Toxicité et biodégradabilité.....	33
<b>I.6 Domaines d'applications des solvants eutectiques profonds.....</b>	<b>35</b>
I.6.1 Science des polymères et les nanomatériaux, métallurgies.....	36
I.6.2 Procédés de biocatalyse et de valorisation de la biomasse.....	37
I.6.3 Production pharmaceutique et recherche médicale.....	38
I.6.4 Application dans les opérations de séparation.....	39
I.6.5 Energie et transfert de la chaleur.....	40
<b>I.7 Etude du couple SEP/ réfrigérant dans les cycles d'absorption.....</b>	<b>41</b>
<b>Références.....</b>	<b>42</b>
<b>Chapitre II : Etude expérimentale des systèmes binaires {Eau + SEP}.....</b>	<b>62</b>
<b>II.1 Introduction.....</b>	<b>62</b>
<b>II.2 Etude expérimentale.....</b>	<b>63</b>
II.2.1 Les produits étudiés.....	63
II.2.2 Préparation des solvants eutectiques profonds.....	66
II.2.3 Etude des ELV des systèmes binaires (Eau + SEP).....	66
II.2.3.1 Méthode expérimentale.....	66
II.2.3.2 Modélisation thermodynamique des ELV.....	67
II.2.4 Etude expérimentale de la masse volumique.....	69
II.2.5 Etude calorimétrique.....	70
II.2.5.1 Mesure expérimentale de la capacité calorifique.....	71
II.2.5.2 Mesure de l'enthalpie d'excès.....	72
<b>II.3 Résultats et discussion.....</b>	<b>74</b>
II.3.1 Mesures des équilibres liquide-vapeur.....	74
II.3.2 Masse volumique et volume molaire d'excès $V^E$ .....	79
II.3.3 Capacité calorifique molaire à pression constante $C_p$ .....	88
II.3.4 Enthalpie molaire d'excès.....	97
<b>II.4 Conclusion.....</b>	<b>100</b>
<b>Références.....</b>	<b>102</b>
<b>Chapitre III : Simulation et calcul des performances de l'AHT.....</b>	<b>106</b>
<b>III.1 Introduction.....</b>	<b>106</b>
<b>III.2 Fonctionnement d'un thermo-transformateur de chaleur par absorption.....</b>	<b>106</b>
III.2.1 Générateur.....	109
III.2.2 Condenseur.....	109
III.2.3 Evaporateur.....	110

III.2.4 Absorbeur.....	110
III.2.5 Echangeur de chaleur.....	111
III.2.6 Calcul de la pression et de l'enthalpie aux points de fonctionnement.....	112
<b>III.3 Evaluation de l'efficacité d'un transformateur de chaleur par absorption.....</b>	<b>114</b>
<b>III.4 Outil de simulation du thermo-transformateur de chaleur par absorption.....</b>	<b>115</b>
<b>III.5 Résultat de la simulation.....</b>	<b>119</b>
III.5.1 Coefficient de performance COP.....	119
III.5.2 Taux de Circulation.....	129
<b>III.6 Conclusion.....</b>	<b>131</b>
<b>Références.....</b>	<b>132</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>135</b>
Annex I.....	137
Résumé.....	162

## Abréviations

AHT	Absorption heat transformers
AIE	Agence internationale de l'énergie
CCO	Channel catfish ovary
CFC	Cycle fournissant de la chaleur
CFE	Cycle fournissant de l'électricité
CFF	Cycle fournissant du froid
COP	Coefficient de performance
COR	Cycle organique de Rankine
COSMO-RS	Conductor like screening model for real solvents
DEAHT	Double effect absorption heat transformer
DSAHT	Double stage absorption heat transformer
ELV	Equilibre liquide-vapeur
E181	Éther diméthylque du tétraéthylène glycol
<i>f</i>	Ratio de circulation
GWP	Globale warming potential
HBA	Hydrogen bond acceptor
HBD	Hydrogen bond donor
LI	Liquide ionique
MCF-7	Michigan Cancer Foundation-7
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NRTL	Nonrandom two-liquid model
ODP	Ozone depletion potential
SAHT	Single stage absorption heat transformer
SEP	Solvant eutectique profond
TFE	Trifluoroéthanol

TSAHT	Triple stage absorption heat transformer
$F_{obj}$	Fonction objective
R134	1,1,1,2- Tétrafluoroéthane
$a_{ij}, b_{ij}$	Paramètre des équations en fonction de la température pour $\Delta g_{ij}$ ( $J.mol^{-1}$ )
$A_i$ et $B_i$	Paramètres de l'équation de Redlich-Kister
$a_i$ et $b_i$	Paramètre des équations dépendant de la température pour $A_i$ ou $B_i$
$C_p$	Capacité calorifique molaire ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ )
$C_p^E$	Capacité calorifique molaire d'excès ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ )
$C_{p,i}$	Capacité calorifique molaire du composé pur ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ )
$g_{ij}$	Énergie d'interaction entre les espèces $i$ et $j$ ( $J.mol^{-1}$ )
$h_i$	Enthalpie spécifique du fluide ( $i = 1, 2, \dots, 10$ ) ( $kJ.kg^{-1}$ )
$H^E$	Enthalpie molaire d'excès ( $J.mol^{-1}$ )
$m$	Masse de la substance (kg)
$\dot{m}_i$	Débit massique du flux ( $i = 1, 2, \dots, 10$ ) ( $kg. s^{-1}$ )
$P$	Pression (Pa)
$Q$	Chaleur ( $kJ. s^{-1}$ )
$q$	Chaleur résultante du cycle (Watt)
$T_C, T_E, T_G, T_A$	Températures du condenseur, de l'évaporateur, du générateur et de l'absorbeur (K)
$GT$	Gain brute du température (K)
$\Delta T$	Incrément de la température (K)
$V^E$	Volume molaire d'excès ( $cm^3. mol^{-1}$ )
$x_i^m$	Fraction massique du l'espèce $i$ ( $i = 1,2$ )
$x$	Fraction molaire
$\Delta x^m$	Différence de la concentration entre la solution riche et pauvre

## Indices

A Absorbeur

E	Evaporateur
C	Condenseur
G	Générateur
rc	Riche
pr	Pauvre

### Exposants

s	Saturation
E	Excès
m	Masse

### Lettres grecques

$\alpha$	Paramètre non aléatoire du modèle NRTL
$\tau$	Paramètre d'interaction du modèle NRTL
$\rho$	Masse volumique ( $\text{g.cm}^{-3}$ )
$\gamma_i$	Coefficient d'activité des espèces $i$ , $i = 1,2$ (1 = réfrigérant, 2 = absorbant)
$\Delta g_{ij}$	Paramètre d'interaction du modèle NRTL ( $\text{J.mol}^{-1}$ )

### Solvants eutectiques profonds

ChCl	Chlorure de choline
Gly	Glycérol
Bet	Bétaïne
EG	Ethylène Glycol
Phe	Phénol

### Liquides ioniques

[BMIM]	1-butyl-3-méthylimidazolium
--------	-----------------------------

[DMIM]	1,3-diméthylimidazolium
[EMIM]	1-éthyl-3-méthylimidazolium
[BF <sub>4</sub> ]	Tétrafluoroborate
[Br]	Bromure
[DMP]	Diméthylphosphate de 1,3-diméthylimidazolium
[EPh]	Ethylphosphonate
[MeSO <sub>4</sub> ]	Sulfate de méthyle
[MPh]	Méthylphosphonate
[DCA]	Dicyanamide
CH <sub>3</sub> OH	Méthanol
[OMS]	Méthanesulfonate

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1 :</b> Types de SEP, leur formules générales, termes et exemples.....	26
<b>Tableau I.2 :</b> La température de fusion $T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ ), la viscosité $\eta$ (mPa.s), la densité $\rho$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) et la conductivité ioniques $\chi$ ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) de quelques solvants eutectiques profonds.....	29
<b>Tableau I.3 :</b> Cytotoxicité des SEPs vis-à-vis aux <i>Artémia salina</i> .....	34
<b>Tableau II.1:</b> Tableau récapitulatif des produits utilisés.....	64
<b>Tableau II.2:</b> Les solvants eutectiques profonds étudiés.....	65
<b>Tableau II.3 :</b> Comparaison des pressions saturantes de l'eau pure mesurées dans ce travail et celles publiées dans la littérature.....	74
<b>Tableau II.4 :</b> Paramètres du modèle NRTL pour les données ELV des systèmes $\{\text{H}_2\text{O}$ (1) + SEP (2) $\}$ .....	78
<b>Tableau II.5 :</b> Paramètres de corrélation des systèmes $\{\text{H}_2\text{O}$ (1) + SEP (2) $\}$ calculé par l'Eq (10).....	80
<b>Tableau II.6 :</b> Paramètres de l'équation (13) permettant de calculer les volumes molaires d'excès des systèmes $\{\text{H}_2\text{O}$ (1) + SEP (2) $\}$ .....	84
<b>Tableau II.7 :</b> Comparaison entre des capacités calorifiques molaires de l'eau pure mesuré dans ce travail, $C_p^{\text{exp}}$ et celles reportées dans la littérature, $C_p^{\text{lit}}$ ...	88
<b>Tableau II.8 :</b> Paramètres de corrélation des systèmes $\{\text{H}_2\text{O}$ (1) + SEP (2) $\}$ calculé par l'Eq (14).....	89
<b>Tableau II.9 :</b> Paramètres de corrélation des systèmes $\{\text{H}_2\text{O}$ (1) + SEP (2) $\}$ calculé par l'Eq (18).....	98
<b>Tableau III.1 :</b> Résultats de la simulation des systèmes étudiés $\{\text{H}_2\text{O} + \text{SEP}\}$ comparés aux $\{\text{H}_2\text{O} + \text{LI}\}$ , $\{\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}\}$ et $\{\text{TFE} + \text{E181}\}$ dans diverses conditions de fonctionnement pour un cycle de transformateur de chaleur par absorption.....	119
<b>Tableau A.1. :</b> Données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur du système binaire $\{\text{H}_2\text{O}$ (1) + ChCl : Gly (2) $\}$ .....	137
<b>Tableau A.2. :</b> Données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur du système binaire $\{\text{H}_2\text{O}$ (1) + Bet : EG (2) $\}$ .....	140
<b>Tableau A.3. :</b> Données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur du système binaire $\{\text{H}_2\text{O}$ (1) + ChCl : EG (2) $\}$ .....	143

<b>Tableau A.4</b> : Données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur du système binaire {H <sub>2</sub> O (1) + Bet : Gly (2)} .....	147
<b>Tableau A.5</b> : Données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur du système binaire {H <sub>2</sub> O (1) + ChCl : Phe (2)} .....	150
<b>Tableau A.6</b> : Densités expérimentales (g.cm <sup>-3</sup> ) du système binaire {H <sub>2</sub> O (1) + ChCl: Gly (2)} à 0.1 MPa.....	153
<b>Tableau A.7</b> : Densités expérimentales (g.cm <sup>-3</sup> ) du système binaire {H <sub>2</sub> O (1) + Bet: EG (2)} à 0.1 MPa.....	154
<b>Tableau A.8</b> : Densités expérimentales (g.cm <sup>-3</sup> ) du système binaire {H <sub>2</sub> O (1) + ChCl: EG (2)} à 0.1 MPa.....	155
<b>Tableau A.9</b> : Densités expérimentales (g.cm <sup>-3</sup> ) du système binaire {H <sub>2</sub> O (1) + Bet: Gly (2)} à 0.1 MPa.....	155
<b>Tableau A.10</b> : Densités expérimentales (g.cm <sup>-3</sup> ) du système binaire {H <sub>2</sub> O (1) + ChCl: Phe (2)} à 0.1 MPa.....	156
<b>Tableau A.11</b> : Capacités molaires expérimentales C <sub>P</sub> (J.mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> ) du système binaire {{H <sub>2</sub> O (1) + ChCl: Gly (2)} à P = 0.1 MPa.....	157
<b>Tableau A.12</b> : Capacités molaires expérimentales C <sub>P</sub> (J.mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> ) du système binaire {H <sub>2</sub> O (1) + Bet: EG (2)} à P = 0.1 MPa.....	157
<b>Tableau A.13</b> : Capacités molaires expérimentales C <sub>P</sub> (J.mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> ) du système binaire {H <sub>2</sub> O (1) + ChCl: EG (2)} à P = 0.1 MPa.....	158
<b>Tableau A.14</b> : Capacités molaires expérimentales C <sub>P</sub> (J.mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> ) du système binaire {H <sub>2</sub> O (1) + Bet: Gly (2)} à P = 0.1 MPa.....	159
<b>Tableau A.15</b> : Capacités molaires expérimentales C <sub>P</sub> (J.mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> ) du système binaire {H <sub>2</sub> O (1) + ChCl: Phe (2)} à P = 0.1 MPa.....	159
<b>Tableau A.16</b> : Enthalpies d'excès molaires expérimentales H <sup>E</sup> des systèmes binaires {H <sub>2</sub> O (1) + SEP (2)} à T = 303.15 K en fonction de la fraction molaire de (x <sub>2</sub> ) à 0.1 MPa.....	160

## Liste des figures

<b>Figure I.1:</b> Consommation d'énergie primaire par source dans le monde.....	8
<b>Figure I.2:</b> Un aperçu des pertes de chaleur dans différents secteurs industriels.....	9
<b>Figure I.3:</b> catégories de technologies de récupération de chaleur.....	11
<b>Figure I.4:</b> Schéma de principe de fonctionnement de système de chauffage par SAHT.....	14
<b>Figure I.5:</b> Configuration d'un transformateur de chaleur par absorption à double effet (DEAHT).....	15
<b>Figure I.6:</b> Cycle thermodynamique dans un transformateur de chaleur par absorption à un étage (SAHT).....	21
<b>Figure I.7:</b> L'effet des chaînes alkyles sur le coefficient de performance des fluides étudiés.....	22
<b>Figure I.8:</b> Diagramme chronologique de l'histoire des solvants eutectiques profonds.	24
<b>Figure I.9:</b> Représentation schématique de la comparaison du l'équilibre solide-liquide d'un mélange eutectique idéal (ligne rouge) et d'un mélange eutectique profond (ligne bleue).....	25
<b>Figure I.10:</b> Structures de quelques sels d'halogénures et donneurs de liaisons hydrogène utilisées dans la formation des solvants eutectiques profonds.....	28
<b>Figure I.11:</b> Applications des solvants eutectiques profonds.....	36
<b>Figure II.1:</b> Dispositif de mesure de point de bulle. PV : pompe à vide ; VT : piège à vide ; A : agitateur magnétique ; C : cellule d'équilibre ; PT-100 : sonde de température pt 100 ; T : indicateur de température, M : capteur de pression, P : afficheur de pression et TB : bain thermostaté.....	67
<b>Figure II.2:</b> densimètre Anton Paar model DMA™ 4500.....	69
<b>Figure II.3:</b> le détecteur calorimétrique de Calvet.....	70
<b>Figure II.4:</b> Récipient cylindrique en Hastelloy avec un bouchon, fermé hermétiquement.....	72

<b>Figure II.5:</b> à gauche : Cellule de mélange à inversion ; à droite : calorimètre C80 inversé (utilisant le mécanisme d'inversion) .....	73
<b>Figure II.6:</b> Exemple de signal calorimétrique.....	73
<b>Figure II.7:</b> Points de bulle du système binaire {H <sub>2</sub> O (1) + ChCl : Gly (2)} en fonction de la fraction molaire en eau aux températures suivantes: (●) T=298.15 K; (●) T =303.15 K; (●) T =308.15 K; (●) T =313.15 K; (●) T =318.15 K; (●) T =323.15 K; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées par le modèle NRTL.....	76
<b>Figure II.8:</b> Points de bulle du système binaire {H <sub>2</sub> O (1) + Bet : EG (2)} en fonction de la fraction molaire en eau aux températures suivantes: (●) T=298.15 K; (●) T =303.15 K; (●) T =308.15 K; (●) T =313.15 K; (●) T =318.15 K; (●) T =323.15 K; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées par le modèle NRTL.....	76
<b>Figure II.9:</b> Points de bulle du système binaire {H <sub>2</sub> O (1) + Bet : Gly (2)} en fonction de la fraction molaire en eau aux températures suivantes: (●) T=298.15 K; (●) T =303.15 K; (●) T =308.15 K; (●) T =313.15 K; (●) T =318.15 K; (●) T =323.15 K; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées par le modèle NRTL.....	77
<b>Figure II.10:</b> Points de bulle du système binaire {H <sub>2</sub> O (1) + ChCl : EG (2)} en fonction de la fraction molaire en eau aux températures suivantes: (●) T=298.15 K; (●) T =303.15 K; (●) T =308.15 K; (●) T =313.15 K; (●) T =318.15 K; (●) T =323.15 K; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées par le modèle NRTL.....	77
<b>Figure II.11:</b> Points de bulle du système binaire {H <sub>2</sub> O (1) + ChCl : Phe (2)} en fonction de la fraction molaire en eau aux températures suivantes: (●) T=298.15 K; (●) T =303.15 K; (●) T =308.15 K; (●) T =313.15 K; (●) T =318.15 K; (●) T =323.15 K; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées par le modèle NRTL.....	78
<b>Figure II.12:</b> Masses volumiques des SEPs purs en fonction de la température (●) {Chlorure de choline/Phénol}; (●) {Chlorure de choline/Ethylène glycol}; (●) {Bétaïne/ Ethylène glycol }; (●) {Chlorure de choline/Glycérol}; (●) {Bétaïne/Glycérol}; (●) {Eau}.....	80
<b>Figure II.13:</b> Masse volumique de système {H <sub>2</sub> O (1) + ChCl: Gly (2)} en fonction de la température à différentes fractions molaires en SEP : (●) x <sub>2</sub> =0.2; (●) x <sub>2</sub> =0.3; (●) x <sub>2</sub> =0.5; (●) x <sub>2</sub> =0.8; (●) SEP pure. La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (10).....	81
<b>Figure II.14:</b> Masse volumique {H <sub>2</sub> O (1) + Bet: EG (2)} en fonction de la température à différentes fractions molaires de SEP : (●) x <sub>2</sub> =0.2; (●) x <sub>2</sub> =0.3; (●) x <sub>2</sub> =0.5; (●) x <sub>2</sub> =0.8; (●) SEP pure. La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (10).....	81

- Figure II.15:** Masse volumique de système  $\{H_2O (1) + \text{Bet: Gly} (2)\}$  en fonction de la température à différentes fractions molaires de SEP : (●)  $x_2=0.2$ ; (●)  $x_2=0.3$ ; (●)  $x_2=0.5$ ; (●)  $x_2=0.8$ ; (●) SEP pure. La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (10)..... 82
- Figure II.16:** Masse volumique de système  $\{H_2O (1) + \text{ChCl: EG} (2)\}$  en fonction de la température à différentes fractions molaires de SEP : (●)  $x_2=0.2$ ; (●)  $x_2=0.3$ ; (●)  $x_2=0.5$ ; (●)  $x_2=0.8$ ; (●) SEP pure. La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (10)..... 82
- Figure II.17:** Masse volumique de système  $\{H_2O (1) + \text{ChCl : Phe} (2)\}$  en fonction de la température à différentes fractions molaires de SEP : (●)  $x_2=0.2$ ; (●)  $x_2=0.3$ ; (●)  $x_2=0.5$ ; (●)  $x_2=0.8$ ; (●) SEP pure. La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (10)..... 83
- Figure II.18:** volume d'excès molaire expérimental  $V^E$  de  $\{H_2O (1) + \text{ChCl : Gly} (2)\}$  en fonction de la fraction molaire de SEP a différent température T: (●)  $T=298.15$  K; (●)  $T=308.15$  K; (●)  $T=318.15$  K; (●)  $T=328.15$  K; (●)  $T=333.15$  K. La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (12)..... 85
- Figure II.19:** volume d'excès molaire expérimental  $V^E$  de  $\{H_2O (1) + \text{Bet : EG} (2)\}$  en fonction de la fraction molaire de SEP a différent température T: (●)  $T=298.15$  K; (●)  $T=308.15$  K; (●)  $T=318.15$  K; (●)  $T=328.15$  K; (●)  $T=333.15$  K. La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (12)..... 86
- Figure II.20:** volume d'excès molaire expérimental  $V^E$  de  $\{H_2O (1) + \text{Bet : Gly} (2)\}$  en fonction de la fraction molaire de SEP a différent température T: (●)  $T=298.15$  K; (●)  $T=308.15$  K; (●)  $T=318.15$  K; (●)  $T=328.15$  K; (●)  $T=333.15$  K; La ligne de tiret est calculée par l'équation (12)..... 86
- Figure II.21:** volume d'excès molaire expérimental  $V^E$  de  $\{H_2O (1) + \text{ChCl : EG} (2)\}$  en fonction de la fraction molaire de SEP a différent température T: (●)  $T=298.15$  K; (●)  $T=308.15$  K; (●)  $T=318.15$  K; (●)  $T=328.15$  K; (●)  $T=333.15$  K. La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (12)..... 87
- Figure II.22:** volume d'excès molaire expérimental  $V^E$  de  $\{H_2O (1) + \text{ChCl : Phe} (2)\}$  en fonction de la fraction molaire de SEP a différent température T: (●)  $T=298.15$  K; (●)  $T=308.15$  K; (●)  $T=318.15$  K; (●)  $T=328.15$  K; (●)  $T=333.15$  K. La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (12)..... 87
- Figure II.23:** Capacité calorifique molaire  $C_p$  de  $\{H_2O (1) + \text{ChCl: Gly} (2)\}$  en fonction de la température à différents fraction molaire de SEP, (●)  $x=0.0$ ; (●)  $x=0.1$ ; (●)  $x=0.3$ ; (●)  $x=0.5$ ; (●)  $x=0.7$ ; (●)  $x=0.9$ ; (●)  $x=1$ ; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (14)..... 90

<b>Figure II.24:</b> Capacité calorifique molaire $C_p$ de $\{H_2O (1) + Bet: EG (2)\}$ en fonction de la température à différents fraction molaire de SEP, (●) $x=0.0$ ; (●) $x=0.1$ ; (●) $x=0.3$ ; (●) $x=0.5$ ; (●) $x=0.7$ ; (●) $x=0.9$ ; (●) $x=1$ ; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (14).....	90
<b>Figure II.25:</b> Capacité calorifique molaire $C_p$ de $\{H_2O (1) + Bet: Gly (2)\}$ en fonction de la température à différents fraction molaire de SEP, (●) $x=0.0$ ; (●) $x=0.1$ ; (●) $x=0.3$ ; (●) $x=0.5$ ; (●) $x=0.7$ ; (●) $x=0.9$ ; (●) $x=1$ ; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (14).....	91
<b>Figure II.26:</b> Capacité calorifique molaire $C_p$ de $\{H_2O (1) + ChCl: EG (2)\}$ en fonction de la température à différents fraction molaire de SEP, (●) $x=0.0$ ; (●) $x=0.1$ ; (●) $x=0.3$ ; (●) $x=0.5$ ; (●) $x=0.7$ ; (●) $x=0.9$ ; (●) $x=1$ ; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (14).....	92
<b>Figure II.27:</b> Capacité calorifique molaire $C_p$ de $\{H_2O (1) + ChCl: Phe (2)\}$ en fonction de la température à différents fraction molaire de SEP, (●) $x=0.0$ ; (●) $x=0.1$ ; (●) $x=0.3$ ; (●) $x=0.5$ ; (●) $x=0.7$ ; (●) $x=0.9$ ; (●) $x=1$ ; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (14).....	92
<b>Figure II.28:</b> Capacité calorifique molaire d'excès de $\{H_2O (1) + ChCl: Gly (2)\}$ en fonction de la fraction molaire de SEP à différentes températures: T: (●) $T=313.15 K$ ; (●) $T=318.15 K$ ; (●) $T=323.15 K$ ; (●) $T=333.15 K$ ; (●) $T=338.15 K$ ; (●) $T=343.15 K$ ; ; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (16).....	94
<b>Figure II.29:</b> Capacité calorifique molaire d'excès de $\{H_2O (1) + Bet: EG (2)\}$ en fonction de la fraction molaire de SEP à différentes températures: T: (●) $T=313.15 K$ ; (●) $T=318.15 K$ ; (●) $T=323.15 K$ ; (●) $T=333.15 K$ ; (●) $T=338.15 K$ ; (●) $T=343.15 K$ ; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (16).....	94
<b>Figure II.30:</b> Capacité calorifique molaire d'excès de $\{H_2O (1) + Bet: Gly (2)\}$ en fonction de la fraction molaire de SEP à différentes températures: T: (●) $T=313.15 K$ ; (●) $T=318.15 K$ ; (●) $T=323.15 K$ ; (●) $T=328.15 K$ ; (●) $T=333.15 K$ ; (●) $T=338.15 K$ ; (●) $T=343.15 K$ ; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (16)...	95
<b>Figure II.31:</b> Capacité calorifique molaire d'excès de $\{H_2O (1) + ChCl: EG (2)\}$ en fonction de la fraction molaire de SEP à différentes températures: T: (●) $T=313.15 K$ ; (●) $T=318.15 K$ ; (●) $T=323.15 K$ ; (●) $T=333.15 K$ ; (●) $T=338.15 K$ ; (●) $T=343.15 K$ ; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (16).....	95
<b>Figure II.32:</b> Capacité calorifique molaire d'excès de $\{H_2O (1) + ChCl: Phe (2)\}$ en fonction de la fraction molaire de SEP à différentes températures: T: (●) $T=313.15 K$ ; (●) $T=318.15 K$ ; (●) $T=323.15 K$ ; (●) $T=328.15$	96

K ; (●) T =333.15 K; (●) T =338.15 K; (●) T =343.15 K; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (16)...

<b>Figure II.33:</b> Enthalpie molaire d'excès expérimental $H^E$ en fonction de la fraction molaire en SEP $x_2$ de : (●) $\{H_2O (1) + ChCl: Gly (2)\}$ ; (●) $\{H_2O (1) + Bet: Gly (2)\}$ ; (●) $\{H_2O (1) + ChCl: Gly (2)\}$ ; (●) $\{H_2O (1) + Bet: EG (2)\}$ à 303.15 K. La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (18).....	97
<b>Figure II.34:</b> Enthalpie molaire d'excès expérimental $H^E$ en fonction de la fraction molaire en SEP $x_2$ de $\{H_2O (1) + ChCl: Phe (2)\}$ à 303.15 K. La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (18).....	99
<b>Figure III.1:</b> Niveaux de température et de pression dans le transformateur de chaleur par absorption à simple effet (SAHT).....	107
<b>Figure III.2:</b> Schéma du fonctionnement du transformateur de chaleur par absorption à simple effet.....	108
<b>Figure III.3:</b> Schéma de principe du générateur.....	109
<b>Figure III.4:</b> Schéma du condenseur.....	110
<b>Figure III.5:</b> Schéma de l'évaporateur.....	110
<b>Figure III.6:</b> Schéma de l'absorbeur.....	111
<b>Figure III.7:</b> Schéma de principe de l'échangeur.....	112
<b>Figure III.8:</b> Organigramme de la simulation.....	118
<b>Figure III.9:</b> Influence de la température de l'évaporateur ou du générateur ( $T_{ev} = T_g$ ) sur le COP des quatre systèmes étudiés, (a) $\{H_2O + ChCl: Gly\}$ ; $\{H_2O + Bet: EG\}$ ; $\{H_2O + Bet: Gly\}$ ; $\{H_2O + ChCl: EG\}$ , comparé à d'autres fluides de travail (b) [7] à une température stable de l'absorbeur et du condenseur ( $T_{ab} : 403.15 K$ ; $T_c : 293.15 K$ ).....	123
<b>Figure III.10:</b> Influence de la température de condenseur ( $T_c$ ) sur le COP des quatre systèmes étudiés, $\{H_2O + ChCl: Gly\}$ ; $\{H_2O + Bet: EG\}$ ; $\{H_2O + Bet: Gly\}$ ; $\{H_2O + ChCl: EG\}$ , comparé à d'autres fluides de travail [7] à une température stable de l'absorbeur et générateur ( $T_{ab} : 403.15 K$ ; $T_{ev} = T_g : 353.15 K$ ).....	124
<b>Figure III.11:</b> Influence de la température de l'absorbeur ( $T_{ab}$ ) sur le COP des quatre systèmes étudiés, $\{H_2O + ChCl: Gly\}$ ; $\{H_2O + Bet: EG\}$ ; $\{H_2O + Bet: Gly\}$ ; $\{H_2O + ChCl: EG\}$ , comparé à d'autres fluides de travail	125

[7] à une température stable de l'absorbeur et générateur ( $T_c : 293.15$  K;  $T_{ev} = T_g : 353.15$  K).....

<b>Figure III.12:</b> Variation de la chaleur d'absorption résultante en fonction de la température de l'absorbeur.....	127
<b>Figure III.13:</b> L'effet de température de l'absorbeur sur la concentration du SEP dans la solution pauvre en absorbant des quatre systèmes étudiés.....	128
<b>Figure III.14:</b> Effet de la différence de concentration $\Delta x^m$ sur le gain de température brute ( $T_g = 343.15$ K ; $T_c = 298.15$ K).....	129
<b>Figure III.15:</b> Variation de taux de circulation en fonction de la température de l'absorbeur.....	130

## INTRODUCTION GENERALE

L'énergie est le moteur du développement des économies nationales et mondiales. La crise énergétique mondiale a donc entraîné d'énormes pertes économiques à l'échelle mondiale en raison de la surexploitation et de la surconsommation d'énergie. Aujourd'hui, l'industrie représente environ un tiers de la consommation mondiale totale d'énergie et 36% de ses émissions de CO<sub>2</sub> [1]. Environ 15 à 50 % de l'énergie consommée dans différentes industries est dissipée sous forme de gaz d'échappement et de chaleur fatale. Cette chaleur résiduelle est générée au cours d'un processus de combustion ou de plusieurs autres processus chimiques ou thermiques, puis est directement évacuée dans l'environnement. La dissipation de la chaleur résiduelle entraîne à la fois un gaspillage d'énergie et une consommation d'eau, ce qui se traduit par des émissions supplémentaires de CO<sub>2</sub> et une pollution potentielle.

Les émissions mondiales de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) provenant des combustibles fossiles et de l'industrie ont considérablement augmenté depuis 2000 et, en 2019, elles ont atteint un nouveau record de 36.7 milliards de tonnes métriques de CO<sub>2</sub> [2]. Le secteur de l'énergie est la principale cause de l'augmentation des émissions de CO<sub>2</sub>, et la demande mondiale d'énergie devrait continuer à augmenter au cours des prochaines décennies avec la croissance des populations et des économies.

Néanmoins, la consommation globale d'énergie n'a jamais été réduite en réduisant l'énergie nécessaire à la fabrication, il est donc nécessaire d'améliorer l'efficacité énergétique plutôt que de réduire l'énergie de base pour la production. La réutilisation de la chaleur résiduelle est une solution efficace à ces problèmes, ce qui entraîne des avantages environnementaux et économiques [3], [4]. Pour capter et réutiliser la chaleur résiduelle à basse température produite par les procédés industriels, l'adéquation et la faisabilité des technologies de récupération de la chaleur résiduelle ont été analysées et évaluées comme solutions possibles pour la récupération de la chaleur fatale à basse température, qui a été rapporté comme pompes à chaleur, échangeurs de chaleur, chaudières, cycles de réfrigération, cycles de puissance et stockage de chaleur [5].

La pompe à chaleur à absorption est l'un des meilleurs choix pour l'utilisation de la chaleur résiduelle en raison de sa capacité de conversion thermique. En général, les pompes à chaleur à absorption sont classées en deux types.

Le premier type de pompe à chaleur à absorption est alimenté par une source de chaleur à haute température, extrait l'énergie thermique d'une chaleur résiduelle à basse température ou de l'environnement, et fournit une chaleur de sortie dont la température se situe entre celle de la source de chaleur à haute température et à basse température. La quantité de chaleur émise est supérieure à celle de la chaleur absorbée par la source de chaleur à haute température, ce qui permet d'obtenir une amplification de la chaleur.

Le deuxième type de pompe à chaleur à absorption est alimenté par une entrée de chaleur à température moyenne, fournit une sortie de chaleur à haute température et dissipe la chaleur à basse température dans l'environnement. La température de la chaleur de sortie est supérieure à celle de l'entrée, ce qui permet d'améliorer la température. Le deuxième type de pompe à chaleur à absorption est également appelé transformateur de chaleur par absorption.

Au cours des dernières décennies, les pompes à chaleur à absorption avec différentes configurations et paires de travail ont été largement étudiées. En raison de la simplicité du système et de la facilité de fabrication, la pompe à chaleur à absorption à simple effet et le transformateur de chaleur par absorption à simple effet sont les cycles de pompe à chaleur à absorption les plus couramment utilisés [6].

Le choix du fluide de travail joue un rôle important dans le processus du cycle d'absorption. Il est déterminé par la température de la source de chaleur, la température ambiante ou la température du liquide de refroidissement et d'autres critères. Il convient de mentionner que l'absorbant et le réfrigérant du fluide de travail doivent avoir une forte affinité. En outre, l'utilisation de réfrigérants à chaleur latente élevée sera bénéfique dans la conception du cycle car elle réduit le débit du réfrigérant. Le mélange d'absorbant et de réfrigérant doit être chimiquement stable, non toxique et non explosif [7]. En outre, les fluides doivent être non corrosifs, respectueux de l'environnement et peu coûteux.

Les solutions LiBr/ Eau et Eau/ Ammoniac ont été les paires de travail les plus couramment utilisées dans les transformateurs de chaleur par absorption (AHT : Absorption heat Transformer) [8], [9]. Malgré leurs avantages, ces fluides présentent plusieurs inconvénients, notamment la nécessité d'une colonne de distillation pour séparer les traces d'eau de l'ammoniac et les améliorations à apporter pour la récupération de chaleur dans le générateur avec décalage de température [10]. Cependant, en raison de la solubilité limitée du LiBr dans l'eau, de la forte corrosivité de la solution saline et du risque de cristallisation du LiBr à des températures supérieures à 120 °C [11], les performances de l'AHT sont limitées.

Pour obtenir de meilleures performances et un fonctionnement plus stable, diverses combinaisons réfrigérant-absorbant autres que les paires LiBr/ Eau et Eau/ Ammoniac ont également été proposées à base de réfrigérants tels que l'eau [12], l'ammoniac [13], [14], l'alcool [6], [15] et les hydrocarbures halogénés [16].

Au cours des dernières années, des recherches approfondies ont été menées sur les fluides de travail d'absorption alternatifs, en particulier sur les mélanges à base de liquide ionique (LI) [17]. Ils sont connus comme des absorbants potentiels pour les pompes à chaleur à absorption en raison de leurs propriétés intéressantes, telles qu'une pression de vapeur négligeable, une bonne stabilité et une grande solubilité lorsqu'ils sont mélangés à d'autres réfrigérants. Leur utilisation élimine également les problèmes de cristallisation et de compatibilité avec les métaux observés avec le système LiBr/ Eau [18]. Néanmoins, cette nouvelle famille de fluides entraîne une augmentation de la température brute et plus de problèmes de corrosion [19].

Bien que de nombreuses études montrent le potentiel des fluides de travail à base de liquides ioniques, les solvants sont toujours coûteux et leur production et purification prennent du temps.

Récemment, les Solvants Eutectiques Profonds (SEP) ont été identifiés comme convenant à diverses applications industrielles et sont considérés comme une nouvelle classe de liquides ioniques (LI) en raison de leurs caractéristiques et propriétés similaires mais offre des coûts moins élevés et une synthèse plus facile. Ils sont toutefois moins toxiques et écologiques que les liquides ioniques. Un solvant eutectique profond est une combinaison de deux ou plusieurs solides et liquides d'accepteurs de liaisons hydrogène (HBA) et de donneurs de liaisons hydrogène (HBD) qui forment, par une liaisons hydrogène, un mélange liquide eutectique à une température inférieure au point de fusion de chaque composé faisant partie du SEP [20].

L'utilisation potentielle de fluides de travail à base de SEP pour les cycles de réfrigération par absorption n'a été étudiée que récemment. Les performances de L'AHT obtenues avec le SEP sont plus élevées que celles obtenues avec les systèmes ammoniac/ LIs étudiés par Haghbakhsh [21] et Abedin [22]. Par conséquent, l'utilisation de SEP dans les cycles d'absorption peut fournir à la communauté scientifique plus d'opportunités de recherche pour de futures applications.

Dans le cadre de la présente thèse, nous nous sommes donc intéressés à l'utilisation de fluides de travail  $\{H_2O + SEP\}$  pour évaluer la performance d'un thermo-transformateur de chaleur par absorption. Cinq solvants eutectiques profonds constitués de Chlorure de choline ou de la bétaine et de glycérol ou d'éthylène glycol ou de phénol en présence d'eau ont été étudiés.

Ce travail financé par le programme PHC-TASSILI a été réalisé dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Université Abou Bekr BelKaid de Tlemcen (Algérie) et l'Université de Lorraine (France). La thèse a été réalisée au sein de l'équipe de recherche Thermodynamique et Energie du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP-CNRS UMR7274) et le Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire (LATA2M – UABT).

Ce travail de recherche est divisé en trois parties :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les cycles d'absorption, les transformateurs de chaleur par absorption et les fluides de travail conventionnels utilisés dans ces procédés. La deuxième section décrit les solvants eutectiques profonds, leurs propriétés physico-chimiques et leurs domaines d'application. La dernière section traite de l'utilisation de solvants eutectiques profonds comme absorbants dans les cycles d'absorption.

Le second chapitre est dédié à l'étude des équilibres liquide-vapeur (ELV) de cinq systèmes binaires : { Eau + ChCl : glycérol}, { Eau + ChCl : éthylène glycol}, { Eau + ChCl : phénol }, { Eau + Bet : éthylène glycol } et { Eau + Bet : glycérol} à l'aide d'un dispositif statique isotherme ainsi qu'aux mesures de propriétés thermodynamiques telles que les masses volumiques, les enthalpies molaires d'excès et les capacités calorifiques molaires d'excès de ces mêmes systèmes binaires. Le modèle NRTL a été utilisé pour la corrélation des données d'ELV alors que les données expérimentales de  $V^E$ ,  $H^E$  et  $C_p^E$  sont modélisées à l'aide de l'équation Redlich-Kister.

Le troisième et dernier chapitre est consacré à la simulation du cycle et le calcul des performances du transformateur de chaleur par absorption à partir des résultats expérimentaux des fluides de travail {Eau + SEP} sélectionnés. Un bilan de masse et d'énergie a été réalisé pour évaluer les performances de la machine AHT et comparer des résultats avec la littérature.

**Références:**

- [1] International Energy Agency, *Tracking Industrial Energy Efficiency and CO2 Emissions*. OECD, 2007. doi: 10.1787/9789264030404-en.
- [2] « Annual CO2 emissions worldwide 1940-2020 », *Statista*. <https://www.statista.com/statistics/276629/global-co2-emissions/> (consulté le 13 avril 2022).
- [3] M. Hatami, D. D. Ganji, et M. Gorji-Bandpy, « A review of different heat exchangers designs for increasing the diesel exhaust waste heat recovery », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 37, p. 168-181, sept. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.05.004.
- [4] Z. Xu et R. Wang, « Absorption heat pump for waste heat reuse: current states and future development », *Front. Energy*, vol. 11, n° 4, p. 414-436, déc. 2017, doi: 10.1007/s11708-017-0507-1.
- [5] S. Brückner, S. Liu, L. Miró, M. Radspieler, L. F. Cabeza, et E. Lävemann, « Industrial waste heat recovery technologies: An economic analysis of heat transformation technologies », *Appl. Energy*, vol. 151, p. 157-167, août 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.01.147.
- [6] X. Zhang et D. Hu, « Performance analysis of the single-stage absorption heat transformer using a new working pair composed of ionic liquid and water », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 37, p. 129-135, mai 2012, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2011.11.006.
- [7] K. E. Herold, R. Radermacher, et S. A. Klein, *Absorption chillers and heat pumps*. CRC press, 2016.
- [8] W. Rivera et J. Cerezo, « Experimental study of the use of additives in the performance of a single-stage heat transformer operating with water-lithium bromide », *Int. J. Energy Res.*, vol. 29, n° 2, p. 121-130, févr. 2005, doi: 10.1002/er.1045.

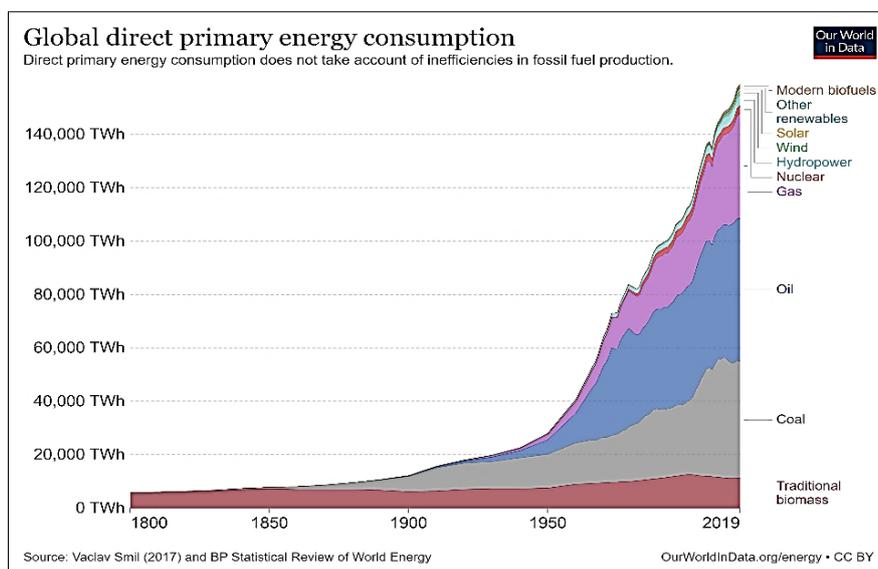
- [9] X. Shiming, L. Yanli, et Z. Lisong, « Performance research of self regenerated absorption heat transformer cycle using TFE-NMP as working fluids », *Int. J. Refrig.*, vol. 24, n° 6, p. 510-518, sept. 2001, doi: 10.1016/S0140-7007(00)00071-2.
- [10] E. Kurem et I. Horuz, « A comparison between ammonia-water and water-lithium bromide solutions in absorption heat transformers », *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 28, n° 3, p. 427-438, avr. 2001, doi: 10.1016/S0735-1933(01)00247-0.
- [11] W. Rivera, « Experimental evaluation of a single-stage heat transformer used to increase solar pond's temperature », *Sol. Energy*, vol. 69, n° 5, p. 369-376, 2000, doi: 10.1016/S0038-092X(00)00107-9.
- [12] R. M. Barragán R., V. M. Arellano G., et C. L. Heard, « Performance study of a double-absorption water/calcium chloride heat transformer », *Int. J. Energy Res.*, vol. 22, n° 9, p. 791-803, juill. 1998, doi: 10.1002/(SICI)1099-114X(199807)22:9<791::AID-ER393>3.0.CO;2-W.
- [13] X. Li, W. Wu, X. Zhang, W. Shi, et B. Wang, « Energy saving potential of low temperature hot water system based on air source absorption heat pump », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 48, p. 317-324, 2012.
- [14] W. Wu, X. Zhang, X. Li, W. Shi, et B. Wang, « Comparisons of different working pairs and cycles on the performance of absorption heat pump for heating and domestic hot water in cold regions », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 48, p. 349-358, déc. 2012, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2012.04.047.
- [15] A. Genssle et K. Stephan, « Analysis of the process characteristics of an absorption heat transformer with compact heat exchangers and the mixture TFE–E181 », *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 39, n° 1, p. 30-38, janv. 2000, doi: 10.1016/S1290-0729(00)00197-5.

- [16] X. H. Han, Y. J. Xu, Z. J. Gao, Q. Wang, et G. M. Chen, « Vapor–Liquid Equilibrium Study of an Absorption Heat Transformer Working Fluid of (HFC-32 + DMF) », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, n° 4, p. 1268-1272, avr. 2011, doi: 10.1021/je1011295.
- [17] D. Zheng, L. Dong, W. Huang, X. Wu, et N. Nie, « A review of imidazolium ionic liquids research and development towards working pair of absorption cycle », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 37, p. 47-68, sept. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.04.046.
- [18] M. Khamooshi, K. Parham, et U. Atikol, « Overview of Ionic Liquids Used as Working Fluids in Absorption Cycles », *Adv. Mech. Eng.*, vol. 5, p. 620592, janv. 2013, doi: 10.1155/2013/620592.
- [19] E.-S. Abumandour, F. Mutelet, et D. Alonso, « Are Ionic Liquids Suitable as New Components in Working Mixtures for Absorption Heat Transformers? », in *Progress and Developments in Ionic Liquids*, S. Handy, Éd. InTech, 2017. doi: 10.5772/65756.
- [20] E. L. Smith, A. P. Abbott, et K. S. Ryder, « Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications », *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 21, Art. n° 21, nov. 2014, doi: 10.1021/cr300162p.
- [21] R. Haghbakhsh, H. Peyrovedin, S. Raeissi, A. R. C. Duarte, et A. Shariati, « Investigating the performance of novel green solvents in absorption refrigeration cycles: Energy and exergy analyses », *Int. J. Refrig.*, vol. 113, p. 174-186, mai 2020, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2020.01.013.
- [22] R. Abedin, S. Heidarian, J. C. Flake, et F. R. Hung, « Computational Evaluation of Mixtures of Hydrofluorocarbons and Deep Eutectic Solvents for Absorption Refrigeration Systems », *Langmuir*, vol. 33, n° 42, p. 11611-11625, oct. 2017, doi: 10.1021/acs.langmuir.7b02003.

# Chapitre I : Etat de l'art

## I.1 Introduction

Cette dernière décennie, le besoin énergétique des industries s'est considérablement accru. Une représentation de l'évolution de la consommation énergétique mondiale depuis 1800 est donnée dans la figure I.1 [1]. Le secteur industriel utilise plus d'énergie distribuée que tout autre secteur, consommant environ 54 % de l'énergie totale livrée dans le monde et jusqu'à 39 % dans l'Afrique selon les statistiques de l'Agence Internationale d'Énergie (AIE). D'autre part, l'énergie contribue jusqu'à 20 % de coût de production globale dans les entreprises européennes à forte intensité énergétique. Malgré divers progrès technologiques importants visant à réduire la consommation d'énergie, une partie de l'énergie des procédés industriels est encore perdue comme chaleur résiduelle.



**Figure I.1** : Consommation d'énergie primaire par source dans le monde [2].

La chaleur fatale ou résiduelle industrielle est, par définition, l'énergie produite et non utilisée (énergie gaspillée ou rejetée dans l'environnement) lors du fonctionnement d'un procédé de production ou de transformation. Ces sources sont principalement les pertes de chaleur

transférées par conduction, convection et rayonnement provenant des produits, des équipements industriels et de la chaleur dégagée par les gaz de combustion (voir figure I.2) [3].

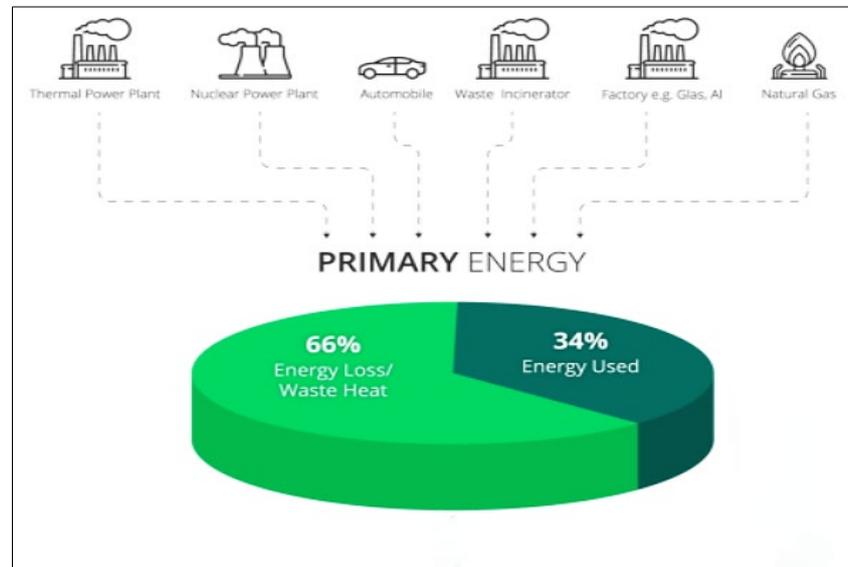


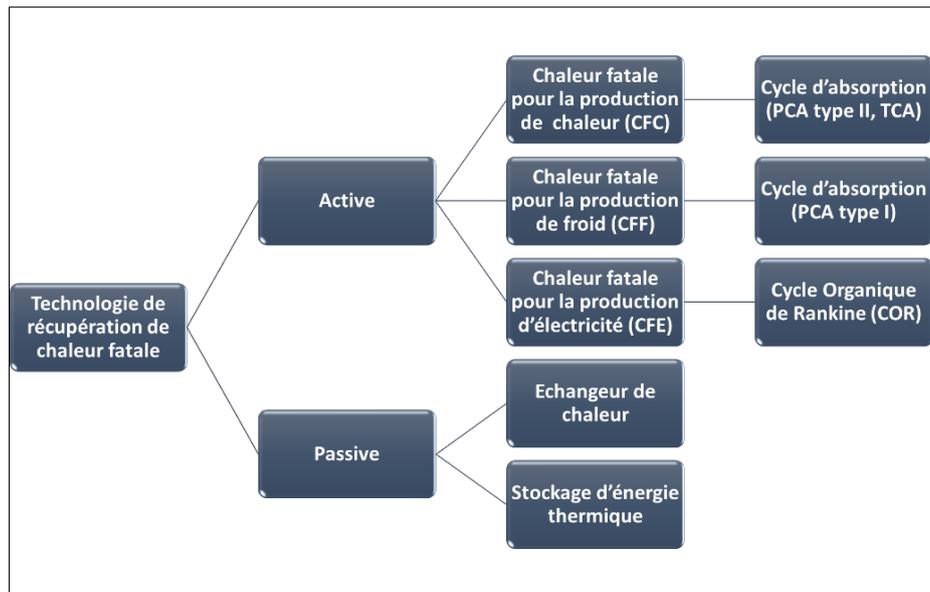
Figure I.2 : Aperçu des pertes de chaleur dans différents secteurs industriels [4].

Les pertes de chaleur peuvent être classées en trois catégories : les pertes à haute température (températures supérieures à 400 °C), les pertes à des températures moyennes (cette catégorie comprend toutes les pertes entre 100 et 400 °C) et les pertes à basse température (températures inférieures à 100 °C). Les procédés de combustion directe représentent la majorité de la chaleur perdue dans la plage des températures élevées. D'autre part, la chaleur perdue dans la plage de température moyenne provient des gaz d'échappement des unités de combustion tandis que la chaleur perdue dans la plage de basse température provient des pièces, produits et équipements des unités de traitement [5].

Cette source de chaleur réduit non seulement l'efficacité énergétique du procédé industriel mais contribue également aux émissions de gaz à effet de serre et à la pollution thermique. Les opinions divergent sur l'impact environnemental des émissions de dioxyde de carbone. Un rapport sur les émissions mondiales actuelles de CO<sub>2</sub> produit par Enerdata en 2021 suggère que les pays développés doivent réduire leurs émissions de carbone au plus tard en 2030 et les autres pays en 2050 [6].

En raison de la tendance à la hausse des prix des carburants au cours des dernières décennies et de l'inquiétude croissante face au réchauffement climatique, les entreprises sont confrontées à des pressions pour réduire les émissions de gaz à effet de serre et à améliorer l'efficacité énergétique de leurs installations. Toutefois, l'augmentation de l'efficacité énergétique est un défi constant pour l'industrie. L'utilisation de systèmes de récupération de la chaleur résiduelle dans les procédés énergétiques industriels est l'un des principaux domaines de recherche visant à améliorer l'efficacité énergétique et à réduire les émissions nocives.

Les technologies de récupération et d'utilisation de la chaleur fatale de l'industrie peuvent être classées comme des technologies passives ou actives [7]. La figure I.3 résume les diverses technologies utilisées. Cela dépend si la chaleur est utilisée directement à la même température ou à une température plus basse ou si elle est transformée en une autre forme d'énergie ou à une température plus élevée. Les échangeurs de chaleur et le stockage d'énergie thermique sont les deux technologies passives dominantes. Ces technologies peuvent être utilisées pour recycler ou réutiliser la chaleur résiduelle dans une industrie pour chauffer ou préchauffer d'autres procédés. Les cycles organiques de Rankine (COR) et les cycles d'absorption sont des technologies actives. Ces dispositifs traitant la chaleur fatale sont classés en trois catégories : fournir de la chaleur (CFC), du froid (CFF) ou de l'électricité (CFE). Parmi les technologies actives, CFC et CFF sont considérées comme des technologies de transformation de la chaleur car elles modifient la température d'entrée, soit en la valorisant, soit en la dégradant. Les cycles d'absorption de chaleur sont parmi les meilleurs choix pour l'utilisation de la chaleur fatale en raison de leur capacité de conversion thermique. Les cycles d'absorption de chaleur peuvent efficacement récupérer et dissimuler la chaleur résiduelle à différentes températures. Ils ont été largement utilisés dans différents scénarios de récupération de la chaleur résiduelle selon un rapport de l'Agence Internationale d'Énergie [8].



**Figure I.3** : catégories de technologies de récupération de chaleur.

## I.2 Cycle d'absorption

Le premier développement d'un cycle d'absorption remonte aux années 1700. En 1857, Ferdinand Carré a présenté la première machine frigorifique à absorption ammoniac/eau [9], [10]. Selon Deng [11], l'absorption est le processus physique ou chimique par lequel une molécule ou un composé ionique pénètre dans une autre d'une phase liquide, gazeuse ou solide. La principale différence entre le cycle de compression mécanique et le cycle d'absorption est que ce dernier est un cycle thermique alimenté par la chaleur dans laquelle seule l'énergie thermique est échangée avec l'environnement. Aucune énergie mécanique pertinente n'est échangée, comme dans le cas du cycle de compression mécanique (ou la chaleur est convertie en travail) [9]. Le principal avantage d'utiliser un cycle d'absorption est d'éviter le travail de compression en utilisant un fluide de travail constitué d'un réfrigérant et d'une solution qui peut absorber le réfrigérant.

L'intérêt pour les cycles d'absorption est devenu d'actualité en tant que solution possible aux préoccupations croissantes concernant la protection de la couche d'ozone. Cependant, les études existantes sur les cycles d'absorption sont principalement axées sur la réfrigération. Ces dernières années, les technologies de chauffage par absorption ont suscité une attention croissante en raison de leur grand potentiel d'efficacité énergétique en matière de chauffage

[12], [13]. Les machines à absorption présentent de nombreux avantages. En effet, leur intégration dans divers procédés industriels est simple et leur efficacité est assez élevée. De plus, ces dispositifs ont une durée de vie élevée [14].

### I.2.1 Classification de la technologie de chauffage par absorption

En fonction de la quantité et la qualité de la chaleur fatale accessible, les technologies de chauffage par absorption sont classées en quatre grandes catégories [15] :

- Pompe à chaleur à absorption : il est possible de générer une capacité de chauffage de sortie accrue par rapport à la capacité de chauffage d'entrée, ce qui peut être considéré comme un multiplicateur de chaleur.
- Stockage/ Transport de chaleur par absorption : pour transférer la chaleur disponible du moment présent à un moment futur ou d'un endroit à un autre.
- Transformateur de chaleur par absorption : pour générer un flux chaud à une température plus élevée que le flux d'entrée.
- Echangeur de chaleur à absorption : sert à adapter et régler la température du flux au besoin. Un système d'adaptation à la température peut surmonter les limites des échangeurs de chaleur traditionnels.

Pour chacune des quatre types de technologies de chauffage par absorption, le cycle peut varier en fonction des conditions disponibles et des exigences réelles des différentes applications. Chaque machine peut-être classée en fonction du nombre et du type de composants supplémentaires ainsi que du nombre d'effets. Le terme effet, tel que défini par Dorgan et ses collègues [16] désigne le nombre de générateur utilisé. Cela nous permet de différencier les systèmes à effet unique aux dispositifs à double effet.

Un cycle à double effet signifie qu'en plus des composants de base constituant un cycle à effet unique, il comprend un générateur supplémentaire, un échangeur de chaleur et une pompe. En outre, le cycle doit être configuré de manière à ce que la chaleur rejetée par le premier générateur soit utilisée comme apport de chaleur pour le deuxième générateur. Le coefficient de la performance (COP) du cycle à double effet est supérieur à celui du simple effet parce qu'il est en mesure d'utiliser la chaleur récupérée par un deuxième générateur à basse pression [17]. De même, les systèmes d'absorption à plusieurs étages (à un étage, à deux étages ou à trois

étages) diffèrent par le nombre de cycles intégrés. Un cycle de chaleur à absorption à deux étages se compose de deux cycles de chaleur à absorption à un seul étage [18], [19]. Les systèmes à double étage sont caractérisés par la capacité d'augmenter la température de l'absorbeur à des niveaux plus élevés que les systèmes à un étage [20].

### **I.2.2 Transformateur de chaleur par absorption AHT**

Le transformateur de chaleur par absorption (AHT : Absorption Heat Transformer) est un dispositif capable de fournir de la chaleur à une température supérieure à celle fournie au système pour son alimentation. Les transformateurs de chaleur par absorption sont intéressants car ils utilisent la chaleur résiduelle des procédés industriels et des sources d'énergie renouvelables telles que l'énergie solaire et géothermique [21]. Le système AHT peut récupérer efficacement environ la moitié de cette chaleur résiduelle pour la réutiliser dans des opérations industrielles [22]. Le transformateur de chaleur par absorption se compose essentiellement d'un évaporateur, d'un condenseur, d'un générateur, d'un absorbeur et d'un échangeur de chaleur de solution. En général, le générateur et l'évaporateur sont alimentés en chaleur résiduelle à la même température et la chaleur valorisée est fournie par l'absorbeur [21]. Généralement, il s'agit d'un transformateur de chaleur par absorption à un seul étage et effet simple (SAHT) (Figure I.4).

Il est à noter que dans les pompes à chaleur à absorption, le générateur et le condenseur fonctionnent à une pression plus élevée que l'évaporateur et l'absorbeur. Par conséquent, la chaleur utile du processus est fournie au niveau de l'absorbeur et condenseur à une température moyenne [23].

Le cycle AHT utilise une solution réfrigérant/ absorbant comme fluide de travail. L'absorbant est appelé « solution riche ». Par contre, lorsqu'il absorbe une grande quantité de réfrigérant, sa concentration est dite « solution pauvre » [24]. Le principe de fonctionnement d'un AHT est donné dans la figure I.4. Une quantité de chaleur résiduelle est fournie à une température relativement moyenne au générateur pour vaporiser le réfrigérant de la solution. Le réfrigérant vaporisé s'écoule vers le condenseur, produisant une certaine quantité de chaleur à basse température. Le liquide sortant du condenseur est pompé vers l'évaporateur où il est évaporé à haute pression en utilisant une quantité de chaleur résiduelle à température moyenne. Ensuite,

la vapeur sortante de l'évaporateur s'écoule vers l'absorbeur où il est absorbé par la solution riche en absorbant provenant du générateur et fournit de la chaleur à une température élevée. Enfin, la solution pauvre est préchauffée dans l'échangeur de chaleur avant d'être renvoyée vers le générateur et le cycle est à nouveau répété.

Le coefficient de performance (COP) de l'AHT est défini comme le rapport entre la chaleur utile produite et émise par le cycle et la quantité de chaleur consommée. Le COP peut être considéré comme une des variables les plus importantes à optimiser car elle donne une indication sur la performance du cycle [22].

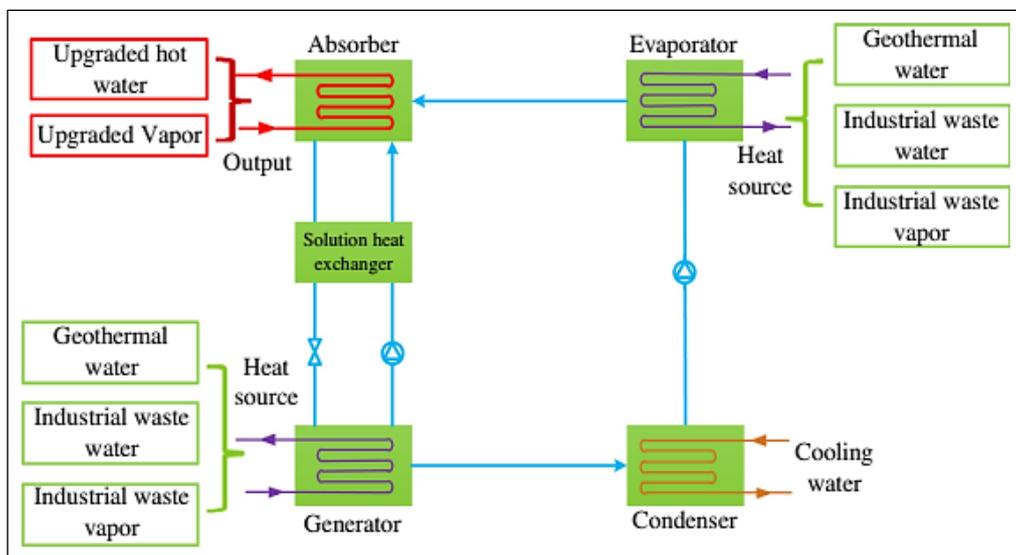
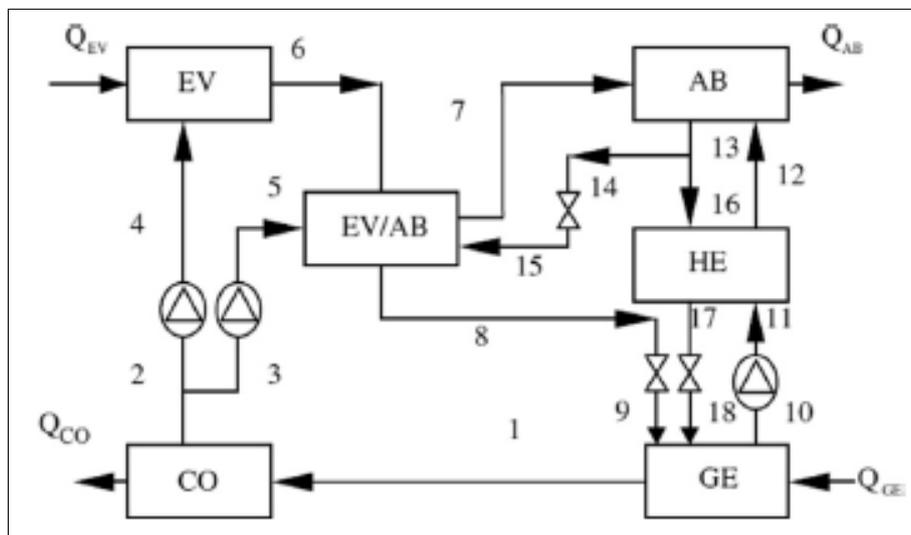


Figure I.4 : Schéma de principe de fonctionnement de système de chauffage par SAHT [15].

### I.2.3 Transformateur de chaleur par absorption à effet double (DEAHT) et double étage (DSAHT)

Le transformateur de chaleur par absorption à double effet (DEAHT) se compose en plus des composantes de transformateur de chaleur à effet simple d'un absorbeur/évaporateur, un échangeur de chaleur, un détendeur et une pompe (Figure I.5). Ces éléments peuvent être couplés sous trois formes différentes : configuration en série, configuration en parallèle et configuration en série modifiée [25]–[28]. Une étude comparative entre les configurations à un

et deux étages (DSAHT) a été présentée par Rivera et son équipe [25], [26]. Ils ont constaté que des élévations importantes de température pouvaient être obtenues avec les transformateurs de chaleur à deux étages mais avec des coefficients de performance faibles. Zhao et ses collègues ont étudié un AHT à double effet en utilisant le trifluoroéthanol (TFE)/ tétra-éthyle glycol diméthyléther (TEGDME ou E181) comme paire de travail [29]. Ils ont conclu que la plage d'élévation de température du transformateur de chaleur par absorption à double effet est plus étroite que celle du transformateur de chaleur par absorption à un seul étage. Plus la température produite est élevée dans le générateur à haute pression, plus la température brute pourrait être importante. Par conséquent, le transformateur de chaleur par absorption à double effet convient mieux à l'application lorsque la température de la chaleur fatale est plus élevée.



**Figure I.5 :** Configuration d'un transformateur de chaleur par absorption à double effet (DEAHT) [28].

### I.3 Fluides de travail

Le choix du fluide de travail {réfrigérant/absorbant} utilisés dans les cycles à absorption est un des paramètres clé de l'efficacité du procédé. La performance et l'efficacité des systèmes d'absorption sont directement corrélées avec les propriétés physico-chimiques et

thermodynamiques du fluide de travail. L'absorbant et le réfrigérant doivent être miscible dans la plage de température de fonctionnement du cycle d'absorption [9].

Il est préférable que la chaleur latente du réfrigérant soit élevée afin de minimiser le taux de circulation du réfrigérant et de l'absorbant. Dans le procédé, la pression du réfrigérant doit être modérée alors qu'une faible pression est souhaitable pour l'absorbant. Le réfrigérant et l'absorbant doivent être choisis de manière à éviter les phases solides sur la plage de composition et de température de travail. De plus, l'absorbant doit avoir une grande affinité avec le réfrigérant [30]. Pour éviter le développement de gaz indésirables, de solides ou de produits chimiques corrosifs, une stabilité chimique élevée est nécessaire [31]. Les propriétés de transport telles que la viscosité, la densité, la conductivité thermique, la capacité thermique spécifique et la diffusivité de la masse sont des critères importants pour le choix de fluides de travail [32]. En outre, une conductivité thermique importante, une faible viscosité et densité favorisent et améliorent les performances de transfert de chaleur et de masse tout en réduisant la puissance de pompage [33]–[35]. Cependant, un coefficient de diffusion élevée est la condition requise pour un bon transfert de chaleur et de masse [36]. Une faible capacité thermique spécifique est donc nécessaire [35]. Un autre paramètre crucial à considérer est la faible toxicité du fluide de travail afin d'éviter tout impact négatif sur l'environnement [33]. Le potentiel de réchauffement planétaire (GWP) du fluide doit être faible et le potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone (ODP) doit, en revanche, être nul [37].

Au fil des ans, les paires de travail utilisées dans les cycles d'absorption ont déjà fait l'objet d'un examen approfondi par de nombreux chercheurs. Les travaux de Macriss et de Sun et ses collègues listent 40 composés frigorigènes et 200 composés d'absorption disponibles [38], [39]. Ils ont conclu avec des perspectives similaires que l'accent principal est mis sur l'utilisation de fluides de travail à base de composés organiques et inorganiques comme alternatives au fluide de travail  $\{H_2O + NH_3\}$ . Dans des études plus récentes, Zheng [40] s'est concentré sur les fluides à base des liquides ioniques, tandis que Papadopoulos [41] a mis l'accent sur les fluides à base des composés organiques non ioniques.

### I.3.1 Ammoniac/ Eau

Le fluide  $\{H_2O + NH_3\}$  a été largement utilisé depuis l'innovation du système de chauffage par les transformateurs de chaleur par absorption [42], [43]. Rivera [44] a souligné que pour les

transformateurs de chaleur à un étage (SAHT : Single stage Absorption Heat Transformer), la température brute la plus élevée peut être obtenue principalement avec des mélanges utilisant l'ammoniac comme réfrigérant. Le  $\text{NH}_3$  est pris comme un excellent réfrigérant en raison de sa vaporisation latente élevée et de son point de fusion de  $-77\text{ °C}$  [9]. Le  $\text{NH}_3$  et le  $\text{H}_2\text{O}$  sont extrêmement stables sur une grande plage de température et de pression [39]. Les propriétés physico-chimiques du  $\text{NH}_3$  sont parfaitement connues et décrites dans la littérature [45]. Ce fluide présente de nombreux avantages, notamment de bonnes propriétés thermodynamiques et de transport, qui se traduisent par de bons coefficients de transfert de chaleur et de masse, de bons coefficients de performance [46]. Cependant, il est nécessaire d'ajouter une colonne de distillation dans le système d'absorption car la vapeur produite dans le générateur contient toujours une petite fraction d'eau [47], [48]. Cette teneur en eau est à l'origine des problèmes les plus courants rencontrés dans le fonctionnement des systèmes d'absorption ammoniac-eau et elle est responsable du fait que les performances réelles de ces systèmes dans la plupart des machines industrielles et expérimentales sont inférieures aux valeurs théoriques attendues [49]. L'ajout de soude dans le fluide de travail  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3\}$  permet d'améliorer la séparation du  $\text{NH}_3$  dans le générateur et de réduire la température du refroidissement [50]. Même si le  $\text{NH}_3$  possède des propriétés thermo-physiques acceptables, il reste un liquide inflammable, toxique, fortement irritant et corrosif [51], [52].

### I.3.2 Eau/ Bromure de lithium

Le bromure de lithium en solution aqueuse est utilisé comme fluide de travail dans les transformateurs de chaleur par absorption car il est un des plus performants fluides de travail [24]. Ce fluide a été largement employé car il présente des propriétés intéressantes : faible toxicité, chaleur latente de vaporisation de l'eau élevée, et bonnes caractéristiques de transfert de masse et de chaleur [9]. L'un des principaux avantages du fluide bromure de lithium-eau est qu'il est non volatil. Par conséquent, aucune perte de réfrigérant/ absorbant est observée au niveau du générateur. Cet avantage simplifie la conception et réduit le coût de construction du dispositif. De plus, l'utilisation de ce fluide de travail ne nécessite pas d'un appareillage particulier pour la séparation (colonne de distillation) [9].

Les propriétés thermodynamiques du fluide  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}\}$  ont été étudiées par de nombreux groupes de recherches [53]–[55]. Le bromure de lithium a une grande affinité pour la vapeur

d'eau. Cependant, lorsque la solution d'eau et de bromure de lithium se forme, ils ne sont pas complètement solubles l'un dans l'autre à des hautes températures et/ou des concentrations importantes de bromure de lithium, ce qui signifie que la cristallisation et la précipitation du bromure de lithium peuvent apparaître [56]. Le fluide {Eau + Bromure de lithium} a un potentiel corrosif, ce qui implique la nécessité d'employer des additifs inhibiteurs de corrosion [57].

### **I.3.3 Fluides alternatifs au H<sub>2</sub>O/LiBr**

De nombreuses études ont été effectuées sur des fluides alternatifs en raison des inconvénients des fluides conventionnels. Rivera [58] a comparé les performances d'un SAHT fonctionnant avec des mélanges H<sub>2</sub>O/LiBr et H<sub>2</sub>O/Carroll (mélange de LiBr et d'éthylène glycol 1 :4.5). Pour ces deux systèmes, le COP varie entre 0.3 et 0.4. Cependant, les valeurs de la température brute étaient plus élevées pour le système fonctionnant avec H<sub>2</sub>O/Carroll que celles obtenues avec H<sub>2</sub>O/LiBr. Les températures brutes les plus élevées avec les fluides H<sub>2</sub>O/LiBr et H<sub>2</sub>O/Carroll sont de 43 °C et 52 °C, respectivement. Les auteurs ont montré que le mélange H<sub>2</sub>O/Carroll possède une solubilité plus élevée que H<sub>2</sub>O/LiBr et une température brute élevée. Cependant, ce fluide présente une viscosité plus importante que celle du fluide H<sub>2</sub>O/LiBr [58].

D'autres études ont été réalisées sur l'utilisation d'additifs. Rivera et Cerezo [59], [60] ont rapporté les résultats d'une étude expérimentale sur l'utilisation du 1-octanol et du 2-éthyl-1-hexanol comme additifs dans le fluide H<sub>2</sub>O/LiBr. Les résultats indiquent que l'additif 1-octanol augmente légèrement la température de l'absorbeur et le COP. L'ajout du 2-éthyl-1-hexanol augmente considérablement la performance du système. Une augmentation de la température jusqu'à 7 °C et des COP jusqu'à 40% ont été obtenus en utilisant cet additif. Les deux principaux problèmes, à savoir la faible solubilité et la forte corrosivité du fluide de travail H<sub>2</sub>O/LiBr, n'ont pas pu être résolus par l'ajout de cet additif.

Zhuo et Machielsen [61] ont étudié des transformateurs de chaleur par absorption à haute température fonctionnant avec de l'alcitrate, un mélange de sel de nitrate de métal alcalin et de H<sub>2</sub>O. Les résultats de performance de SAHT, DSAHT (Double Stages Absorption Heat Transformer) et TSAHT (Triple Stages Absorption Heat Transformer) ont été rapportés et comparés aux cycles fonctionnant avec H<sub>2</sub>O/LiBr. Dans les mêmes conditions de fonctionnement, le coefficient de performance des cycles fonctionnant avec de l'alcitrate est

proche de celui des cycles  $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ . Par rapport au système  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}\}$ , cette paire de travail pourrait atteindre une température plus élevée de  $260\text{ }^\circ\text{C}$  dans le transformateur de chaleur par absorption sans changement de coefficient de performance. Toutefois, à des températures de condenseur inférieures à  $50^\circ\text{C}$ , cette combinaison se révèle relativement limitée en raison de problème de solubilité.

Des améliorations peuvent être obtenues en utilisant des mélanges de divers sels plutôt que le bromure de lithium seul. Bourouis et son équipe [62] ont comparé les performances d'un transformateur de chaleur par absorption à effet simple fonctionnant avec des mélanges  $\text{H}_2\text{O}/(\text{LiBr}+\text{LiI}+\text{LiNO}_3+\text{LiCl})$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ . Le mélange de sels a montré une solubilité considérablement plus élevée et il est moins corrosif que le mélange  $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$ . Le COP est quasiment constant avec l'augmentation de la température du condenseur alors que le COP du fluide  $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBr}$  diminue considérablement.

La raison pour laquelle aucun de ces fluides alternatifs n'a réussi à s'implanter sur le marché est qu'il est difficile de trouver un fluide ayant des propriétés physico-chimiques plus adaptées que les fluides conventionnels. De plus, aucune des alternatives proposées n'a pu résoudre tous les inconvénients. Aucune combinaison spécifique n'a été signalée comme étant le seul moyen d'augmenter de manière significative les performances du transformateur de chaleur par absorption.

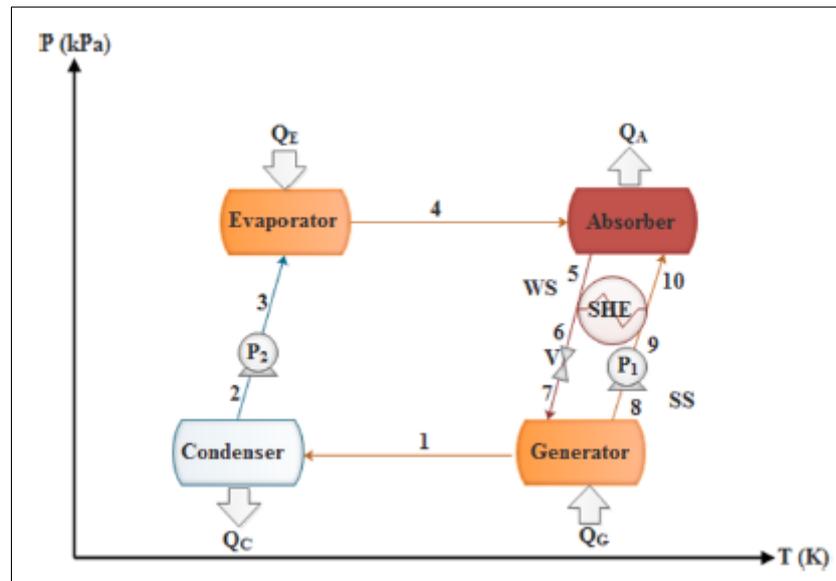
### I.3.4 Liquides ioniques

Ces dernières années, des recherches ont été menées sur des fluides de travail d'absorption alternatifs à base de liquide ionique (LI) [40]. Les liquides ioniques (LIs) sont constitués d'un cation le plus souvent organique associé à un anion organique ou inorganique [63]. Les cations font partis de la famille des ammonium, imidazolium, pyridinium, pyridinium, euphonium et phosphonium [64]. Leurs propriétés physico-chimiques dépendent de la combinaison anion-cation qui les constituent [65]. Les LIs ont suscité une attention considérable en raison de leurs propriétés uniques. En autres, ils possèdent une bonne stabilité thermique, une ininflammabilité, de faibles températures de fusion et une bonne solubilité dans de nombreux produits chimiques organiques ou inorganiques [64]. La plupart des LIs sont liquides à température ambiante et leur pression de vapeur reste extrêmement faible comparée à celle des solvants organiques [66]. Les applications des LIs sont nombreuses : synthèse organique et inorganique, réactions

catalytiques, des méthodes de séparation, de l'électrometallurgie, des procédés métallurgiques et des matériaux [67]–[69].

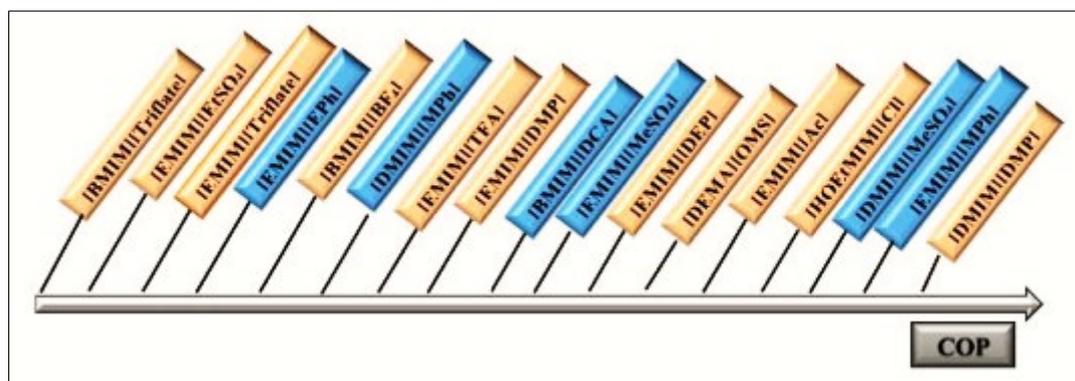
Les liquides ioniques ont été introduits comme nouveaux absorbants pour surmonter les problèmes d'instabilité thermique, de volatilité élevée et de faible performance des fluides de travail conventionnels [70]. Zhang et Hu [63] ont rapporté la simulation des performances d'un transformateur de chaleur par absorption à un étage utilisant une nouvelle paire de travail {Eau + 1-éthyl-3-méthylimidazolium diméthylphosphate}. Les auteurs ont comparé les résultats avec les mélanges {Eau + Bromure de lithium} et {Trifluoroéthanol + Tétraéthylenglycol diméthyléther}. Les simulations indiquent que lorsque les températures de génération, d'évaporation, de condensation et d'absorption sont de 90 °C, 90 °C, 35 °C et 130 °C, le COP des fluides H<sub>2</sub>O/LiBr, H<sub>2</sub>O/[EMIM][DMP] et TFE/E181 est de 0.494, 0.481 et 0.458, respectivement. Des performances similaires sont obtenues avec le fluide {H<sub>2</sub>O + [DMIM][DMP]}. L'utilisation des fluides de travail contenant un LI augmente la plage de température de fonctionnement, limite le problème de cristallisation et de corrosion causées par H<sub>2</sub>O/LiBr. Une autre étude thermodynamique d'un SAHT et d'un transformateur de chaleur par absorption double (DAHT : 3<sup>ème</sup> configuration) [28], utilisant de nouveaux fluides de travail composés de liquides ioniques (1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate) et (1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate) comme absorbant et de 2,2,2-trifluoroéthanol (TFE) comme réfrigérant a été réalisée par Ayoub [32]. Les valeurs maximales de COP pour le SAHT et DAHT fonctionnant avec les fluides proposés sont inférieures à celles obtenues avec H<sub>2</sub>O/LiBr. Cependant, il a été démontré que les mélanges TFE/1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate) et TFE/(1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate) pouvaient atteindre des températures brutes jusqu'à 15 °C supérieures à celles obtenues avec le fluide conventionnel H<sub>2</sub>O/LiBr.

Abumandour et ses collègues [71] ont étudié les performances de fluides H<sub>2</sub>O/[DMIM][MeSO<sub>4</sub>] (1.3 diméthylimidazolium méthylsulfate) et H<sub>2</sub>O/[EMIM][MeSO<sub>4</sub>] (1-éthyle-3-méthylimidazolium méthylsulfate) dans une SAHT. Les résultats de la simulation de SAHT montrent que le COP fourni par H<sub>2</sub>O/LiBr n'est que légèrement supérieur à celui des deux fluides à base de liquides ioniques.



**Figure I.6 :** Cycle thermodynamique dans un transformateur de chaleur par absorption à un étage (SAHT) [72].

Abumandour [72] a étudié la performance d'un SAHT (figure I.6) avec les fluides suivants :  $\{H_2O + 1,3\text{-diméthylimidazolium méthylphosphonate}\}$  [DMIM][MPh],  $\{H_2O + 1\text{-éthyl-3-méthylimidazolium méthylphosphonate}\}$  [EMIM][MPh] et le  $\{H_2O + 1\text{-éthyl-3-méthylimidazolium éthylphosphonate}\}$  [EMIM][EPh]. Les résultats de la simulation indiquent que la chaleur résiduelle peut être efficacement amenée à une température de 400 K, ce qui correspond à une élévation de température d'environ 50 K par rapport à celle obtenue avec un fluide de travail conventionnel. Cependant, le COP le plus élevé du système utilisant des LI était inférieur de 10% à celui de  $\{H_2O + LiBr\}$ . Les auteurs ont conclu que l'anion du liquide ionique a une grande influence sur la performance du SAHT et que les courtes chaînes alkyles sur l'anion donne de meilleurs résultats (figure I.7). Ainsi, le coefficient de performance des fluides a évolué dans le sens suivant :  $\{H_2O + [DMIM] [MeSO_4]\} > \{H_2O + [DMIM] [MPh]\} > \{H_2O + [DMIM] [EPh]\}$ .



**Figure I.7 :** L'effet des chaînes alkyles sur le coefficient de performance des fluides étudiés [73].

Une évaluation expérimentale d'un SAHT à effet unique avec le fluide H<sub>2</sub>O/[EMIM] [OMS] (1-éthyl-3-méthylimidazolium méthanesulfonate) a été réalisée par Merkel [74]. Le COP mesuré est de 0.43 et une température brute de 18.5 °C est atteinte.

Les fluides de travail proposés dans ces études sont miscibles et le risque de cristallisation est donc totalement écarté [72]. Les études de performance des transformateurs de chaleur par absorption utilisant des fluides à base de liquides ioniques ont démontré que les fluides H<sub>2</sub>O/LI sont des systèmes prometteurs par rapport à aux fluides H<sub>2</sub>O/LiBr, H<sub>2</sub>O/Carroll ou encore TFE/E181.

Néanmoins, la faisabilité technique et les coûts associés à leur mise en place posent certains problèmes. De plus, certains liquides ioniques présentent une toxicité [73]. Il est important de noter que les fluides suggérés ont une viscosité beaucoup plus élevée que les fluides de travail traditionnels [72]. Cela entraîne une augmentation significative des coûts de pompage et, par conséquent, une réduction de la valeur du COP.

### I.3.5 Solvants eutectiques profonds

Les solvants eutectiques profonds (SEP) ont été introduits comme une alternative appropriée aux liquides ioniques [75]. Ils présentent la plupart des avantages des LIs sans leurs inconvénients [76], [77]. Ils sont généralement formés par le mélange d'un accepteur de liaison hydrogène (HBA) et d'un donneur de liaison hydrogène (HBD) [76], [78]. Ce solvant eutectique profond est connu comme un nouveau type de solvant vert et pourrait-être envisager

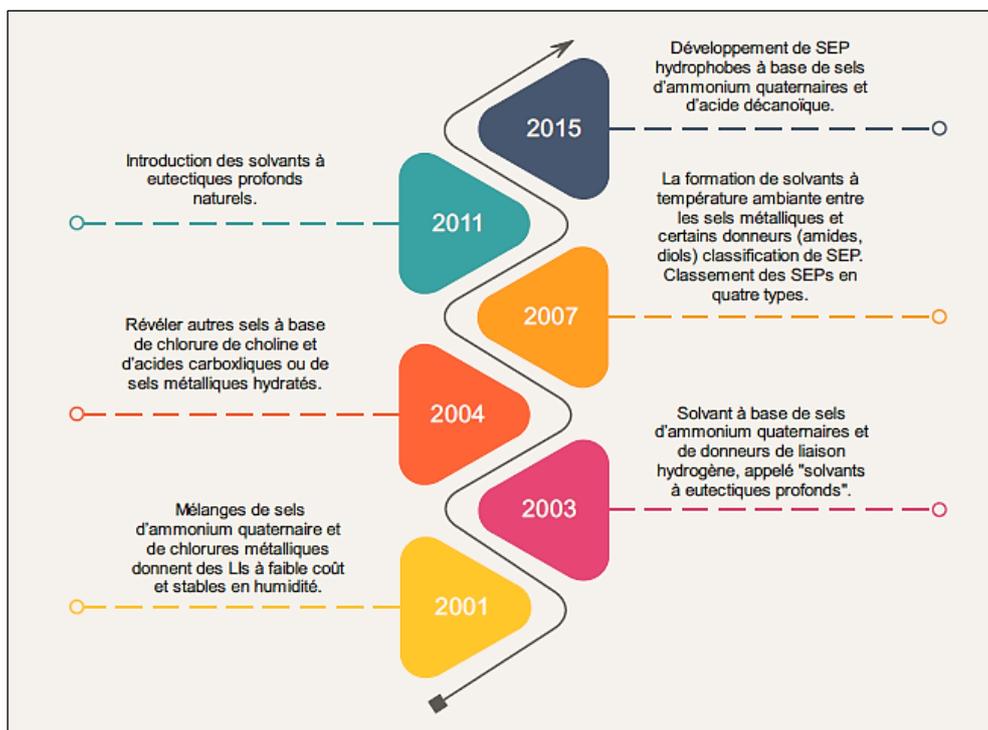
comme solvant dans de nombreuses applications industrielles voire comme absorbant dans les fluides de travail de AHT [79].

A ce jour, En ce qui concerne l'idée d'utiliser des solvants eutectiques profonds comme absorbants dans un cycle d'absorption, cinq études publiées dans la littérature utilisant les SEP dans les systèmes de réfrigération et le stockage de l'énergie.

## **I.4 Description des solvants eutectiques profonds SEP**

### **I.4.1 Bref historique**

La figure I.8 présente un diagramme chronologique des solvants eutectiques profonds. Les premiers SEPs ont été observés en 2001 lors d'une étude sur des systèmes contenant des sels ammonium quaternaires et du  $ZnCl_2$  [80]. Le groupe du professeur Andrew Abbott de l'université de Leicester a été le premier à utiliser le terme "solvant eutectique profond" [81]. Les travaux du groupe d'Abbott ont d'abord porté sur les mélanges de chlorure de choline (ChCl) et d'urée [81]. Plus tard, d'autres solvants eutectiques profonds à base de ChCl et d'acides carboxyliques ont été caractérisés et se sont également révélés avoir d'importantes capacités de solubilisation de certains oxydes métalliques [82]. D'autres SEP ont également été obtenus en mélangeant le ChCl avec un sel métallique hydraté comme le chlorure de chrome (III) hexa-hydraté [83]. Une autre classe de solvants à base de sels métalliques et de donneurs de liaisons hydrogène tels que les amides (urée et acétamide) et les diols (éthylène glycol et 1,6-hexanediol) a été décrite dans la littérature [84]. Certains SEPs peuvent également être obtenus à partir de sources naturelles (appelées solvants eutectiques profonds naturels), en particulier à partir de métabolites primaires telles que les acides organiques, les acides aminés et les sucres, polyols et les dérivés de la choline [85].

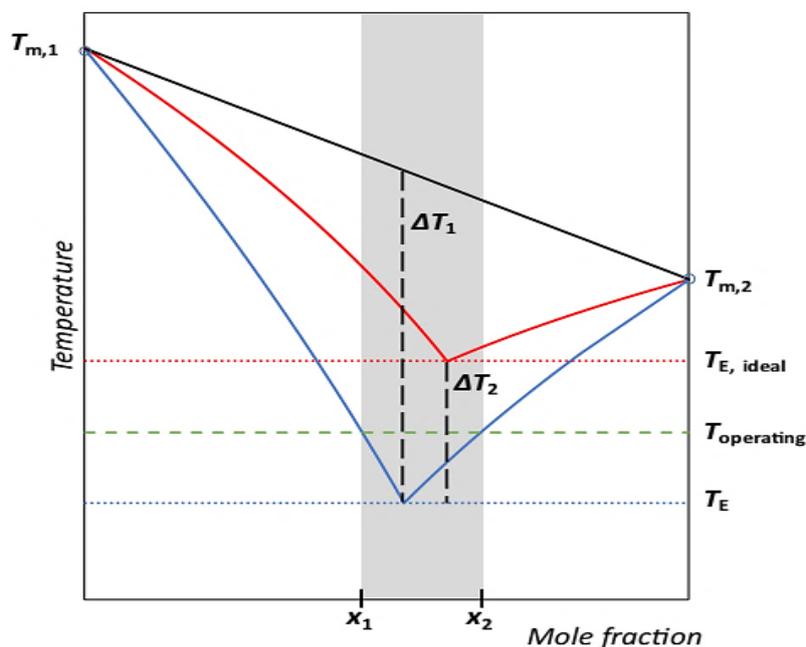


**Figure I.8** : Diagramme chronologique de l'histoire des solvants eutectiques profonds.

#### I.4.2 Définition d'un solvant eutectique profond

Le terme "eutectique" provient du mot grec « eutēktos » qui signifie "facile à fondre". Le point eutectique correspond à la composition chimique et à la température auxquelles un mélange de deux solides devient totalement liquide. La température de fusion de ce mélange est alors plus basse que celle des deux composés purs. L'existence d'un point eutectique sur un mélange ne peut pas être utilisée pour définir un SEP puisque tous les mélanges de composés totalement ou partiellement non miscibles en phase solide présentent un point eutectique [86]. Les SEPs sont souvent décrits comme des complexes de liaison hydrogène mais la présence de liaisons hydrogène entre deux constituants d'un mélange ne peut être une condition suffisante pour définir un SEP. En effet, un mélange idéal de composés formant des liaisons hydrogène tels que les alcools ne sont pas des SEPs [86]. Pour qu'un "solvant eutectique profond" soit significativement différent de tout autre mélange eutectique et que le qualificatif "profond" ait un sens, il convient de définir un "SEP" comme un mélange de composés purs pour lesquels la température du point eutectique est inférieure à celle d'un mélange liquide idéal [87]. La

dépression de température doit être définie comme la différence ( $\Delta T_2$ ) entre le point eutectique idéal ( $T_{E, idéal}$ ) et réel ( $T_E$ ), ou  $\Delta T_2$  présente un écart négatif significatif par rapport à l'idéalité (voir Figure I.9).



**Figure I.9 :** Représentation schématique de la comparaison de l'équilibre solide-liquide d'un mélange eutectique idéal (ligne rouge) et d'un mélange eutectique profond (ligne bleue) [88].

Selon Costa-Gomes [89], un SEP peut être considéré comme un mélange liquide de deux composants au minimum ayant une température de fusion élevée et présentant un point eutectique inférieur à la température ambiante. Les constituants du mélange interagissent favorablement et présentent le plus souvent une température du point eutectique inférieure à celle calculée pour le mélange idéal. Cette définition implique une parfaite connaissance des diagrammes de phases.

#### I.4.3 Classification des solvants eutectiques profonds

Afin de faire la différence entre les différents types de SEP possibles, Abbott [84] a fourni une classification en quatre types selon la formule générale  $Cat^+X^-zY$ . Le terme  $Cat^+$  est généralement un sel d'ammonium, de phosphonium ou de sulfonium, tandis que X est une base

de Lewis, généralement un anion halogénure. Y représente un acide de Lewis ou de Brönsted, et z est le nombre de molécules Y qui interagissent avec l'anion correspondant (voir tableau I.1).

**Tableau I.1 :** Types de SEP, leur formules générales, termes et exemples.

Types	Formule générale	Termes	Exemple
Type I	$\text{Cat}^+\text{X}^- + z\text{MCl}_x$	M = Zn, In, Sn, Al, Fe	ChCl + ZnCl <sub>2</sub>
Type II	$\text{Cat}^+\text{X}^- + z\text{MCl}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$	M = Cr13, Co, Cu, Ni, Fe	ChCl + CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
Type III	$\text{Cat}^+\text{X}^- + z\text{RZ}$	Z = OH, COOH, CONH <sub>2</sub>	ChCl + Urée
Type IV	$\text{MCl}_x + z\text{RZ}$	M = Zn, Al and Z = OH, CONH <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub> + Urée

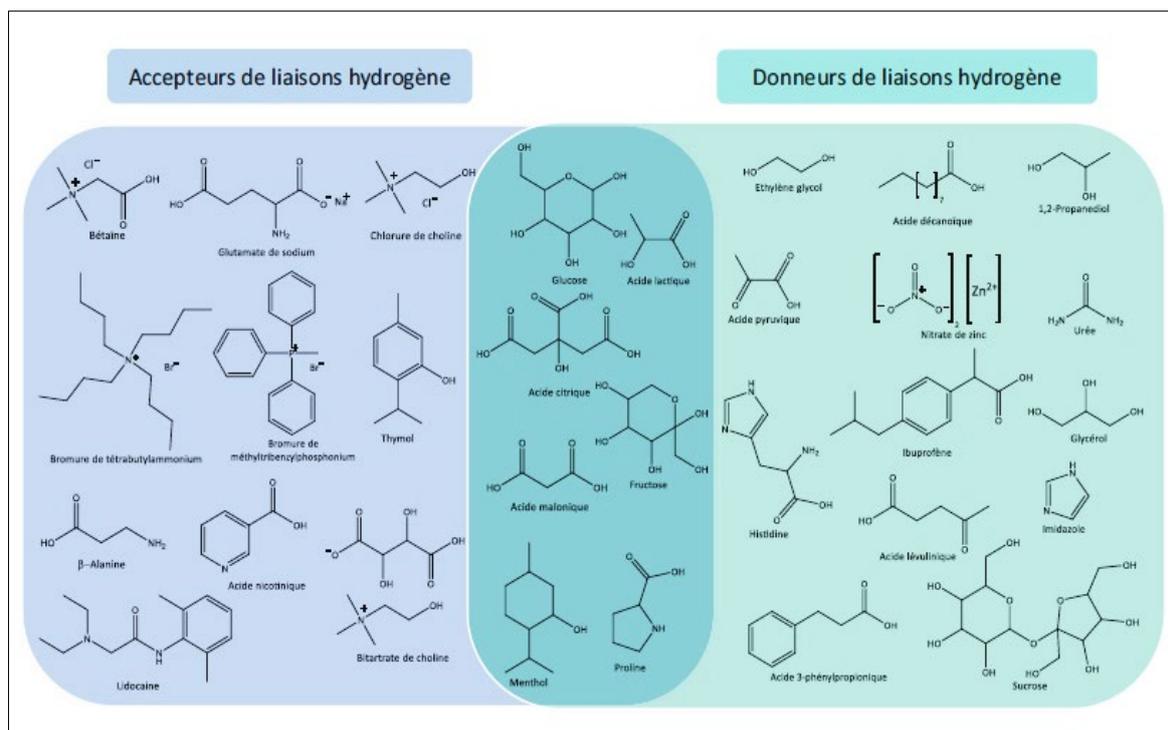
Les SEPs de type I sont composés d'un sel d'ammonium quaternaire et d'un chlorure métallique et peuvent être considérés comme analogues aux systèmes de sel d'halogénure métallique ou d'imidazolium. Les SEPs de type II sont constitués de sel d'ammonium quaternaire et de chlorure métallique hydraté. Ils sont identiques aux SEPs de type I mais plus nombreux et plus faciles à traiter en raison de leur faible viscosité.

Les solvants eutectiques profonds de type III sont les plus étudiés. Ils sont très souvent constitués d'un sel d'ammonium quaternaire (chlorure de choline) et d'un donneur de liaison hydrogène (Hydrogen Bond Donor). Le chlorure de choline est très fortement utilisé car il est peu coûteux, non toxique et biodégradable. Ce composé est utilisé comme additif naturel dans les aliments pour animaux [90]. Un certain nombre de donneur de liaison hydrogène (alcools, acides carboxyliques, amides...) a été utilisé par produire des solvants eutectiques profonds. Les SEPs de type IV sont formés de métaux de transition et d'un HBD. Récemment, Coutinho et ses collègues ont défini un nouveau type V qui est composé uniquement de HBA et de HBD non ioniques, [92]. Au sein du SEP thymol-menthol, ils ont observé une interaction anormalement forte provenant de la différence d'acidité des groupes hydroxyles phénoliques et aliphatiques.

En outre, des substances telles que les sucres, les alcools de sucre et les acides aminés sont prises en compte lors de la synthèse d'une nouvelle classe des SEP appelée « SEP<sub>N</sub> : solvants eutectiques profonds naturels » [93]. Les solvants eutectiques profonds naturels ont récemment été divisés en cinq classes [93], [94] :

- Neutres : constitués uniquement de sucres ou de sucres avec d'autres polyalcools.
- Neutres avec acides : composés de sucres et de polyalcools et d'acides organiques.
- Neutres avec bases : formés de sucres et de polyalcools et de bases organiques.
- Acides aminés contenant des SEP<sub>N</sub> : sont constitués d'acides aminés avec des acides organiques ou des sucres.
- Liquides ioniques : constitués d'un acide et d'une base.

Des solvants dit eutectiques profonds thérapeutiques peuvent être également constitués de composés pharmaceutiques actifs comme l'ibuprofène, la lidocaïne et l'acide phénylacétique [95]. Plus récemment, des solvants eutectiques profonds hydrophobes à base de bromure de tétrabutylammonium, de menthol, de thymol ou d'acides gras et d'alcools ayant une longue chaîne alkyle ou d'acides carboxyliques ont été développés [96], [97]. Les HBA et HBD les plus couramment utilisés sont présentés dans la figure I.10.



**Figure I.10 :** Structures de quelques sels d'halogénures et donneurs de liaisons hydrogène utilisées dans la formation des solvants eutectiques profonds [89].

#### I.4.4 Préparation des solvants eutectiques profonds

Deux méthodes sont utilisées pour préparer les solvants eutectiques profonds : la méthode de chauffage ou la méthode de broyage.

La méthode de chauffage consiste à mélanger et à chauffer une quantité appropriée de HBD et de HBA à un rapport molaire bien défini dans un flacon sous agitation constante jusqu'à la formation d'un liquide homogène. La température de chauffage est généralement comprise entre 50 et 80 °C [82], [83].

La méthode de broyage consiste à mélanger les composés à température ambiante et les broyer dans un mortier avec un pilon jusqu'à ce qu'un liquide clair et homogène soit formé [98]. Cependant, cette méthode a un problème de répétabilité puisque de nombreux SEP sont formés à partir de composés hygroscopiques (comme le chlorure de choline). La quantité d'eau présente dans le SEP peut donc varier d'une préparation à l'autre.

Une méthode d'évaporation rapportée par Dai [93] consiste à dissoudre les constituants des SEP dans l'eau puis d'évaporer l'eau à 50 °C. Ensuite, le liquide formé est placé dans un dessiccateur en présence de gel de silice. Une autre méthode basée sur la lyophilisation des solutions aqueuses des composants des solvants eutectiques profonds a également été proposée par Gutierrez [99]. Une approche plus écologique assistée par micro-ondes a été développée pour la préparation de SEP naturels afin d'optimiser la consommation d'énergie et le temps [100]. Une synthèse de solvants eutectiques profonds naturels assistée par ultrasons a été récemment décrite dans la littérature [101].

### I.5 Propriétés des solvants eutectiques profonds

Les SEPs présentent des propriétés physico-chimiques intéressantes : une pression de vapeur négligeable, une faible inflammabilité, une bonne biodégradabilité, une faible toxicité et une très bonne compatibilité avec l'eau. Le tableau I.2 regroupe quelques propriétés de divers SEPs décrits dans la littérature.

**Tableau I.2** : Température de fusion  $T_f$  (°C), viscosité  $\eta$  (mPa.s), densité  $\rho$  (g.cm<sup>-1</sup>) et conductivité ionique  $\chi$  (mS.cm<sup>-1</sup>) de quelques solvants eutectiques profonds.

HBA	HBD	Ratio molaire	$T_f$	$\eta$	$\rho$	$\chi$	Réf
Chlorure de choline	Urée	1 : 2	12	750**	1.25**	0.20****	[102]
Chlorure de choline	Acide malonique	1 : 1	10	721**	1.231* *	0.55**	[89], [102]
Chlorure de choline	Acide lévulinique	1 : 2	-82	362*	1.138*	0.18**	[89], [98], [103]
Chlorure de choline	Éthylène glycol	1 : 2	-66	36*	1.12**	7.61*	[102], [104]
Chlorure de choline	Glycérol	1 : 2	-40	376*	1.18**	1.05*	[104], [105]
ZnCl <sub>2</sub>	Urée	1 : 3.5	9	11340* *	1.63**	0.18**** *	[106], [107]
Acétate de choline	Urée	1 : 2	18	2214**	1.206* *	0.017**** *	[108]– [110]

Chlorure de N, N-diéthyléthanolammonium	Éthylène glycol	1 : 2	-31	-	1.10**	-	[111], [112]
Chlorure de N, N-diéthyléthanolammonium	Glycérol	1 : 2	-1	351***	1.17**	-	[112], [113]

\*20 °C, \*\*25 °C, \*\*\*30 °C, \*\*\*\*40 °C, \*\*\*\*\*42 °C

### I.5.1 Point de fusion

Les SEPs sont obtenus en mélangeant deux solides qui sont capables de générer une nouvelle phase liquide homogène par formation de liaisons hydrogène. Cette phase liquide est caractérisée par un point de fusion plus bas que celui des constituants individuels en raison de l'interaction entre l'HBD et l'HBA. Bien que le point de fusion des SEPs soit inférieur à 150°C, il convient de noter que le nombre de SEPs liquide à température ambiante est encore assez faible [91]. La nature de l'anion a un effet sur le point de fusion de SEP. En règle générale, le point de fusion des SEPs contenant un ammonium quaternaire diminue lorsqu'il est associé à un anion selon :  $F^- > NO_3^- > Cl^- > BF_4^-$  [114].

### I.5.2 Pression de vapeur

Les mesures de pression de vapeur saturante des SEP sont peu nombreuses dans la littérature. Il est admis que les pressions de vapeur des solvants eutectiques profonds aux températures ambiantes sont faibles [115]. A température ambiante, la pression de vapeur saturante des SEPs bien que très faible n'est pas négligeable. Les travaux de Dietz et al [116] ont démontré que les pressions de vapeur saturantes de SEPs constitués d'un acide carboxylique et de thymol ou de menthol ou de lidocaïne sont de l'ordre de quelques centaines de pascal à température ambiante. Boisset et ses collaborateurs ont trouvé une pression de vapeur de 20 Pa à 313 K pour un SEP composé de N-methylactamide et de lithium bis(trifluorométhylsulfonyl)-imide. Ils ont noté que cette valeur est très inférieure à celle de l'eau à la même température (7400 Pa, mais qu'elle est encore bien supérieure à celle des LIs [117].

Shahbaz et ses collègues ont estimé les pressions de vapeur de cinq SEP en utilisant l'isothermogravimétrie. Les résultats rapportés sont similaires à ceux trouvés par Boisset à 373 K : 1.33 Pa pour la reline, 11.6 pour le diéthyléthanonolammonium chloride/ urée (1:2), 16.9 Pa pour le N-N diéthyléthanonolammonium chloride/ glycérol (1:2 ) et 9.9 Pa pour le diméthyltriphénylphosonium bromide / glycérol (1:2) [115]. A haute température, le constituant le plus volatil de certain SEP peut s'évaporer. Dans le cas de SEP constitués de polyéthylène glycol 200, le rapport molaire peut passer de 1:2 à 1:0.23 après quelques heures à température ambiante [118]. Les études révèlent également que les pressions de vapeur des SEPs sont beaucoup plus faibles que celles des solvants organiques volatils comme l'acétonitrile et le toluène [119].

### I.5.3 Masse volumique

La masse volumique est un paramètre clé pouvant fournir des informations sur les interactions intermoléculaires au sein du SEP. Les constituants du SEP ont un impact important sur sa densité.

Les masses volumiques des solvants eutectiques profonds sont supérieures à la densité de l'eau et comparable à celles des LIs. La masse volumique des SEPs varie entre  $1.05 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $1.6 \text{ g.cm}^{-3}$ . Les solvants eutectiques profonds à base de sels métalliques ont des masse volumiques de  $1.3$  à  $1.6 \text{ g.cm}^{-3}$  [114]. Leur masse volumique diminue linéairement avec l'augmentation de la température [120], [121]. Le choix du donneur de liaison d'hydrogène et du rapport molaire sont également des facteurs qui influencent la masse volumique [88], [98]. Enfin, la masse volumique des SEPs augmente avec la diminution des pourcentages de teneur en eau et augmente avec la longueur de la chaîne de l'anion [88].

### I.5.4 Viscosité

La viscosité du mélange est un paramètre crucial car elle détermine le taux de transfert de masse dans les procédés industriels. La majorité des SEPs présente une viscosité relativement élevée ( $> 100 \text{ mPa.s}$ ) à température ambiante. Cependant, l'éthaline (ChCl : Ethylène glycol) est connue pour sa faible viscosité ( $37 \text{ mPa.s}$  à  $25 \text{ °C}$ ). Des viscosités très faibles ont été également enregistrées pour les solvants eutectiques profonds hydrophobes à base de DL-menthol ( $7.61$

mPa.s à 25 °C) [122], [123]. En revanche, les SEP à base de sucre présentent des viscosités extrêmement élevées (12 730 mPa.s pour le chlorure de choline : sorbitol à 30 °C et 34 400 mPa.s pour le chlorure de choline : glucose à 50 °C) [91]. Toutefois, Abbott [108] suggère qu'il est possible de concevoir des SEPs avec une viscosité réduite en utilisant de petits cations ou des donneurs de liaisons hydrogène fluorées. La viscosité élevée résulte des fortes interactions entre les divers constituants du SEP et du réseau étendu de liaisons hydrogène. Ces interactions conduisent à un faible volume libre dans le liquide qui réduit inévitablement la mobilité des composés moléculaires [124]. Le choix des constituants du SEP, du rapport molaire, de la température et de la teneur en eau ont un impact sur la viscosité [81], [82], [84], [125].

### I.5.5 Tension superficielle

La tension superficielle détermine le comportement des liquides dans de nombreux processus et phénomènes tels que le mouillage, la mouillabilité, la dispersabilité ou encore la taille des gouttelettes. Un grand nombre de données expérimentales concernant la tension superficielle des SEP est accessible dans la littérature. La tension superficielle diminue linéairement avec une augmentation de la température. Les SEPs très visqueux ont une tension superficielle plus élevée car elle dépend fortement de l'intensité des forces intermoléculaires qui ont lieu entre le donneur et l'accepteur de liaisons hydrogène [126]. La tension superficielle des SEPs est supérieure à celle des composés organiques purs et des LIs [2]. Les valeurs de la tension superficielle des solvants eutectiques profonds varient généralement entre 35 et 75 mN.m<sup>-1</sup> à 25 °C [88], [120]. Des valeurs de tension superficielle très importantes ont été enregistrées pour les SEP constitués de D-glucose ou de D-fructose et du chlorure de choline [127] [128].

La tension de superficielle des SEPs est affectée par la fraction molaire du SEP et du type de cation. Les sels d'ammonium quaternaire contenant plus de groupes hydroxyles ou des chaînes alkyles plus longues ont des tensions de surface plus importantes [129].

### I.5.6 Conductivité ionique

La plupart des solvants eutectiques profonds ont tendance à présenter de faibles conductivités ioniques ( $\kappa < 2$  mS.cm<sup>-1</sup> à température ambiante) [130]. Seuls les SEPs composés d'éthylène glycol ou d'imidazole présentent des conductivités ioniques élevées (7.61 mS/cm à 20 °C et 12

mS/cm à 60 °C, respectivement) en raison de leur faible viscosité. Selon Abbott et ses collègues [131], les conductivités modérées pourraient résulter d'une mobilité réduite des ions en raison de leur grande taille, conduisant à un plus petit nombre de porteurs de charge disponibles. La viscosité diminue et la conductivité augmente lorsque la température augmente [76], [129]. Le rapport molaire « accepteur de liaison d'hydrogène / donneur de liaison d'hydrogène » [82], le type de sel organique, de donneur de liaison d'hydrogène, d'anion du sel [88] ou l'addition d'eau influencent sur la conductivité ionique [125].

### I.5.7 Toxicité et biodégradabilité

Les solvants eutectiques profonds sont généralement qualifiés solvants « verts » car ils ont une faible toxicité par rapport aux solvants organiques et aux liquides ioniques [132]. Hayyan et ses collègues [133] ont étudié la toxicité et la cytotoxicité de quatre solvants eutectiques profonds à base de chlorure de choline (ChCl), d'urée (U), de glycérol (Gly), d'éthylène glycol (EG) et de triéthylène glycol (TEG) sur les cellules bactériennes et eucaryotes en 2013. Ils n'ont trouvé aucune preuve d'inhibition de la croissance bactérienne dans cette enquête pour quatre types de bactéries (gram positive : *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus Aureus* et gram négative : *Escherichia Coli*, *Pseudomonas Aeruginosa*).

Cependant, la toxicité des SEPs vis-à-vis de larves d'*Artémia salina* est beaucoup plus élevée que celle de leurs constituants pris individuellement. Selon Hayyan, les raisons possibles pouvant causer la cytotoxicité pour les crevettes de saumure est la nature des composés de SEP, le manque d'oxygène ou la difficulté de mouvement due à la haute viscosité du SEP. Quelques résultats sur des SEPs à base de ChCl sont présentés dans le tableau I.3. Il a également été démontré que les SEPs à base de phosphonium présentaient une activité antibactérienne légère [134].

Les études de Mao et ses collègues [135] ont constaté que la toxicité de la reline, de l'éthaline et de la glycéline (ChCl : Glycérol) sur *Arthrobacter simplex* était inférieure à celle des composants individuels. L'équipe de Hayyan [136] a démontré que les solvants eutectiques profonds de type I et II présentaient une toxicité significativement plus élevée que le type III. Cela était dû à la toxicité des sels métalliques.

Tableau I.3 : Cytotoxicité des SEPs vis-à-vis aux *Artémia salina* [133].

HBA/ HBD/ SEP	Nombre de Nauplii : <i>Artémia salina</i>				
	2	4	6	8	10
<b>ChCl</b>	13.52 ± 0.43	21.33 ± 0.83	30.37 ± 0.75	36.38 ± 1.77	39.54 ± 1.31
<b>EG</b>	10.18 ± 0.67	26.92 ± 1.41	33.54 ± 0.43	44.33 ± 0.23	53.24 ± 1.72
<b>ChCl : EG</b>	1.59 ± 0.41	12 ± 0.62	5.55 ± 0.42	8.46 ± 0.49	10.13 ± 0.88
<b>ChCl</b>	10.30 ± 1.13	18.56 ± 1.48	22.11 ± 1.50	25.01 ± 1.29	40.37 ± 0.79
<b>Gly</b>	5.53 ± 0.49	6.23 ± 0.26	7.54 ± 0.54	10.09 ± 0.99	13.04 ± 0.72
<b>ChCl : Gly</b>	0.15 ± 0.05	0.44 ± 0.05	1.01 ± 0.02	3.20 ± 0.12	5.32 ± 0.03
<b>ChCl</b>	18.20 ± 0.06	24.23 ± 0.09	29.31 ± 0.75	35.26 ± 0.37	28 ± 3.32
<b>U</b>	22.18 ± 0.03	26.10 ± 0.64	34.26 ± 0.43	48.45 ± 0.17	52.35 ± 0.56
<b>ChCl : U</b>	0.45 ± 0.05	1.35 ± 0.08	1.56 ± 0.11	2.30 ± 0.15	4.05 ± 0.27
<b>ChCl</b>	16.53 ± 0.06	22.41 ± 0.10	27.43 ± 0.11	32.23 ± 0.29	33.49 ± 0.08
<b>TEG</b>	10.22 ± 0.17	13.33 ± 0.15	16.17 ± 0.21	21.23 ± 0.30	26.12 ± 0.13
<b>ChCl : TEG</b>	0.20 ± 0.04	0.35 ± 0.06	0.56 ± 0.03	1.50 ± 0.11	2.58 ± 0.26

Dans une autre étude [137], la toxicité *in vitro* à l'aide de cellules humaines tumorales (MCF-7) et de poissons (CCO) et la phytotoxicité à l'aide de blé ont été évaluées pour trois SEP à base de chlorure de choline et de glucose ou de glycérol ou d'acide oxalique comme donneurs de liaisons hydrogène. Les résultats de toxicité *in vitro* obtenus sur les MCF-7 indiquent que le ChCl : Glucose et le ChCl : Glycérol possèdent une faible cytotoxicité, tandis que le ChCl : acide oxalique possède une cytotoxicité modérée pour les cellules MCF-7 et CCO. Les résultats sur la phytotoxicité indiquent que les SEPs testés sont non toxiques avec des valeurs EC50 de germination des graines supérieures à 5000 mg L<sup>-1</sup>. En outre, les trois SEPs étaient considérés comme facilement biodégradables en raison de leurs niveaux élevés de minéralisation (68 % à 96 %).

La toxicité et la biodégradabilité des solvants eutectiques profonds a été étudié pour diverses espèces, y compris la bactérie *Escherichia coli* [138]. Les solvants eutectiques profonds étaient constitués de chlorure de choline et de l'acétate de choline dans divers rapports molaires avec

l'urée, le glycérol, l'acétamide et l'éthylène glycol. Dans leurs essais, ils ont découvert que les solvants étudiés étaient toxiques pour les bactéries à des concentrations supérieures à 75  $\mu\text{M}$  et qu'ils inhibaient la croissance bactérienne beaucoup plus que les constituants pris individuellement. En termes de biodégradabilité, seuls les SEPs composés de chlorure de choline/ urée et chlorure de choline/ acétamide étaient entièrement biodégradables dans leurs systèmes. Cette famille de SEP est décrite comme totalement durable et biocompatible. Enfin, une étude de Chen et al. [139] montre que les solvants eutectiques profonds sont généralement biodégradables.

### **I.6 Domaines d'applications des solvants eutectiques profonds**

Les solvants eutectiques profonds ont récemment suscité un vif intérêt dans de nombreux domaines scientifiques et technologiques tels que le prétraitement de la biomasse, les problèmes de séparation et de purification, la capture et la séparation des gaz à effet de serre, la formulation cosmétique ou pharmaceutique et l'hydrométallurgie [140]–[142]. Les solvants eutectiques profonds ont une large gamme d'utilisations potentielles, comme le montre la figure I.11.

<b>SEP</b>	<b>Dissolution et séparation</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capture et solubilisation de CO<sub>2</sub></li> <li>• Solubilisation des médicaments</li> <li>• Purification de biodiesel</li> <li>• Dissolution d'oxydes métalliques</li> </ul>	
<b>SEP</b>	<b>Catalyse</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Réactions catalysées par des bases</li> <li>• Réactions catalysées par un acide</li> <li>• Réactions catalysées par un métal de transformation: Couplage catalytique de liaison c-c, cycloaddition azide alcyne 1,3 dipolaire catalysée au cuivre</li> <li>• Réaction d'hydrogénation</li> <li>• Biocatalyse</li> </ul>	
<b>SEP</b>	<b>Electrochimie</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Electrodéposition</li> <li>• Electropolissage</li> </ul>	
<b>SEP</b>	<b>Préparation des matériaux</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Phosphates et phosphites métalliques à structure ouverte</li> <li>• Structures organiques métalliques</li> <li>• Hybrides organiques-inorganiques</li> <li>• Nanparticules</li> <li>• Matériaux de carbone</li> </ul>	
<b>SEP</b>	<b>Autres applications</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Biotransformation</li> <li>• Biochimie</li> <li>• Synthèse des polymères</li> <li>• Synthèse organique</li> <li>• Energie</li> </ul>	

**Figure I.11** : Applications des solvants eutectiques profonds.

### I.6.1 Science des polymères et les nanomatériaux, métallurgies

Dans la science des polymères, les solvants eutectiques profonds ont été essentiellement utilisés comme additifs fonctionnels et monomères et pour remplacer les solvants polaires traditionnels dans la synthèse [143]. Leur utilisation offre des avantages tels qu'une meilleure cinétique de réaction et une production de matériaux polymères avec des bonnes propriétés thermiques et mécaniques [144]. En 2016, Sapir et al. [145] ont étudié la solvation moléculaire du polymère poly (vinyl pyrrolidone) (PVP) dans la reline par une analyse conformationnelle et

thermodynamique. Leurs résultats ont confirmé que ce SEP était un solvant "proche de l'idéal" pour le PVP par rapport à l'eau. Des études similaires ont été réalisées pour le polymère de poly (oxyde d'éthylène) (PEO) dans les solvants eutectiques profonds suivants : bromure d'éthylammonium : glycérol, bromure d'éthylammonium : éthylène glycol et bromure de butylammonium : glycérol [146]. Les résultats ont montré que les SEPs testés sont des solvants relativement bons pour le PEO, avec une meilleure efficacité pour les SEP à base d'éthylène glycol que pour les SEP à base de glycérol.

Au cours de la dernière décennie, les solvants eutectiques profonds ont eu un grand impact sur la science des nanomatériaux et les applications en nanotechnologie. L'utilisation de SEP dans le domaine des nanosciences est apparue pour la première fois en 2008. Liao et ses collègues ont rapporté la synthèse des nanoparticules d'or sous plusieurs formes (étoiles, flocons de neige ou encore épines) assistées par le solvant eutectique profond, reline [147]. En 2014, une autre étude sur la synthèse et les mécanismes de croissance des nanoparticules d'or dans les SEPs a été publiée [148]. Les auteurs ont rapporté que le SEP peut agir comme un agent structurant dans l'autoassemblage de nanoparticules d'or.

Les hautes conductivités électriques et les solubilités des solvants eutectiques profonds en font des candidats prometteurs dans les applications métallurgiques [82], [149]. Ils sont utilisés pour l'extraction et le recyclage des métaux en solution [82], [150], le raffinage des minerais [151], la galvanoplastie et l'électrodéposition [152].

### **I.6.2 Procédés de biocatalyse et de valorisation de la biomasse**

L'utilisation des SEPs dans le prétraitement de la biomasse permet d'en extraire les principaux constituants [110] [111], de produire du bioéthanol [155] ou bien d'extraire des composés à forte valeur ajoutée [156]. Feng et al. [157] ont étudié les biocompatibilités des solvants eutectiques profonds à base de choline. Ils ont conclu que le solvant eutectique profond constitué de chlorure de choline et de glycérol peut être utilisée pour produire un biocarburant avec un rendement théorique de 77.5 %. L'utilisation principale des SEPs pour la valorisation de la biomasse lignocellulosique est basée sur leur capacité à séparer les principaux constituants [158]. En effet, le prétraitement par SEPs a été fréquemment utilisé pour fractionner la biomasse [159], en particulier pour solubiliser et éliminer la lignine [160], laissant un substrat résiduel

riche en cellulose, plus susceptible d'être hydrolysé par action enzymatique que la biomasse lignocellulosique de départ [161]. Des progrès dans l'extraction de trois classes de biomacromolécules : protéines [162], [163], glucides [164], [165] et lipides [166], [167], par les SEPs ont été faits. L'extraction de bio-macromolécules mais aussi de molécules de petite taille s'est avérée généralement plus efficace avec les SEPs que l'extraction par des solvants organiques synthétiques.

La biocatalyse est une branche de la chimie organique qui utilise des enzymes ou des microbes similaires en tant que catalyseurs pour faciliter des réactions telles que les époxydations, les transestérifications et la formation de liaisons C-C. Bien que le procédé de biocatalyse soit généralement effectué dans une solution aqueuse, les solvants eutectiques profonds sont utilisées comme milieu réactionnel non conventionnel (servant à la fois de milieu de réaction et de substrat) [168], [169], co-solvants [170], [171]. Jusqu'à présent, l'utilisation de SEP avec des hydrolases a été principalement étudiée [172]. Gorke et al. ont rapporté que le taux d'hydrolyse de l'oxyde de styrène catalysé par l'époxyde hydrolase augmentait de façon spectaculaire dans le SEP, où la conversion n'était que de 4.6 % dans un tampon, mais passait à 92 % après l'ajout de 25 % de ChCl : glycérol [173].

### **I.6.3 Production pharmaceutique et recherche médicale**

Les solvants eutectiques profonds ont intégré l'industrie pharmaceutique non seulement pour séparer les substances actives des produits naturels mais aussi pour augmenter considérablement la solubilité et la perméabilité des médicaments. Les SEPs présentent des propriétés prometteuses nécessaires à la réussite de la formulation des médicaments. Le choix des constituants pour la préparation des SEPs offre la possibilité d'adapter le système de solvants à diverses applications médicales, notamment la formulation, la délivrance ou la dissolution de médicaments. Morrison et ses collègues [174] ont démontré que la solubilité de l'itraconazole était 22 mille fois plus élevée dans les SEPs à base de choline que la solubilité du médicament dans l'eau. La berbérine, un alcaloïde naturel qui présente une activité antiparasitaire a été formulé dans des solvants eutectiques profonds à base de proline et d'acides organiques dans le but d'améliorer sa biodisponibilité orale [175]. Diverses études sont menées sur les SEPs afin d'améliorer la solubilité et le comportement de dissolution des principes actifs pharmaceutiques [176], [177]. Récemment, les SEPs ont été utilisés comme systèmes de

délivrance de médicaments polyvalents pour différentes voies telles que l'administration nasale, transdermique et orale avec une biodisponibilité accrue [177], [178].

L'équipe de recherche de Wang [179] a présenté une nouvelle stratégie pour la fabrication d'un composite dentaire. Un SEP composé de chlorure de benzalkonium (BC) et d'acide acrylique a été incorporé dans un composite de résine dentaire (SEP-C) et a été comparé à un composite de résine traditionnel contenant uniquement du chlorure de benzalkonium (BC-C). Ils ont constaté que la résine SEP-C présentait non seulement une grande flexibilité structurelle que la résine BC-C seule, mais que la nouvelle résine possédait également des propriétés antibactériennes. Elle a également montré une meilleure conservation des propriétés mécaniques que le BC-C.

### I.6.4 Application dans les opérations de séparation

Les SEPs peuvent être utilisés dans un grand nombre de procédés de séparation [180]. Les problèmes rencontrés dans l'industrie chimique sont liés à la production de composés indésirables lors de la production. C'est pourquoi une part importante de la recherche dans le domaine des applications des SEP a été orientée vers les séparations [181], [182]. Oliveira et al. [183] ont étudié la possibilité d'utiliser les SEPs pour la séparation de systèmes présentant un azéotrope. Ils ont rapporté que le solvant eutectique profond  $\text{ChCl} : \text{acide lévulinique}$  présentait un coefficient de distribution plus élevé pour séparer l'éthanol de l'heptane. Les SEP à base de glycérol et d'éthylène glycol ont montré une grande sélectivité pour l'éthanol. D'autre part, les SEPs hydrophobes se sont révélés particulièrement prometteurs pour l'extraction liquide-liquide de diverses espèces, notamment des acides gras volatils [97], des ions de métaux de transition [184] et des ions radioactifs (pertechnétate  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ ) [185] à partir de solutions aqueuses diluées.

Les SEPs ont également été utilisées avec plusieurs sels métalliques, tels que  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  et  $\text{CoCl}_2$  dans la désulfuration des carburants (captage du  $\text{SO}_2$ ) [186]–[188]. Bien que les SEPs conventionnels soient des solvants relativement pauvres pour l'extraction des composés soufrés, l'oxydation de ces composés permet leur extraction par des SEPs hydrophiles [189]. Les solvants eutectiques profonds ont démontré leur efficacité dans la capture du dioxyde de carbone. En effet, les SEPs présentent des propriétés intéressantes : des solubilités élevées du  $\text{CO}_2$  [190], de faibles pressions de vapeur et des stabilités thermiques élevées (par rapport aux amines aqueuses) qui peuvent s'avérer bénéfiques pour aborder certains aspects du captage du

carbone [191], [192]. La majorité des travaux se concentrent sur les solvants eutectiques profonds constitués de chlorure de choline (ChCl) agissant comme accepteur de liaison hydrogène (HBA) et de l'urée, des glycols et des acides carboxyliques comme donneurs de liaison hydrogène (HBD) dans lesquels l'absorption physique du dioxyde de carbone se produit [193], [194].

### **I.6.5 Energie et transfert de la chaleur**

Les solvants eutectiques profonds ont été également envisagés dans les domaines de l'énergie et des transferts de chaleur. Des solutions constituées de nanoparticules de graphène dispersées dans les SEPs à base de d'ammonium et de phosphonium ont été étudiées [195]. Les résultats montrent que les nouveaux nano-fluides à base des SEPs présentent un potentiel d'application dans les procédés impliquant des phénomènes de transfert de chaleur. Il a été démontré que les nano-fluides à base de SEP présentaient des propriétés thermiques supérieures à celles des liquides ioniques [195].

Les solvants conventionnels à base de glycol sont très utilisés comme réfrigérants et agents antigels dans les applications industrielles. L'équipe de recherche de Yan [196] a étudié la possibilité d'utiliser les solvants eutectiques profonds à base de glycol en tant que fluide caloporteur. Ils ont mesuré la conductivité thermique de quatre types de SEPs comprenant du bromure de méthyle triphényl phosphonium (BMTP) ou du chlorure de choline (ChCl) et de l'éthylène glycol (EG) ou du triéthylène glycol (TEG). Cette étude montre que la présence de sel conduit à un abaissement de la conductivité thermique des fluides organiques purs. Lorsque la température augmente, la conductivité thermique du SEP augmente alors que la conductivité thermique de solvants organiques purs qui ne change pas avec la température.

### **I.7 Etude du couple SEP/ réfrigérant dans les cycles d'absorption**

L'utilisation de fluides de travail constitués d'un solvant eutectique profond dans les cycles d'absorption a récemment été évaluée. Une étude couplant la dynamique moléculaire et le modèle COSMO-RS a permis d'estimer les propriétés de fluides constitués du HFC134a (1,1,1,2-tétrafluoroéthane) et d'un SEP (reline, éthaline ou glyceline) afin d'évaluer leur

utilisation dans un procédé de réfrigération par absorption [79]. Cette étude montre que Le fluide de travail {R134a/éthaline} présente le rendement le plus élevé alors que le système {R134a+reline} le plus faible. La dynamique moléculaire montre que la dissolution de R134a dans {ChCl + éthylène glycol ou urée} est principalement contrôlée par le cation tandis que la solubilité du gaz dans {ChCl + glycérol} est due au glycérol. Abedin [197] a évalué les performances par simulation moléculaire de fluides constitués de réfrigérant R245fa ou R1234zeE ou HFO1336mzzE et de SEPs constitués de chlorure de choline et l'éthylène glycol ou d'acide lévulinique. Les résultats de la simulation montrent que l'efficacité la plus élevée est obtenue pour le système {éthaline/ R245fa}.

Haghbakhsh et ses collègues [198], [199] ont réalisé une étude théorique sur les performances d'un cycle de réfrigération par absorption utilisant  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$  comme réfrigérant et les SEPs : éthaline, glyceline et reline comme absorbant. Le SEP le plus performant est le système {ChCl + éthylène glycol}. Cependant, ce fluide entraîne un rapport de débit massique plus élevé que le système {ammoniac + eau}. Les résultats de la simulation indiquent que la machine de réfrigération par absorption est plus efficace avec la glyceline qu'avec les systèmes { $\text{NH}_3$  + LI}. Les études démontrent que les fluides de travail {Eau/SEP} et {ammoniac/SEP} sont des fluides performants dans les cycles de réfrigération par absorption.

Shi [203] a étudié la performance du cycle de réfrigération par absorption et du cycle de stockage d'énergie par absorption avec des fluides de travail {Eau/SEPs}. Les résultats montrent que le fluide {Eau + éthaline} est le plus performant mais que les mélanges {Eau + glyceline} et {Eau + reline} ont un meilleur potentiel d'application lorsque la température de la source est élevée.

## Références

- [1] V. Smil, *Energy transitions: global and national perspectives*, Second edition. Santa Barbara, California: Praeger, an imprint of ABC-CLIO, LLC, 2017.
- [2] « Statistical Review of World Energy | Energy economics | Home », *bp global*. <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html> (consulté le 4 avril 2022).
- [3] I. Johnson, W. T. Choate, et A. Davidson, « Waste Heat Recovery. Technology and Opportunities in U.S. Industry », 1218716, mars 2008. doi: 10.2172/1218716.
- [4] K. Zeb *et al.*, « A survey on waste heat recovery: Electric power generation and potential prospects within Pakistan », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 75, p. 1142-1155, août 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.11.096.
- [5] S. Brückner, S. Liu, L. Miró, M. Radspieler, L. F. Cabeza, et E. Lävemann, « Industrial waste heat recovery technologies: An economic analysis of heat transformation technologies », *Appl. Energy*, vol. 151, p. 157-167, août 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.01.147.
- [6] M. Mi. Enerdata, « GHG emissions in developing countries - issues and perspectives for COP-26 - Analyst brief », p. 10, 2021.
- [7] F. Huang, J. Zheng, J. M. Baleynaud, et J. Lu, « Heat recovery potentials and technologies in industrial zones », *J. Energy Inst.*, vol. 90, n° 6, p. 951-961, déc. 2017, doi: 10.1016/j.joei.2016.07.012.
- [8] « IEA-HPP-Annex-35-Part-I.pdf ». Consulté le: 4 avril 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://waermepumpe-izw.de/wp-content/uploads/2020/11/IEA-HPP-Annex-35-Part-I.pdf>
- [9] K. E. Herold, R. Radermacher, et S. A. Klein, *Absorption chillers and heat pumps*. CRC press, 2016.
- [10] W. B. Gosney, *Principles of refrigeration*. Cambridge [Cambridgeshire] ; New York: Cambridge University Press, 1982.
- [11] J. Deng, R. Z. Wang, et G. Y. Han, « A review of thermally activated cooling technologies for combined cooling, heating and power systems », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 37, n° 2, p. 172-203, avr. 2011, doi: 10.1016/j.pecs.2010.05.003.
- [12] X. Li, W. Wu, X. Zhang, W. Shi, et B. Wang, « Energy saving potential of low temperature hot water system based on air source absorption heat pump », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 48, p. 317-324, 2012.

- [13] L. Fu, Y. Li, S. Zhang, et Y. Jiang, « A district heating system based on absorption heat exchange with CHP systems », *Front. Energy Power Eng. China*, vol. 4, n° 1, p. 77-83, mars 2010, doi: 10.1007/s11708-010-0022-0.
- [14] M. Wakim, « Etude des machines à absorption pour la valorisation de la chaleur fatale basse température », PhD Thesis, 2017.
- [15] W. Wu, B. Wang, W. Shi, et X. Li, « Absorption heating technologies: A review and perspective », *Appl. Energy*, vol. 130, p. 51-71, 2014.
- [16] C. B. Dorgan, « New Application Guide for absorption cooling/refrigeration using recovered heat », *Fuel Energy Abstr.*, vol. 37, n° 1, p. 49, janv. 1996, doi: 10.1016/0140-6701(96)86949-9.
- [17] P. Srihirin, S. Aphornratana, et S. Chungpaibulpatana, « A review of absorption refrigeration technologies », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 5, n° 4, p. 343-372, déc. 2001, doi: 10.1016/S1364-0321(01)00003-X.
- [18] K. Parham, M. Khamooshi, D. B. K. Tematio, M. Yari, et U. Atikol, « Absorption heat transformers – A comprehensive review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 34, p. 430-452, juin 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.03.036.
- [19] W. Wu, X. Li, et T. You, « Performance Improvement of Absorption Heat Pump », in *Absorption Heating Technologies*, Singapore: Springer Singapore, 2020, p. 109-145. doi: 10.1007/978-981-15-0470-9\_4.
- [20] J. A. Hernández-Magallanes, W. Rivera, et A. Coronas, « Comparison of single and double stage absorption and resorption heat transformers operating with the ammonia-lithium nitrate mixture », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 125, p. 53-68, oct. 2017, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.06.130.
- [21] J. Yin, L. Shi, M.-S. Zhu, et L.-Z. Han, « Performance analysis of an absorption heat transformer with different working fluid combinations », *Appl. Energy*, vol. 67, n° 3, Art. n° 3, 2000.
- [22] A. Sözen et H. S. Yücesu, « Performance improvement of absorption heat transformer », *Renew. Energy*, vol. 32, n° 2, p. 267-284, févr. 2007, doi: 10.1016/j.renene.2006.01.017.
- [23] Z. Xu et R. Wang, « Absorption heat pump for waste heat reuse: current states and future development », *Front. Energy*, vol. 11, n° 4, p. 414-436, déc. 2017, doi: 10.1007/s11708-017-0507-1.
- [24] I. Horuz et B. Kurt, « Absorption heat transformers and an industrial application », *Renew. Energy*, vol. 35, n° 10, p. 2175-2181, oct. 2010, doi: 10.1016/j.renene.2010.02.025.

- [25] W. Rivera, R. Best, J. Hernández, C. L. Heard, et F. A. Holland, « Thermodynamic study of advanced absorption heat transformers—I. Single and two stage configurations with heat exchangers », *Heat Recovery Syst. CHP*, vol. 14, n° 2, p. 173-183, mars 1994, doi: 10.1016/0890-4332(94)90008-6.
- [26] W. Rivera, R. Best, J. Hernández, C. L. Heard, et F. A. Holland, « Thermodynamic study of advanced absorption heat transformers—II. Double absorption configurations », *Heat Recovery Syst. CHP*, vol. 14, n° 2, p. 185-193, mars 1994, doi: 10.1016/0890-4332(94)90009-4.
- [27] Z. Zhao, F. Zhou, X. Zhang, et S. Li, « The thermodynamic performance of a new solution cycle in double absorption heat transformer using water/lithium bromide as the working fluids », *Int. J. Refrig.*, vol. 26, n° 3, Art. n° 3, 2003.
- [28] Z. Zhao, Y. Ma, et J. Chen, « Thermodynamic performance of a new type of double absorption heat transformer », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 23, n° 18, p. 2407-2414, déc. 2003, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2003.08.006.
- [29] Z. Zhao, X. Zhang, et X. Ma, « Thermodynamic performance of a double-effect absorption heat-transformer using TFE/E181 as the working fluid », *Appl. Energy*, vol. 82, n° 2, p. 107-116, oct. 2005, doi: 10.1016/j.apenergy.2004.10.012.
- [30] S. Kim, Y. J. Kim, Y. K. Joshi, A. G. Fedorov, et P. A. Kohl, « Absorption Heat Pump/Refrigeration System Utilizing Ionic Liquid and Hydrofluorocarbon Refrigerants », *J. Electron. Packag.*, vol. 134, n° 3, p. 031009, sept. 2012, doi: 10.1115/1.4007111.
- [31] C. W. Chan, J. Ling-Chin, et A. P. Roskilly, « A review of chemical heat pumps, thermodynamic cycles and thermal energy storage technologies for low grade heat utilisation », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 50, n° 1, p. 1257-1273, janv. 2013, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2012.06.041.
- [32] D. S. Ayou, M. R. Currás, D. Salavera, J. García, J. C. Bruno, et A. Coronas, « Performance analysis of absorption heat transformer cycles using ionic liquids based on imidazolium cation as absorbents with 2,2,2-trifluoroethanol as refrigerant », *Energy Convers. Manag.*, vol. 84, p. 512-523, août 2014, doi: 10.1016/j.enconman.2014.04.077.
- [33] N. A. Ghyadh, « Overview of Working Pair used in Absorption Refrigeration Technologies », *Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol.*, vol. 6, n° 7, Art. n° 7, juill. 2018, doi: 10.22214/ijraset.2018.7114.

- [34] A. Sathyabhama, « Effect of salt on boiling heat transfer of ammonia-water mixture », *Heat Mass Transf.*, vol. 48, n° 3, p. 497-503, mars 2012, doi: 10.1007/s00231-011-0898-1.
- [35] H. M. Ariyadi, S. Yamaguchi, et K. Saito, « Assessment of thermal and transport properties of ionic liquids as suitable absorbent for absorption cooling applications », *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 539, n° 1, p. 012005, juin 2019, doi: 10.1088/1757-899X/539/1/012005.
- [36] L.-Z. Zhang, « Novel Materials for Heat and Mass Exchangers », in *Conjugate Heat and Mass Transfer in Heat Mass Exchanger Ducts*, Elsevier, 2013, p. 335-369. doi: 10.1016/B978-0-12-407782-9.00012-5.
- [37] O. Bamigbetan, T. M. Eikevik, P. Neksa, M. Bantle, et C. Schlemminger, « Theoretical analysis of suitable fluids for high temperature heat pumps up to 125 °C heat delivery », *Int. J. Refrig.*, vol. 92, p. 185-195, août 2018, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2018.05.017.
- [38] R. A. Macriss, J. M. Gutray, et T. S. Zawacki, « Absorption fluids data survey: Final report on worldwide data. », Oak Ridge National Lab., TN (USA); Institute of Gas Technology, Chicago, IL (USA), Technical Report ORNL/Sub-84-47989/3 ON: DE89001580, févr. 1988.
- [39] J. Sun, L. Fu, et S. Zhang, « A review of working fluids of absorption cycles », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, n° 4, p. 1899-1906, mai 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.01.011.
- [40] D. Zheng, L. Dong, W. Huang, X. Wu, et N. Nie, « A review of imidazolium ionic liquids research and development towards working pair of absorption cycle », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 37, p. 47-68, sept. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.04.046.
- [41] A. I. Papadopoulos, A.-S. Kyriakides, P. Seferlis, et I. Hassan, « Absorption refrigeration processes with organic working fluid mixtures- a review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 109, p. 239-270, juill. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.04.016.
- [42] R. Best, M. A. R. Eisa, et F. A. Holland, « Thermodynamic design data for absorption heat transformers—III. Operating on ammonia-water », *Heat Recovery Syst. CHP*, vol. 7, n° 3, p. 259-272, janv. 1987, doi: 10.1016/0890-4332(87)90139-6.
- [43] K. P. Tyagi, « Aqua-ammonia heat transformers », *Heat Recovery Syst. CHP*, vol. 7, n° 5, p. 423-433, janv. 1987, doi: 10.1016/0890-4332(87)90004-4.
- [44] W. Rivera, R. Best, M. J. Cardoso, et R. Romero, « A review of absorption heat transformers », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 91, p. 654-670, déc. 2015, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2015.08.021.

- [45] D.-W. Sun, « Comparison of the performances of NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>-LiNO<sub>3</sub> and NH<sub>3</sub>-NaSCN absorption refrigeration systems », *Energy Convers. Manag.*, vol. 39, n° 5-6, p. 357-368, mars 1998, doi: 10.1016/S0196-8904(97)00027-7.
- [46] S. Garone, T. Toppi, M. Guerra, et M. Motta, « A water-ammonia heat transformer to upgrade low-temperature waste heat », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 127, p. 748-757, déc. 2017, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.08.082.
- [47] J. Fernández-Seara et J. Sieres, « The importance of the ammonia purification process in ammonia–water absorption systems », *Energy Convers. Manag.*, vol. 47, n° 13-14, p. 1975-1987, août 2006, doi: 10.1016/j.enconman.2005.09.002.
- [48] Y. Xiao-yang, L. Shu-hong, X. Meng-kai, L. Yan-jun, D. Kai, et Y. Liu, « Experimental study of ternary NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-LiBr absorption cycle combined with membrane separation technique », *Sustain. Cities Soc.*, vol. 40, p. 728-734, juill. 2018, doi: 10.1016/j.scs.2018.03.027.
- [49] J. Fernández-Seara, J. Sieres, et M. Vázquez, « Simultaneous heat and mass transfer of a packed distillation column for ammonia–water absorption refrigeration systems », *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 41, n° 10, p. 927-935, oct. 2002, doi: 10.1016/S1290-0729(02)01385-6.
- [50] S. Steiu, D. Martínez-Maradiaga, D. Salavera, J. C. Bruno, et A. Coronas, « Effect of Alkaline Hydroxides on the Vapor–Liquid Equilibrium of Ammonia/Water and the Performance of Absorption Chillers », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, n° 23, p. 13037-13044, déc. 2011, doi: 10.1021/ie200183n.
- [51] Z. Yang, M. Qu, et K. R. Gluesenkamp, « Ammonia-based chemisorption heat pumps for cold-climate heating applications: A comprehensive review », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 179, p. 115674, oct. 2020, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2020.115674.
- [52] H. Moser, G. Zotter, O. Kotenko, et R. Rieberer, « The formation of non-condensable gases in ammonia/ water absorption heat pumps made of stainless steel - literature review and experimental investigation », p. 11.
- [53] Z. Yuan et K. Herold, « Thermodynamic Properties of Aqueous Lithium Bromide Using a Multiproperty Free Energy Correlation », *HVACR Res.*, vol. 11, n° 3, p. 377-393, juill. 2005, doi: 10.1080/10789669.2005.10391144.
- [54] H. T. Chua, H. K. Toh, A. Malek, K. C. Ng, et K. Srinivasan, « Improved thermodynamic property fields of LiBr–H<sub>2</sub>O solution », *Int. J. Refrig.*, vol. 23, n° 6, p. 412-429, sept. 2000, doi: 10.1016/S0140-7007(99)00076-6.

- [55] Y. Kaita, « Thermodynamic properties of lithium bromide–water solutions at high temperatures », *Int. J. Refrig.*, vol. 24, n° 5, p. 374-390, août 2001, doi: 10.1016/S0140-7007(00)00039-6.
- [56] J. Mesones Mora, « Experimental and theoretical study of solubility of new absorbents in natural refrigerants », Ph.D. Thesis, Universitat Rovira i Virgili, 2014. Consulté le: 28 avril 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.tdx.cat/handle/10803/283287>
- [57] E. Kurem et I. Horuz, « A comparison between ammonia-water and water-lithium bromide solutions in absorption heat transformers », *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 28, n° 3, p. 427-438, avr. 2001, doi: 10.1016/S0735-1933(01)00247-0.
- [58] W. Rivera, R. J. Romero, M. J. Cardoso, J. Aguilón, et R. Best, « Theoretical and experimental comparison of the performance of a single-stage heat transformer operating with water/lithium bromide and water/Carrol<sup>TM</sup>: PERFORMANCE OF A SINGLE-STAGE HEAT TRANSFORMER », *Int. J. Energy Res.*, vol. 26, n° 8, p. 747-762, juin 2002, doi: 10.1002/er.813.
- [59] W. Rivera et J. Cerezo, « Experimental study of the use of additives in the performance of a single-stage heat transformer operating with water-lithium bromide », *Int. J. Energy Res.*, vol. 29, n° 2, p. 121-130, févr. 2005, doi: 10.1002/er.1045.
- [60] W. Rivera, H. Martínez, J. Cerezo, R. J. Romero, et M. J. Cardoso, « Exergy analysis of an experimental single-stage heat transformer operating with single water/lithium bromide and using additives (1-octanol and 2-ethyl-1-hexanol) », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 31, n° 16, p. 3526-3532, nov. 2011, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2011.07.006.
- [61] C. Z. Zhuo et C. H. M. Machielsen, « Performance of high-temperature absorption heat transformers using Alkitate as the working pair », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 16, n° 3, p. 255-262, mars 1996, doi: 10.1016/1359-4311(95)00069-0.
- [62] M. Bourouisa, A. Coronas, R. J. Romero, et J. Siqueiros, « Purification of seawater using absorption heat transformers with water-(LiBr+LiI+LiNO<sub>3</sub>+LiCl) and low temperature heat sources », *Desalination*, vol. 166, p. 209-214, août 2004, doi: 10.1016/j.desal.2004.06.075.
- [63] X. Zhang et D. Hu, « Performance analysis of the single-stage absorption heat transformer using a new working pair composed of ionic liquid and water », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 37, p. 129-135, mai 2012, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2011.11.006.
- [64] Ehsan Kianfar et Sajjad Mafi, « Ionic Liquids: Properties, Application, and Synthesis », *Fine Chem. Eng.*, p. 22-31, déc. 2020, doi: 10.37256/fce.212021693.

- [65] S. V. Dzyuba et R. A. Bartsch, « Influence of Structural Variations in 1-Alkyl(aralkyl)-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphates and Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides on Physical Properties of the Ionic Liquids », *ChemPhysChem*, vol. 3, n° 2, p. 161-166, févr. 2002, doi: 10.1002/1439-7641(20020215)3:2<161::AID-CPHC161>3.0.CO;2-3.
- [66] G. J. Kabo, A. V. Blokhin, Y. U. Paulechka, A. G. Kabo, M. P. Shymanovich, et J. W. Magee, « Thermodynamic Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate in the Condensed State », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 49, n° 3, p. 453-461, mai 2004, doi: 10.1021/je034102r.
- [67] A. J. Greer, J. Jacquemin, et C. Hardacre, « Industrial Applications of Ionic Liquids », *Molecules*, vol. 25, n° 21, p. 5207, nov. 2020, doi: 10.3390/molecules25215207.
- [68] V. I. Pârvulescu et C. Hardacre, « Catalysis in Ionic Liquids », *Chem. Rev.*, vol. 107, n° 6, p. 2615-2665, juin 2007, doi: 10.1021/cr050948h.
- [69] J. P. Hallett et T. Welton, « Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2 », *Chem. Rev.*, vol. 111, n° 5, p. 3508-3576, mai 2011, doi: 10.1021/cr1003248.
- [70] M. Seiler, A. Kühn, F. Ziegler, et X. Wang, « Sustainable Cooling Strategies Using New Chemical System Solutions », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, n° 47, p. 16519-16546, nov. 2013, doi: 10.1021/ie401297u.
- [71] E.-S. Abumandour, F. Mutelet, et D. Alonso, « Performance of an absorption heat transformer using new working binary systems composed of {ionic liquid and water} », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 94, p. 579-589, févr. 2016, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2015.10.107.
- [72] E.-S. Abumandour, F. Mutelet, et D. Alonso, « Thermodynamic properties assessment of working mixtures {water + alkylphosphonate based ionic liquids} as innovative alternatives working pairs for absorption heat transformers », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 181, p. 115943, nov. 2020, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2020.115943.
- [73] E. S. T. Y. Abumandour, « Study of environmentally friendly working mixtures containing ionic liquids for absorption heat transformers », These de doctorat, Université de Lorraine, 2015. Consulté le: 29 avril 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2015LORR0070>
- [74] N. Merkel, M. Bücherl, M. Zimmermann, V. Wagner, et K. Schaber, « Operation of an absorption heat transformer using water/ionic liquid as working fluid », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 131, p. 370-380, févr. 2018, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.11.147.

- [75] I. Wazeer, M. Hayyan, et M. K. Hadj-Kali, « Deep eutectic solvents: designer fluids for chemical processes », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 93, n° 4, Art. n° 4, avr. 2018, doi: 10.1002/jctb.5491.
- [76] Q. Zhang, K. D. O. Vigier, S. Royer, et F. Jérôme, « Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, n° 21, Art. n° 21, 2012.
- [77] B.-Y. Zhao, P. Xu, F.-X. Yang, H. Wu, M.-H. Zong, et W.-Y. Lou, « Biocompatible Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride: Characterization and Application to the Extraction of Rutin from *Sophora japonica* », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, n° 11, p. 2746-2755, nov. 2015, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b00619.
- [78] M. Francisco, A. van den Bruinhorst, et M. C. Kroon, « Low-transition-temperature mixtures (LTTMs): A new generation of designer solvents », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, n° 11, Art. n° 11, 2013.
- [79] R. Abedin, S. Heidarian, J. C. Flake, et F. R. Hung, « Computational Evaluation of Mixtures of Hydrofluorocarbons and Deep Eutectic Solvents for Absorption Refrigeration Systems », *Langmuir*, vol. 33, n° 42, p. 11611-11625, oct. 2017, doi: 10.1021/acs.langmuir.7b02003.
- [80] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. K. Rasheed, et V. Tambyrajah, « Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains Electronic supplementary information (ESI) available: plot of conductivity vs. temperature for the ionic liquid formed from zinc chloride and choline chloride (2: 1). See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b1/b106357j> », *Chem. Commun.*, n° 19, Art. n° 19, 2001.
- [81] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, et V. Tambyrajah, « Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures », *Chem. Commun.*, n° 1, Art. n° 1, 2003.
- [82] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, et R. K. Rasheed, « Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, n° 29, Art. n° 29, 2004.
- [83] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, et R. Rasheed, « Ionic liquids based upon metal halide/substituted quaternary ammonium salt mixtures », *Inorg. Chem.*, vol. 43, n° 11, Art. n° 11, 2004.
- [84] A. P. Abbott, J. C. Barron, K. S. Ryder, et D. Wilson, « Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations », *Chem. Eur. J.*, vol. 13, n° 22, Art. n° 22, 2007.

- [85] P. L. Pisano, E. M, F. M, S. M F, et O. A C, « Structural analysis of natural deep eutectic solvents. Theoretical and experimental study », *Microchem. J.*, vol. 143, p. 252-258, déc. 2018, doi: 10.1016/j.microc.2018.08.016.
- [86] J. A. P. Coutinho et S. P. Pinho, « Special Issue on Deep Eutectic Solvents: A foreword », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 448, p. 1, sept. 2017, doi: 10.1016/j.fluid.2017.06.011.
- [87] M. A. R. Martins, S. P. Pinho, et J. A. P. Coutinho, « Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures », *J. Solut. Chem.*, vol. 48, n° 7, Art. n° 7, juill. 2019, doi: 10.1007/s10953-018-0793-1.
- [88] G. García, S. Aparicio, R. Ullah, et M. Atilhan, « Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications », *Energy Fuels*, vol. 29, n° 4, Art. n° 4, avr. 2015, doi: 10.1021/ef5028873.
- [89] T. Moufawad, M. Costa Gomes, et S. Fourmentin, « Solvants eutectiques profonds - Vers des procédés plus durables », *Chim. Verte*, avr. 2021, doi: 10.51257/a-v1-chv4002.
- [90] EFSA Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed (FEEDAP), « Scientific Opinion on safety and efficacy of choline chloride as a feed additive for all animal species », *EFSA J.*, vol. 9, n° 9, sept. 2011, doi: 10.2903/j.efsa.2011.2353.
- [91] T. El Achkar, H. Greige-Gerges, et S. Fourmentin, « Basics and properties of deep eutectic solvents: a review », *Environ. Chem. Lett.*, vol. 19, n° 4, p. 3397-3408, août 2021, doi: 10.1007/s10311-021-01225-8.
- [92] D. O. Abranches, M. A. R. Martins, L. P. Silva, N. Schaeffer, S. P. Pinho, et J. A. P. Coutinho, « Phenolic hydrogen bond donors in the formation of non-ionic deep eutectic solvents: the quest for type V DES », *Chem. Commun.*, vol. 55, n° 69, p. 10253-10256, 2019, doi: 10.1039/C9CC04846D.
- [93] Y. Dai, S. J.V, W. G-J, V. R, et H. C. Y, « Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology », *Anal. Chim. Acta*, vol. 766, p. 61-68, mars 2013, doi: 10.1016/j.aca.2012.12.019.
- [94] C. G. González, N. R. Mustafa, E. G. Wilson, R. Verpoorte, et Y. H. Choi, « Application of natural deep eutectic solvents for the “green” extraction of vanillin from vanilla pods », *Flavour Fragr. J.*, vol. 33, n° 1, p. 91-96, janv. 2018, doi: 10.1002/ffj.3425.
- [95] A. R. C. Duarte, A. S. D. Ferreira, S. Barreiros, E. Cabrita, R. L. Reis, et A. Paiva, « A comparison between pure active pharmaceutical ingredients and therapeutic deep eutectic solvents: Solubility and permeability studies », *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 114, p. 296-304, mai 2017, doi: 10.1016/j.ejpb.2017.02.003.

- [96] C. Florindo, L. C. Branco, et I. M. Marrucho, « Quest for Green-Solvent Design: From Hydrophilic to Hydrophobic (Deep) Eutectic Solvents », *ChemSusChem*, vol. 12, n° 8, p. 1549-1559, avr. 2019, doi: 10.1002/cssc.201900147.
- [97] D. J. van Osch, L. F. Zubeir, A. van den Bruinhorst, M. A. Rocha, et M. C. Kroon, « Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants », *Green Chem.*, vol. 17, n° 9, Art. n° 9, 2015.
- [98] C. Florindo, F. S. Oliveira, L. P. N. Rebelo, A. M. Fernandes, et I. M. Marrucho, « Insights into the Synthesis and Properties of Deep Eutectic Solvents Based on Cholinium Chloride and Carboxylic Acids », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 2, n° 10, Art. n° 10, oct. 2014, doi: 10.1021/sc500439w.
- [99] M. C. Gutiérrez, M. L. Ferrer, C. R. Mateo, et F. del Monte, « Freeze-Drying of Aqueous Solutions of Deep Eutectic Solvents: A Suitable Approach to Deep Eutectic Suspensions of Self-Assembled Structures », *Langmuir*, vol. 25, n° 10, p. 5509-5515, mai 2009, doi: 10.1021/la900552b.
- [100] F. J. V. Gomez, M. Espino, M. A. Fernández, et M. F. Silva, « A Greener Approach to Prepare Natural Deep Eutectic Solvents », *ChemistrySelect*, vol. 3, n° 22, p. 6122-6125, juin 2018, doi: 10.1002/slct.201800713.
- [101] A. P. R. Santana, J. A. Mora-Vargas, T. G. S. Guimarães, C. D. B. Amaral, A. Oliveira, et M. H. Gonzalez, « Sustainable synthesis of natural deep eutectic solvents (NADES) by different methods », *J. Mol. Liq.*, vol. 293, p. 111452, nov. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111452.
- [102] K. De Oliveira Vigier et F. Jérôme, « Synthesis and Properties », in *Deep Eutectic Solvents*, 1<sup>re</sup> éd., D. J. Ramón et G. Guillena, Éd. Wiley, 2019, p. 1-23. doi: 10.1002/9783527818488.ch1.
- [103] Z. Maugeri et P. D. de María, « Novel choline-chloride-based deep-eutectic-solvents with renewable hydrogen bond donors: levulinic acid and sugar-based polyols », *Rsc Adv.*, vol. 2, n° 2, Art. n° 2, 2012.
- [104] A. P. Abbott, R. C. Harris, K. S. Ryder, C. D'Agostino, L. F. Gladden, et M. D. Mantle, « Glycerol eutectics as sustainable solvent systems », *Green Chem.*, vol. 13, n° 1, Art. n° 1, 2011.
- [105] A. P. Abbott, R. C. Harris, et K. S. Ryder, « Application of Hole Theory to Define Ionic Liquids by their Transport Properties † », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, n° 18, p. 4910-4913, mai 2007, doi: 10.1021/jp0671998.

- [106] K. Shahbaz, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, et I. M. AlNashef, « Eutectic solvents for the removal of residual palm oil-based biodiesel catalyst », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 81, n° 2, Art. n° 2, 2011.
- [107] D. J. Ramón et G. Guillena, Éd., *Deep eutectic solvents: synthesis, properties, and applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2020.
- [108] A. P. Abbott, G. Capper, et S. Gray, « Design of improved deep eutectic solvents using hole theory », *Chemphyschem Eur. J. Chem. Phys. Phys. Chem.*, vol. 7, n° 4, Art. n° 4, 2006.
- [109] F. S. Mjalli, J. Naser, B. Jibril, V. Alizadeh, et Z. Gano, « Tetrabutylammonium chloride based ionic liquid analogues and their physical properties », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, n° 7, Art. n° 7, 2014.
- [110] H. Zhao, G. A. Baker, et S. Holmes, « New eutectic ionic liquids for lipase activation and enzymatic preparation of biodiesel », *Org. Biomol. Chem.*, vol. 9, n° 6, p. 1908, 2011, doi: 10.1039/c0ob01011a.
- [111] B. Jibril, F. Mjalli, J. Naser, et Z. Gano, « New tetrapropylammonium bromide-based deep eutectic solvents: synthesis and characterizations », *J. Mol. Liq.*, vol. 199, p. 462-469, 2014.
- [112] K. Shahbaz, S. Baroutian, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, et I. M. AlNashef, « Densities of ammonium and phosphonium based deep eutectic solvents: Prediction using artificial intelligence and group contribution techniques », *Thermochim. Acta*, vol. 527, p. 59-66, 2012.
- [113] K. R. Siongco, R. B. Leron, et M.-H. Li, « Densities, refractive indices, and viscosities of N, N-diethylethanol ammonium chloride–glycerol or–ethylene glycol deep eutectic solvents and their aqueous solutions », *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 65, p. 65-72, 2013.
- [114] B. Tang et K. H. Row, « Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences », *Monatshefte Für Chem.-Chem. Mon.*, vol. 144, n° 10, Art. n° 10, 2013.
- [115] K. Shahbaz, F. S. Mjalli, G. Vakili-Nezhaad, I. M. AlNashef, A. Asadov, et M. M. Farid, « Thermogravimetric measurement of deep eutectic solvents vapor pressure », *J. Mol. Liq.*, vol. 222, p. 61-66, 2016.
- [116] C. H. J. T. Dietz *et al.*, « Determination of the Total Vapor Pressure of Hydrophobic Deep Eutectic Solvents: Experiments and Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Modeling », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, n° 4, p. 4047-4057, févr. 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b05449.

- [117] A. Boisset, J. Jacquemin, et M. Anouti, « Physical properties of a new Deep Eutectic Solvent based on lithium bis [(trifluoromethyl) sulfonyl] imide and N-methylacetamide as superionic suitable electrolyte for lithium ion batteries and electric double layer capacitors », *Electrochimica Acta*, vol. 102, p. 120-126, 2013.
- [118] Y. Chen *et al.*, « Vaporization enthalpy, long-term evaporation and evaporation mechanism of polyethylene glycol-based deep eutectic solvents », *New J. Chem.*, vol. 44, n° 22, p. 9493-9501, 2020, doi: 10.1039/D0NJ01601B.
- [119] B. B. Hansen *et al.*, « Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications », *Chem. Rev.*, vol. 121, n° 3, p. 1232-1285, févr. 2021, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00385.
- [120] R. K. Ibrahim, M. Hayyan, M. A. AlSaadi, S. Ibrahim, A. Hayyan, et M. A. Hashim, « Physical properties of ethylene glycol-based deep eutectic solvents », *J. Mol. Liq.*, vol. 276, p. 794-800, févr. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2018.12.032.
- [121] Y. Cui, C. Li, J. Yin, S. Li, Y. Jia, et M. Bao, « Design, synthesis and properties of acidic deep eutectic solvents based on choline chloride », *J. Mol. Liq.*, vol. 236, p. 338-343, 2017.
- [122] R. J. Nunes, B. Saramago, et I. M. Marrucho, « Surface Tension of DL -Menthol:Octanoic Acid Eutectic Mixtures », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 64, n° 11, p. 4915-4923, nov. 2019, doi: 10.1021/acs.jced.9b00424.
- [123] B. D. Ribeiro, C. Florindo, L. C. Iff, M. A. Coelho, et I. M. Marrucho, « Menthol-based eutectic mixtures: hydrophobic low viscosity solvents », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, n° 10, Art. n° 10, 2015.
- [124] G. Di Carmine, A. P. Abbott, et C. D'Agostino, « Deep eutectic solvents: alternative reaction media for organic oxidation reactions », *React. Chem. Eng.*, vol. 6, n° 4, p. 582-598, 2021, doi: 10.1039/D0RE00458H.
- [125] Y. Dai, G.-J. Witkamp, R. Verpoorte, et Y. H. Choi, « Tailoring properties of natural deep eutectic solvents with water to facilitate their applications », *Food Chem.*, vol. 187, p. 14-19, nov. 2015, doi: 10.1016/j.foodchem.2015.03.123.
- [126] N. Nkosi, « Infinite dilution activity coefficient measurements of organic solutes in selected deep eutectic solvents by gas-liquid chromatography », PhD Thesis, 2018.
- [127] A. Hayyan, F. S. Mjalli, I. M. AlNashef, Y. M. Al-Wahaibi, T. Al-Wahaibi, et M. A. Hashim, « Glucose-based deep eutectic solvents: Physical properties », *J. Mol. Liq.*, vol. 178, p. 137-141, févr. 2013, doi: 10.1016/j.molliq.2012.11.025.

- [128] A. Hayyan, F. S. Mjalli, I. M. AlNashef, T. Al-Wahaibi, Y. M. Al-Wahaibi, et M. A. Hashim, « Fruit sugar-based deep eutectic solvents and their physical properties », *Thermochim. Acta*, vol. 541, p. 70-75, août 2012, doi: 10.1016/j.tca.2012.04.030.
- [129] D. Lapeña, L. Lomba, M. Artal, C. Lafuente, et B. Giner, « The NADES glyceline as a potential Green Solvent: A comprehensive study of its thermophysical properties and effect of water inclusion », *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 128, p. 164-172, janv. 2019, doi: 10.1016/j.jct.2018.07.031.
- [130] F. S. Mjalli et H. Mousa, « Viscosity of aqueous ionic liquids analogues as a function of water content and temperature », *Chin. J. Chem. Eng.*, vol. 25, n° 12, p. 1877-1883, déc. 2017, doi: 10.1016/j.cjche.2017.09.008.
- [131] A. P. Abbott, « Model for the Conductivity of Ionic Liquids Based on an Infinite Dilution of Holes », *ChemPhysChem*, vol. 6, n° 12, p. 2502-2505, déc. 2005, doi: 10.1002/cphc.200500283.
- [132] B. Peric *et al.*, « (Eco)toxicity and biodegradability of selected protic and aprotic ionic liquids », *J. Hazard. Mater.*, vol. 261, p. 99-105, oct. 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.06.070.
- [133] M. Hayyan *et al.*, « Are deep eutectic solvents benign or toxic? », *Chemosphere*, vol. 90, n° 7, Art. n° 7, 2013.
- [134] M. Hayyan, M. A. Hashim, M. A. Al-Saadi, A. Hayyan, I. M. AlNashef, et M. E. Mirghani, « Assessment of cytotoxicity and toxicity for phosphonium-based deep eutectic solvents », *Chemosphere*, vol. 93, n° 2, Art. n° 2, 2013.
- [135] S. Mao *et al.*, « Synergistic effects of components in deep eutectic solvents relieve toxicity and improve the performance of steroid biotransformation catalyzed by *Arthrobacter simplex*: Synergistic effects of deep eutectic solvents », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 93, n° 9, p. 2729-2736, sept. 2018, doi: 10.1002/jctb.5629.
- [136] I. Juneidi, M. Hayyan, et M. A. Hashim, « Evaluation of toxicity and biodegradability for cholinium-based deep eutectic solvents », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 102, Art. n° 102, 2015.
- [137] K. Radošević, M. C. Bubalo, V. G. Srček, D. Grgas, T. L. Dragičević, et I. R. Redovniković, « Evaluation of toxicity and biodegradability of choline chloride based deep eutectic solvents », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 112, p. 46-53, 2015.
- [138] Q. Wen, J.-X. Chen, Y.-L. Tang, J. Wang, et Z. Yang, « Assessing the toxicity and biodegradability of deep eutectic solvents », *Chemosphere*, vol. 132, p. 63-69, 2015.

- [139] J. Chen, Q. Wang, M. Liu, et L. Zhang, « The effect of deep eutectic solvent on the pharmacokinetics of salvianolic acid B in rats and its acute toxicity test », *J. Chromatogr. B*, vol. 1063, p. 60-66, 2017.
- [140] S. P. Ijardar, V. Singh, et R. L. Gardas, « Revisiting the Physicochemical Properties and Applications of Deep Eutectic Solvents », *Molecules*, vol. 27, n° 4, p. 1368, févr. 2022, doi: 10.3390/molecules27041368.
- [141] A. Umar *et al.*, « Properties and green applications based review on highly efficient deep eutectic solvents », *Egypt. J. Chem.*, vol. 0, n° 0, p. 0-0, juill. 2019, doi: 10.21608/ejchem.2019.12604.1782.
- [142] R. Svigelj, N. Dossi, C. Grazioli, et R. Toniolo, « Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Application in Biosensor Development », *Sensors*, vol. 21, n° 13, p. 4263, juin 2021, doi: 10.3390/s21134263.
- [143] L. I. N. Tomé, V. Baião, W. da Silva, et C. M. A. Brett, « Deep eutectic solvents for the production and application of new materials », *Appl. Mater. Today*, vol. 10, p. 30-50, mars 2018, doi: 10.1016/j.apmt.2017.11.005.
- [144] Y. Nahar et S. C. Thickett, « Greener, Faster, Stronger: The Benefits of Deep Eutectic Solvents in Polymer and Materials Science », *Polymers*, vol. 13, n° 3, p. 447, janv. 2021, doi: 10.3390/polym13030447.
- [145] L. Sapir, C. B. Stanley, et D. Harries, « Properties of Polyvinylpyrrolidone in a Deep Eutectic Solvent », *J. Phys. Chem. A*, vol. 120, n° 19, p. 3253-3259, mai 2016, doi: 10.1021/acs.jpca.5b11927.
- [146] Z. Chen, S. McDonald, P. FitzGerald, G. G. Warr, et R. Atkin, « Small angle neutron scattering study of the conformation of poly(ethylene oxide) dissolved in deep eutectic solvents », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 506, p. 486-492, nov. 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2017.07.068.
- [147] H.-G. Liao, Y.-X. Jiang, Z.-Y. Zhou, S.-P. Chen, et S.-G. Sun, « Shape-Controlled Synthesis of Gold Nanoparticles in Deep Eutectic Solvents for Studies of Structure-Functionality Relationships in Electrocatalysis », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, n° 47, p. 9100-9103, nov. 2008, doi: 10.1002/anie.200803202.
- [148] V. S. Raghuvanshi, M. Ochmann, A. Hoell, F. Polzer, et K. Rademann, « Deep Eutectic Solvents for the Self-Assembly of Gold Nanoparticles: A SAXS, UV-Vis, and TEM Investigation », *Langmuir*, vol. 30, n° 21, p. 6038-6046, juin 2014, doi: 10.1021/la500979p.

- [149] R. Bernasconi, G. Panzeri, A. Accogli, F. Liberale, L. Nobili, et L. Magagnin, « Electrodeposition from Deep Eutectic Solvents », in *Progress and Developments in Ionic Liquids*, S. Handy, Éd. InTech, 2017. doi: 10.5772/64935.
- [150] A. Söldner, J. Zach, et B. König, « Deep eutectic solvents as extraction media for metal salts and oxides exemplarily shown for phosphates from incinerated sewage sludge ash », *Green Chem.*, vol. 21, n° 2, p. 321-328, 2019, doi: 10.1039/C8GC02702A.
- [151] G. R. T. Jenkin *et al.*, « The application of deep eutectic solvent ionic liquids for environmentally-friendly dissolution and recovery of precious metals », *Miner. Eng.*, vol. 87, p. 18-24, mars 2016, doi: 10.1016/j.mineng.2015.09.026.
- [152] A. P. Abbott, G. Capper, K. J. McKenzie, et K. S. Ryder, « Electrodeposition of zinc–tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 599, n° 2, p. 288-294, janv. 2007, doi: 10.1016/j.jelechem.2006.04.024.
- [153] S. Xia, G. A. Baker, H. Li, S. Ravula, et H. Zhao, « Aqueous ionic liquids and deep eutectic solvents for cellulosic biomass pretreatment and saccharification », *RSC Adv.*, vol. 4, n° 21, Art. n° 21, 2014.
- [154] J. A. Sirviö, M. Visanko, et H. Liimatainen, « Deep eutectic solvent system based on choline chloride-urea as a pre-treatment for nanofibrillation of wood cellulose », *Green Chem.*, vol. 17, n° 6, p. 3401-3406, 2015, doi: 10.1039/C5GC00398A.
- [155] E.-S. R. E. Hassan et F. Mutelet, « Evaluation of miscanthus pretreatment effect by Choline chloride based Deep Eutectic solvents on bioethanol production », *Bioresour. Technol.*, vol. 345, p. 126460, févr. 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126460.
- [156] M. E. Alañón, M. Ivanović, A. M. Gómez-Caravaca, D. Arráez-Román, et A. Segura-Carretero, « Choline chloride derivative-based deep eutectic liquids as novel green alternative solvents for extraction of phenolic compounds from olive leaf », *Arab. J. Chem.*, vol. 13, n° 1, p. 1685-1701, janv. 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2018.01.003.
- [157] F. Xu *et al.*, « Biocompatible Choline-Based Deep Eutectic Solvents Enable One-Pot Production of Cellulosic Ethanol », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, n° 7, p. 8914-8919, juill. 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b01271.
- [158] E. Scelsi, A. Angelini, et C. Pastore, « Deep Eutectic Solvents for the Valorisation of Lignocellulosic Biomasses towards Fine Chemicals », *Biomass*, vol. 1, n° 1, p. 29-59, juill. 2021, doi: 10.3390/biomass1010003.
- [159] Y. Liu *et al.*, « Efficient Cleavage of Lignin-Carbohydrate Complexes and Ultrafast Extraction of Lignin Oligomers from Wood Biomass by Microwave-Assisted Treatment

- with Deep Eutectic Solvent », *ChemSusChem*, vol. 10, n° 8, p. 1692-1700, avr. 2017, doi: 10.1002/cssc.201601795.
- [160] Y. Chen et T. Mu, « Application of deep eutectic solvents in biomass pretreatment and conversion », *Green Energy Environ.*, vol. 4, n° 2, p. 95-115, avr. 2019, doi: 10.1016/j.gee.2019.01.012.
- [161] K. H. Kim, A. Eudes, K. Jeong, C. G. Yoo, C. S. Kim, et A. Ragauskas, « Integration of renewable deep eutectic solvents with engineered biomass to achieve a closed-loop biorefinery », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 116, n° 28, p. 13816-13824, juill. 2019, doi: 10.1073/pnas.1904636116.
- [162] J. Yue, Z. Zhu, J. Yi, Y. Lan, B. Chen, et J. Rao, « Structure and functionality of oat protein extracted by choline chloride–dihydric alcohol deep eutectic solvent and its water binary mixtures », *Food Hydrocoll.*, vol. 112, p. 106330, mars 2021, doi: 10.1016/j.foodhyd.2020.106330.
- [163] Q. Chen *et al.*, « Molecular Property-Tailored Soy Protein Extraction Process Using a Deep Eutectic Solvent », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 9, n° 30, p. 10083-10092, août 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c01848.
- [164] J. Nie, D. Chen, et Y. Lu, « Deep Eutectic Solvents Based Ultrasonic Extraction of Polysaccharides from Edible Brown Seaweed *Sargassum horneri* », *J. Mar. Sci. Eng.*, vol. 8, n° 6, p. 440, juin 2020, doi: 10.3390/jmse8060440.
- [165] D.-T. Wu, K.-L. Feng, L. Huang, R.-Y. Gan, Y.-C. Hu, et L. Zou, « Deep Eutectic Solvent-Assisted Extraction, Partially Structural Characterization, and Bioactivities of Acidic Polysaccharides from Lotus Leaves », *Foods*, vol. 10, n° 10, p. 2330, sept. 2021, doi: 10.3390/foods10102330.
- [166] W. Pitacco *et al.*, « Extraction of astaxanthin from *Haematococcus pluvialis* with hydrophobic deep eutectic solvents based on oleic acid », *Food Chem.*, vol. 379, p. 132156, juin 2022, doi: 10.1016/j.foodchem.2022.132156.
- [167] S. Koutsoukos, T. Tsiaka, A. Tzani, P. Zoumpoulakis, et A. Detsi, « Choline chloride and tartaric acid, a Natural Deep Eutectic Solvent for the efficient extraction of phenolic and carotenoid compounds », *J. Clean. Prod.*, vol. 241, p. 118384, déc. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118384.
- [168] H. Zhao et G. A. Baker, « Ionic liquids and deep eutectic solvents for biodiesel synthesis: a review », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 88, n° 1, Art. n° 1, 2013.

- [169] H. Zhao, G. A. Baker, et S. Holmes, « Protease activation in glycerol-based deep eutectic solvents », *J. Mol. Catal. B Enzym.*, vol. 72, n° 3-4, p. 163-167, nov. 2011, doi: 10.1016/j.molcatb.2011.05.015.
- [170] D. Lindberg, M. de la Fuente Revenga, et M. Widersten, « Deep eutectic solvents (DESs) are viable cosolvents for enzyme-catalyzed epoxide hydrolysis », *J. Biotechnol.*, vol. 147, n° 3-4, p. 169-171, juin 2010, doi: 10.1016/j.jbiotec.2010.04.011.
- [171] M. Pätzold, S. Siebenhaller, S. Kara, A. Liese, C. Syldatk, et D. Holtmann, « Deep Eutectic Solvents as Efficient Solvents in Biocatalysis », *Trends Biotechnol.*, vol. 37, n° 9, p. 943-959, sept. 2019, doi: 10.1016/j.tibtech.2019.03.007.
- [172] M. Mirzaei *et al.*, « The Effect of Deep Eutectic Solvents as Co-solvent on Organophosphorus Hydrolase Targeting Engineering Enzyme-catalyzed », *Biointerface Res. Appl. Chem.*, vol. 10, n° 5, p. 6488-6497, mai 2020, doi: 10.33263/BRIAC105.64886497.
- [173] J. T. Gorke, F. Srienc, et R. J. Kazlauskas, « Hydrolase-catalyzed biotransformations in deep eutectic solvents », *Chem. Commun.*, n° 10, p. 1235, 2008, doi: 10.1039/b716317g.
- [174] H. G. Morrison, C. C. Sun, et S. Neervannan, « Characterization of thermal behavior of deep eutectic solvents and their potential as drug solubilization vehicles », *Int. J. Pharm.*, vol. 378, n° 1-2, p. 136-139, août 2009, doi: 10.1016/j.ijpharm.2009.05.039.
- [175] S. Sut *et al.*, « Natural Deep Eutectic Solvents (NADES) to Enhance Berberine Absorption: An In Vivo Pharmacokinetic Study », *Molecules*, vol. 22, n° 11, p. 1921, nov. 2017, doi: 10.3390/molecules22111921.
- [176] S. N. Pedro, M. G. Freire, C. S. R. Freire, et A. J. D. Silvestre, « Deep eutectic solvents comprising active pharmaceutical ingredients in the development of drug delivery systems », *Expert Opin. Drug Deliv.*, vol. 16, n° 5, p. 497-506, mai 2019, doi: 10.1080/17425247.2019.1604680.
- [177] Y. Liu, Y. Wu, J. Liu, W. Wang, Q. Yang, et G. Yang, « Deep eutectic solvents: recent advances in fabrication approaches and pharmaceutical applications », *Int. J. Pharm.*, p. 121811, mai 2022, doi: 10.1016/j.ijpharm.2022.121811.
- [178] C.-H. Nguyen, L. Augis, S. Fourmentin, G. Barratt, et F.-X. Legrand, « Deep Eutectic Solvents for Innovative Pharmaceutical Formulations », in *Deep Eutectic Solvents for Medicine, Gas Solubilization and Extraction of Natural Substances*, vol. 56, S. Fourmentin, M. Costa Gomes, et E. Lichtfouse, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2021, p. 41-102. doi: 10.1007/978-3-030-53069-3\_2.

- [179] J. Wang *et al.*, « Incorporation of antibacterial agent derived deep eutectic solvent into an active dental composite », *Dent. Mater.*, vol. 33, n° 12, p. 1445-1455, déc. 2017, doi: 10.1016/j.dental.2017.09.014.
- [180] Y. Hou, C. Yao, W. Wu, <sup>1</sup> 太原师范学院化学系, 山西 晋中 030619,<sup>1</sup> Department of Chemistry, Taiyuan Normal University, Jinzhong 030619, Shanxi Province, P. R. China, et <sup>2</sup> 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029,<sup>2</sup> State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China, « Deep Eutectic Solvents: Green Solvents for Separation Applications », *Acta Phys.-Chim. Sin.*, vol. 34, n° 8, p. 873-885, 2018, doi: 10.3866/PKU.WHXB201802062.
- [181] N. Altunay, A. Elik, et R. Gürkan, « Monitoring of some trace metals in honeys by flame atomic absorption spectrometry after ultrasound assisted-dispersive liquid liquid microextraction using natural deep eutectic solvent », *Microchem. J.*, vol. 147, p. 49-59, juin 2019, doi: 10.1016/j.microc.2019.03.003.
- [182] X. Liu *et al.*, « Choline chloride based deep eutectic solvents selection and liquid-liquid equilibrium for separation of dimethyl carbonate and ethanol », *J. Mol. Liq.*, vol. 275, p. 347-353, févr. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2018.11.047.
- [183] F. S. Oliveira, A. B. Pereiro, L. P. N. Rebelo, et I. M. Marrucho, « Deep eutectic solvents as extraction media for azeotropic mixtures », *Green Chem.*, vol. 15, n° 5, p. 1326, 2013, doi: 10.1039/c3gc37030e.
- [184] N. Schaeffer, M. A. R. Martins, C. M. S. S. Neves, S. P. Pinho, et J. A. P. Coutinho, « Sustainable hydrophobic terpene-based eutectic solvents for the extraction and separation of metals », *Chem. Commun.*, vol. 54, n° 58, p. 8104-8107, 2018, doi: 10.1039/C8CC04152K.
- [185] T. E. Phelps, N. Bhawawet, S. S. Jurisson, et G. A. Baker, « Efficient and Selective Extraction of <sup>99m</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> from Aqueous Media Using Hydrophobic Deep Eutectic Solvents », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, n° 11, p. 13656-13661, nov. 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b03950.
- [186] Z. S. Gano, F. S. Mjalli, T. Al-Wahaibi, et Y. Al-Wahaibi, « The Novel Application of Hydrated Metal Halide (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) – Based Deep Eutectic Solvent for the Extractive Desulfurization of Liquid Fuels », *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, vol. 6, n° 5, p. 367-371, oct. 2015, doi: 10.7763/IJCEA.2015.V6.511.

- [187] T. Khezeli et A. Daneshfar, « Synthesis and application of magnetic deep eutectic solvents: Novel solvents for ultrasound assisted liquid-liquid microextraction of thiophene », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 38, p. 590-597, sept. 2017, doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.08.023.
- [188] W. Jiang *et al.*, « Biodegradable choline-like deep eutectic solvents for extractive desulfurization of fuel », *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 115, p. 34-38, mai 2017, doi: 10.1016/j.cep.2017.02.004.
- [189] H. Zhao, G. A. Baker, D. V. Wagle, S. Ravula, et Q. Zhang, « Tuning Task-Specific Ionic Liquids for the Extractive Desulfurization of Liquid Fuel », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, n° 9, p. 4771-4780, sept. 2016, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b00972.
- [190] I. Cichowska-Kopczyńska, D. Warmińska, et B. Nowosielski, « Solubility of Carbon Dioxide in Deep Eutectic Solvents Based on 3-Amino-1-Propanol and Tetraalkylammonium Salts at Low Pressure », *Materials*, vol. 14, n° 3, p. 594, janv. 2021, doi: 10.3390/ma14030594.
- [191] Y. Liu *et al.*, « Ionic liquids/deep eutectic solvents for CO<sub>2</sub> capture: Reviewing and evaluating », *Green Energy Environ.*, vol. 6, n° 3, p. 314-328, juin 2021, doi: 10.1016/j.gee.2020.11.024.
- [192] Y. Gu, Y. Hou, S. Ren, Y. Sun, et W. Wu, « Hydrophobic Functional Deep Eutectic Solvents Used for Efficient and Reversible Capture of CO<sub>2</sub> », *ACS Omega*, vol. 5, n° 12, p. 6809-6816, mars 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c00150.
- [193] S. Sarmad, J.-P. Mikkola, et X. Ji, « Carbon Dioxide Capture with Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents: A New Generation of Sorbents », *ChemSusChem*, vol. 10, n° 2, p. 324-352, janv. 2017, doi: 10.1002/cssc.201600987.
- [194] F. Rabhi, F. Mutelet, et H. Sifaoui, « Solubility of Carbon Dioxide in Carboxylic Acid-Based Deep Eutectic Solvents », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 66, n° 1, p. 702-711, janv. 2021, doi: 10.1021/acs.jced.0c00844.
- [195] Y. K. Fang *et al.*, « Synthesis and thermo-physical properties of deep eutectic solvent-based graphene nanofluids », *Nanotechnology*, vol. 27, n° 7, Art. n° 7, 2016.
- [196] Y. C. Yan, W. Rashmi, M. Khalid, K. Shahbaz, T. Gupta, et N. Mase, « Potential application of deep eutectic solvents in heat transfer application », *J. Eng. Sci. Technol.*, vol. 12, p. 1-14, 2017.
- [197] R. Abedin, Y. Shen, J. C. Flake, et F. R. Hung, « Deep Eutectic Solvents Mixed with Fluorinated Refrigerants for Absorption Refrigeration: A Molecular Simulation Study »,

- J. Phys. Chem. B*, vol. 124, n° 22, p. 4536-4550, juin 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c01860.
- [198] R. Haghbakhsh, H. Peyrovedin, S. Raeissi, A. R. C. Duarte, et A. Shariati, « Energy Conservation in Absorption Refrigeration Cycles Using DES as a New Generation of Green Absorbents », *Entropy*, vol. 22, n° 4, p. 409, avr. 2020, doi: 10.3390/e22040409.
- [199] R. Haghbakhsh, H. Peyrovedin, S. Raeissi, A. R. C. Duarte, et A. Shariati, « Investigating the performance of novel green solvents in absorption refrigeration cycles: Energy and exergy analyses », *Int. J. Refrig.*, vol. 113, p. 174-186, mai 2020, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2020.01.013.
- [200] C. Zhu, S. Xue, R. Ikram, X. Liu, et M. He, « Experimental Study on Isobaric Molar Heat Capacities of a Deep Eutectic Solvent: Choline Chloride + Ethylene Glycol », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 65, n° 2, p. 690-695, févr. 2020, doi: 10.1021/acs.jced.9b00931.
- [201] X. Duan, B. Gao, C. Zhang, et D. Deng, « Solubility and thermodynamic properties of NH<sub>3</sub> in choline chloride-based deep eutectic solvents », *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 133, p. 79-84, juin 2019, doi: 10.1016/j.jct.2019.01.031.
- [202] D. Jovell *et al.*, « Insight on the Solubility of R134a in Fluorinated Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 65, n° 10, p. 4956-4969, oct. 2020, doi: 10.1021/acs.jced.0c00588.
- [203] Y. Shi et Y. Han, « Thermodynamic analysis of absorption energy storage cycle with choline based green solvents », *Sustain. Energy Technol. Assess.*, vol. 50, p. 101831, mars 2022, doi: 10.1016/j.seta.2021.101831.

# Chapitre II : Etude expérimentale des systèmes binaires {Eau + SEP}

## II.1 Introduction

La connaissance des propriétés thermodynamiques des fluides est nécessaire afin d'évaluer leur efficacité dans les procédés industriels [1]. Les fluides de travail {Eau + SEP} envisagés dans les transformateurs de chaleur par absorption requièrent une parfaite connaissance des propriétés thermodynamiques telles que les équilibres liquide-vapeur, l'enthalpie molaire d'excès et les capacités calorifiques ainsi que les propriétés physico-chimiques telle que la masse volumique ou les volumes molaires d'excès.

Ce chapitre décrit les dispositifs expérimentaux ainsi que les procédures développées pour les mesures des propriétés thermodynamiques des systèmes binaires {Eau + SEP}. Les données d'équilibre liquide-vapeur sont corrélées à l'aide du modèle thermodynamique NRTL (Non-Random Two-Liquid) alors que les propriétés thermodynamiques sont représentées à partir d'équations empiriques. L'ensemble de ces corrélations sera un outil précieux pour la simulation de procédés utilisant des fluides {Eau + SEP}.

## **II.2 Etude expérimentale**

### **II.2.1 Les produits étudiés**

Les caractéristiques des produits chimiques utilisés dans ce travail sont indiquées dans le tableau II.1. Le choix des SEPs a été effectué sur des critères tels que leur coût, leur toxicité et leurs propriétés physico-chimiques.

La bétaine est une source naturelle à faible coût. Elle est biodégradable, non toxique et principalement extraite de la betterave à sucre [2]. La choline est présente dans les matières premières utilisées habituellement dans la formulation des aliments pour animaux. Le chlorure de choline est synthétisé chimiquement par une réaction entre la triméthylamine, l'acide chlorhydrique et l'oxyde d'éthylène. Le coût du chlorure de choline est relativement faible.

Quatre solvants eutectiques profonds ont été étudiés : Chlorure de choline + glycérol (1 :2), Chlorure de choline + éthylène glycol (1 :2), Bétaine + glycérol (1 :3), Bétaine + éthylène glycol (1 :3) et Chlorure de choline + phénol (1 :2).

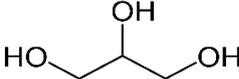
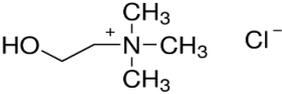
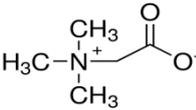
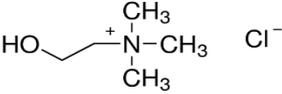
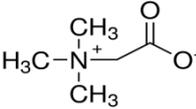
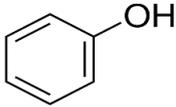
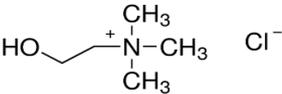
Le solvant eutectique profond Glyceline (Chlorure de Choline + Glycérol) (1 :2) provient de chez Scionix. La bétaine, le chlorure de choline, l'éthylène glycol et le phénol ayant une pureté  $\geq 98\%$  proviennent de chez Merck. Les caractéristiques des produits utilisés sont données dans le tableau II.1. La bétaine (HBA) et le chlorure de choline sont considérés comme des accepteurs de liaison hydrogène alors que l'éthylène glycol, le glycérol et le phénol comme des donneurs de liaison hydrogène (HBD). L'eau ultra pure a été fournie par l'unité de la purification de l'eau du laboratoire (ELGA, PureLab, UK). Les caractéristiques des solvants eutectiques profonds étudiés dans ce travail sont présentées dans le tableau II.2.

Tableau II.1: Tableau récapitulatif des produits utilisés.

Produit	Formule moléculaire	Nom UICPA	Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Teneur en eau (ppm)	Température de fusion (°C)	Source
Glyceline	C <sub>11</sub> H <sub>30</sub> ClNO <sub>4</sub>		107.93	978	-33.47 <sup>a</sup>	Scionix
Bétaïne	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	2-triméthylammonioacétate	117.15	425	293	
Ethylène glycol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Éthane-1,2-diol	62.07	310	-12.9	
Chlorure de choline	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> ClNO	2-hydroxyéthyl(triméthyl)azanium ; chlorure	139.62	305	302	Merck
Glycérol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Propane-1,2,3-triol ou 1,2,3-propanetriol	92.09	425	17.8	
Phénol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Phénol	94.11	≤ 5000	41	

<sup>a</sup>[3]

Tableau II.2: Les solvants eutectiques profonds étudiés.

HBD	HBA	Rapport molaire	Nomenclature
 <b>Glycérol</b>	 <b>Chlorure de choline</b>	2 : 1	ChCl : Gly
	 <b>Bétaine</b>	3 : 1	Bet : Gly
 <b>Ethylène glycol</b>	 <b>Chlorure de choline</b>	2 : 1	ChCl : EG
	 <b>Bétaine</b>	3 : 1	Bet : EG
 <b>Phénol</b>	 <b>Chlorure de choline</b>	2 : 1	ChCl : Phe

## **II.2.2 Préparation des solvants eutectiques profonds**

Tous les accepteurs de liaisons hydrogène utilisés pour la synthèse des SEP ont été séchés sous vide à 60°C. Les solvants eutectiques profonds (Bétaïne : Ethylène glycol), (Chlorure de choline : Ethylène glycol), (Bétaïne : Glycérol) et (Chlorure de choline : Phénol) ont été préparés en utilisant la méthode par chauffage. Chaque constituant du SEP a été pesé avec précision à l'aide d'une balance analytique (Denver Instrument Compagny TC-204) Les SEPs ont été préparés avec des rapports molaires bien définis (Bet : EG ; [1 :3]), (Bet : Gly; [1 :3]) et (ChCl : EG ; [1 :2]), (ChCl : Phe ; [1 :2]) dans des flacons de laboratoire DURAN® sous agitation à l'aide d'un barreau magnétique à une température de 343.15 K jusqu'à l'obtention d'un liquide homogène incolore [4]–[6].

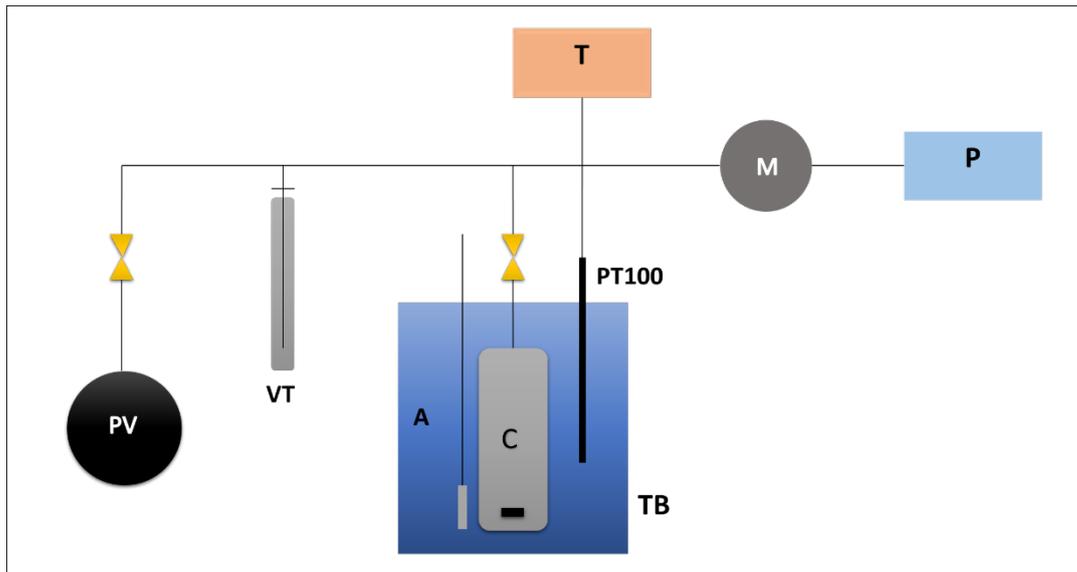
## **II.2.3 Etude des ELV des systèmes binaires (Eau + SEP)**

### **II.2.3.1 Méthode expérimentale**

La méthode du point de bulle est la plus adaptée aux mesures des équilibres liquide-vapeur des systèmes contenant des LIs et des SEPs [7]. Le dispositif expérimental utilisé est représenté schématiquement dans la figure (II.1). Il est basé sur une méthode statique et ne nécessite pas d'analyse de phases pour déterminer la composition de la phase liquide.

Les mesures d'équilibres liquide-vapeur de mélanges binaires ont été réalisées dans une cellule en verre. Cet appareil peut être utilisé pour la mesure de données isothermes P-x sur une gamme de températures allant de 283.15 K à 338.15 K et de pressions allant de 1 mbar à 1 bar. Le dispositif expérimental est constitué d'une cellule d'un volume interne d'environ 15 cm<sup>3</sup> maintenue à température constante à l'aide d'un bain thermostaté. La température à l'intérieur de la cellule est mesurée par un thermomètre à résistance de platine PT-100 avec une précision de  $\pm 0.05$  K. Les mélanges binaires sont pesés avant introduction à l'aide d'une balance analytique de résolution  $\pm 0.00001$ g. L'homogénéité de la composition de chaque phase est obtenue à l'aide d'un barreau aimanté recouvert de téflon. La phase vapeur est exclusivement composée du solvant. L'équilibre dans la cellule est un processus rapide. La pression est contrôlée à l'aide d'un capteur de pression (Druck DPI 282 associé à un afficheur PMP-4010) calibré avec une incertitude de 0.02 KPa. La méthode a été validée en mesurant l'équilibre

liquide – vapeur (ELV) du mélange binaire {acétonitrile + méthanol} où des données ELV fiables existent dans la littérature. L'expérience a été réalisée dans la gamme de température allant de 298.15 à 333.15 K. Afin d'éviter des corrections sur la composition de la phase liquide, le volume liquide du mélange binaire est beaucoup plus important que le volume de la phase vapeur. Dans ce travail, la phase de vapeur contient principalement le solvant (eau) puisque la pression saturante du SEP est très faible.



**Figure II.1:** Dispositif de mesure de point de bulle. PV : pompe à vide ; VT : piège à vide ; A : agitateur magnétique ; C : cellule d'équilibre ; PT-100 : sonde de température pt 100 ; T : indicateur de température, M : capteur de pression, P : afficheur de pression et TB : bain thermostaté.

### II.2.3.2 Modélisation thermodynamique des ELV

La pression du point de bulle d'un système binaire peut-être calculée à partir de l'équation (1) :

$$P = \frac{P_1^S \cdot x_1 \cdot \gamma_1}{c_1} + \frac{P_2^S \cdot x_2 \cdot \gamma_2}{c_2} \quad (1)$$

$$\text{avec : } C_i = \frac{\varphi_i^{vap}(T,P,y_1,y_2)}{\varphi_i^*(T,P_i^{sat})} \cdot \underbrace{\exp\left(\frac{1}{RT} \int_P^{P_i^{sat}} v_{liq}^* dP\right)}_{F_p} \quad i = 1,2 \quad (2)$$

Où  $P_i^{sat}$  est la pression saturante du constituant pure  $i$  à la température d'équilibre  $T$ ,  $x_i$  représente la fraction molaire du constituant  $i$  dans la phase liquide,  $\varphi_i^{vap}$  est la fugacité du constituant  $i$  dans la phase vapeur,  $\varphi_i^*$  est la fugacité du constituant pur  $i$  à la saturation et  $F_p$  est la correction de Poynting. Puisque les pressions sont suffisamment basses, les coefficients de fugacité peuvent être pris égal à 1 et le facteur de Poynting négligé.

Nous pouvons assumer que  $P_2^{sat}$  est égale à zéro pour les solvants eutectiques profonds. Dans ce cas, l'équation (1) est réduite à :

$$P = P_1^{sat} \cdot x_1 \cdot \gamma_1 \quad (3)$$

Le coefficient d'activité d'un soluté dans un mélange binaire peut-être calculé à l'aide du modèle NRTL [8] :

$$\ln\gamma_1^{NRTL} = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (4)$$

$$\text{Où } G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}), \quad \tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (5)$$

Les paramètres NRTL ( $g_{12}$ - $g_{22}$ ,  $g_{21}$ - $g_{11}$ ) sont obtenus par minimisation de la fonction objectif suivante :

$$F_{obj.} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{P_i^{exp} - P_i^{NRTL}}{P_i^{exp}} \right)^2 \quad (6)$$

Une relation linéaire fonction de la température est utilisée par représenter  $\Delta g_{ij}$  :

$$\Delta g_{ij} = a_{ij} + b_{ij}T \quad (7)$$

Dans cette étude, le paramètre  $\alpha_{ij}$  est fixée à 0.3.

## II.2.4 Etude expérimentale de la masse volumique

La masse volumique a été mesurée à l'aide d'un densimètre Anton Paar model DMA™ 4500 (Fig.II.2) à des températures comprises entre [293.15-348.15K] pour le système {H<sub>2</sub>O + ChCl : Gly}, {H<sub>2</sub>O + ChCl : EG}, {H<sub>2</sub>O + Bet : EG}, {H<sub>2</sub>O + Bet : Gly}, {H<sub>2</sub>O + ChCl : Phe} à la pression atmosphérique. Ce dispositif a une répétabilité de 0.00001 g.cm<sup>-3</sup> et une précision sur la masse volumique de 0.00005 g.cm<sup>-3</sup>. Il contient une cellule de mesure composée d'un tube en verre borosilicaté en forme de U, équipé de deux thermomètres en platine Pt 100 intégrés et d'éléments Peltier qui contrôlent la température. La précision des mesures de température est de 0.03 K.

Le densimètre est également équipé d'un oscillateur de référence intégré qui assure la stabilité à long terme. L'incertitude expérimentale globale estimée dans les mesures de la masse volumique était de  $\pm 5 \times 10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup> [9]. Le densimètre a été étalonné à l'aide d'eau pure et d'air. Les mélanges binaires ont été préparés en pesant une quantité précise de SEP et d'eau à l'aide d'une balance avec une incertitude de  $\pm 10^{-4}$  g.

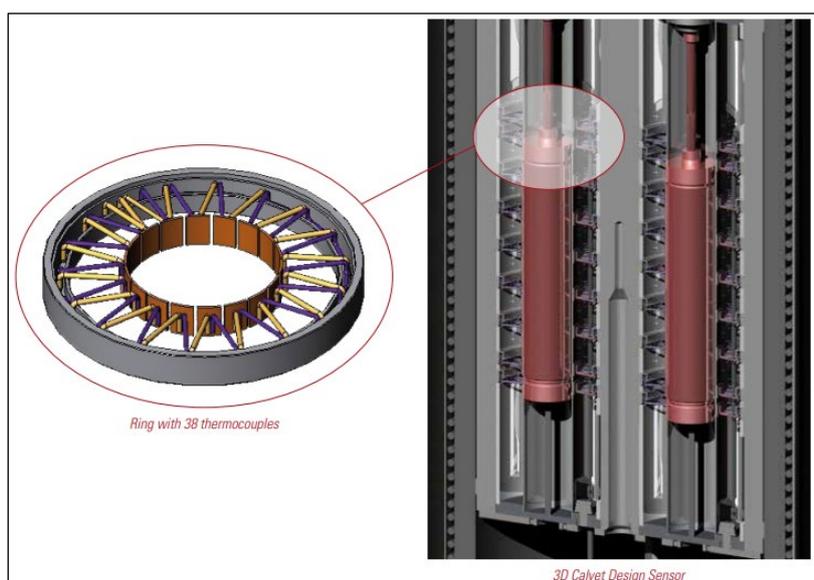


**Figure II.2** : densimètre Anton Paar model DMA™ 4500 [9].

## II.2.5 Etude calorimétrique

Le calorimètre C80 est un dispositif de mesure différentielle basé sur le principe des fluxmètres décrit par Tian et Calvet [10]. Le cœur du dispositif comprend un bloc calorimétrique jouant le rôle de thermostat dans lequel se trouvent deux fluxmètres ainsi qu'une sonde mesurant la température du bloc. Deux cellules viennent s'insérer dans des puits cylindriques prévus à cet effet. La description détaillée du calorimètre est donnée dans la figure (II.3). Deux fluxmètres sensibles et symétriques constitués d'un grand nombre de thermocouples connectés en série, entourent chaque cellule et les relie thermiquement au bloc calorimétrique. Les deux piles fluxométriques sont montées en opposition, de manière à délivrer un signal électrique proportionnel à la différence entre les flux de chaleur échangés entre chacune des deux cellules et le bloc. Ce signal est constitué par un pic dont l'aire est proportionnelle à la quantité de chaleur mise en jeu lors du mélange (Fig.II.6).

Un étalonnage par effet Joule permet d'établir la valeur du coefficient de proportionnalité, caractéristique de la sensibilité du calorimètre. La précision sur la température est de  $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$  et il possède une résolution de  $0.01\mu\text{W}$  pour le flux de chaleur [11]. La plage de température d'analyse est comprise entre la température ambiante et 573 K.



**Figure II.3** : le détecteur calorimétrique de Calvet [12].

### II.2.5.1 Mesure expérimentale de la capacité calorifique

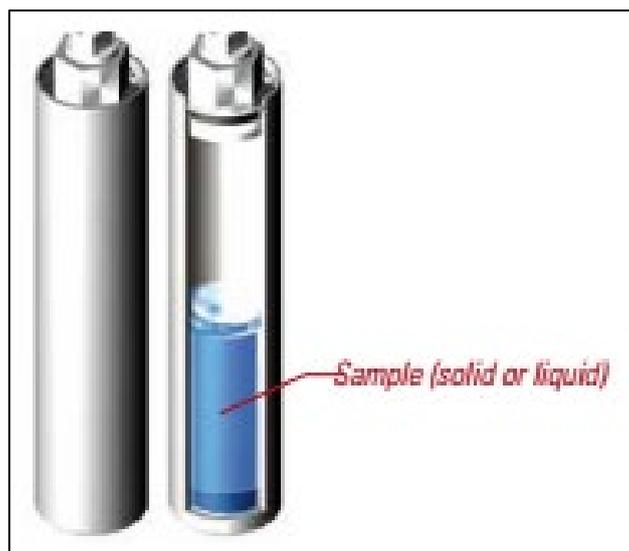
Une paire de cellules cylindriques en hastelloy fermés hermétiquement par un bouchon (Fig.II.4) a été utilisée afin de déterminer le flux thermique (énergie absorbée par les échantillons) à différentes températures.

Pour éliminer toutes traces d'eau et de composés volatils, chaque SEP a été séché à température modérée (333.15 K) sous vide pendant 24 h avant chaque mesure. Tous les mélanges binaires ( $H_2O + SEP$ ) ont été préparés en pesant une quantité précise de SEP et d'eau ultrapure à l'aide d'une microbalance (Sartorius) avec une incertitude de  $\pm 10^{-4}$  g. L'homogénéité a été assurée en utilisant un agitateur magnétique recouvert de téflon pendant 30 min. Tous les échantillons ont été préparés juste avant les mesures pour éviter toute variation de composition.

Environ 2 ml d'échantillon sont introduits dans la cellule. La cellule est ensuite fermée hermétiquement. Les mesures de capacité calorifique ont été réalisées à des températures allant de 293.15 K à 338.15 K avec une vitesse de chauffage de  $0.3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . La détermination de la capacité calorifique est basée sur la méthode par étapes. Deux mesures sont effectuées puisque le calcul de  $C_p$  nécessite la connaissance des signaux de flux de chaleur des récipients de mesure et de référence vides (blanc) et du récipient de mesure contenant une masse précise de l'échantillon à étudier. La capacité calorifique est calculée selon l'équation suivante :

$$C_p = \frac{Q_s - Q_b}{m_s \times \Delta T} \quad (8)$$

Où  $Q_s$  et  $Q_b$  correspondent aux flux mesurés pour le blanc et pour l'échantillon pour l'incrément de température  $\Delta T$ , respectivement.  $m_s$  est la masse de l'échantillon dans le récipient de mesure. Afin de vérifier la fiabilité de l'appareil, la capacité calorifique de l'eau ultra pure a été mesurée et comparée avec les données publiées dans la littérature.



**Figure II.4 :** Récipient cylindrique en Hastelloy avec un bouchon, fermé hermétiquement [12].

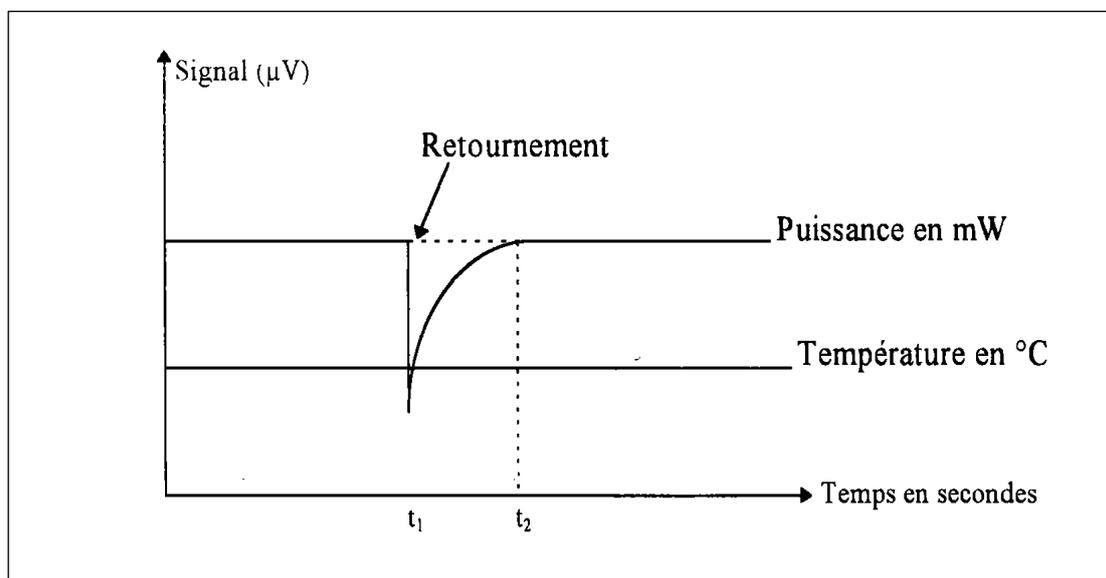
### II.2.5.2 Mesure de l'enthalpie d'excès

L'enthalpie d'excès des mélanges binaires de {Eau + SEP} a été mesurée à l'aide du calorimètre Setaram C80 à la température de 303.15 K et à la pression atmosphérique.

Pour cette étude, des cellules de mélange à deux compartiments ont été utilisées. Le compartiment inférieur contenant l'échantillon volatil (dans notre cas, l'eau ou l'éthanol) est fermé par un capuchon mobile. Le SEP est ajouté sur le bouchon puis la cellule est fermée. Ensuite, la cellule est placée dans le calorimètre. La température d'analyse est stabilisée pendant 3 heures puis le mécanisme d'inversion du calorimètre est activé en tournant la cellule à 180° (figure.II.5). Le capuchon mobile se déplace alors dans la cellule et agit comme un système d'agitation pour l'échantillon. Le calorimètre détecte tout dégagement ou absorption de chaleur dû au mélange. A titre d'exemple, la figure (II.6) présente un signal calorimétrique. La température est maintenue constante environ une heure jusqu'à ce que le système revienne aux conditions initiales (c'est-à-dire à sa ligne de base).



**Figure II.5 :** à gauche : Cellule de mélange à inversion ; à droite : calorimètre C80 inversé (utilisant le mécanisme d'inversion) [13].



**Figure II.6 :** Exemple de signal calorimétrique.

Le signal électrique est relié à l'effet calorimétrique selon :

$$\int_{t_1}^{t_2} P_e \cdot dt = \frac{1}{\sigma} \int_{t_1}^{t_2} S \cdot dt \quad (9)$$

Où  $P_e$  correspond à la puissance mise en jeu au cours de la thermogénèse. Le terme  $\int_{t_1}^{t_2} P_e \cdot dt$  représente la chaleur échangée,  $H^E$ , au cours du processus. Cet effet thermique est relié au signal électrique,  $\int_{t_1}^{t_2} S \cdot dt$  et dépend de la sensibilité  $\sigma$  du calorimètre.

## II.3 Résultats et discussion

### II.3.1 Mesures des équilibres liquide-vapeur

Les points de bulle de cinq systèmes binaires ( $H_2O + SEP$ ) ont été mesurés à l'aide du dispositif de mesure de point de bulle décrit dans le paragraphe II.2.3.

Le dispositif a été validé en mesurant la pression saturante de l'eau pure à des températures comprises entre 303.15 et 333.15 K. Les résultats obtenus ont été comparés aux données disponibles dans la littérature [14]. L'écart entre nos mesures expérimentales et celles publiées dans la littérature est de 0.30 % (Tableau II.3).

**Tableau II.3 :** Comparaison des pressions saturantes de l'eau pure mesurées dans ce travail et celles publiées dans la littérature [14].

T (K)	$P^{exp}$ (Pa)	$P^{lit}$ (Pa) [14]	$\Delta P$ %
303.15	4241	4247	0.14
308.15	5625	5629	0.07
312.15	7398	7384.9	0.18
318.15	9586	9595	0.09
323.15	12290	12352	0.50
328.15	15690	15762	0.46
333.15	19820	19946	0.64
			<b>0.30</b>

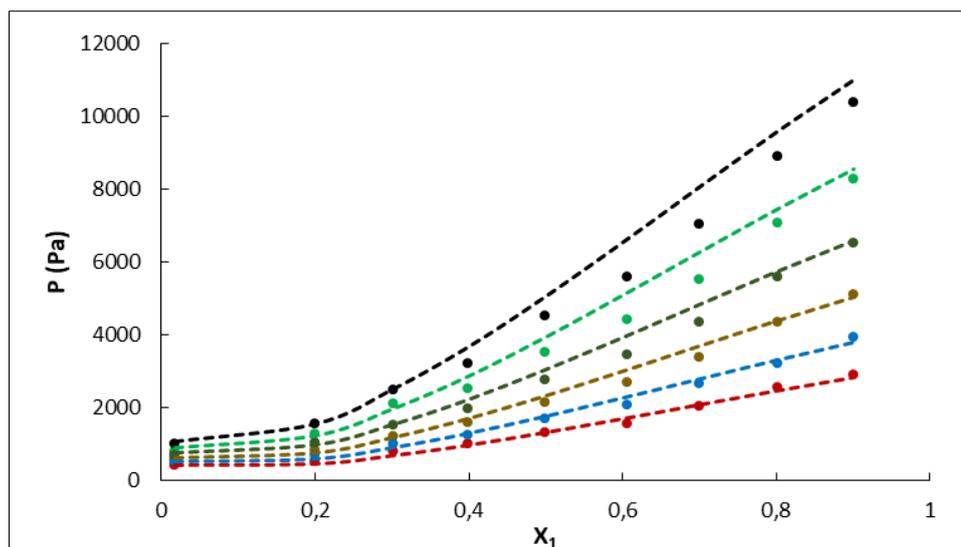
Les résultats obtenus pour les systèmes binaires  $\{H_2O + ChCl : Gly\}$ ,  $\{H_2O + ChCl : EG\}$ ,  $\{H_2O + Bet : EG\}$ ,  $\{H_2O + Bet : Gly\}$ ,  $\{H_2O + ChCl : Phe\}$  sont présentés dans l'annexe I (tableaux A.1 à A.5). Les diagrammes de phases isothermes d'équilibre liquide-vapeur mesurés dans cette étude sont représentés dans les figures (II.7-II.11).

Sur toute la plage de température étudiée, l'expérience montre que les solutions riches en solvant eutectique profond ont des points de bulle faibles tandis que les solutions riches en eau ont des points de bulle proches de celle de l'eau. Par ailleurs, un comportement similaire a été

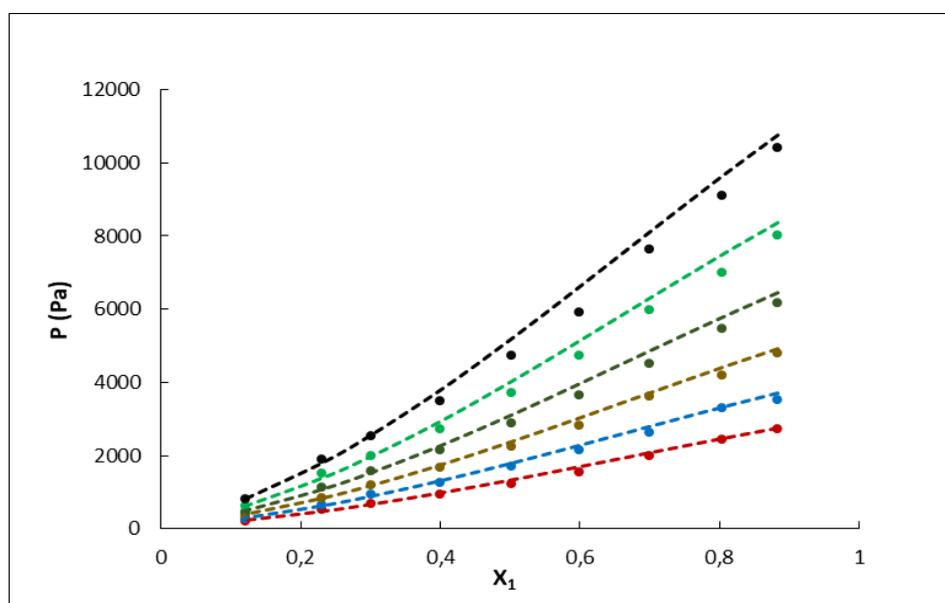
observé dans le travail de Shahbaz [15] et Wu [16], ce qui confirme les résultats que nous avons obtenu dans ce travail.

Les coefficients d'activité des systèmes binaires  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl} : \text{Gly}\}$ ,  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl} : \text{EG}\}$ ,  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{Bet} : \text{EG}\}$  et  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{Bet} : \text{Gly}\}$  sont inférieurs à 1. Par conséquent, ces systèmes présentent une déviation négative à l'idéalité. Cette observation implique que les interactions (SEP-H<sub>2</sub>O) sont plus fortes que les interactions entre les molécules similaires (SEP - SEP et H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>O). A l'inverse, les coefficients d'activité pour le système binaire  $\{\text{eau} + \text{ChCl} : \text{Phe}\}$  sont supérieurs à l'unité. Dans ce cas, le système binaire  $\{\text{eau} + \text{ChCl} : \text{Phe}\}$  montre une déviation positive de la loi de Raoult. Dans ce cas, les interactions SEP - SEP et H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>O sont plus fortes que celles observées dans le mélange (Eau - SEP). Des études RMN ont été menées afin de mieux comprendre les interactions moléculaires dans un solvant eutectique profond et l'impact de présence d'eau dans ce solvant [17]. Les résultats montrent que les interactions entre les constituants des SEPs deviennent plus faibles lorsque la teneur en eau atteint 25 %. On observe une rupture de la liaison hydrogène au sein des SEPs lorsque l'ajout d'eau approche 50 % [18].

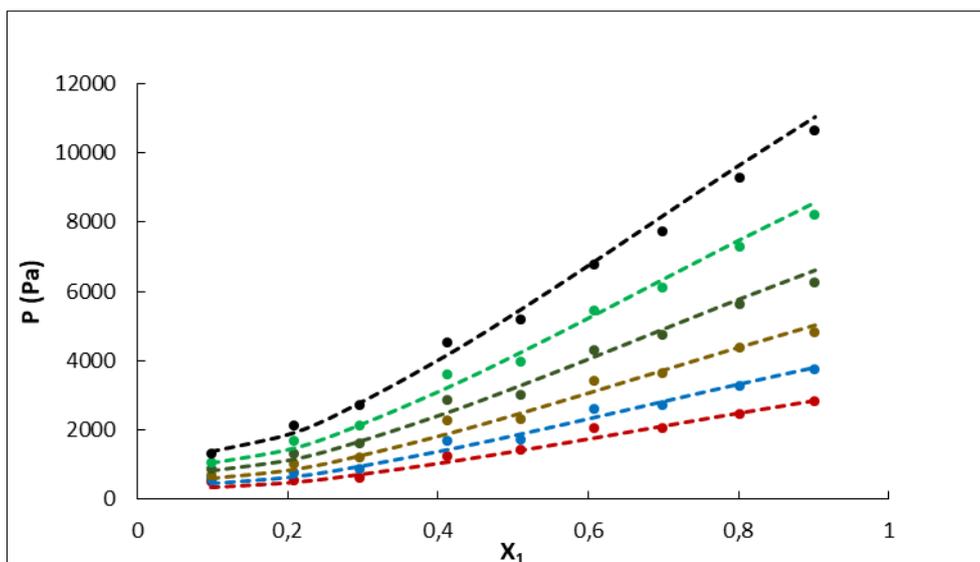
Cette étude montre également l'impact du choix du HBA et du HBD sur la courbe de bulle des systèmes (eau + SEP). En effet, la courbe de bulle des systèmes binaires contenant un SEP à base d'éthylène glycol est inférieure à celle d'un système contenant un SEP à base de glycérol ou à base de phénol. Par ailleurs, les pressions de vapeur des systèmes aqueux contenant des SEPs à base de bétaïne sont plus élevées que celles contenant des SEPs à base de chlorure de choline, en particulier à des températures plus élevées. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les forces intermoléculaires et les liaisons hydrogène dans les SEPs à base de bétaïne sont relativement faibles et que moins d'énergie est nécessaire pour la rupture de ces liaisons.



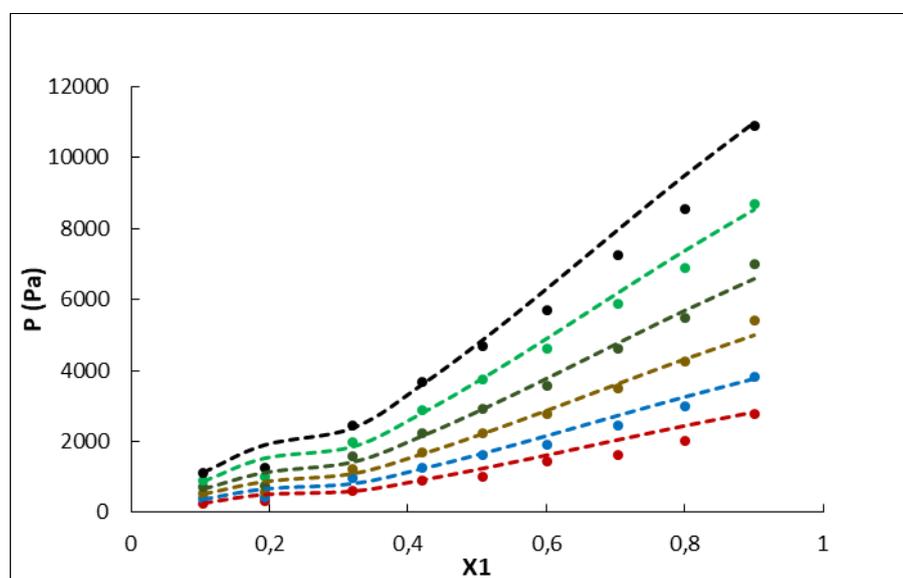
**Figure II.7:** Points de bulle du système binaire  $\{\text{H}_2\text{O} (1) + \text{ChCl} : \text{Gly} (2)\}$  en fonction de la fraction molaire en eau aux températures suivantes: (●)  $T=298.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=303.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=308.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=313.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=318.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=323.15 \text{ K}$ ; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées par le modèle NRTL.



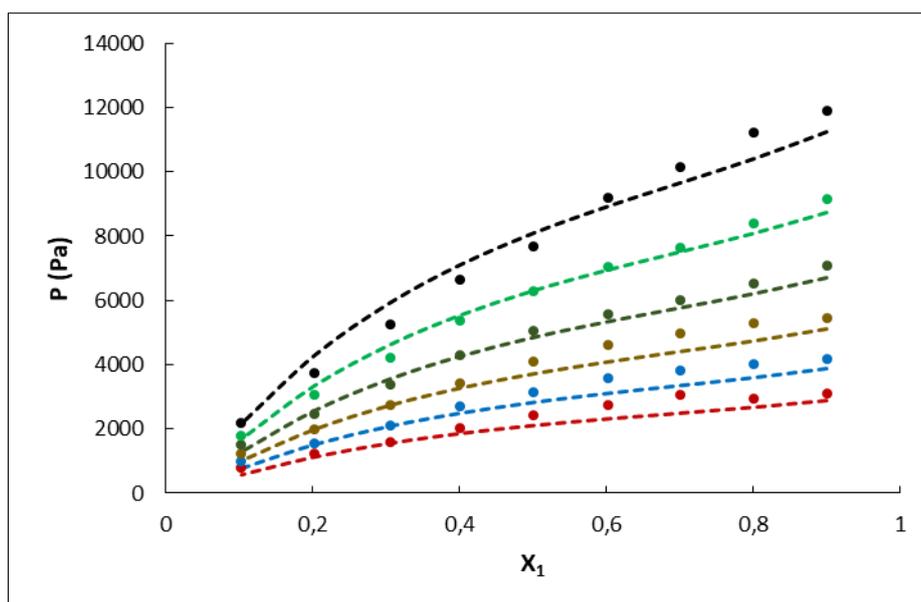
**Figure II.8:** Points de bulle du système binaire  $\{\text{H}_2\text{O} (1) + \text{Bet} : \text{EG} (2)\}$  en fonction de la fraction molaire en eau aux températures suivantes: (●)  $T=298.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=303.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=308.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=313.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=318.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=323.15 \text{ K}$ ; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées par le modèle NRTL.



**Figure II.9:** Points de bulle du système binaire  $\{\text{H}_2\text{O} (1) + \text{Bet} : \text{Gly} (2)\}$  en fonction de la fraction molaire en eau aux températures suivantes: (●)  $T=298.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=303.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=308.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=313.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=318.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=323.15 \text{ K}$ ; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées par le modèle NRTL.



**Figure II.10:** Points de bulle du système binaire  $\{\text{H}_2\text{O} (1) + \text{ChCl} : \text{EG} (2)\}$  en fonction de la fraction molaire en eau aux températures suivantes: (●)  $T=298.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=303.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=308.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=313.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=318.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=323.15 \text{ K}$ ; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées par le modèle NRTL.



**Figure II.11:** Points de bulle du système binaire  $\{\text{H}_2\text{O} (1) + \text{ChCl} : \text{Phe} (2)\}$  en fonction de la fraction molaire en eau aux températures suivantes: (●)  $T=298.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=303.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=308.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=313.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=318.15 \text{ K}$ ; (●)  $T=323.15 \text{ K}$ ; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées par le modèle NRTL.

Les données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur ont été corrélées à l'aide du modèle NRTL (Eq.4) décrit dans la section précédente (II.2.3.2). Le paramètre  $\alpha$  a été fixé égal à 0.3 pour l'ensemble des systèmes étudiés. Les paramètres NRTL correspondants à chaque système binaire ainsi que les écarts entre les valeurs calculées et les données expérimentales sont présentés dans le tableau (II.4). Les résultats obtenus montrent que le modèle NRTL permet de bien représenter les équilibres liquide-vapeur des systèmes  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{SEP}\}$ .

**Tableau II.4 :** Paramètres du modèle NRTL pour les données ELV des systèmes  $\{\text{H}_2\text{O} (1) + \text{SEP} (2)\}$ .

Paramètres NRTL						
Systèmes binaires	$a_{12}/(\text{J.mol}^{-1})$	$a_{21}/(\text{J.mol}^{-1})$	$b_{12}/(\text{J.mol}^{-1})$	$b_{21}/(\text{J.mol}^{-1})$	$\alpha$	ARD
$\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl:Gly}\}$	1.0	156.81	-5.93	-0.44	0.3	7.58
$\{\text{H}_2\text{O} + \text{Bet:EG}\}$	-3.07	35.81	-5.87	-0.11	0.3	5.45
$\{\text{H}_2\text{O} + \text{Bet:Gly}\}$	-1.499	-11.024	-5.184	0.093	0.3	6.82
$\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl:EG}\}$	-1.500	-14.267	-9.516	0.146	0.3	6.96

$\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl:Phe}\}$	2204.830	0.219	2.628	-0.015	0.3	7.63
--	----------	-------	-------	--------	-----	------

### II.3.2 Masse volumique et volume molaire d'excès $V^E$

Les mesures de masse volumique des systèmes binaires  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl} : \text{Gly}\}$ ,  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl} : \text{EG}\}$ ,  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{Bet} : \text{EG}\}$ ,  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{Bet} : \text{Gly}\}$ ,  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl} : \text{Phe}\}$  ont été effectuées sur un intervalle de température allant de 293.15 K à 333.15 K sur toute la gamme de composition. Les mesures sont reportées dans les tableaux (A.6 – A.10) de l'annexe I.

Les masses volumiques des solvants eutectiques profonds purs présentent des valeurs plus élevées que celles de l'eau. Les masses volumiques de ces solvants eutectiques profonds diminuent en présence d'eau. L'analyse des données permet de conclure que la masse volumique de la bétaïne/glycérol est supérieure à celle de tous les autres SEPs étudiés dans ce travail et que la masse volumique de chlorure de choline /phénol apparait la plus faible. On observe que la densité des SEPs évolue selon :  $\text{Bet} : \text{Gly} > \text{ChCl} : \text{Gly} > \text{Bet} : \text{EG} > \text{ChCl} : \text{EG} > \text{ChCl} : \text{Phe}$ . Pour un même accepteur de liaison hydrogène, les SEPs constitués de bétaïne présentent des masses volumiques plus élevées que les SEPs à base de ChCl. Une augmentation de la température conduit à une élévation du volume libre qui entraîne une diminution de la masse volumique. On observe également une augmentation de la masse volumique en fonction du nombre de groupes fonctionnels OH sur le donneur de liaison hydrogène. La présence d'un nombre plus important de groupements hydroxyle augmente les liaisons hydrogène entre les constituants des SEPs et à la réduction du volume libre disponible [19].

L'effet de la température sur les masses volumiques des SEPs purs et des différents systèmes binaires  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{SEP}\}$  est illustré dans les figures (II.12–II.17). Pour une composition donnée, on observe une diminution de la masse volumique lorsque la température augmente. A une température fixée, la masse volumique diminue lorsque la quantité d'eau augmente.

Une série de mesures de masse volumique de l'éthaline, de la glyceline et de leurs mélanges avec l'eau a été effectuée par Li et al. [20]. Leurs données sur l'éthaline et la glyceline sont en parfait accord avec celles rapportées dans le présent travail puisqu'un écart entre les deux séries de données est de 0.001% et 0.01%, respectivement. Les masses volumiques expérimentales des systèmes binaires  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{Bet} : \text{EG}\}$  et  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{Bet} : \text{Gly}\}$  ont également été rapportées. Les

données publiées par Li et al. présentent un écart avec notre étude de 0.01% pour {H<sub>2</sub>O + Bet: EG} et 0.02% pour {H<sub>2</sub>O + Bet: Gly} [21], [22].

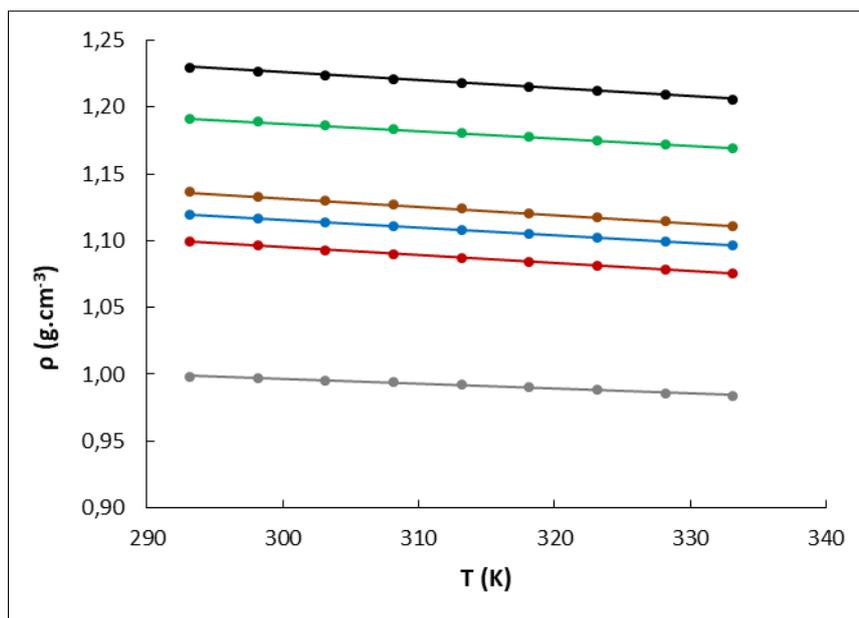
Les masses volumiques mesurées expérimentalement ont été corrélées à l'aide de l'équation suivante :

$$\rho = \sum_{i=0}^3 (a_i + b_i T) x_2^i \quad (10)$$

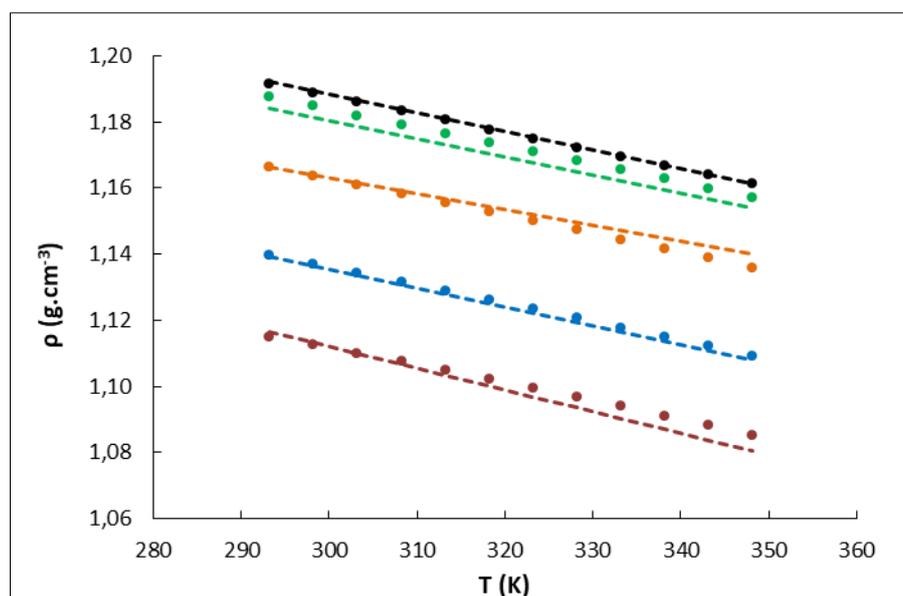
où  $a_i$  and  $b_i$  représentent les paramètres de régression, et  $x_2^i$  est la fraction molaire du SEP. Le tableau (II.5) donne les paramètres ajustés en utilisant l'approche des moindres carrés ainsi que les déviations relatives moyennes entre les valeurs calculées et les données expérimentales.

**Tableau II.5 :** Paramètres de corrélation des systèmes {H<sub>2</sub>O (1) + SEP (2)} calculé par l'Eq (10).

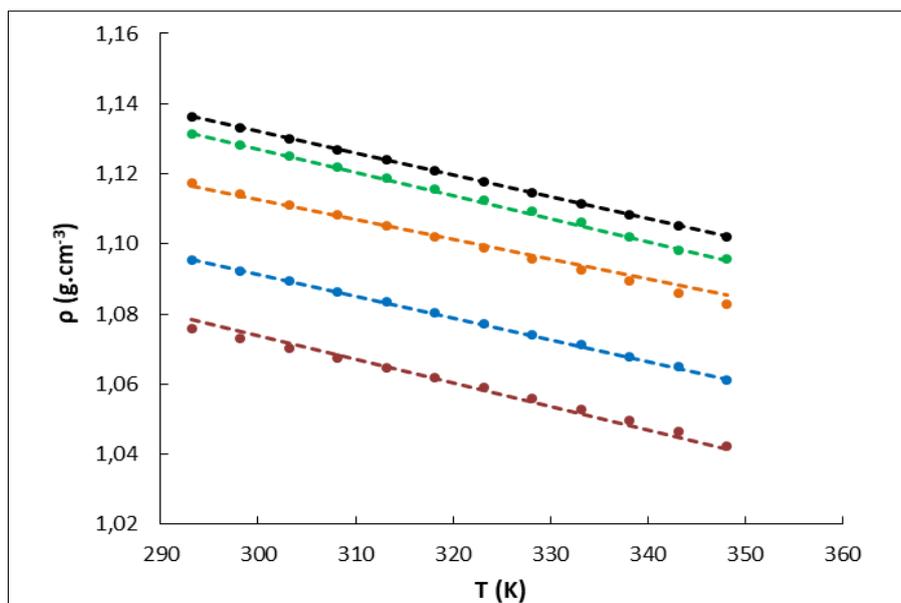
Systèmes binaires	a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	b <sub>0</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	ARD
{H <sub>2</sub> O + ChCl:Gly}	1.3157	-0.0101	-0.1493	0.2730	-0.0009	0.0016	-0.0015	0.0000	0.20
{H <sub>2</sub> O + Bet:EG}	1.2787	-0.0095	-0.0464	0.1674	-0.0009	0.0012	-0.0012	0.0000	0.10
{H <sub>2</sub> O + Bet:Gly}	1.3256	-0.0093	-0.0506	0.3000	-0.0009	0.0019	-0.0021	0.0000	0.17
{H <sub>2</sub> O + ChCl:EG}	1.0396	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000	1.18
{H <sub>2</sub> O + ChCl:Phe}	1.2582	-0.0096	-0.0466	0.1164	-0.0008	0.0008	-0.0008	0.0000	0.07



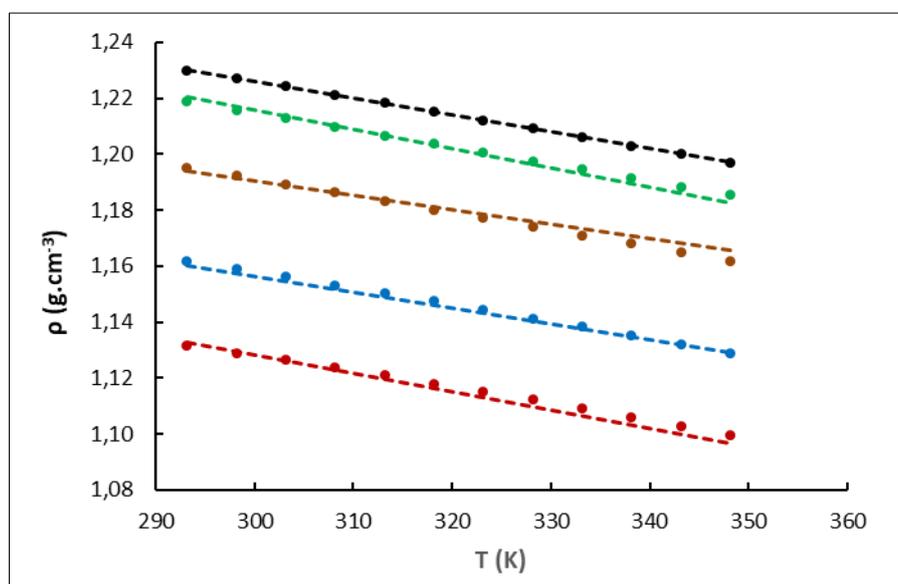
**Figure II.12:** Masse volumique des SEPs purs en fonction de la température (●) {Chlorure de choline/Phénol}; (●) {Chlorure de choline/Ethylène glycol}; (●) {Bétaïne/ Ethylène glycol }; (●) {Chlorure de choline/Glycérol}; (●) {Bétaïne/Glycérol}; (●) {Eau}.



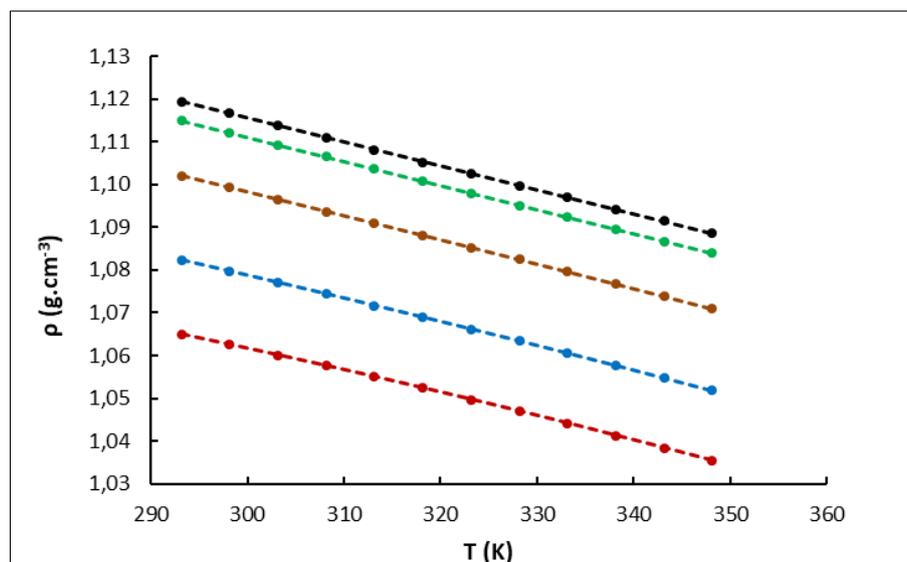
**Figure II.13:** Masse volumique de système {H<sub>2</sub>O (1) + ChCl: Gly (2)} en fonction de la température à différentes fractions molaires en SEP : (●)  $x_2=0.2$ ; (●)  $x_2=0.3$ ; (●)  $x_2=0.5$ ; (●)  $x_2=0.8$ ; (●) SEP pure. La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (10).



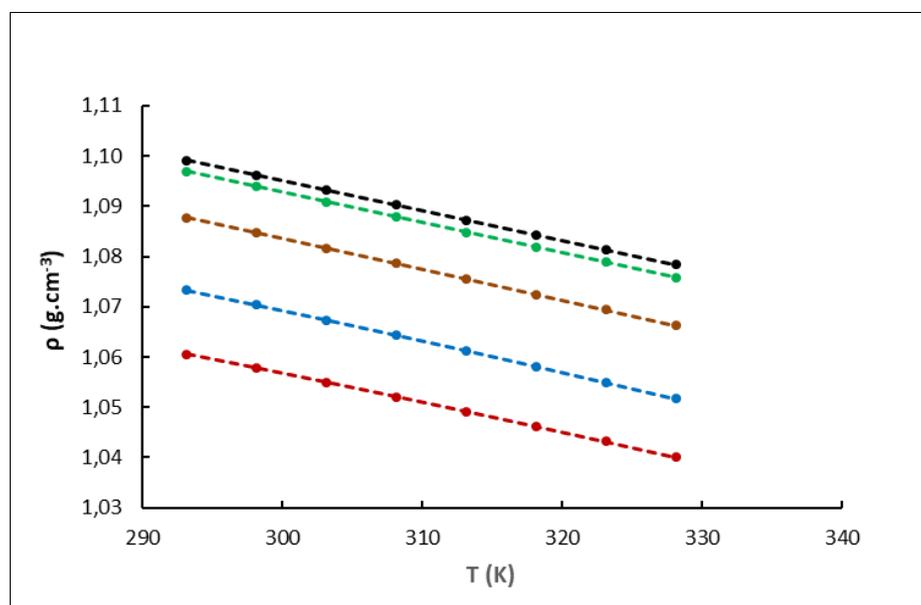
**Figure II.14:** Masse volumique de système  $\{\text{H}_2\text{O}$  (1) + Bet: EG (2) $\}$  en fonction de la température à différentes fractions molaires de SEP : (●)  $x_2=0.2$ ; (●)  $x_2=0.3$ ; (●)  $x_2=0.5$ ; (●)  $x_2=0.8$ ; (●) SEP pure. La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (10).



**Figure II.15:** Masse volumique de système  $\{\text{H}_2\text{O}$  (1) + Bet: Gly (2) $\}$  en fonction de la température à différentes fractions molaires de SEP : (●)  $x_2=0.2$ ; (●)  $x_2=0.3$ ; (●)  $x_2=0.5$ ; (●)  $x_2=0.8$ ; (●) SEP pure. La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (10).



**Figure II.16:** Masse volumique de système  $\{\text{H}_2\text{O} (1) + \text{ChCl} : \text{EG} (2)\}$  en fonction de la température à différentes fractions molaires de SEP : (●)  $x_2=0.2$ ; (●)  $x_2=0.3$ ; (●)  $x_2=0.5$ ; (●)  $x_2=0.8$ ; (●) SEP pure. La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (10).



**Figure II.17:** Masse volumique de système  $\{\text{H}_2\text{O} (1) + \text{ChCl} : \text{Phe} (2)\}$  en fonction de la température à différentes fractions molaires de SEP : (●)  $x_2=0.2$  ; (●)  $x_2=0.3$  ; (●)  $x_2=0.5$  ; (●)  $x_2=0.8$  ; (●) SEP pure. La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (10).

Les données de la masse volumique expérimentales peuvent être utilisées pour calculer le volume molaire d'excès  $V^E$  en utilisant la relation :

$$V^E = V_m - \sum_i x_i V_i^* \quad (11)$$

où  $V_m$ ,  $x_i$ ,  $V_i^*$  correspondent au volume molaire du mélange à la fraction molaire et au volume molaire du constituant  $i$ , respectivement. Une formule polynomiale de type Redlich–Kister a été utilisée pour corrélérer les volumes molaires d'excès,  $V^E$ , en fonction de la composition et de la température :

$$V^E = x_1 x_2 \sum_{j=1}^3 A_j (x_1 - x_2)^j \quad (12)$$

$$A_j = a_j + b_j(T)K \quad (13)$$

où  $x_1$  and  $x_2$  correspondent aux fractions molaires de l'eau et du SEP, respectivement. Les paramètres Redlich–Kister  $A_j$  de l'équation (13) sont donnés dans le tableau (II.6).

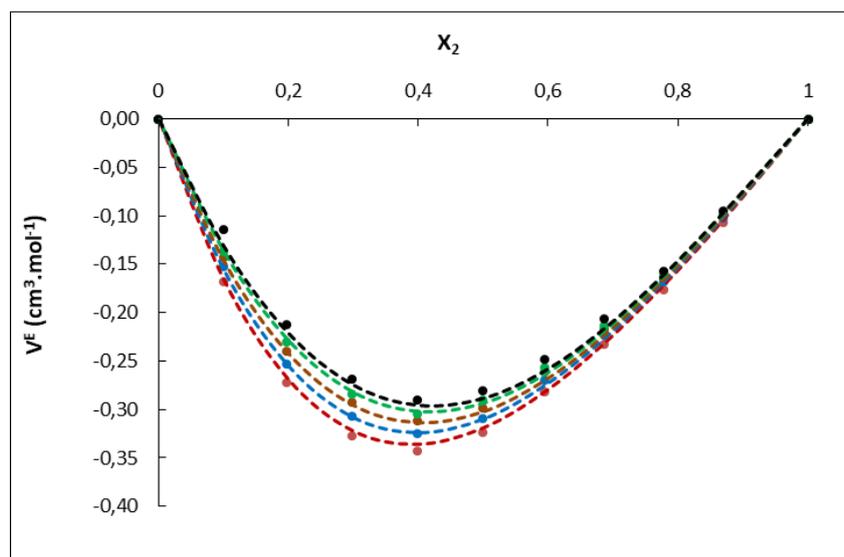
**Tableau II.6 :** Paramètres de l'équation (13) permettant de calculer les volumes molaires d'excès des systèmes {H<sub>2</sub>O (1) + SEP (2)}.

Systèmes binaires	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	b <sub>1</sub>	b <sub>2</sub>	b <sub>3</sub>	ARD
{H <sub>2</sub> O + ChCl:Gly}	-2.2882	2.2631	-1.5144	0.0034	-0.0056	0.0046	9.95
{H <sub>2</sub> O + Bet:EG}	-2.3004	-0.0001	-0.6282	0.0029	0.0010	0.0025	9.03
{H <sub>2</sub> O + Bet:Gly}	-2.9785	-0.0001	-0.0824	0.0053	0.0016	-0.0003	4.39
{H <sub>2</sub> O + ChCl:EG}	-2.3783	-0.0001	-0.5737	0.0037	0.0006	0.0029	4.88
{H <sub>2</sub> O + ChCl:Phe}	-5.1977	-0.0001	-1.0251	0.0146	-0.0013	0.0035	10.01

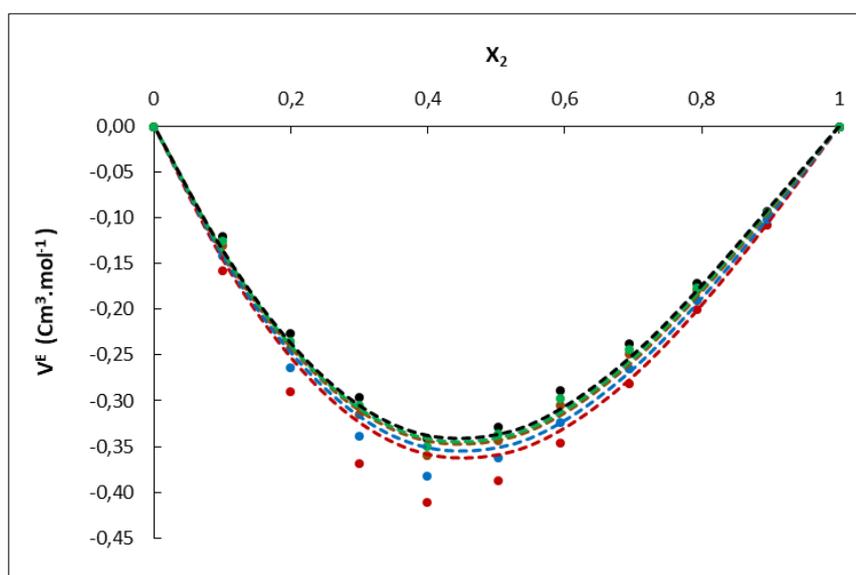
Les figures (II.18–II.22) présentent l'évolution du volume molaire d'excès  $V^E$  en fonction de la fraction molaire en SEP pour les cinq mélanges binaires (eau + SEP) pour différentes températures.

Les valeurs et les signes de volume molaire d'excès fournissent des informations très importantes sur les interactions entre les composants dans un mélange. Dans cette étude, les valeurs des  $V^E$  sont négatives et ont des valeurs significatives à chaque température sur toute la gamme de composition pour tous les systèmes binaires. En général, un volume molaire d'excès négatif peut être causé par deux mécanismes concurrents. D'une part, les interactions entre les molécules de solvant eutectique profond et celles de l'eau dans le mélange sont plus fortes que celles observés dans les corps purs. D'autre part, une réorganisation des molécules d'eau et de SEP dans le mélange entraîne une contraction du volume [23]–[25]. Ces deux mécanismes peuvent agir dans la même direction pour conduire à des volumes d'excès molaires négatifs ou bien se concurrencer et le signe de  $V^E$  dépendra du comportement du fluide. Les valeurs absolues de  $V^E$  pour les mélanges (eau + SEP) diminuent lorsque la température augmente. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que les interactions intermoléculaires entre (eau – eau) et (SEP – SEP) diminuent plus fortement que les interactions entre l'eau et le solvant eutectique profond, lorsque la température augmente, résultant en un plus petit volume du mélange à des températures plus élevées en raison des interactions fortes [26]. Li et ses collaborateurs ont également observé que le  $V^E$  des systèmes (eau + éthaline ou glyceline) diminue lorsque la température augmente de 298.15 K à 323.15 K [20].

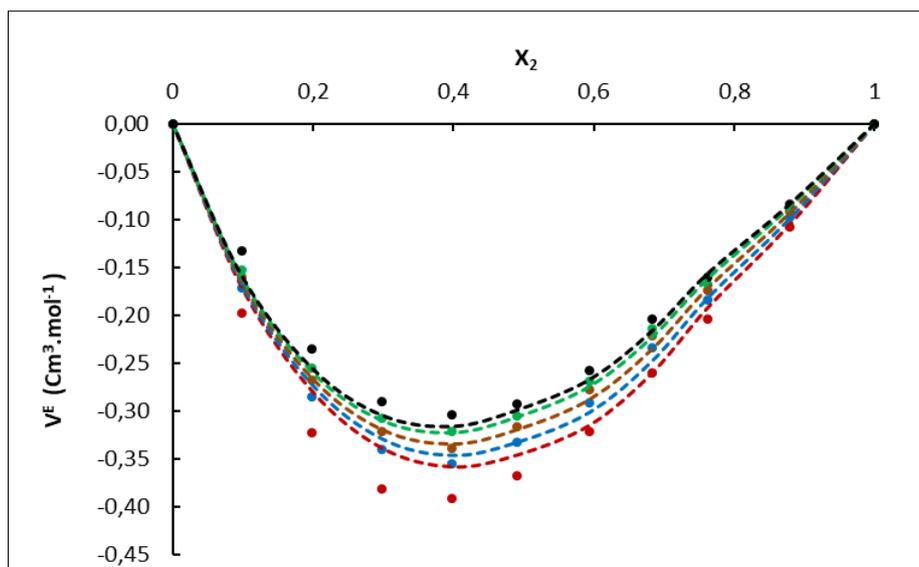
Il est intéressant de noter que le volume molaire d'excès prend une valeur maximale pour les mélanges  $\{H_2O + ChCl : Gly\}$ ,  $\{H_2O + Bet : EG\}$ ,  $\{H_2O + Bet : Gly\}$  pour une fraction molaire en SEP égale à 0.4. Pour les systèmes binaires  $\{H_2O + ChCl : EG\}$  et  $\{H_2O + ChCl : Phe\}$ , la valeur maximale est atteinte pour une fraction molaire en SEP de 0.5 et de 0.6, respectivement.



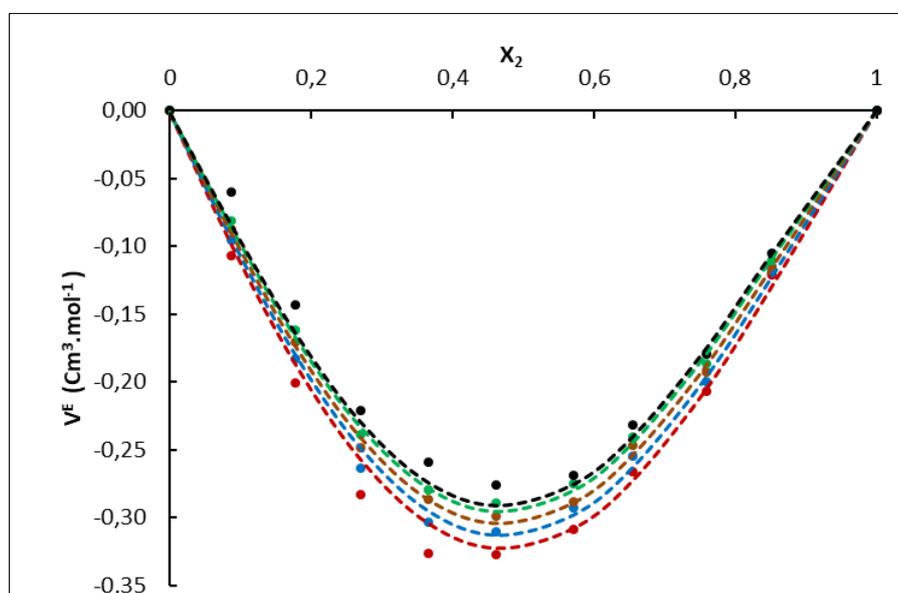
**Figure II.18:** volume d'excès molaire expérimental  $V^E$  de  $\{H_2O (1) + ChCl : Gly (2)\}$  en fonction de la fraction molaire de SEP a différent température  $T$ : (●)  $T=298.15$  K; (●)  $T =308.15$  K; (●)  $T =318.15$  K; (●)  $T =328.15$  K; (●)  $T =333.15$  K. La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (12).



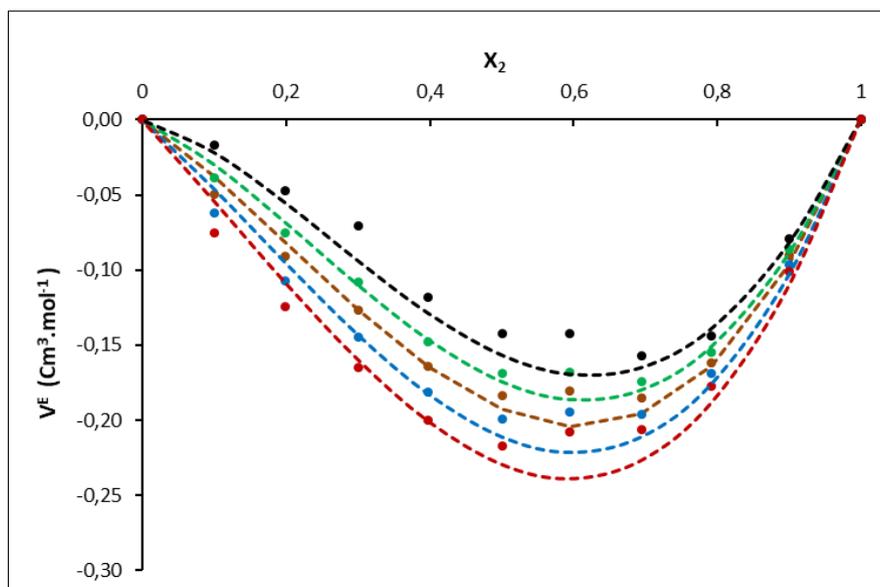
**Figure II.19:** volume d'excès molaire expérimental  $V^E$  de  $\{H_2O (1) + Bet : EG (2)\}$  en fonction de la fraction molaire de SEP a différent température  $T$ : (●)  $T=298.15$  K; (●)  $T =308.15$  K; (●)  $T =318.15$  K; (●)  $T =328.15$  K; (●)  $T =333.15$  K. La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (12).



**Figure II.20:** volume d'excès molaire expérimental  $V^E$  de  $\{H_2O (1) + \text{Bet} : \text{Gly} (2)\}$  en fonction de la fraction molaire de SEP a différent température T: (●) T=298.15 K; (●) T =308.15 K; (●) T =318.15 K; (●) T =328.15 K; (●) T =333.15 K; La ligne de tiret est calculée par l'équation (12).



**Figure II.21:** volume d'excès molaire expérimental  $V^E$  de  $\{H_2O (1) + \text{ChCl} : \text{EG} (2)\}$  en fonction de la fraction molaire de SEP a différent température T: (●) T=298.15 K; (●) T =308.15 K; (●) T =318.15 K; (●) T =328.15 K; (●) T =333.15 K. La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (12).



**Figure II.22:** volume d'excès molaire expérimental  $V^E$  de  $\{H_2O (1) + ChCl : Phe (2)\}$  en fonction de la fraction molaire de SEP a différent température  $T$ : (●)  $T=298.15$  K; (●)  $T=308.15$  K; (●)  $T=318.15$  K; (●)  $T=328.15$  K; (●)  $T=333.15$  K. La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (12).

### II.3.3 Capacité calorifique molaire à pression constante $C_p$

Les capacités calorifiques molaires  $C_p$  des SEPs et de leurs mélanges avec l'eau ont été mesurées pour des températures allant de 308.15 à 358.15 K. Au préalable, le dispositif expérimental a été validé en mesurant la capacité calorifique molaire de l'eau à des températures allant de 303.15 K à 358.15 K. Les capacités calorifiques molaires de l'eau mesurées dans ce travail et celles rapportées dans la littérature sont présentées dans le tableau (II.7). L'écart entre les deux séries de données de l'ordre de 0.02 % permet de valider le protocole mise en place pour la mesure des  $C_p$ .

**Tableau II.7 :** Comparaison entre des capacités calorifiques molaires de l'eau pure mesuré dans ce travail,  $C_p^{\text{exp}}$  et celles reportées dans la littérature,  $C_p^{\text{lit}}$  [27], [28].

T (K)	$C_p^{\text{exp}}$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$C_p^{\text{lit}}$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta C_p$ %
303.15	75.30	75.27	0.03
308.15	75.29	75.28	0.02
313.15	75.30	75.28	0.02
318.15	75.31	75.30	0.03
323.15	75.34	75.32	0.02
328.15	75.37	75.35	0.03
333.15	75.40	75.39	0.02
338.15	75.45	75.43	0.02
343.15	75.50	75.48	0.02
348.15	75.55	75.54	0.02
353.15	75.62	75.60	0.02
358.15	75.69	75.68	0.02
			<b>0.02</b>

Les capacités calorifiques molaires des SEPs purs et de leurs mélanges aqueux à différentes températures sont reportées dans les tableaux (A.11 – A.15) de l'annexe I. Les figures (II.23- II.27) présentent l'évolution des  $C_p$  des cinq systèmes binaires étudiés  $\{\text{H}_2\text{O} (1) + \text{SEP} (2)\}$  en fonction de la température. Pour les systèmes binaires aqueux  $\{\text{H}_2\text{O} (1) + \text{SEP} (2)\}$  étudiés dans ce travail, les valeurs de  $C_p$  augmentent légèrement lorsque la température augmente. Cet effet diminue à mesure que la fraction molaire du SEP diminue. Les valeurs de  $C_p$  de ces mélanges binaires augmentent lorsque la concentration de l'eau diminue. De tels résultats sont attendus puisque les valeurs de  $C_p$  des SEPs purs sont supérieures à celles de l'eau.

Ce comportement a été également observé avec des systèmes binaires contenant un SEP à base de chlorure de choline ou de bétaïne et de l'eau dans les travaux de Leron et Zhang [29], [30]. Les valeurs de  $C_p$  rapportées dans la littérature sont inférieures aux mesures expérimentales du présent travail pour le système  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{Bet} : \text{EG}\}$ , et supérieures pour le système  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{glyceline}\}$  avec un écart de 4.51% et 11.2%, respectivement. La différence de pureté et la teneur en eau des SEPs préparés peuvent expliquer cet écart.

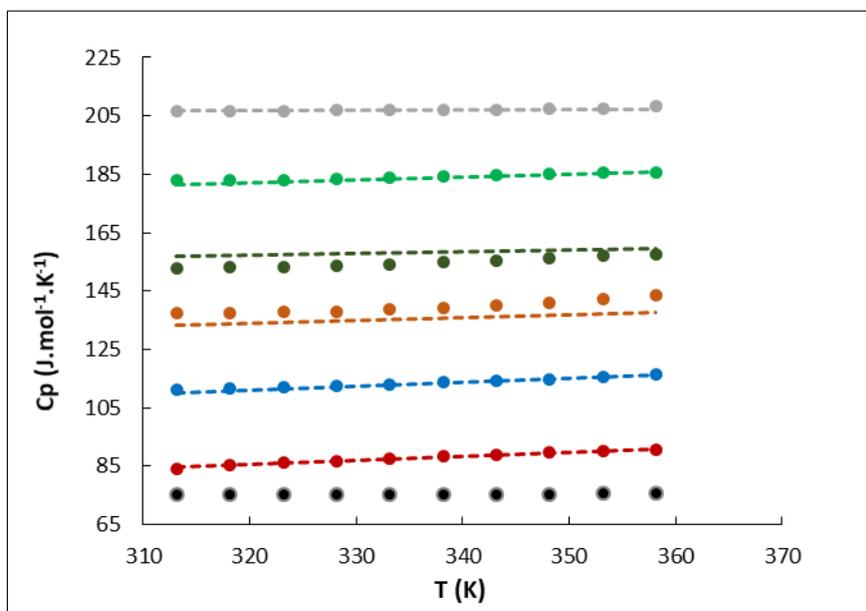
Les capacités calorifiques molaires mesurées des systèmes  $\{\text{H}_2\text{O} (1) + \text{SEP} (2)\}$  étudiés dans ce travail ont été corrélées à l'aide de l'équation suivante :

$$C_p = \sum_{i=0}^3 (a_i + b_i T) x_2^i \quad (14)$$

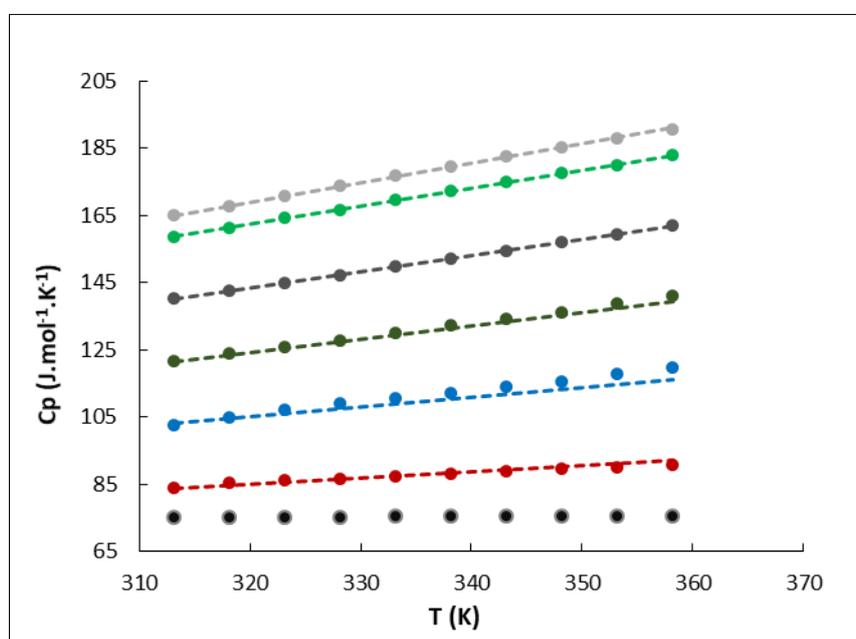
où  $a_i$  and  $b_i$  sont les paramètres de régression, T est la température exprimée en Kelvin et  $x_2$  correspond à la fraction molaire du SEP. Les paramètres régressés sont obtenus par la méthode des moindres carrés et donnés dans le tableau (II.8).

**Tableau II.8** : Paramètres de corrélation des systèmes {H<sub>2</sub>O (1) + SEP (2)} calculé par l'Eq (14).

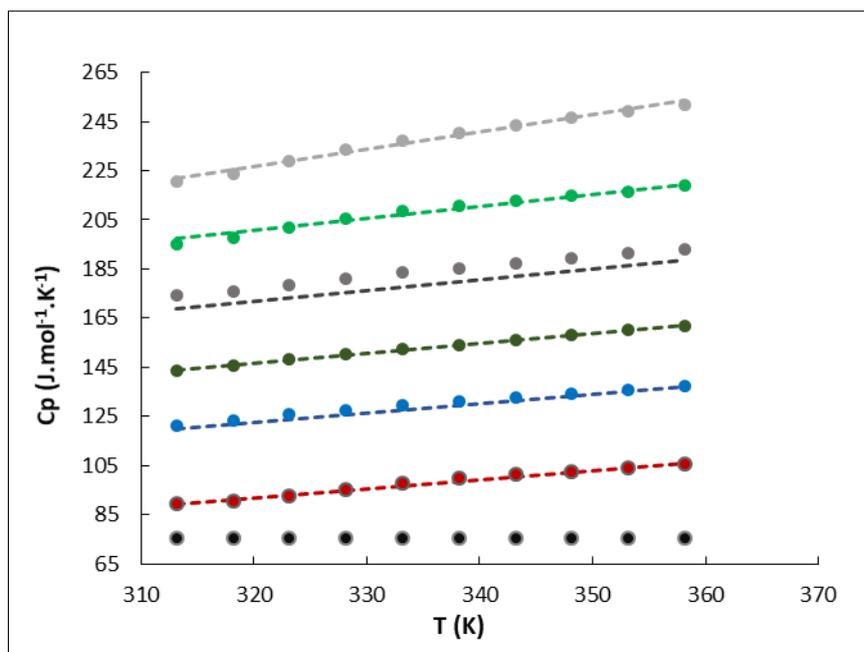
Systèmes binaires	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	B <sub>0</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	ARD
{H <sub>2</sub> O + ChCl:Gly}	39.41	-22.91	487.05	-361.72	0.10	0.54	-1.74	1.28	1.47
{H <sub>2</sub> O + Bet:EG}	31.07	-36.51	-126.58	130.45	0.13	0.48	0.25	-0.33	0.97
{H <sub>2</sub> O + Bet:Gly}	-33.11	79.35	103.84	-93.02	0.36	0.08	0.05	0.05	0.84
{H <sub>2</sub> O + ChCl:EG}	-31.61	84.59	-20.89	-31.80	0.33	0.11	0.05	0.06	0.78
{H <sub>2</sub> O + ChCl:Phe}	27.48	-34.67	-141.36	97.20	0.15	0.66	0.13	-0.13	0.41



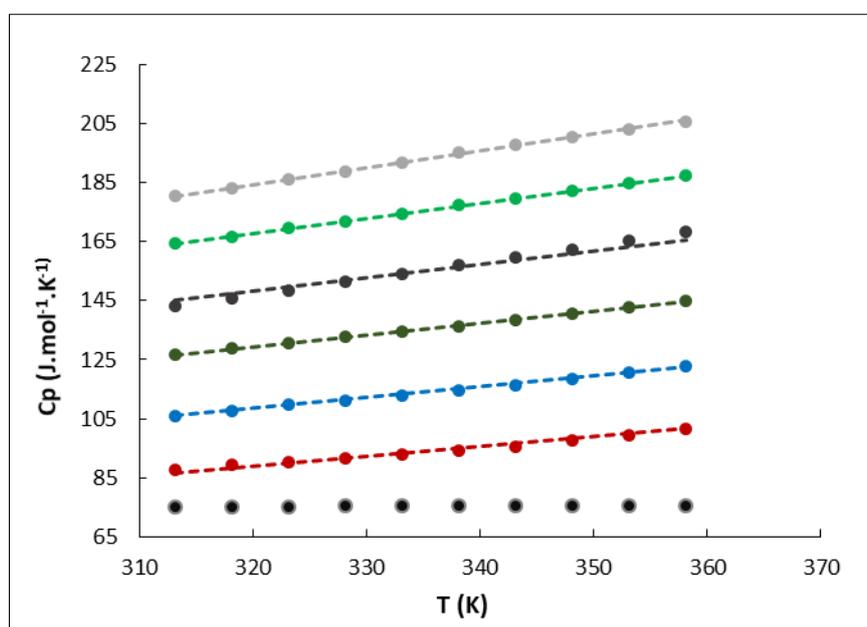
**Figure II.23:** Capacité calorifique molaire  $C_p$  de  $\{\text{H}_2\text{O} (1) + \text{ChCl: Gly} (2)\}$  en fonction de la température à différents fraction molaire de SEP, (●)  $x=0.0$ ; (●)  $x=0.1$ ; (●)  $x=0.3$ ; (●)  $x=0.5$ ; (●)  $x=0.7$ ; (●)  $x=0.9$ ; (●)  $x=1$  ; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (14).



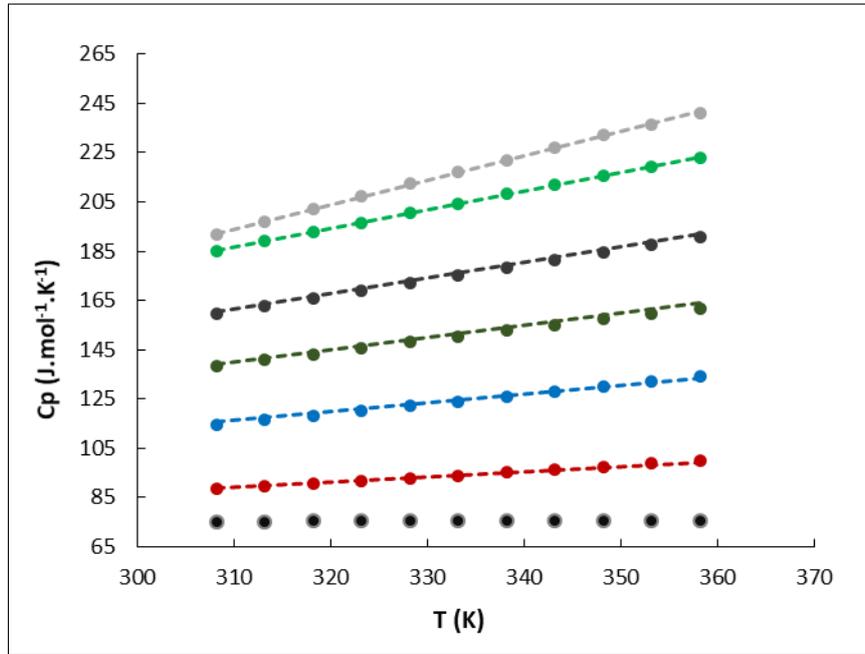
**Figure II.24:** Capacité calorifique molaire  $C_p$  de  $\{\text{H}_2\text{O} (1) + \text{Bet: EG} (2)\}$  en fonction de la température à différents fraction molaire de SEP, (●)  $x=0.0$ ; (●)  $x=0.1$ ; (●)  $x=0.3$ ; (●)  $x=0.5$ ; (●)  $x=0.7$ ; (●)  $x=0.9$ ; (●)  $x=1$ ; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (14).



**Figure II.25:** Capacité calorifique molaire  $C_p$  de  $\{\text{H}_2\text{O} (1) + \text{Bet: Gly} (2)\}$  en fonction de la température à différents fraction molaire de SEP, (●)  $x=0.0$ ; (●)  $x=0.1$ ; (●)  $x=0.3$ ; (●)  $x=0.5$ ; (●)  $x=0.7$ ; (●)  $x=0.9$ ; (●)  $x=1$ ; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (14).



**Figure II.26:** Capacité calorifique molaire  $C_p$  de  $\{\text{H}_2\text{O} (1) + \text{ChCl: EG} (2)\}$  en fonction de la température à différents fraction molaire de SEP, (●)  $x=0.0$ ; (●)  $x=0.1$ ; (●)  $x=0.3$ ; (●)  $x=0.5$ ; (●)  $x=0.7$ ; (●)  $x=0.9$ ; (●)  $x=1$ ; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (14).



**Figure II.27:** Capacité calorifique molaire  $C_p$  de  $\{H_2O (1) + ChCl: Phe (2)\}$  en fonction de la température à différents fraction molaire de SEP, (●)  $x=0.0$ ; (●)  $x=0.1$ ; (●)  $x=0.3$ ; (●)  $x=0.5$ ; (●)  $x=0.7$ ; (●)  $x=0.9$ ; (●)  $x=1$ ; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (14).

La nature des forces intermoléculaires entre les constituants du mélange peut être étudiée par leurs propriétés d'excès. La capacité calorifique molaire d'excès,  $C_p^E$ , du mélange binaire  $\{H_2O (1) + SEP (2)\}$  est définie comme la différence entre la capacité molaire thermique du mélange réel et celle du mélange idéal. Dans ce travail, les  $C_p^E$  des systèmes binaires  $\{H_2O (1) + SEP (2)\}$  ont été calculées selon :

$$C_p^E = C_p - \sum_i x_i C_{p,i} \quad (15)$$

Où  $C_p$  est la capacité calorifique molaire du mélange,  $C_{p,i}$  est la capacité calorifique molaire du composé pur  $i$  ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ) et  $x_i$  est la fraction molaire de composant  $i$ .

La capacité calorifique molaire d'excès a été modélisée à l'aide de l'équation de Redlich–Kister :

$$C_p^E = x_2(1 - x_2) \sum_i^n B_i(x_1 - x_2)^{i-1} \quad (16)$$

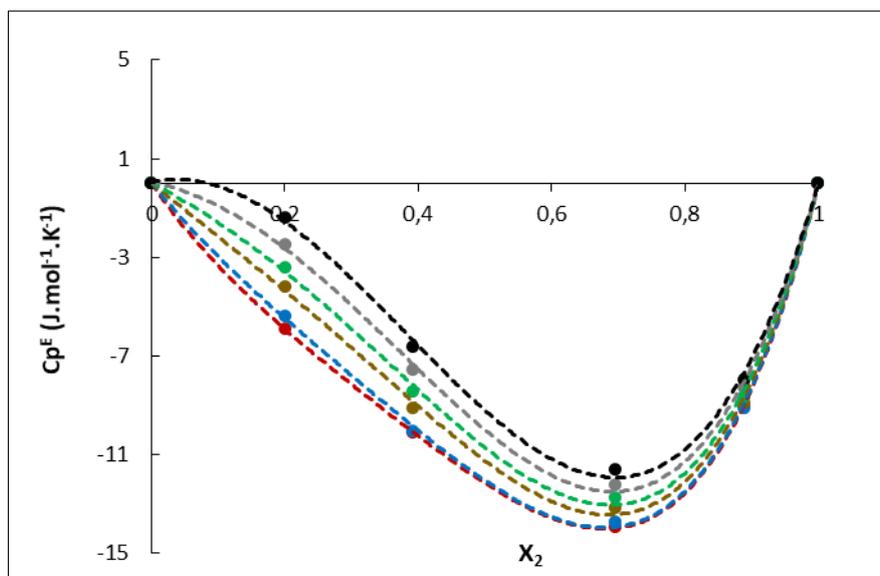
$$\text{Avec : } B_i = a_i + b_i T \quad (17)$$

Le signe et l'allure de  $C_p^E$  en fonction de la température fournissent des informations sur les interactions intermoléculaires et la structure des solutions. L'évolution de  $C_p^E$  en fonction de la fraction molaire en SEP pour les cinq systèmes binaires  $\{H_2O (1) + SEP (2)\}$  est présentée dans les figures (II.28-II.32).

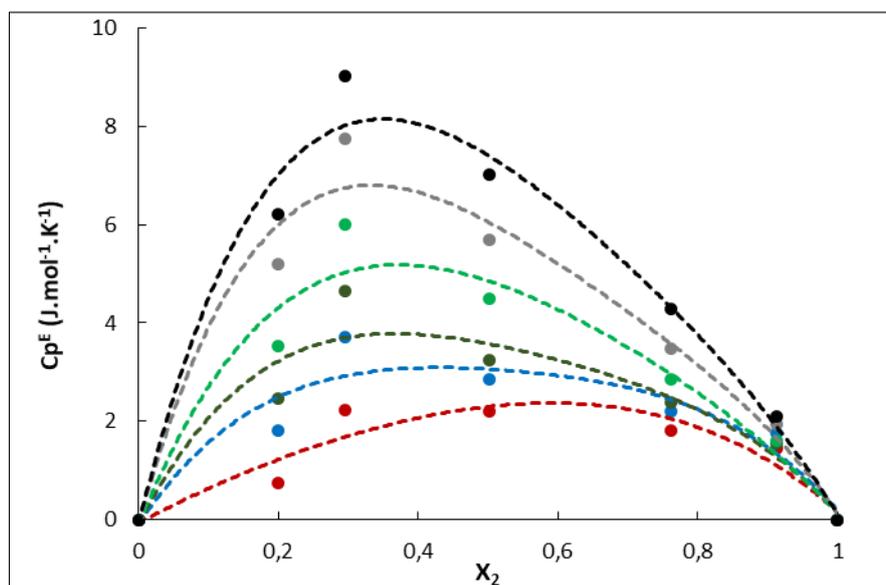
La capacité calorifique molaire d'excès pour le système binaire  $\{H_2O + ChCl : Gly\}$  est présentée dans la figure (II.28). Les valeurs de  $C_p^E$  pour ce système sont négatives sur toute la gamme de composition. Cela signifie que les interactions intermoléculaires (SEP - Eau) dans la solution sont plus fortes que celles observées entre les molécules d'eau ou celles entre les molécules de SEP. Cela peut être le résultat d'une nouvelle liaison hydrogène formée entre l'eau et les molécules de SEP. La forme des courbes est similaire à celle rapportée par Leron et al. [29].

La figure (II.31) montre que le système  $\{H_2O + ChCl : EG\}$  présente des valeurs positives de  $C_p^E$  pour des compositions en SEP inférieure à 0.6 puis négatives pour  $x_2 > 0.7$ . La capacité calorifique molaire d'excès du système binaire  $\{H_2O + ChCl : EG\}$  présente une valeur maximale pour  $x_2=0.35$  et une valeur minimale à environ 0.8. La forte variation de la capacité calorifique molaire d'excès indique que la composition du mélange influe sur les interactions intermoléculaires. Les résultats obtenus sont en désaccord avec ceux obtenus par Leron [29] puisque les valeurs de  $C_p^E$  sont négatives sur toute la plage de composition de SEP. La capacité calorifique molaire d'excès du système binaire  $\{H_2O + Bet : Gly\}$  est positive (Figure.II.30) pour des fractions molaires en SEP de 0 à 0.9. On observe deux valeurs maximales de  $C_p^E$  : un pic de  $11 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $x_2 = 0.1$  et un maximum de 9 à  $10 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour  $x_2 = 0.6$ . Dans les régions comprises entre  $x_2 = 0$  et 0.2 et  $x_2 = 0.5$  et 0.8, les interactions (Eau - Eau) et (SEP - SEP) sont plus fortes que celles observées pour (Eau - SEP). Ceci se traduit par une déviation positive du  $C_p^E$ . Pour les autres régions, les fortes interactions entre (SEP - Eau) conduisent à de plus faibles valeurs de  $C_p^E$ . Ceci se traduit par des minimums autour de  $x_2 = 0.3$  et  $x_2 = 0.9$ .

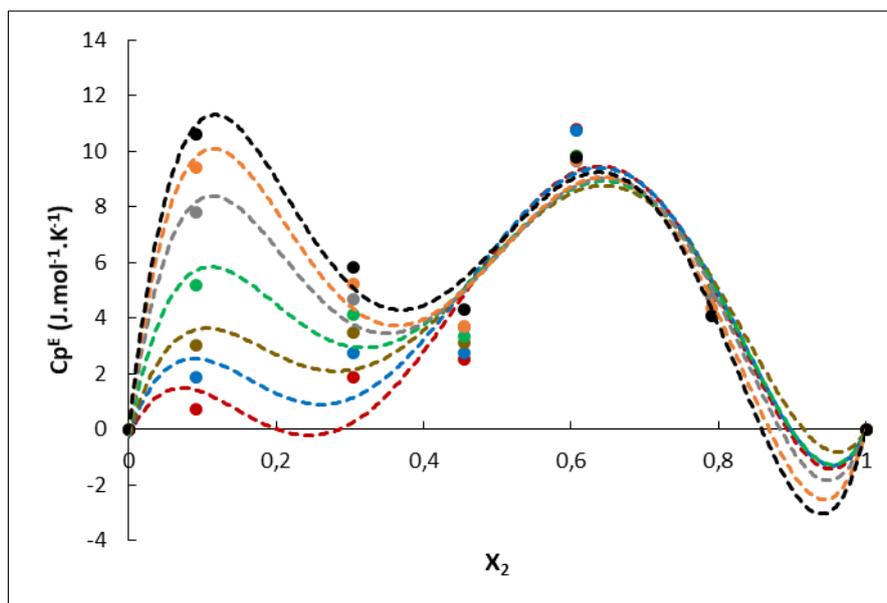
Les valeurs positives de  $C_p^E$  observées pour les systèmes  $\{H_2O + Bet : EG\}$  et  $\{H_2O + ChCl : Phe\}$  (Fig.II.29 et 32) indiquent que les interactions intermoléculaires (Eau - Eau) et (SEP - SEP) sont plus fortes que celles observées entre le SEP et l'eau. Ces systèmes présentent des valeurs maximales à des compositions intermédiaires  $x_2 \approx 0.3$  pour  $\{H_2O + Bet : EG\}$  et 0.4 pour  $\{H_2O + ChCl : Phe\}$ .



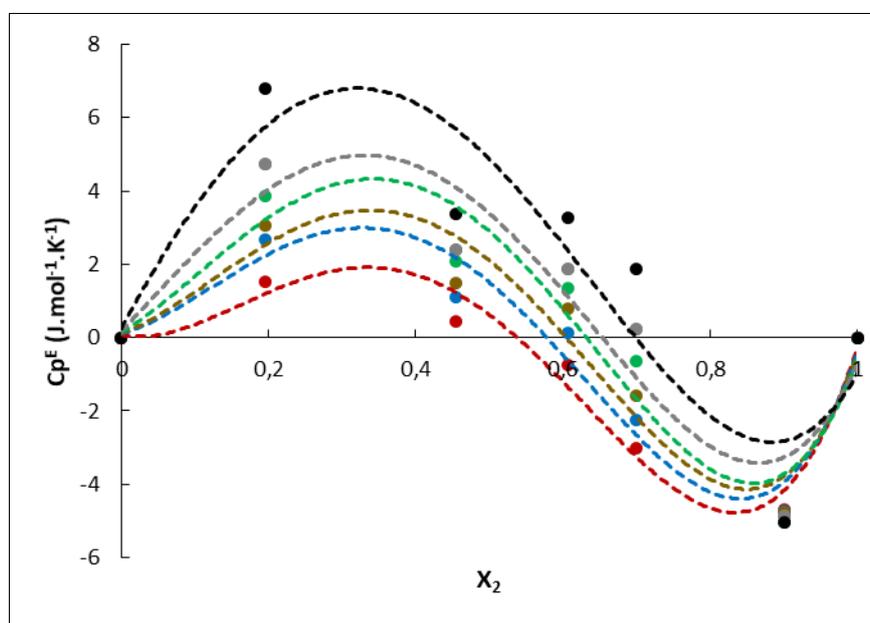
**Figure II.28:** Capacité calorifique molaire d'excès de  $\{H_2O (1) + ChCl: Gly (2)\}$  en fonction de la fraction molaire de SEP à différentes températures: T: (●) T=313.15 K; (●) T =318.15 K; (●) T =323.15 K; (●) T =333.15 K; (●) T =338.15 K; (●) T =343.15 K; ; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (16).



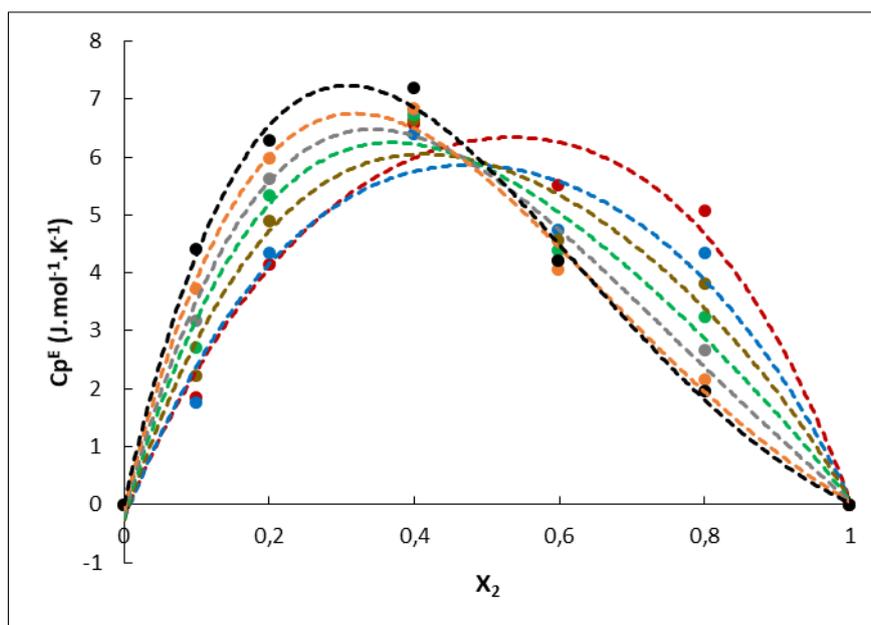
**Figure II.29:** Capacité calorifique molaire d'excès de  $\{H_2O (1) + Bet: EG (2)\}$  en fonction de la fraction molaire de SEP à différentes températures: T: (●) T=313.15 K; (●) T =318.15 K; (●) T =323.15 K; (●) T =333.15 K; (●) T =338.15 K; (●) T =343.15 K; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (16).



**Figure II.30:** Capacité calorifique molaire d'excès de  $\{\text{H}_2\text{O} (1) + \text{Bet: Gly} (2)\}$  en fonction de la fraction molaire de SEP à différentes températures: T: (●) T=313.15 K; (●) T =318.15 K; (●) T =323.15 K; (●) T =328.15 K ; (●) T =333.15 K; (●) T =338.15 K; (●) T =343.15 K; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (16).



**Figure II.31:** Capacité calorifique molaire d'excès de  $\{\text{H}_2\text{O} (1) + \text{ChCl: EG} (2)\}$  en fonction de la fraction molaire de SEP à différentes températures: T: (●) T=313.15 K; (●) T =318.15 K; (●) T =323.15 K; (●) T =333.15 K; (●) T =338.15 K; (●) T =343.15 K; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (16).



**Figure II.32:** Capacité calorifique molaire d'excès de  $\{\text{H}_2\text{O} (1) + \text{ChCl: Phe} (2)\}$  en fonction de la fraction molaire de SEP à différentes températures: T: (●) T=313.15 K; (●) T =318.15 K; (●) T =323.15 K; (●) T=328.15 K ; (●) T =333.15 K; (●) T =338.15 K; (●) T =343.15 K; La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (16).

### II.3.4 Enthalpie molaire d'excès

L'enthalpie molaire d'excès a été mesurée pour les cinq systèmes binaires :  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl} : \text{Gly}\}$ ,  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl} : \text{EG}\}$ ,  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{Bet} : \text{EG}\}$ ,  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{Bet} : \text{Gly}\}$ ,  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl} : \text{Phe}\}$  à 303.15 K sur toute la gamme de composition. Les résultats sont présentés dans le tableau (A.16).

L'enthalpie molaire d'excès décrit le comportement non idéal des mélanges réels et représente un facteur important dans l'étude des interactions moléculaires et le comportement macroscopique des mélanges fluides [31]. Les enthalpies molaires d'excès sont négatives sur toute la gamme de composition pour les systèmes binaires  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl} : \text{Gly}\}$ ,  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl} : \text{EG}\}$ ,  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{Bet} : \text{EG}\}$ ,  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{Bet} : \text{Gly}\}$ . Cela implique que le procédé de mélange est exothermique pour ces systèmes. Un comportement similaire a été observé par Guo et ses collègues [31] lors de la mesure de l'enthalpie molaire d'excès des systèmes  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{glycérine}\}$  à 298.15 K et  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{éthaline}\}$  à 308.15 K.

La figure (II.33) montre que l'enthalpie molaire d'excès atteint un minimum pour  $x_2 \approx 0.4$ . Étant donné que l'enthalpie molaire d'excès du mélange négative implique une forte interaction au moment du mélange, on peut affirmer que les forces d'interaction entre les mêmes types de molécules (Eau – Eau) et (SEP - SEP) sont plus faibles que celles entre les molécules (SEP - Eau). L'enthalpie molaire d'excès du système binaire {H<sub>2</sub>O + ChCl/ Phe} est positive pour des fractions molaires en SEP comprise entre 0 et 0.7 (voir figure (II.34)). Pour des  $x_2 > 0.7$ , l'enthalpie d'excès devient négative. Cette observation implique que le processus de mélange de ce système binaire est d'abord endothermique, puis devient exothermique lorsque la composition en SEP augmente. Ces résultats suggèrent que les interactions moléculaires entre (SEP – SEP) ou (Eau – Eau) sont plus fortes que celles observées entre (SEP – Eau) lorsque la composition est riche en eau dans le mélange. Pour des  $x_2 > 0.7$ , les interactions entre l'eau et le SEP prédominent et le système présente un comportement exothermique.

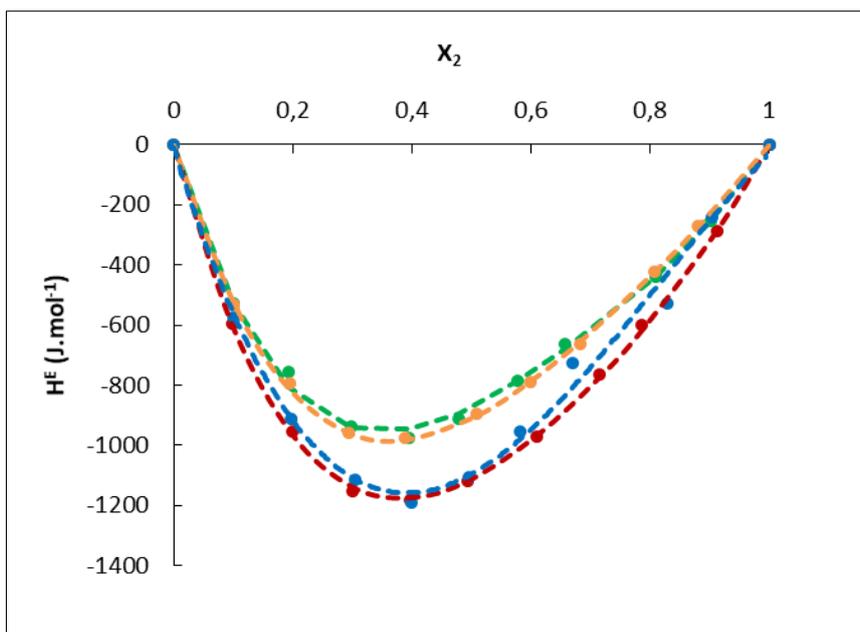
L'équation de Redlich–Kister [32], [33] a été utilisée pour représenter les enthalpies molaires d'excès des mélange binaires étudiés :

$$H^E = x_1 x_2 \sum_{j=1}^4 a_{ij} (2x_1 - 1)^{j-1} \quad (18)$$

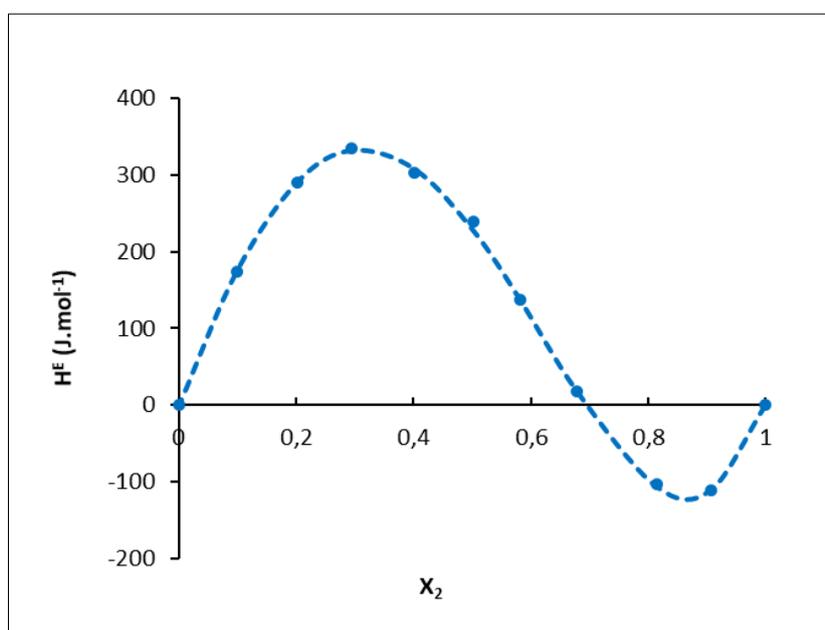
où  $x_1$ ,  $x_2$  est la fraction molaire de H<sub>2</sub>O et SEP, respectivement. Les paramètres ajustés  $a_{ij}$  de l'équation (18) ont été déterminés par la méthode des moindres carrés. Le nombre de paramètres ajustés a été fixé à 4. Les valeurs numériques des paramètres  $a_{ij}$  sont données dans le tableau (II.9).

**Tableau II.9 :** Paramètres de corrélation des systèmes {H<sub>2</sub>O (1) + SEP (2)} calculé par l'Eq (18).

Systèmes binaires	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	ARD %
{H <sub>2</sub> O + ChCl:Gly}	-3498.54	-1934.69	-1330.32	68.24	1.71
{H <sub>2</sub> O + Bet:EG}	-4447.59	-1992.41	-1089.91	0.00	0.72
{H <sub>2</sub> O + Bet:Gly}	-3636.32	-2015.94	-830.96	0.00	0.78
{H <sub>2</sub> O + ChCl:EG}	-4418.39	-2007.52	-374.24	25.00	3.21
{H <sub>2</sub> O + ChCl:Phe}	917.45	2017.14	-884.96	0.00	1.29



**Figure II.33:** Enthalpie molaire d'excès expérimental  $H^E$  en fonction de la fraction molaire en SEP  $x_2$  de : (●)  $\{H_2O (1) + ChCl: Gly (2)\}$  ; (●)  $\{H_2O (1) + Bet: Gly (2)\}$  ; (●)  $\{H_2O (1) + ChCl: Gly (2)\}$  ; (●)  $\{H_2O (1) + Bet: EG (2)\}$  à 303.15 K. La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (18).



**Figure II.34:** Enthalpie molaire d'excès expérimental  $H^E$  en fonction de la fraction molaire en SEP  $x_2$  de  $\{H_2O (1) + ChCl: Phe (2)\}$  à 303.15 K. La ligne en pointillé correspond aux valeurs calculées à l'aide de l'équation (18).

## II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés thermodynamiques des systèmes binaires  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{SEP}\}$  ont été mesurées sur une gamme de température comprise entre 298.15 K et 358.15 K.

Les données d'équilibre liquide-vapeur des quatre systèmes binaires  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl} : \text{Gly}\}$ ,  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl} : \text{EG}\}$ ,  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{Bet} : \text{EG}\}$  et  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{Bet} : \text{Gly}\}$  présentent des déviations négatives par rapport à l'idéalité. Les mesures montrent que les interactions entre les molécules d'eau et de solvant eutectique profond dans le mélange sont plus fortes que les interactions entre les molécules ( $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ ) et ( $\text{SEP} - \text{SEP}$ ). Inversement, le système binaire  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl} : \text{Phe}\}$  montre une déviation positive à l'idéalité qui s'explique par de faibles interactions ( $\text{Eau} - \text{SEP}$ ) par rapport aux interactions ( $\text{SEP} - \text{SEP}$ ) et ( $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ ).

La densité des mélanges  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{SEP}\}$  et leur variation en fonction de la température et de la composition révèle des informations intéressantes sur les interactions présentes dans ces systèmes. La variation de la densité avec l'augmentation de la température pour ces systèmes s'avère être décroissante. Les valeurs négatives et significatives de volume molaire d'excès  $V^E$  à toutes les températures et compositions indiquent la présence de fortes interactions entre l'eau et les SEP dans le mélange.

La capacité calorifique molaire des SEPs pur a montré une dépendance à la température. Pour les systèmes  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{SEP}\}$ , la capacité calorifique molaire augmente avec la température et la fraction molaire en SEP. Les systèmes  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{Bet} : \text{EG}\}$  et  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl} : \text{Phe}\}$  présentent un  $C_p^E$  positif contrairement au système  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{glycérine}\}$  qui est négatif. La variation importante de la capacité calorifique molaire d'excès indique que la composition du mélange influe sur les interactions intermoléculaires comme le montrent les systèmes  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl} : \text{EG}\}$  et  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{Bet} : \text{Gly}\}$ .

Les résultats expérimentaux sur l'enthalpie molaire d'excès montrent que les procédés de mélange de (Chlorure de choline : Glycérol), (Bétaïne : Ethylène glycol), (Chlorure de choline : Ethylène glycol) et (Bétaïne : Glycérol) avec l'eau sont exothermiques. Par contre, le mélange de (Chlorure de choline : Phénol) avec l'eau conduit à un comportement endothermique ou exothermique dépendant de la composition du mélange.

Enfin, toutes les données expérimentales ont été corrélées à l'aide de modèles adéquats. Le modèle NRTL ainsi que les corrélations proposées permettent de représenter avec une bonne

fiabilité l'ensemble de mesures expérimentales et seront des outils précieux pour simuler ces fluides dans les pompes à chaleur.

## Références :

- [1] M. Jablonsky, V. Majova, K. Ondrigova, et J. Sima, « Preparation and characterization of physicochemical properties and application of novel ternary deep eutectic solvents », *Cellulose*, vol. 26, n° 5, p. 3031-3045, mars 2019, doi: 10.1007/s10570-019-02322-2.
- [2] B. Yang, Q. Zhang, Y. Fei, F. Zhou, P. Wang, et Y. Deng, « Biodegradable betaine-based aprotic task-specific ionic liquids and their application in efficient SO<sub>2</sub> absorption », *Green Chem.*, vol. 17, n° 7, p. 3798-3805, juill. 2015, doi: 10.1039/C5GC00691K.
- [3] M. K. AlOmar, M. Hayyan, M. A. Alsaadi, S. Akib, A. Hayyan, et M. A. Hashim, « Glycerol-based deep eutectic solvents: physical properties », *J. Mol. Liq.*, vol. 215, p. 98-103, 2016.
- [4] K.-S. Kim et B. H. Park, « Volumetric properties of solutions of choline chloride + glycerol deep eutectic solvent with water, methanol, ethanol, or iso-propanol », *J. Mol. Liq.*, vol. 254, p. 272-279, mars 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.01.087.
- [5] N. Nkosi, « Infinite dilution activity coefficient measurements of organic solutes in selected deep eutectic solvents by gas-liquid chromatography », PhD Thesis, 2018.
- [6] N. F. Gajardo Parra, « Physical properties of low viscosity deep eutectic solvents, and its binary mixtures with 1-butanol », 2018.
- [7] E.-S. Abumandour, F. Mutelet, et D. Alonso, « Performance of an absorption heat transformer using new working binary systems composed of {ionic liquid and water} », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 94, p. 579-589, févr. 2016, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2015.10.107.
- [8] H. Renon et J. M. Prausnitz, « Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures », *AIChE J.*, vol. 14, n° 1, p. 135-144, janv. 1968, doi: 10.1002/aic.690140124.
- [9] « Density meter: DMA 4500 M :: Anton-Paar.com », *Anton Paar*. <https://www.anton-paar.com/corp-en/products/details/density-meter-dmatm-4500-m/> (consulté le 27 septembre 2020).
- [10] E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie: applications physico-chimiques et biologiques*. Paris: Masson et Cie, éditeurs, 1956.
- [11] « Setaram C80 Calvet Design Calorimeter ». <https://researchpark.spbu.ru/en/equipment-thermo-eng/897-cat-setaramc80-eng> (consulté le 14 février 2022).

- [12] « Calvet Calorimeters », *SETARAM*. <https://setaramsolutions.com/product/calvet> (consulté le 14 février 2022).
- [13] « ACTTR Inc. - Evolution of DSC - C80 3D Calvet Calorimeter ». <https://www.acttr.com/en/en-news/en-news-press-release/278-en-pr-news-c80-calvet-calorimetry.html> (consulté le 29 septembre 2020).
- [14] B. E. Poling, *Perry's chemical engineers' handbook. Section 2, Section 2,*. New York: McGraw-Hill, 2008. Consulté le: 2 mars 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=208255>
- [15] K. Shahbaz, F. S. Mjalli, G. Vakili-Nezhaad, I. M. AlNashef, A. Asadov, et M. M. Farid, « Thermogravimetric measurement of deep eutectic solvents vapor pressure », *J. Mol. Liq.*, vol. 222, p. 61-66, 2016.
- [16] S.-H. Wu, A. R. Caparanga, R. B. Leron, et M.-H. Li, « Vapor pressure of aqueous choline chloride-based deep eutectic solvents (ethaline, glyceline, maline and reline) at 30–70 C », *Thermochim. Acta*, vol. 544, p. 1-5, 2012.
- [17] M. K. Hadj-Kali, K. E. Al-khidir, I. Wazeer, L. El-blidi, S. Mulyono, et I. M. AlNashef, « Application of deep eutectic solvents and their individual constituents as surfactants for enhanced oil recovery », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 487, p. 221-231, déc. 2015, doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.10.005.
- [18] O. S. Hammond, D. T. Bowron, et K. J. Edler, « The Effect of Water upon Deep Eutectic Solvent Nanostructure: An Unusual Transition from Ionic Mixture to Aqueous Solution », *Angew. Chem.*, vol. 129, n° 33, p. 9914-9917, août 2017, doi: 10.1002/ange.201702486.
- [19] D. Troter *et al.*, « The physicochemical and thermodynamic properties of the choline chloride-based deep eutectic solvents », *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 82, n° 9, p. 1039-1052, 2017, doi: 10.2298/JSC170225065T.
- [20] R. B. Leron, A. N. Soriano, et M.-H. Li, « Densities and refractive indices of the deep eutectic solvents (choline chloride+ ethylene glycol or glycerol) and their aqueous mixtures at the temperature ranging from 298.15 to 333.15 K », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 43, n° 4, Art. n° 4, 2012.
- [21] G. Li, Q. Xie, G. Ren, J. Liu, et D. Liang, « Mass transfer kinetics during the extraction of m-cresol from model coal tar using betaine/glycerol deep eutectic solvents », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 177, p. 732-740, janv. 2022, doi: 10.1016/j.cherd.2021.11.036.

- [22] M. Barzegar-Jalali, P. Jafari, et A. Jouyban, « Thermodynamic study of the aqueous pseudo-binary mixtures of betaine-based deep eutectic solvents at  $T = (293.15 \text{ to } 313.15) \text{ K}$  », *Phys. Chem. Liq.*, p. 1-16, janv. 2022, doi: 10.1080/00319104.2021.2024539.
- [23] R. Haghbakhsh et S. Raeissi, « Investigation of solutions of ethyl alcohol and the deep eutectic solvent of Reline for their volumetric properties », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 472, p. 39-47, sept. 2018, doi: 10.1016/j.fluid.2018.05.008.
- [24] M. Kuddushi, G. S. Nangala, S. Rajput, S. P. Ijardar, et N. I. Malek, « Understanding the peculiar effect of water on the physicochemical properties of choline chloride based deep eutectic solvents theoretically and experimentally », *J. Mol. Liq.*, vol. 278, p. 607-615, mars 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.01.053.
- [25] P. Patyar, A. Ali, et N. I. Malek, « Experimental and theoretical excess molar properties of aqueous choline chloride based deep eutectic solvents », *J. Mol. Liq.*, vol. 324, p. 114340, févr. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114340.
- [26] A. Yadav, S. Trivedi, R. Rai, et S. Pandey, « Densities and dynamic viscosities of (choline chloride+ glycerol) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range (283.15–363.15) K », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 367, p. 135-142, 2014.
- [27] D. R. Lide et H. V. Kehiaian, *CRC handbook of thermophysical and thermochemical data*. 2020.
- [28] D. C. Ginnings et G. T. Furukawa, « Heat Capacity Standards for the Range 14 to 1200°K. », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, n° 3, p. 522-527, févr. 1953, doi: 10.1021/ja01099a004.
- [29] R. B. Leron et M.-H. Li, « Molar heat capacities of choline chloride-based deep eutectic solvents and their binary mixtures with water », *Thermochim. Acta*, vol. 530, p. 52-57, 2012.
- [30] K. Zhang, H. Li, S. Ren, W. Wu, et Y. Bao, « Specific heat capacities of two functional ionic liquids and two functional deep eutectic solvents for the absorption of SO<sub>2</sub> », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 62, n° 9, Art. n° 9, 2017.
- [31] C. Ma, Y. Guo, D. Li, J. Zong, X. Ji, et C. Liu, « Molar enthalpy of mixing and refractive indices of choline chloride-based deep eutectic solvents with water », *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 105, p. 30-36, févr. 2017, doi: 10.1016/j.jct.2016.10.002.
- [32] I. Bou Malham et M. Turmine, « Viscosities and refractive indices of binary mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium

tetrafluoroborate with water at 298 K », *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 40, n° 4, p. 718-723, avr. 2008, doi: 10.1016/j.jct.2007.10.002.

[33] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2014.

# Chapitre III : Simulation et calcul des performances de l'AHT

## III.1 Introduction

Dans cette partie du travail, nous évaluons les performances d'un transformateur de chaleur par absorption à effet simple en utilisant des fluides de travail constitués de solvants eutectiques profonds et d'eau. L'ensemble des propriétés thermodynamiques mesurées expérimentalement, le modèle NRTL et les corrélations mises en place dans le chapitre précédent ont été utilisées pour simuler la performance de transformateur de chaleur par absorption utilisant des fluides de travail (Eau + SEP).

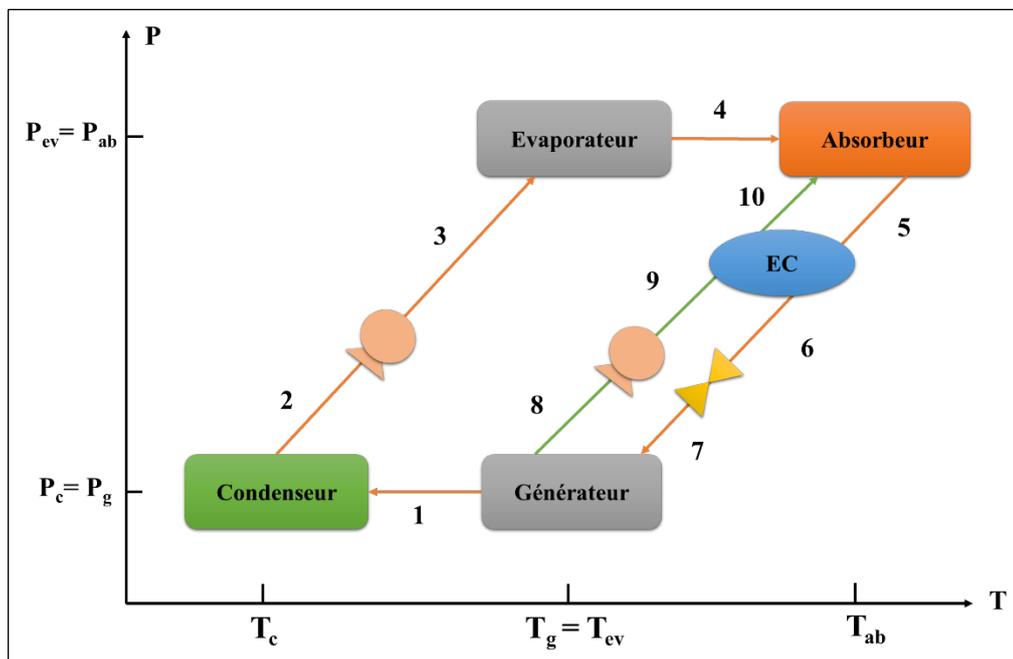
## III.2 Fonctionnement d'un thermo-transformateur de chaleur par absorption

Un thermo-transformateur de chaleur à absorption (Absorption Heat Transformer ou AHT) est constitué quatre composants : un absorbeur (A), un générateur (G), un condenseur (C) et un évaporateur (E). En plus de ces composants principaux, on trouve un échangeur de chaleur interne, deux pompes et une vanne. L'évaporateur et l'absorbeur fonctionnent à un niveau de haute pression tandis que les deux constituants fonctionnent à basse pression (voir figure III.1). L'analyse de la performance du cycle d'absorption (AHT) est effectuée en évaluant les propriétés thermodynamiques des fluides en chaque point de fonctionnement du procédé.

Dans cette étude, certaines hypothèses sont nécessaires pour faciliter la simulation :

- a. Les pertes de chaleur et de charge au niveau des constituants de la pompe sont considérées négligeables.
- b. Le réfrigérant liquide sortant du condenseur et la vapeur sortant de l'évaporateur sont dans les conditions de saturation.
- c. La solution pauvre en absorbant sortant de l'absorbeur et la solution riche en absorbant, sortant du générateur, sont saturées dans les conditions d'équilibre à leurs températures respectives.

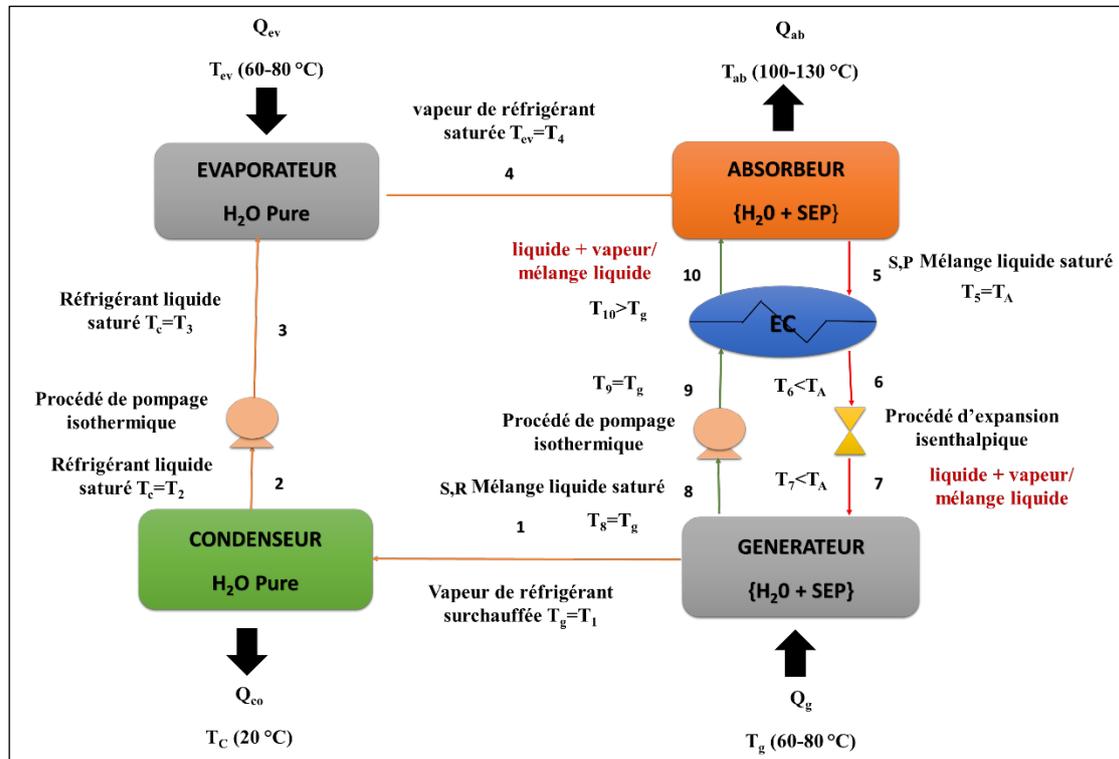
- d. La vapeur du réfrigérant sortant du générateur est supposée être de la vapeur surchauffée à la température du générateur.
- e. Le réfrigérant doit avoir une volatilité élevée et une chaleur latente de vaporisation élevée par unité de masse.
- f. Les pompes sont considérées comme isentropiques.
- g. Le liquide dans l'évaporateur est complètement évaporé.
- h. Les pertes d'énergie dans les échangeurs de chaleur sont négligeables.



**Figure III.1 :** Niveaux de température et de pression dans le transformateur de chaleur par absorption à simple effet (SAHT).

Le système de fonctionnement du cycle de thermo-transformateur de chaleur à absorption simple effet (SAHT) est décrit dans la figure III.2. Au niveau de l'évaporateur, la chaleur absorbée par le réfrigérant entraîne l'évaporation de l'eau. L'absorption du réfrigérant évaporé par la phase riche en SEP dans l'absorbeur libère une chaleur utile à une température élevée. La solution obtenue est ensuite détendue et envoyée au générateur via un échangeur de chaleur. Au niveau du générateur, la solution est chauffée pour séparer l'eau (réfrigérant) de l'absorbant (ici un solvant eutectique profond). La solution riche en SEP produite au niveau du générateur est préchauffée par l'échangeur de chaleur puis amenée vers l'absorbeur. La vapeur produite au

niveau du générateur arrive au niveau du condenseur où une quantité de chaleur basse température est rejetée. Le réfrigérant condensé (Eau) est pompé et envoyé vers l'évaporateur et le cycle commence à nouveau.



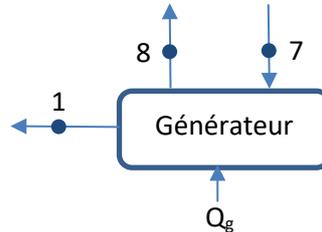
**Figure III.2 :** Schéma du fonctionnement du transformateur de chaleur par absorption à simple effet.

A l'aide des principes de la thermodynamique, les différents points de fonctionnement du cycle d'absorption ont été déterminés. Les principes de conservation de la matière et de l'énergie sont également appliqués aux constituants de la SAHT.

Les températures au niveau du condenseur, du générateur, de l'évaporation et de l'absorbeur sont généralement connues.

### III.2.1 Générateur

Le générateur et les points de fonctionnement caractéristiques sont donnés dans la figure III.3.



**Figure III.3 :** Schéma de principe du générateur.

Les bilans matière conduisent aux relations (1) et (2) :

$$\dot{m}_1 + \dot{m}_8 = \dot{m}_7 \quad (1)$$

$$\dot{m}_8 x_8^m = \dot{m}_7 x_7^m \quad (2)$$

Le bilan enthalpique sur le générateur conduit à l'équation (3) :

$$Q_g = \dot{m}_8 h_8 + \dot{m}_1 h_1 - \dot{m}_7 h_7 \quad (3)$$

où  $x_7^m, x_8^m$  sont les fractions massiques pauvre et riche en SEPs, respectivement. L'enthalpie spécifique ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) et le débit massique ( $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ) de chaque flux sont représentés par les paramètres  $h_i, \dot{m}_i$  ( $i=1,2,3,\dots,10$ ), respectivement.

### III.2.2 Condenseur

Un schéma du condenseur est donné sur la figure III.4.

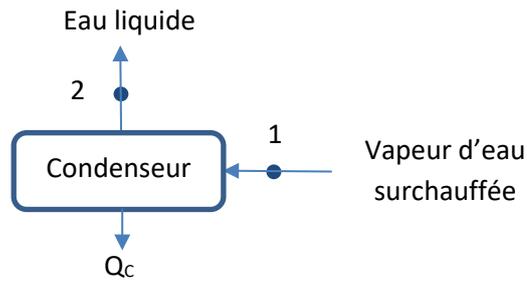


Figure III.4 : Schéma du condenseur.

Nous avons supposé que  $\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = 1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$  pour simplifier les calculs. Le bilan enthalpique conduit à :

$$Q_c = \dot{m}_1 (h_1 - h_2) \quad (4)$$

### III.2.3 Evaporateur

Nous ferons l'hypothèse que  $\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}_3 = \dot{m}_4 = 1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ . Un schéma de l'évaporateur est donné sur la figure III.5.

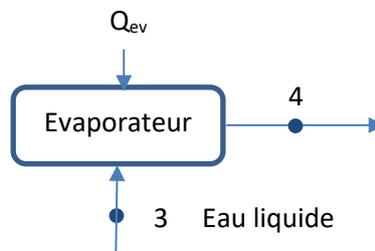


Figure III.5 : Schéma de l'évaporateur.

Le bilan enthalpique conduit à :

$$Q_{ev} = \dot{m}_3 (h_4 - h_3) \quad (5)$$

### III.2.4 Absorbeur

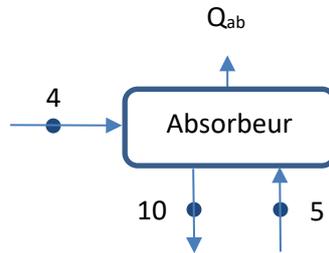


Figure III.6 : Schéma de l'absorbeur.

Au niveau de l'absorbeur (Figure III.6) :

$$\dot{m}_4 + \dot{m}_{10} = \dot{m}_5 \quad (6)$$

$$\dot{m}_{10}x_{10}^m = \dot{m}_5x_5^m \quad (7)$$

$$Q_{ab} = \dot{m}_5h_5 + \dot{m}_4h_4 - \dot{m}_{10}h_{10} \quad (8)$$

### III.2.5 Echangeur de chaleur

Au niveau de l'échange de chaleur (Figure III.7), on a :

$$\dot{m}_5 = \dot{m}_6 \quad (9)$$

$$\dot{m}_9 = \dot{m}_{10} \quad (10)$$

Le bilan enthalpique sur l'échangeur conduit à :

$$Q_{ec} = \dot{m}_5(h_5 - h_6) = \dot{m}_9(h_{10} - h_9) \quad (11)$$

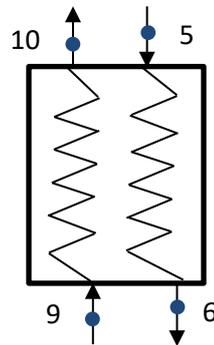


Figure III.7 : Schéma de principe de l'échangeur.

### III.2.6 Calcul de la pression et de l'enthalpie aux points de fonctionnement

La pression de vapeur de l'eau est calculée à l'aide de la relation issue de la banque DIPPR [1] :

$$P^s = \left( \exp \left( 73.649 - \frac{7258,2}{T} - 7.3037 \times \ln(T) + 4.1653 \times 10^{-6} \times (T^2) \right) \right) / 1000 \quad (12)$$

Aux points 8 et 5, on a :

$$P_8 = P(T_8, x_8^m) \quad (13)$$

$$\text{Avec : } T_8 = T_g \quad \text{et} \quad P_8 = P_c \quad (14)$$

$$P_5 = P(T_5, x_5^m) \quad (15)$$

$$\text{Avec : } T_5 = T_{ab} \quad \text{et} \quad P_5 = P_{ev} \quad (16)$$

Aux points 2 et 4 :

$$P_2 = P_c = P^s(T_c) \quad (17)$$

$$P_4 = P_{ev} = P^s(T_{ev}) \quad (18)$$

où  $P^s(T)$  est la pression de vapeur saturée de l'eau à la température  $T$  calculée à l'aide de l'équation (12).

Les conditions d'équilibre liquide-vapeur appliquée aux systèmes binaires {H<sub>2</sub>O + SEP} conduisent à :

$$P(T, x) = x_1 \gamma_1 P_1^s(T) + x_2 \gamma_2 P_2^s(T) \quad (19)$$

Où les indices 1 et 2 correspondent à l'eau et au SEP, respectivement. Puisque la pression saturante  $P_2^s(T)$  tend vers 0, la pression d'équilibre du fluide de travail {H<sub>2</sub>O + SEP} est calculée à partir de l'équation suivante :

$$P(T, x) = x_1 \gamma_1 P_1^s(T) \quad (20)$$

L'enthalpie du fluide de travail {H<sub>2</sub>O + SEP} est calculée selon :

$$h = x_1^m \cdot h_1 + x_2^m \cdot h_2 + \Delta_{mix} \cdot h \quad (21)$$

Où l'enthalpie de mélange du système,  $\Delta_{mix}$  est considérée négligeable. Les enthalpies des corps purs H<sub>2</sub>O et SEP,  $h_1$  et  $h_2$ , sont calculées à l'aide des relations suivantes :

$$h_1 = h_{ref} + \frac{1}{\rho_{1,liq,T_{ref}}} \times (P - P_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T C_{p,1} \cdot dT \quad (22)$$

$$h_2 = h_{ref} + \frac{1}{\rho_{2,liq,T_{ref}}} \times (P - P_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T C_{p,2} \cdot dT \quad (23)$$

Où  $\rho_{1,liq,T_{ref}}$ ,  $\rho_{2,liq,T_{ref}}$  sont les densités de l'eau et du SEP purs liquide à la température et à la pression de référence. Les capacités calorifiques de l'eau et du SEP sont symbolisées par  $C_{p,1}$  et  $C_{p,2}$ , respectivement.

Dans cette étude, nous avons défini l'état de référence par :

$$h_{ref} = 0$$

$$T_{ref} = 303.15 \text{ K}$$

$$P_{ref} = 101.325 \text{ Pa}$$

### III.3 Evaluation de l'efficacité d'un transformateur de chaleur par absorption

L'efficacité d'un transformateur de chaleur par absorption est décrite par son coefficient de performance (COP de l'anglais : Coefficient Of Performance). Le COP du cycle est défini comme le rapport entre la chaleur produite et sortant du cycle et les quantités de chaleur consommées [2]. Le COP peut être considéré comme la variable la plus critique à optimiser car il quantifie et mesure les performances de fonctionnement du cycle [3].

Le coefficient de performance d'un AHT est défini selon l'équation suivante [4] :

$$COP = \frac{Q_{ab}}{Q_{ev} + Q_g} \quad (24)$$

Le taux de circulation, noté  $f$ , est un paramètre utilisé pour évaluer les performances du transformateur de chaleur par absorption. Il est défini comme étant le rapport entre le débit

massique total de la solution absorbante pauvre en SEP entrant dans le générateur et le débit massique de la vapeur du réfrigérant (Eau) sortant du générateur [2], [5]. Le taux de circulation est lié à la taille de tous les composants de l'AHT et à la puissance des pompes. Une valeur élevée de  $f$  implique donc une puissance élevée des pompes et une taille plus importante de l'AHT. Le transformateur de chaleur par absorption est considéré efficace si la valeur de  $f$  est réduite. Elle peut être exprimée en fonction de concentrations de solution :

$$f = \frac{\dot{m}_7}{\dot{m}_1} = \frac{x_{rich}^m}{\Delta x^m} = \frac{x_8^m}{\Delta x^m} \quad (25)$$

$$\text{où : } \Delta x^m = x_8^m - x_5^m = x_{rc}^m - x_{pr}^m \quad (26)$$

$\Delta x^m$  représente la différence de concentration entre la solution pauvre et riche en absorbant (SEP).

L'objectif d'un transformateur de chaleur est de produire une température plus importante que celle de la température de la source de chaleur fatale. Le gain de température brute (GT) est un autre paramètre important dans l'évaluation de la performance de l'AHT. Le gain de température brute  $GT$  est définie comme suit :

$$GT = T_{ab} - T_{ev} \quad (27)$$

Parallèlement, la chaleur résultante  $q$  (kJ/kg) par unité de masse de réfrigérant est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$q = \frac{Q_A}{\dot{m}_1} \quad (28)$$

### III.4 Outil de simulation du thermo-transformateur de chaleur par absorption

Dans le présent travail, nous avons utilisé Microsoft Excel incluant le langage Visual Basic Applications (VBA). Ce langage de programmation nous a permis d'utiliser des macros pour piloter automatiquement Excel à partir d'un code. L'organigramme de simulation qui résume le travail est représenté dans la figure III.8.

L'outil de simulation permet d'évaluer les performances d'un fluide de travail (COP, GT,  $f$ ,  $\Delta x^m$  et  $q$ ) dans des conditions opératoires fixées, c'est à dire pour des températures d'évaporateur, de générateur, d'absorbeur et de condenseur fixées.

Une sous procédure a été développée pour déterminer les propriétés thermodynamiques de l'eau :

- La pression de saturation de l'eau pure ou sa température d'ébullition pour une pression donnée d'après l'équation (12).
- L'enthalpie de l'eau pure liquide ou sous forme de vapeur.

Les propriétés de mélange des systèmes  $\{H_2O + SEP\}$  ont été ensuite calculées pour caractériser les points de fonctionnement impliquant le mélange :

- Calcul des coefficients d'activité à l'aide du modèle NRTL décrit par l'équation (4) du chapitre II.
- Calcul de la pression d'équilibre liquide-vapeur du système  $\{H_2O + SEP\}$  ou de sa composition à l'aide du modèle NRTL.
- Calcul de l'enthalpie de mélange.

Ces calculs permettent également de déterminer le niveau haute et basse pression du cycle.

Au niveau de l'échangeur de chaleur, le flux chaud contient la solution pauvre (point 5) provenant de l'absorbeur et le flux froid contient la solution riche (point 9) provenant du générateur. Sachant que le débit de la solution pauvre est supérieur au débit de la solution riche et que la capacité calorifique de la solution pauvre est supérieure à celle de la solution riche car la solution pauvre contient plus d'eau que la solution riche et la capacité thermique de l'eau est supérieure à celle de SEP, il apparaît que :

$$\dot{m}_{pr} \cdot C_{p_{pr}} > \dot{m}_{rc} \cdot C_{p_{rc}} \quad (29)$$

Le pincement thermique minimal ( $\Delta T_{min}$ ) au niveau de l'échangeur est :

$$\Delta T_{min} = T_5 - T_{10} = 5 K \quad (30)$$

Les températures aux points 6 et 10 du cycle ont été calculées. L'état de mélange à l'entrée de l'absorbeur (point 10) et du générateur (point 7) a ensuite été déterminé. Enfin, l'enthalpie en tout point du cycle de (1 à 10) a été calculée.

Pour obtenir le coefficient de performance et sa variation avec les températures des composants de la machine, nous fixons chaque fois deux températures (par exemple  $T_{ab}$  et  $T_c$ ) et faisons varier la  $T_g$  en appliquant l'équation (25). Ainsi, un appel de sous-routine de la fonction utilisée pour le calcul de la fraction massique des solutions pauvres et riches a été effectué pour déterminer la différence de concentration entre les deux solutions  $\Delta x^m$  et le ratio de circulation ( $f$ ). Un calcul similaire a été fait en vue d'obtenir la chaleur résultante par unité de masse de réfrigérant ( $q$ ) et sa variation avec la  $T_{ab}$ .

Finalement, après avoir exécuté le code, les résultats suivants peuvent être obtenus : la différence de concentration entre la solution pauvre en absorbant sortante de l'absorbeur et la solution riche en absorbant sortante du générateur  $\Delta x^m$ , le taux de circulation ( $f$ ), les coefficients de performances et la chaleur résultante du cycle.

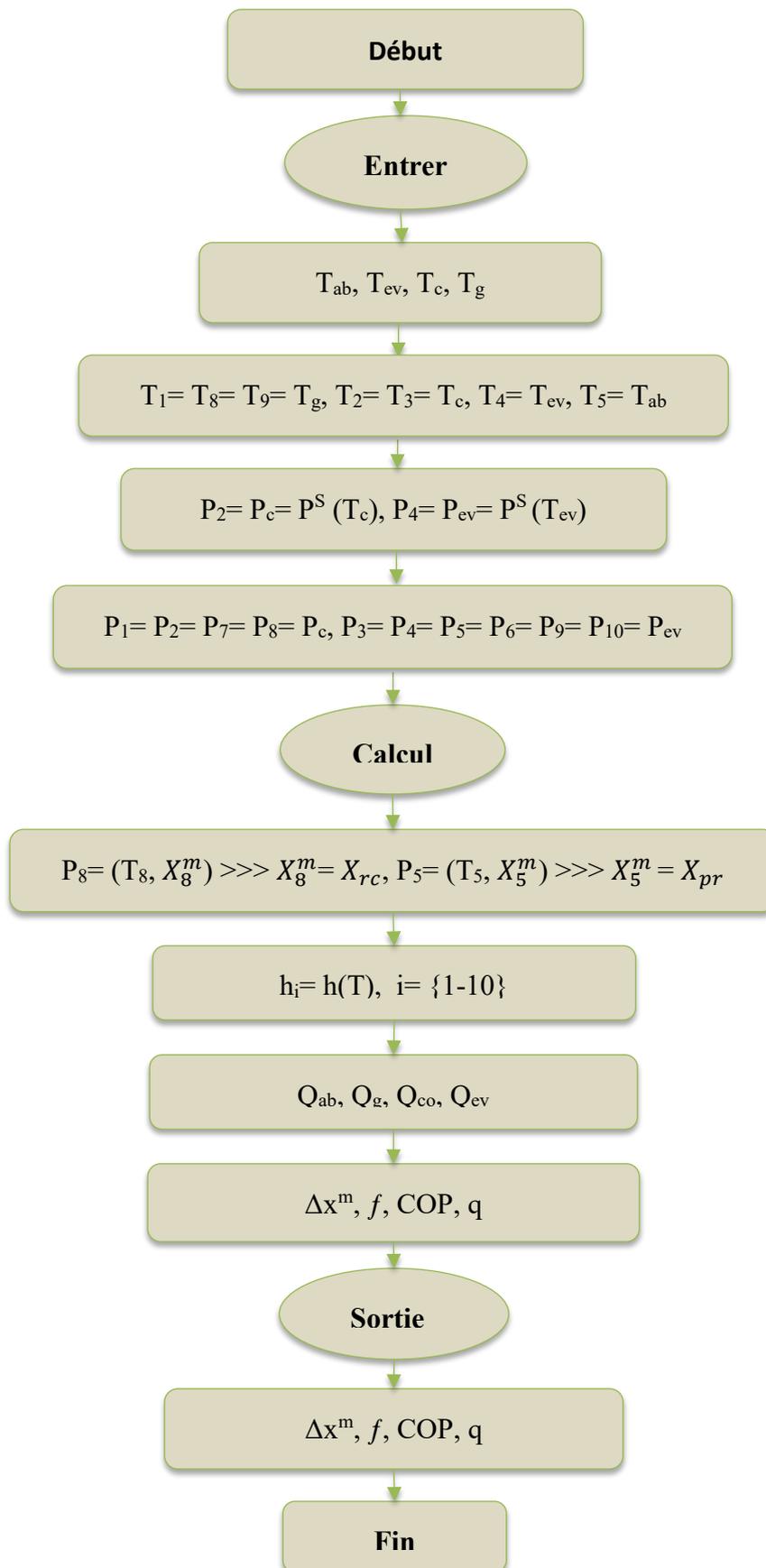


Figure III.8 : Organigramme de la simulation.

### III.5 Résultat de la simulation

#### III.5.1 Coefficient de performance COP

Selon l'étude expérimentale présentée dans le chapitre 2, les fluides {H<sub>2</sub>O + ChCl: Gly}; {H<sub>2</sub>O + Bet: EG}; {H<sub>2</sub>O + Bet: Gly}; {H<sub>2</sub>O + ChCl: EG} possèdent les propriétés adéquates pour être utilisés dans les AHT. Le fluide {H<sub>2</sub>O + ChCl: Phe} a été rejeté puisqu'il présente un comportement endothermique.

Les résultats de simulation des fluides dans un transformateur de chaleur par absorption sont présentés dans le tableau (III.1). Les figures III.4 à III.6 permettent d'analyser l'impact des températures des principaux composants sur les performances de l'AHT.

**Tableau III.1** : Résultats de la simulation des systèmes étudiés {H<sub>2</sub>O + SEP} comparés aux {H<sub>2</sub>O + LI}, {H<sub>2</sub>O + LiBr} et {TFE + E181} dans diverses conditions de fonctionnement pour un cycle de transformateur de chaleur par absorption.

T (K)	T <sub>ab</sub>	T <sub>ev</sub> = T <sub>g</sub>		T <sub>c</sub>	Réf	
	403.15	353.15		293.15		
Fluides	Paramètres de la performance					
	<i>f</i>	<i>x<sub>rc</sub><sup>m</sup></i>	Δ <i>x<sup>m</sup></i>	COP	<i>q</i>	
Chlorure de choline/ Glycérol	23.47	0.98	0.04	0.42	1881	Ce travail
Bétaïne/ Ethylène glycol	17.91	0.97	0.05	0.42	1859	Ce travail
Chlorure de choline/ Ethylène glycol	18.02	0.97	0.05	0.42	1874	Ce travail
Bétaïne/ Glycérol	23.59	0.98	0.04	0.41	1771	Ce travail
Méthylsulfate de 1,3 diméthylimidazolium	22.7	0.99	0.04	0.43	1916	[6]
Méthylsulfate de 1- éthyl-3- méthylimidazolium	24.16	0.98	0.04	0.43	1897	[6]
Méthylphosphonate de 1,3	29.26	0.98	0.03	0.42	1837	[7]

<b>diméthylimidazolyium</b>						
<b>Méthylphosphonate de 1-éthyl-3-méthylimidazolyium</b>	18.68	0.98	0.05	0.43	1952	[7]
<b>Ethylphosphonate de 1-éthyl-3-méthylimidazolyium</b>	49.89	0.96	0.02	0.39	1634	[7]
	<b>403.15</b>	<b>353.15</b>		<b>298.15</b>		
	<i>f</i>	$x_{rc}^m$	$\Delta x^m$	<b>COP</b>	<i>q</i>	
<b>Chlorure de choline/ Glycérol</b>	27.41	0.97	0.04	0.42	1840	Ce travail
<b>Bétaïne/ Ethylène glycol</b>	20.82	0.97	0.05	0.42	1816	Ce travail
<b>Chlorure de choline/ Ethylène glycol</b>	21.25	0.96	0.05	0.42	1829	Ce travail
<b>Bétaïne/ Glycérol</b>	27.59	0.98	0.04	0.40	1715	Ce travail
<b>Méthylsulfate de 1,3 diméthylimidazolium</b>	27.09	0.98	0.04	0.42	p.t	[6]
<b>Méthylsulfate de 1-éthyl-3-méthylimidazolyium</b>	27.42	0.98	0.04	0.42	p.t	[6]
<b>Méthylphosphonate de 1,3 diméthylimidazolyium</b>	35.68	0.98	0.03	0.41	p.t	[7]
<b>Méthylphosphonate de 1-éthyl-3-méthylimidazolyium</b>	21.80	0.97	0.05	0.43	p.t	[7]
<b>Ethylphosphonate de 1-éthyl-3-méthylimidazolyium</b>	85.02	0.96	0.01	0.34	p.t	[7]
<b>Bromure de Lithium</b>	9.51	p.t	p.t	0.48	p.t	[8]
	<b>403.15</b>	<b>363.15</b>		<b>308.15</b>		
	<i>f</i>	$x_{rc}^m$	$\Delta x^m$	<b>COP</b>	<i>q</i>	
<b>Chlorure de choline/ Glycérol</b>	16.61	0.97	0.06	0.44	1966	Ce travail
<b>Bétaïne/ Ethylène glycol</b>	12.57	0.96	0.08	0.44	1955	Ce travail
<b>Chlorure de choline/ Ethylène glycol</b>	13.21	0.95	0.07	0.44	1956	Ce travail
<b>Bétaïne/ Glycérol</b>	16.34	0.97	0.06	0.43	1898	Ce travail
<b>Méthylsulfate de 1,3 diméthylimidazolium</b>	21.81	0.97	0.05	0.44	1939	[6]

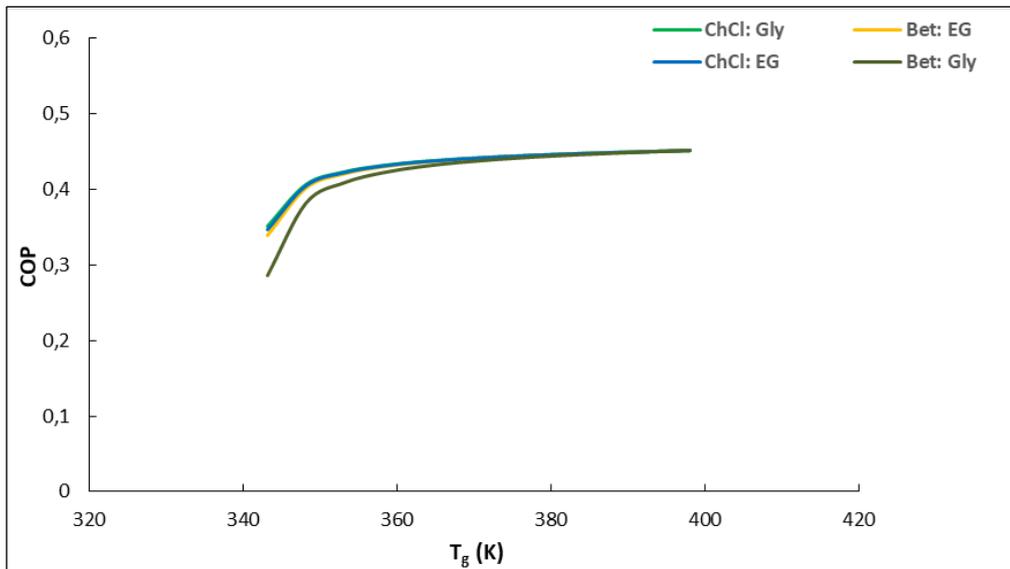
Méthylsulfate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium	22.76	0.97	0.04	0.43	1925	[6]
Méthylphosphonate de 1,3 diméthylimidazolium	19.73	0.97	0.05	0.44	1944	[7]
Méthylphosphonate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium	13.55	0.96	0.07	0.44	2013	[7]
Ethylphosphonate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium	27.04	0.96	0.04	0.43	1868	[7]
Bromure de Lithium	11.00	0.64	0.07	0.50	2466	[9]
TFE/ E181	11	0.9	0.1	0.42	311	[8]
	<b>373.15</b>	<b>343.15</b>		<b>298.15</b>		
	<i>f</i>	$x_{rc}^m$	$\Delta x^m$	<b>COP</b>	<i>q</i>	
Chlorure de choline/ Glycérol	14.21	0.96	0.07	0.45	2077	Ce travail
Bétaïne/ Ethylène glycol	10.73	0.95	0.09	0.45	2079	Ce travail
Chlorure de choline/ Ethylène glycol	11.45	0.94	0.08	0.45	2078	Ce travail
Bétaïne/ Glycérol	13.80	0.97	0.07	0.45	2036	Ce travail
Méthylphosphonate de 1,3 diméthylimidazolium	19.73	0.96	0.06	0.45	p.t	[7]
Méthylphosphonate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium	11.77	0.95	0.08	0.46	p.t	[7]
Ethylphosphonate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium	2042.29	0.94	0.02	0.45	p.t	[7]
Bromure de Lithium	5.10	p.t	p.t	0.50	p.t	[10]

Les résultats de la simulation présentés dans le tableau III.1 indiquent que les COPs des nouveaux fluides de travail étudiés sont assez proches des valeurs de COPs obtenues avec les fluides de travail contenant des liquides ioniques. Cependant, les performances des systèmes étudiés {H<sub>2</sub>O + SEP} restent inférieures à celles des fluides de travail {H<sub>2</sub>O +

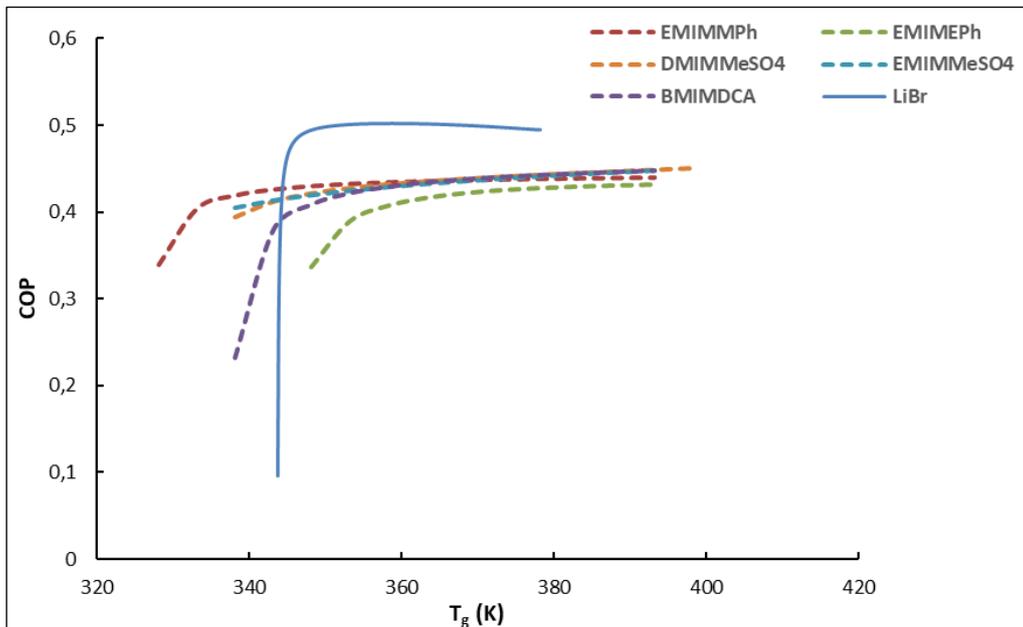
[DMIM][MeSO<sub>4</sub>}}, {H<sub>2</sub>O + [EMIM][MeSO<sub>4</sub>}} et {H<sub>2</sub>O + [EMIM][MPh}} dans les conditions de travail suivantes : T<sub>c</sub> : 293.15 K et T<sub>g</sub> : 353.15 K, T<sub>ab</sub> : 403.15 K. Le fluide de travail constitué de (Bétaïne : Glycérol) et d'eau est le moins efficace des quatre fluides étudiés {H<sub>2</sub>O + SEP}. Les valeurs de COP pour les fluides à base de SEPs ou de liquides ioniques restent inférieures aux valeurs de COP observées avec {H<sub>2</sub>O + LiBr} [10] mais légèrement supérieures au COP de mélange {TFE + E181} [8].

La température de l'évaporateur affecte le niveau haute pression du transformateur de chaleur par absorption. L'évolution du COP en fonction de la température de l'évaporateur ou générateur (T<sub>ev</sub> = T<sub>g</sub>) est représentée sur la figure III.9 (a). A basse température de l'évaporateur, le COP est faible. Une augmentation de la température du générateur ou de l'évaporateur entraîne une augmentation de la valeur du COP. En effet, lorsque la température de l'évaporateur augmente, la pression du système augmente et la concentration d'eau dans la solution pauvre en SEP dans le générateur diminue en diminuant le taux de circulation. L'évolution des valeurs du COP pour les deux mélanges {H<sub>2</sub>O + SEP} par rapport à la température du générateur est comparable à celle observée avec les systèmes binaires {H<sub>2</sub>O + LI} mais plus faible par rapport au mélange {H<sub>2</sub>O + LiBr}, comme le montre la figure III.9 (b). Un faible apport de chaleur entrainera un faible transfert de chaleur dans l'absorbeur et donc un faible COP.

La figure III.10 (a) présente l'évolution du COP en fonction de la température du condenseur en fixant les températures du générateur, de l'évaporateur et de l'absorbeur. On peut voir que la valeur du coefficient de performance est constante jusqu'à une température du condenseur d'environ 305 K. Au-delà de 305 K, le COP diminue à mesure que la température du condenseur augmente. Cela est dû au fait que, si la température du condenseur augmente, la pression minimale du système augmente et la concentration de la solution riche en absorbant diminue dans le générateur, ce qui entraîne une augmentation du taux de circulation. Cette variation de COP avec la température du condenseur est observée avec les fluides de travail à base de liquides ioniques et de bromure de lithium. Concernant le fluide de travail {H<sub>2</sub>O + Bet: Gly}, la température de condenseur ne peut pas atteindre 40 °C, ce qui implique un minimum de coefficient de performance de 0.38. Un comportement similaire a été remarqué avec le fluide {H<sub>2</sub>O + [DMIM][MPh]} mais avec un minimum de COP de 0.32 (voir figure III.10 (b)). Si les températures d'évaporation et de générateur sont constantes et que la température du



(a)

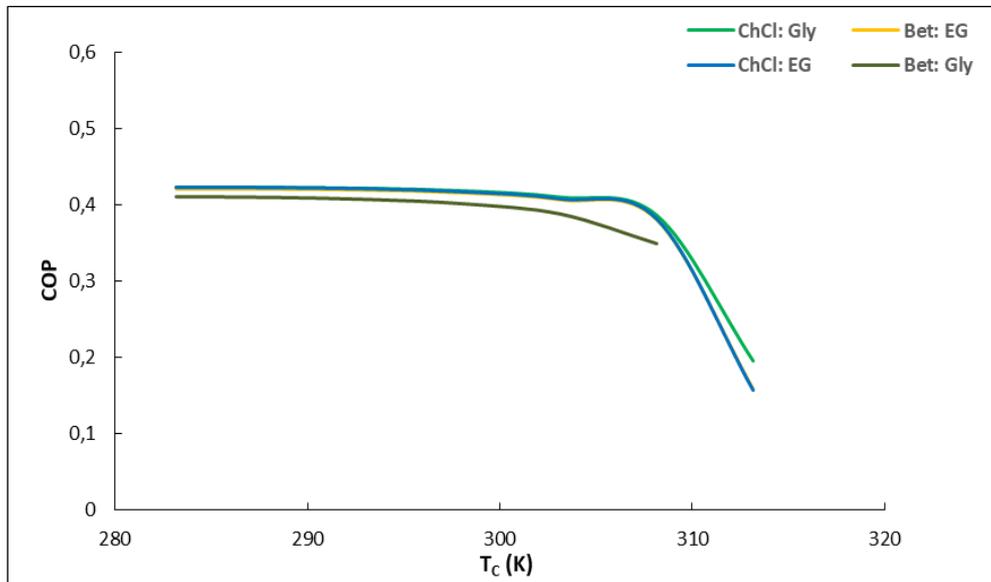


(b)

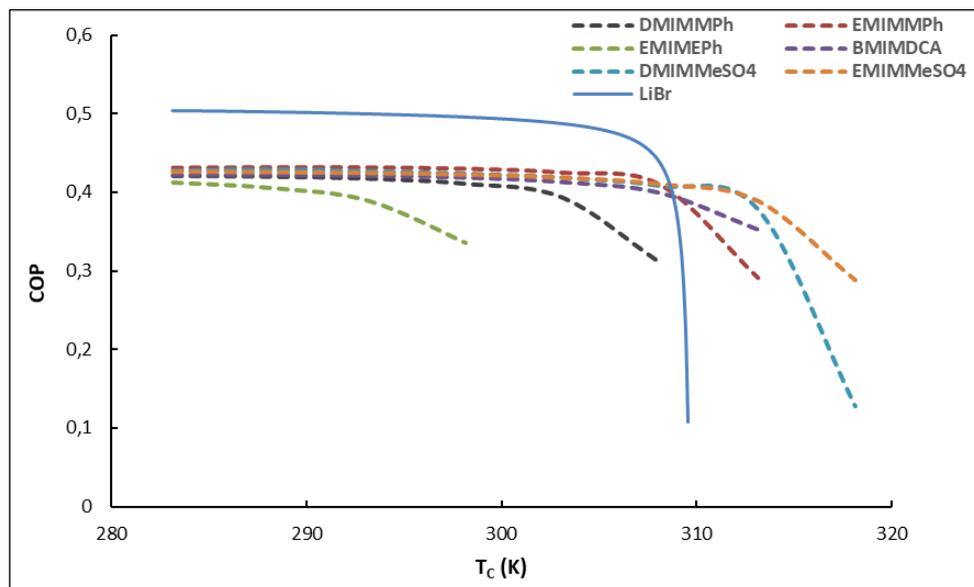
**Figure III.9 :** Influence de la température de l'évaporateur ou du générateur ( $T_{ev} = T_g$ ) sur le COP des quatre systèmes étudiés, (a)  $\{H_2O + ChCl: Gly\}$ ;  $\{H_2O + Bet: EG\}$ ;  $\{H_2O + Bet: Gly\}$ ;  $\{H_2O + ChCl: EG\}$ , comparé à d'autres fluides de travail (b) [7] à une température stable de l'absorbeur et du condenseur ( $T_{ab} : 403.15$  K;  $T_c : 293.15$  K).

condenseur augmente, le COP diminue [11]. Par conséquent, la capacité calorifique au niveau de l'absorbeur deviendra plus faible [12]. Ces résultats impliquent que la température de

condenseur doit toujours être maintenue à son niveau le plus bas afin que le système soit le plus performant [12], [13].

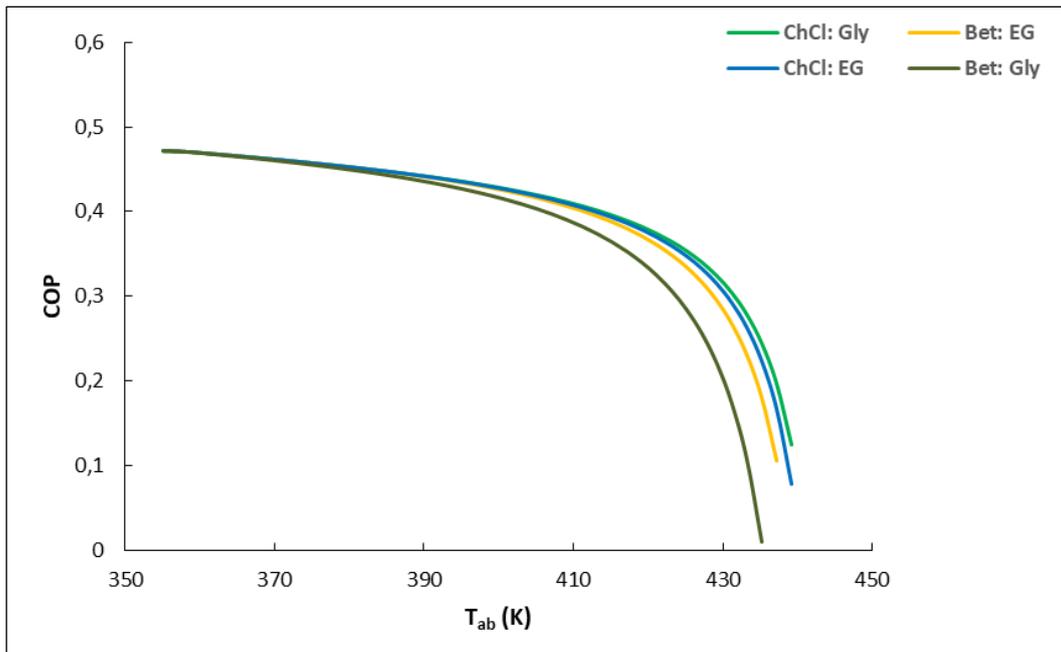


(a)

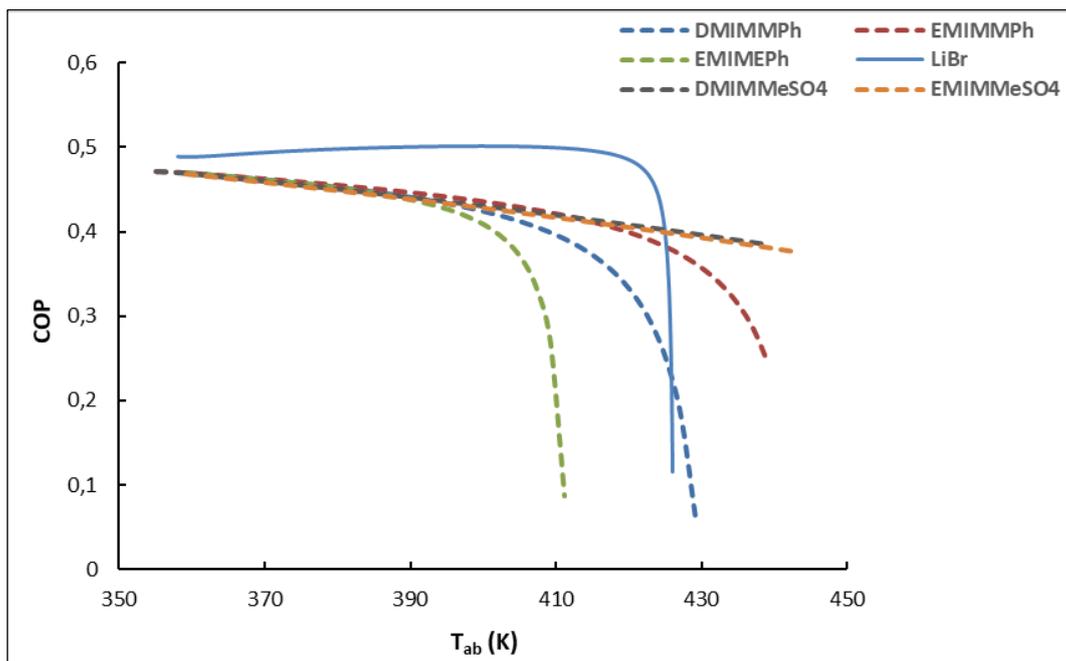


(b)

**Figure III.10 :** Influence de la température de condenseur ( $T_c$ ) sur le COP des quatre systèmes étudiés,  $\{H_2O + ChCl: Gly\}$ ;  $\{H_2O + Bet: EG\}$ ;  $\{H_2O + Bet: Gly\}$ ;  $\{H_2O + ChCl: EG\}$ , comparé à d'autres fluides de travail [7] à une température stable de l'absorbeur et générateur ( $T_{ab} : 403.15$  K;  $T_{ev} = T_g : 353.15$  K).



(a)



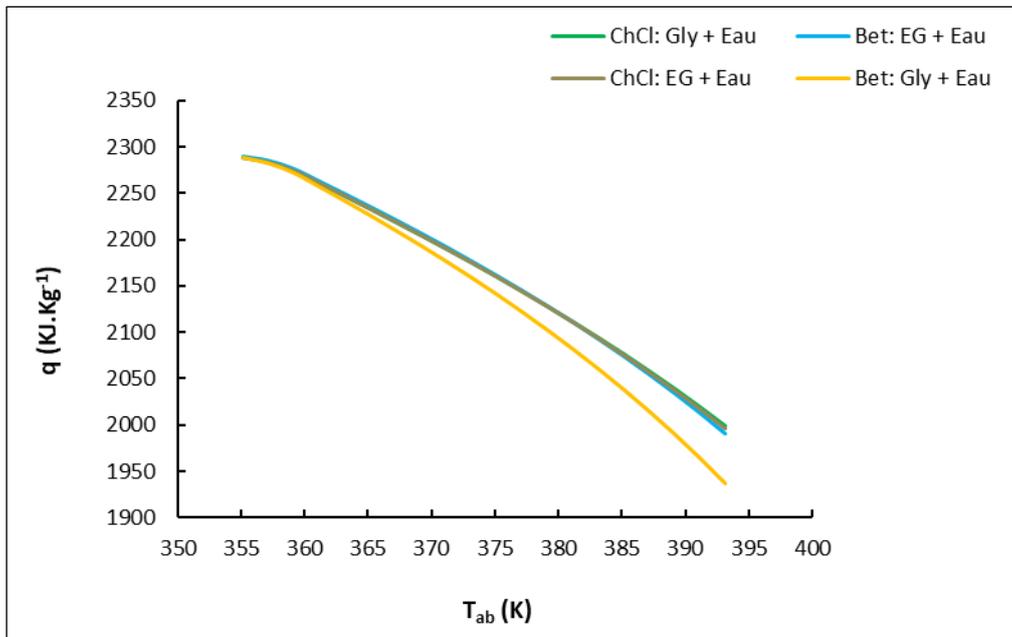
(b)

**Figure III.11 :** Influence de la température de l'absorbeur ( $T_{ab}$ ) sur le COP des quatre systèmes étudiés,  $\{H_2O + ChCl: Gly\}$ ;  $\{H_2O + Bet: EG\}$ ;  $\{H_2O + Bet: Gly\}$ ;  $\{H_2O + ChCl: EG\}$ , comparé à d'autres fluides de travail [7] à une température stable de l'absorbeur et générateur ( $T_c : 293.15 \text{ K}$ ;  $T_{ev} = T_g : 353.15 \text{ K}$ ).

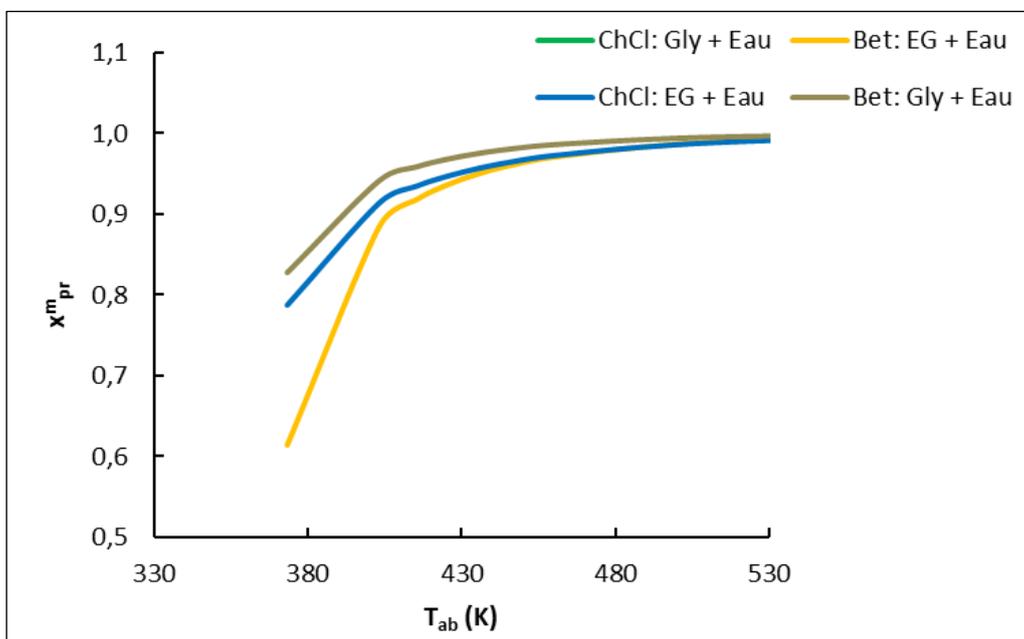
La variation du coefficient de performance en fonction de la température de l'absorbeur est illustrée dans la figure III.11 (a). On retrouve une tendance similaire à celle de la figure III.10 (a) qui montre que le COP diminue lorsque la température de l'absorbeur augmente. La forme de la courbe dépend fortement de la nature des fluides de travail. Pour les mélanges à base des solvants eutectiques profonds, le coefficient de performance diminue très lentement lorsque la température de l'absorbeur augmente jusqu'à environ 410 K puis chute brutalement. La température dans l'absorbeur peut atteindre des valeurs plus élevées avec les fluides de travail  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{SEP}\}$  qu'avec le fluide conventionnel  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}\}$ . En augmentant la température de l'absorbeur, la concentration en SEP augmente dans la solution pauvre en absorbant en sortie de l'absorbeur. Par conséquent, le taux de circulation augmente et conduit à une diminution de la chaleur résultante du cycle (figure III.12) [14], [15]. La figure III.11 (a) montre que des sources de chaleur résiduelle de 353 K peuvent-être amenées à des températures d'environ 450 K en utilisant des fluides de travail  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{SEP}\}$  et  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{LI}\}$ .

Il est important de mentionner que la chaleur produite au niveau du cycle en utilisant des fluides à base de solvants eutectiques profonds est assez élevée par rapport à celle produite par les fluides à base de liquides ioniques. Cependant, elle reste inférieure à la chaleur produite par la paire de travail  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{LiBr}\}$ . Dans les mêmes conditions opératoires ( $T_A = 403.15$  K,  $T_G = T_E = 363.15$  K et  $T_C = 308.15$  K), la paire de travail  $\{\text{TFE} + \text{E181}\}$  présente une chaleur résultante  $q$  beaucoup plus faible (311 kJ/kg) que celles obtenues avec des fluides de travail constitués de SEP ou de LI. Cela s'explique principalement par le fait que la chaleur d'évaporation du TFE est très faible par rapport à celle de l'eau. Dans les mêmes conditions de fonctionnement, la quantité de réfrigérant TFE recyclée dans l'AHT sera supérieure à celle de l'eau. Ce qui entraîne une augmentation des pertes de puissance mécanique et une plus grande taille des pompes et des tuyaux dans la machine [8].

La figure III.13 montre l'influence de température de l'absorbeur sur la concentration de la solution faible en absorbant des systèmes  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{SEP}\}$ . Il ressort clairement que  $x_{pr}^m$  augmente à mesure que la température de l'absorbeur augmente. Lorsque  $x_{pr}^m$  augmente, l'absorption du réfrigérant s'affaiblit. On observe alors moins de chaleur est émise dans l'absorbeur et donc une réduction du coefficient de performance. Il est intéressant de noter que les paires de travail  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{LI}\}$  ont montré un comportement similaire [6], [7].

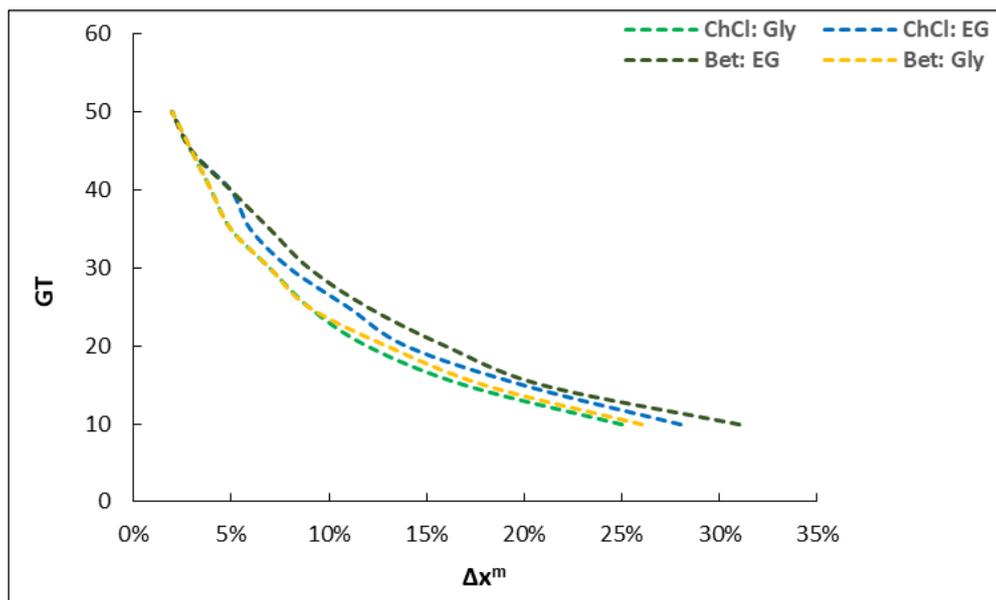


**Figure III.12 :** Variation de la chaleur d'absorption résultante en fonction de la température de l'absorbeur.



**Figure III.13:** L'effet de température de l'absorbeur sur la concentration du SEP dans la solution pauvre en absorbant des quatre systèmes étudiés.

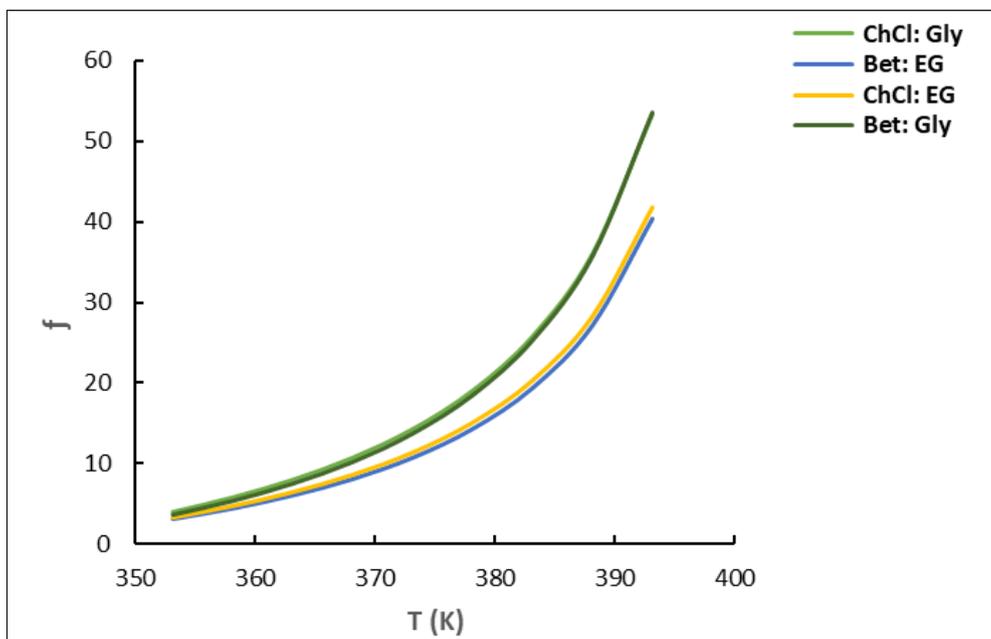
Il est important d'étudier l'effet de la différence de concentration entre la solution pauvre et riche en absorbant (SEP) car ce paramètre détermine la taille physique de l'absorbeur puisqu'il influence la surface de transfert de masse [16]. La figure III.14 illustre le gain de température GT en fonction de la différence  $\Delta x^m$ . Pour des valeurs de  $\Delta x^m$  inférieures à 2%, les quatre fluides étudiés ont des valeurs de GT similaires. Les valeurs de  $\Delta x^m$  pour les fluides de travail {H<sub>2</sub>O + SEP} sont similaires aux valeurs de  $\Delta x^m$  obtenues avec les fluides de travail à base de liquides ioniques. Le mélange {H<sub>2</sub>O + Bet : EG} présente un gain de température brute élevé, suivi par {H<sub>2</sub>O + ChCl : EG} puis {H<sub>2</sub>O + Bet : Gly} et enfin {H<sub>2</sub>O + ChCl : Gly}. L'augmentation de  $\Delta x^m$  entraîne une diminution de la GT et du taux de circulation. Lorsque la température de l'absorbeur augmente, la différence de concentration  $\Delta x^m$  diminue ainsi que sa COP. Plus la différence de concentration est grande, plus la force motrice du transfert de masse dans le générateur ou l'absorbeur est importante [16].



**Figure III.14 :** Effet de la différence de concentration  $\Delta x^m$  sur le gain de température brute ( $T_g = 343.15 \text{ K}$  ;  $T_c = 298.15 \text{ K}$ ).

### III.5.2 Taux de Circulation

Les rapports de circulation  $f$  des systèmes binaires sont légèrement comparables à ceux obtenus avec les fluides  $\{H_2O + LI\}$  [6], [7]. Les taux de circulation évoluent selon l'ordre suivant :  $(Bet : EG) < (ChCl : EG) < (ChCl : Gly) < (Bet : Gly)$ . Ce résultat illustre que la viscosité des constituants du SEP a un impact important sur la conception des composants (pompes, absorbeur, échangeur de chaleur ...) de l'AHT. La faible viscosité de l'éthylène glycol permet de réduire les besoins en énergie du procédé [17]. Les rapports de circulation calculés pour les quatre systèmes  $\{H_2O + SEP\}$  sont plus élevés que celui obtenu avec les fluides de travail  $\{H_2O + LiBr\}$  [8], [9]. Les deux mélanges  $\{H_2O + ChCl : Gly\}$  et  $\{H_2O + Bet : Gly\}$  présentent des valeurs de  $f$  similaires à celles calculées pour des fluides de travail constitués d'eau et de LI à base de méthylphosphonate ou de méthylsulfate. L'analyse du tableau III.1 montre que le taux de circulation augmente lorsque la température du condenseur augmente alors que les températures du générateur et de l'absorbeur sont constantes. La figure III.15 montre la variation du taux de circulation en fonction des valeurs de température de l'absorbeur. Au fur et à mesure que la température de l'absorbeur augmente, la concentration du SEP augmente dans la solution pauvre en absorbant dans l'absorbeur, ce qui implique une augmentation du taux de circulation.



**Figure III.15** : Variation de taux de circulation en fonction de la température de l'absorbeur.

### III.6 Conclusion

Ce chapitre présente les résultats de simulation de quatre fluides de travail  $\{H_2O + SEP\}$ . Ces nouveaux systèmes ont des performances proches de ceux obtenus avec les fluides constitués d'eau et de liquide ionique. Ainsi, les nouveaux mélanges de travail étudiés  $\{H_2O + SEP\}$  pourraient être introduits avec succès dans les transformateurs de chaleur par absorption avec des performances inférieures à celles obtenues avec le fluide conventionnel  $\{H_2O + LiBr\}$ . Cependant, les propriétés de ces fluides permettent d'éviter la cristallisation ou bien la corrosion des matériaux.

Les simulations de ces fluides ont démontré que les coefficients de performance des quatre systèmes  $\{H_2O + SEP\}$  étudiés varient entre 0.40 et 0.45 en fonction des conditions opératoires. Lorsque la température du condenseur augmente, le coefficient de performance et la capacité de fonctionnement de l'absorbeur diminuent. Le bon fonctionnement de l'AHT requiert une température de condensation minimale. Lorsque la température de l'absorbeur augmente, le taux de circulation augmente également, ce qui entraîne des pertes de puissance mécanique. Inversement, l'augmentation de la température de l'évaporateur et du générateur entraîne une augmentation du COP et de la chaleur résultante du cycle.

La concentration de la solution riche en SEP est toujours supérieure à 0.9 pour le mélange  $\{H_2O + SEP\}$ . Les valeurs reportées pour les mélanges  $\{H_2O + LI\}$  ou  $\{TFE + E181\}$  sont similaires à celles obtenues pour les fluides  $\{H_2O + SEP\}$  alors que la valeur pour le système  $\{H_2O + LiBr\}$  est de 0.64. Dans les mêmes conditions de travail, la différence de concentration pour  $H_2O/SEP$  est légèrement plus importante que celle obtenue avec le système  $\{H_2O + LiBr\}$ , ce qui permettrait d'améliorer le procédé d'absorption dans l'absorbeur.

La chaleur disponible par unité de masse de réfrigérant au niveau de l'absorbeur pour  $\{H_2O + (ChCl : Gly)\}$  est considérablement inférieure à celle de  $\{H_2O + LiBr\}$  ou des systèmes  $\{H_2O + LI\}$  mais plus importante que celle résultante par  $\{TFE + E181\}$ .

Cette étude montre que l'utilisation de fluides constitués de solvant eutectique profond et d'eau permet de faire passer une chaleur fatale de 350 K à une température utile de 430 K.

## Références:

- [1] J. C. Bloxham, M. E. Redd, N. F. Giles, T. A. Knotts, et W. V. Wilding, « Proper Use of the DIPPR 801 Database for Creation of Models, Methods, and Processes », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 66, n° 1, p. 3-10, janv. 2021, doi: 10.1021/acs.jced.0c00641.
- [2] K. E. Herold, R. Radermacher, et S. A. Klein, *Absorption chillers and heat pumps*. CRC press, 2016.
- [3] S. Rees et S. J. Rees, Éd., *Advances in ground-source heat pump systems*. Amsterdam Boston, Mass. Cambridge Heidelberg: Elsevier ; WP Woodhead Publishing, 2016.
- [4] R. L. Shilling, *Perry's chemical engineers' handbook. Section 11, Section 11,*. New York: McGraw-Hill, 2008. Consulté le: 15 février 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://site.ebrary.com/id/10191901>
- [5] M. F. Doherty, *Perry's chemical engineers' handbook. Section 13, Section 13,*. New York: McGraw-Hill, 2008. Consulté le: 15 février 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=208257>
- [6] E.-S. Abumandour, F. Mutelet, et D. Alonso, « Performance of an absorption heat transformer using new working binary systems composed of {ionic liquid and water} », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 94, p. 579-589, févr. 2016, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2015.10.107.
- [7] E.-S. Abumandour, F. Mutelet, et D. Alonso, « Thermodynamic properties assessment of working mixtures {water + alkylphosphonate based ionic liquids} as innovative alternatives working pairs for absorption heat transformers », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 181, p. 115943, nov. 2020, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2020.115943.

- [8] K. Parham, M. Khamooshi, D. B. K. Tematio, M. Yari, et U. Atikol, « Absorption heat transformers – A comprehensive review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 34, p. 430-452, juin 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.03.036.
- [9] X. Zhang et D. Hu, « Performance analysis of the single-stage absorption heat transformer using a new working pair composed of ionic liquid and water », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 37, p. 129-135, mai 2012, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2011.11.006.
- [10] I. Sujatha et G. Venkatarathnam, « Performance of a vapour absorption heat transformer operating with ionic liquids and ammonia », *Energy*, vol. 141, p. 924-936, déc. 2017, doi: 10.1016/j.energy.2017.10.002.
- [11] I. Horuz et B. Kurt, « Single stage and double absorption heat transformers in an industrial application », *Int. J. Energy Res.*, vol. 33, n° 9, p. 787-798, juill. 2009, doi: 10.1002/er.1512.
- [12] M. Khamooshi, K. Parham, M. Yari, F. Egelioglu, H. Salati, et S. Babadi, « Thermodynamic Analysis and Optimization of a High Temperature Triple Absorption Heat Transformer », *Sci. World J.*, vol. 2014, p. 1-10, 2014, doi: 10.1155/2014/980452.
- [13] P. Donnellan, E. Byrne, J. Oliveira, et K. Cronin, « First and second law multidimensional analysis of a triple absorption heat transformer (TAHT) », *Appl. Energy*, vol. 113, p. 141-151, janv. 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.06.049.
- [14] K. Parham, M. Yari, et U. Atikol, « Alternative absorption heat transformer configurations integrated with water desalination system », *Desalination*, vol. 328, p. 74-82, nov. 2013, doi: 10.1016/j.desal.2013.08.013.
- [15] V. Zare, M. Yari, et S. M. S. Mahmoudi, « Proposal and analysis of a new combined cogeneration system based on the GT-MHR cycle », *Desalination*, vol. 286, p. 417-428, févr. 2012, doi: 10.1016/j.desal.2011.12.001.

- [16] D. S. Ayou, M. R. Currás, D. Salavera, J. García, J. C. Bruno, et A. Coronas, « Performance analysis of absorption heat transformer cycles using ionic liquids based on imidazolium cation as absorbents with 2, 2, 2-trifluoroethanol as refrigerant », *Energy Convers. Manag.*, vol. 84, p. 512-523, 2014.
- [17] A. Casasso et R. Sethi, « Efficiency of closed loop geothermal heat pumps: A sensitivity analysis », *Renew. Energy*, vol. 62, p. 737-746, févr. 2014, doi: 10.1016/j.renene.2013.08.019.

## CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté s'est focalisé sur l'étude thermodynamique de nouveaux fluides de travail constitués d'un solvant eutectique profond et d'eau et sur la simulation de thermo-transformateurs de chaleur par absorption utilisant ces nouveaux fluides de travail.

L'étude expérimentale s'est portée sur cinq systèmes binaires  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl} : \text{Gly}\}$ ,  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{Bet} : \text{Gly}\}$ ,  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl} : \text{EG}\}$ ,  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{Bet} : \text{EG}\}$  et  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl} : \text{Phe}\}$ .

Les coefficients d'activité déterminés à partir des équilibres liquide-vapeur des systèmes  $\{\text{Eau} + \text{SEP}\}$  mesurés dans cette étude sont inférieurs à l'unité exceptés pour le système binaire  $\{\text{Eau} + \text{Chlorure de Choline} : \text{Phénol}\}$ . Ceci implique des interactions intermoléculaires SEP-  $\text{H}_2\text{O}$  plus fortes que les interactions  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  pour la majorité des systèmes  $\{\text{Eau} + \text{SEP}\}$ . Ces données d'équilibre entre phases ont été corrélées à l'aide du modèle thermodynamique NRTL.

Les faibles valeurs de capacités calorifiques molaires des systèmes binaires étudiés  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{SEP}\}$  conviennent au transfert de chaleur et permettent de réduire la consommation d'énergie et d'augmenter le coefficient de performance. Les capacités calorifiques augmentent légèrement avec l'augmentation de la température. Les valeurs négatives des enthalpies d'excès des fluides  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl} : \text{Gly}\}$ ,  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{Bet} : \text{Gly}\}$ ,  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl} : \text{EG}\}$ ,  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{Bet} : \text{EG}\}$  traduisent un comportement exothermique et de fortes interactions entre les molécules de SEP et d'eau lors de leur mélange. A l'inverse, le fluide  $\{\text{H}_2\text{O} + \text{ChCl} : \text{Phe}\}$  présente un comportement endothermique.

Les masses volumiques mesurées des SEPs purs et des systèmes  $\{\text{Eau} + \text{SEP}\}$  dépendent de la température et de la composition de mélange. La masse volumique diminue linéairement avec l'augmentation de la température et la diminution de la composition en SEP. Les résultats de ces dernières mesures ont été corrélés à l'aide des équations polynomiales et Redlich-Kister.

Le modèle NRTL ainsi que les corrélations développées nous permettent de représenter avec une bonne fiabilité l'ensemble des résultats expérimentales et seront des outils précieux pour la simulation de ces fluides dans les machines à absorption.

L'outil de simulation développé lors de travail a permis d'évaluer les performances de ces fluides dans les AHT en termes de COP, et de taux de circulation. Notre étude montre que les

nouveaux fluides de travail {Eau + SEP} ont un coefficient de performance similaire à ceux calculés pour des systèmes {H<sub>2</sub>O + LI} mais inférieur au fluide {H<sub>2</sub>O + bromure de lithium}. Les rapports de circulation  $f$  des systèmes {Eau + SEP} sont comparables à ceux obtenus avec les fluides {H<sub>2</sub>O + LI}.

Une chaleur résiduaire de 350 K pourrait être amenée à une température utile d'environ 450 K en utilisant les fluides {Eau + SEP} proposés dans cette étude. Même si le coefficient de performance reste inférieur à celui du fluide conventionnel {H<sub>2</sub>O + bromure de lithium}, ces nouveaux fluides ne présentent pas les inconvénients de cristallisation, de toxicité ou de corrosion.

Enfin, les propriétés de transport jouent un rôle important dans la conception du thermo-transformateurs de chaleur par absorption (échangeurs de chaleur, colonnes, pompes...).

Le projet présenté dans ce manuscrit devra être complété par une étude de la viscosité, de la conductivité thermique, de la tension superficielle et des coefficients de diffusion des SEP et des systèmes {Eau + SEP} mais également de la toxicité.

Enfin, une étude sur des nanofluides constitués de {Eau + SEP} et de nanoparticules serait particulièrement intéressante puisque ces fluides semblent présenter d'intéressantes propriétés thermiques.

## Annexe I

**Tableau A.1.** : Données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur du système binaire {H<sub>2</sub>O (1) + ChCl : Gly (2)}<sup>a</sup>.

<b>T(K)</b>	<b>P<sup>exp</sup> (Pa)</b>	<b>P<sup>NRTL</sup> (Pa)</b>	<b>Y<sub>1</sub><sup>cal</sup></b>	<b>Y<sub>1</sub><sup>NRTL</sup></b>
<b>x<sub>1</sub> = 0.11</b>				
<b>298.15</b>	400	397	1.18	1.17
<b>303.15</b>	510	488	1.12	1.08
<b>308.15</b>	580	595	0.96	0.99
<b>313.15</b>	680	721	0.86	0.91
<b>318.15</b>	810	866	0.79	0.84
<b>323.15</b>	1000	1034	0.76	0.78
<b>328.15</b>	1240	1225	0.74	0.73
<b>333.15</b>	1530	1444	0.72	0.68
<b>x<sub>1</sub> = 0.20</b>				
<b>298.15</b>	530	467	0.84	0.74
<b>303.15</b>	690	613	0.82	0.72
<b>308.15</b>	840	795	0.75	0.71
<b>313.15</b>	1040	1021	0.71	0.69
<b>318.15</b>	1270	1300	0.66	0.68
<b>323.15</b>	1570	1641	0.64	0.67
<b>328.15</b>	1970	2054	0.63	0.65
<b>333.15</b>	2420	2552	0.61	0.64
<b>x<sub>1</sub> = 0.30</b>				
<b>298.15</b>	800	706	0.84	0.74
<b>303.15</b>	1000	939	0.79	0.74

<b>308.15</b>	1200	1235	0.71	0.73
<b>313.15</b>	1520	1607	0.69	0.73
<b>318.15</b>	2110	2073	0.73	0.72
<b>323.15</b>	2500	2649	0.68	0.72
<b>328.15</b>	3000	3357	0.63	0.71
<b>333.15</b>	3900	4219	0.65	0.71
<b>x<sub>1</sub> = 0.40</b>				
<b>298.15</b>	990	994	0.79	0.79
<b>303.15</b>	1260	1327	0.75	0.79
<b>308.15</b>	1580	1753	0.71	0.79
<b>313.15</b>	1980	2292	0.68	0.78
<b>318.15</b>	2530	2968	0.67	0.78
<b>323.15</b>	3220	3808	0.66	0.78
<b>328.15</b>	4080	4843	0.65	0.78
<b>333.15</b>	5180	6111	0.66	0.77
<b>x<sub>1</sub> = 0.50</b>				
<b>298.15</b>	1320	1342	0.84	0.85
<b>303.15</b>	1710	1795	0.81	0.85
<b>308.15</b>	2150	2376	0.77	0.85
<b>313.15</b>	2760	3112	0.75	0.85
<b>318.15</b>	3520	4037	0.74	0.85
<b>323.15</b>	4530	5189	0.74	0.84
<b>328.15</b>	5700	6613	0.73	0.84
<b>333.15</b>	7120	8357	0.72	0.84
<b>x<sub>1</sub> = 0.61</b>				
<b>298.15</b>	1570	1735	0.82	0.91

<b>303.15</b>	2090	2324	0.81	0.91
<b>308.15</b>	2690	3079	0.79	0.91
<b>313.15</b>	3460	4036	0.78	0.90
<b>318.15</b>	4410	5241	0.76	0.90
<b>323.15</b>	5600	6742	0.75	0.90
<b>328.15</b>	7100	8598	0.75	0.90
<b>333.15</b>	8940	10874	0.74	0.90
<b>x<sub>1</sub> = 0.70</b>				
<b>298.15</b>	2030	2091	0.92	0.95
<b>303.15</b>	2650	2801	0.89	0.95
<b>308.15</b>	3390	3711	0.86	0.95
<b>313.15</b>	4350	4868	0.84	0.95
<b>318.15</b>	5540	6322	0.83	0.94
<b>323.15</b>	7030	8137	0.82	0.94
<b>328.15</b>	8800	10380	0.80	0.94
<b>333.15</b>	11050	13132	0.79	0.94
<b>x<sub>1</sub> = 0.80</b>				
<b>298.15</b>	2560	2473	1.01	0.98
<b>303.15</b>	3200	3313	0.94	0.98
<b>308.15</b>	4350	4391	0.97	0.98
<b>313.15</b>	5600	5760	0.95	0.98
<b>318.15</b>	7080	7483	0.92	0.98
<b>323.15</b>	8900	9632	0.90	0.98
<b>328.15</b>	11250	12289	0.89	0.98
<b>333.15</b>	13940	15550	0.88	0.98
<b>x<sub>1</sub> = 0.90</b>				

<b>298.15</b>	2900	2826	1.02	0.99
<b>303.15</b>	3930	3788	1.03	0.99
<b>308.15</b>	5110	5020	1.01	0.99
<b>313.15</b>	6520	6586	0.98	0.99
<b>318.15</b>	8290	8556	0.96	0.99
<b>323.15</b>	10400	11014	0.94	0.99
<b>328.15</b>	13130	14054	0.93	0.99
<b>333.15</b>	16380	17784	0.92	0.99
			<b>ARD%</b>	<b>7.58</b>

<sup>a</sup> Les incertitudes standards sont les suivantes:  $u(P) = 0.02$  kPa,  $u(T) = 0.1$  K,  $u(x_1) = 0.005$ .

**Tableau A.2.** : Données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur du système binaire {H<sub>2</sub>O (1) + Bet : EG (2)}<sup>a</sup>.

T(K)	P <sup>exp</sup> (Pa)	P <sup>NRTL</sup> (Pa)	$\gamma_1^{cal}$	$\gamma_1^{NRTL}$
<b>x<sub>1</sub> = 0.12</b>				
<b>298.25</b>	220	220	0.58	0.58
<b>303.25</b>	280	290	0.55	0.57
<b>308.25</b>	390	379	0.58	0.56
<b>313.15</b>	480	490	0.55	0.56
<b>318.15</b>	630	627	0.55	0.55
<b>322.85</b>	830	796	0.56	0.54
<b>327.85</b>	900	1003	0.48	0.53
<b>332.65</b>	1240	1252	0.52	0.53
<b>x<sub>1</sub> = 0.23</b>				
<b>298.25</b>	520	464	0.72	0.64
<b>303.25</b>	670	619	0.69	0.64

<b>308.25</b>	860	818	0.67	0.64
<b>313.15</b>	1130	1069	0.67	0.63
<b>318.15</b>	1530	1384	0.70	0.63
<b>322.85</b>	1910	1776	0.68	0.63
<b>327.85</b>	2340	2259	0.65	0.63
<b>332.65</b>	2910	2850	0.64	0.63
<b>x<sub>1</sub> = 0.30</b>				
<b>298.25</b>	700	660	0.74	0.70
<b>303.25</b>	960	882	0.76	0.70
<b>308.25</b>	1200	1168	0.71	0.69
<b>313.15</b>	1600	1529	0.72	0.69
<b>318.15</b>	2010	1983	0.70	0.69
<b>322.85</b>	2550	2548	0.69	0.69
<b>327.85</b>	3410	3247	0.72	0.69
<b>332.65</b>	4280	4102	0.72	0.69
<b>x<sub>1</sub> = 0.40</b>				
<b>298.25</b>	950	975	0.75	0.77
<b>303.25</b>	1280	1305	0.76	0.77
<b>308.25</b>	1670	1729	0.75	0.77
<b>313.15</b>	2160	2266	0.73	0.77
<b>318.15</b>	2750	2942	0.72	0.77
<b>322.85</b>	3500	3784	0.71	0.77
<b>327.85</b>	4510	4825	0.72	0.77
<b>332.65</b>	5730	6102	0.72	0.77
<b>x<sub>1</sub> = 0.50</b>				
<b>298.25</b>	1250	1334	0.79	0.84

<b>303.25</b>	1730	1786	0.82	0.84
<b>308.25</b>	2250	2367	0.80	0.84
<b>313.15</b>	2880	3104	0.78	0.84
<b>318.15</b>	3710	4032	0.77	0.84
<b>322.85</b>	4730	5188	0.77	0.84
<b>327.85</b>	6090	6618	0.77	0.84
<b>332.65</b>	7750	8372	0.78	0.84
<b>x<sub>1</sub> = 0.60</b>				
<b>298.25</b>	1570	1700	0.83	0.90
<b>303.25</b>	2150	2277	0.85	0.90
<b>308.25</b>	2840	3018	0.85	0.90
<b>313.15</b>	3670	3959	0.83	0.90
<b>318.15</b>	4730	5143	0.83	0.90
<b>322.85</b>	5920	6619	0.80	0.90
<b>327.85</b>	7600	8445	0.81	0.90
<b>332.65</b>	9580	10685	0.80	0.90
<b>x<sub>1</sub> = 0.70</b>				
<b>298.25</b>	2010	2082	0.91	0.94
<b>303.25</b>	2650	2789	0.90	0.94
<b>308.25</b>	3620	3697	0.92	0.94
<b>313.15</b>	4510	4850	0.88	0.94
<b>318.15</b>	5990	6301	0.90	0.94
<b>322.85</b>	7640	8110	0.89	0.94
<b>327.85</b>	9440	10348	0.86	0.94
<b>332.65</b>	12380	13094	0.89	0.94
<b>x<sub>1</sub> = 0.80</b>				

<b>298.25</b>	2440	2474	0.96	0.98
<b>303.25</b>	3300	3315	0.97	0.98
<b>308.25</b>	4210	4395	0.94	0.98
<b>313.15</b>	5470	5765	0.93	0.98
<b>318.15</b>	7000	7490	0.91	0.98
<b>322.85</b>	9120	9641	0.92	0.98
<b>327.85</b>	11430	12302	0.91	0.98
<b>332.65</b>	14250	15567	0.89	0.98
<b>x<sub>1</sub> = 0.88</b>				
<b>298.25</b>	2720	2764	0.98	0.99
<b>303.25</b>	3540	3703	0.95	0.99
<b>308.25</b>	4800	4909	0.97	0.99
<b>313.15</b>	6170	6440	0.95	0.99
<b>318.15</b>	8040	8366	0.95	0.99
<b>322.85</b>	10440	10769	0.96	0.99
<b>327.85</b>	13390	13741	0.97	0.99
<b>332.65</b>	16540	17389	0.94	0.99
<b>ARD%</b>				<b>5.45</b>

<sup>a</sup> Les incertitudes standards sont les suivantes:  $u(P) = 0.02$  kPa,  $u(T) = 0.1$  K,  $u(x_1) = 0.005$ .

**Tableau A.3.** : Données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur du système binaire {H<sub>2</sub>O (1) + ChCl : EG (2)}<sup>a</sup>.

<b>T(K)</b>	<b>P<sup>exp</sup> (Pa)</b>	<b>P<sup>NRTL</sup> (Pa)</b>	<b>Y<sub>1</sub><sup>cal</sup></b>	<b>Y<sub>1</sub><sup>NRTL</sup></b>
<b>x<sub>1</sub> = 0.10</b>				
<b>298.10</b>	240	281	0.97	0.99
<b>303.08</b>	380	380	0.98	0.99

<b>308.20</b>	550	508	0.98	0.99
<b>313.10</b>	710	671	0.96	0.99
<b>318.14</b>	910	879	0.99	0.99
<b>323.06</b>	1120	1139	0.98	0.99
<b>327.98</b>	1360	1464	0.99	0.99
<b>333.00</b>	1650	1865	0.99	0.99
<b>x<sub>1</sub> = 0.19</b>				
<b>298.10</b>	300	324	0.80	0.96
<b>303.08</b>	420	436	0.89	0.96
<b>308.20</b>	590	579	0.95	0.96
<b>313.10</b>	780	761	0.93	0.96
<b>318.14</b>	1010	990	0.90	0.96
<b>323.06</b>	1320	1277	0.87	0.96
<b>327.98</b>	1710	1633	0.84	0.96
<b>333.00</b>	2140	2070	0.81	0.97
<b>x<sub>1</sub> = 0.32</b>				
<b>298.10</b>	610	612	0.72	0.92
<b>303.08</b>	960	821	0.82	0.92
<b>308.20</b>	1223	1088	0.89	0.92
<b>313.10</b>	1590	1429	0.89	0.92
<b>318.14</b>	1990	1857	0.87	0.92
<b>323.06</b>	2468	2392	0.84	0.92
<b>327.98</b>	3051	3054	0.80	0.92
<b>333.00</b>	3710	3866	0.79	0.92
<b>x<sub>1</sub> = 0.42</b>				
<b>298.10</b>	910	926	0.75	0.86

<b>303.08</b>	1260	1241	0.75	0.86
<b>308.20</b>	1690	1645	0.82	0.86
<b>313.10</b>	2220	2159	0.81	0.86
<b>318.14</b>	2890	2806	0.80	0.86
<b>323.06</b>	3690	3613	0.77	0.86
<b>327.98</b>	4610	4611	0.75	0.86
<b>333.00</b>	5660	5836	0.69	0.86
<b>x<sub>1</sub> = 0.51</b>				
<b>298.10</b>	1020	1252	0.63	0.78
<b>303.08</b>	1610	1678	0.75	0.78
<b>308.20</b>	2230	2225	0.78	0.78
<b>313.10</b>	2920	2919	0.78	0.78
<b>318.14</b>	3740	3793	0.77	0.78
<b>323.06</b>	4680	4883	0.75	0.78
<b>327.98</b>	5740	6232	0.72	0.78
<b>333.00</b>	7010	7887	0.69	0.78
<b>x<sub>1</sub> = 0.60</b>				
<b>298.10</b>	1430	1626	0.69	0.90
<b>303.08</b>	1910	2179	0.71	0.90
<b>308.20</b>	2770	2888	0.72	0.90
<b>313.10</b>	3570	3789	0.72	0.90
<b>318.14</b>	4610	4923	0.72	0.90
<b>323.06</b>	5690	6337	0.71	0.90
<b>327.98</b>	7070	8087	0.70	0.90
<b>333.00</b>	8270	10234	0.68	0.90
<b>x<sub>1</sub> = 0.70</b>				

<b>298.10</b>	1610	2048	0.60	0.60
<b>303.08</b>	2450	2745	0.71	0.60
<b>308.20</b>	3510	3639	0.68	0.61
<b>313.10</b>	4630	4774	0.67	0.61
<b>318.14</b>	5870	6202	0.65	0.61
<b>323.06</b>	7260	7984	0.63	0.61
<b>327.98</b>	8850	10187	0.61	0.61
<b>333.00</b>	11030	12892	0.58	0.61
<b>x<sub>1</sub> = 0.80</b>				
<b>298.10</b>	2020	2437	0.49	0.53
<b>303.08</b>	3000	3265	0.52	0.53
<b>308.20</b>	4240	4328	0.55	0.54
<b>313.10</b>	5490	5678	0.55	0.54
<b>318.14</b>	6890	7377	0.55	0.54
<b>323.06</b>	8560	9496	0.56	0.54
<b>327.98</b>	10610	12118	0.57	0.54
<b>333.00</b>	12810	15334	0.56	0.54
<b>x<sub>1</sub> = 0.90</b>				
<b>298.10</b>	2770	0.73	0.85	0.99
<b>303.08</b>	3840	0.86	0.86	0.99
<b>308.20</b>	5420	0.94	0.87	0.99
<b>313.10</b>	6990	0.92	0.87	0.99
<b>318.14</b>	8690	0.91	0.88	0.99
<b>323.06</b>	10901	0.87	0.89	0.99
<b>327.98</b>	14020	0.83	0.89	0.99
<b>333.00</b>	17738	0.79	0.90	0.99

ARD% 6.96

<sup>a</sup> Les incertitudes standards sont les suivantes:  $u(P) = 0.02$  kPa,  $u(T) = 0.1$  K,  $u(x_1) = 0.005$ .**Tableau A.4** : Données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur du système binaire {H<sub>2</sub>O (1) + Bet : Gly (2)}<sup>a</sup>.

T(K)	P <sup>exp</sup> (Pa)	P <sup>NRTL</sup> (Pa)	Y <sub>1</sub> <sup>cal</sup>	Y <sub>1</sub> <sup>NRTL</sup>
<b>x<sub>1</sub> = 0.10</b>				
298.20	490	337	1.59	1.09
303.10	580	455	1.40	1.10
308.18	700	608	1.28	1.11
313.10	860	803	1.19	1.11
318.13	1050	1050	1.12	1.12
323.06	1310	1360	1.09	1.13
328.16	1650	1747	1.07	1.14
332.13	2100	2224	1.08	1.14
<b>x<sub>1</sub> = 0.21</b>				
298.20	540	487	0.82	0.74
303.10	760	654	0.86	0.74
308.18	1010	868	0.86	0.74
313.10	1320	1140	0.86	0.74
318.13	1680	1483	0.84	0.74
323.06	2120	1912	0.83	0.74
328.16	2710	2442	0.83	0.75
332.13	3490	3094	0.84	0.75
<b>x<sub>1</sub> = 0.30</b>				
298.20	620	707	0.66	0.76

<b>303.10</b>	880	949	0.70	0.76
<b>308.18</b>	1210	1258	0.73	0.76
<b>313.10</b>	1600	1652	0.74	0.76
<b>318.13</b>	2110	2147	0.75	0.76
<b>323.06</b>	2710	2765	0.75	0.76
<b>328.16</b>	3500	3530	0.75	0.76
<b>332.13</b>	4470	4469	0.76	0.76
<b>x<sub>1</sub> = 0.41</b>				
<b>298.20</b>	1260	1068	0.97	0.82
<b>303.10</b>	1700	1431	0.97	0.82
<b>308.18</b>	2260	1898	0.98	0.82
<b>313.10</b>	2870	2490	0.94	0.82
<b>318.13</b>	3600	3236	0.91	0.82
<b>323.06</b>	4510	4166	0.89	0.82
<b>328.16</b>	5720	5317	0.88	0.82
<b>332.13</b>	7290	6730	0.89	0.82
<b>x<sub>1</sub> = 0.51</b>				
<b>298.20</b>	1430	1401	0.89	0.87
<b>303.10</b>	1720	1877	0.80	0.87
<b>308.18</b>	2300	2488	0.80	0.87
<b>313.10</b>	3020	3265	0.81	0.87
<b>318.13</b>	3980	4242	0.82	0.87
<b>323.06</b>	5200	5461	0.83	0.87
<b>328.16</b>	6640	6969	0.83	0.87
<b>332.13</b>	8290	8820	0.82	0.87
<b>x<sub>1</sub> = 0.61</b>				

<b>298.20</b>	2040	1756	1.06	0.92
<b>303.10</b>	2620	2354	1.02	0.92
<b>308.18</b>	3410	3120	1.00	0.92
<b>313.10</b>	4300	4093	0.96	0.92
<b>318.13</b>	5460	5318	0.94	0.92
<b>323.06</b>	6780	6846	0.91	0.92
<b>328.16</b>	8440	8736	0.89	0.92
<b>332.13</b>	10340	11056	0.86	0.92
<b>x<sub>1</sub> = 0.70</b>				
<b>298.20</b>	2050	2097	0.93	0.95
<b>303.10</b>	2720	2811	0.92	0.95
<b>308.18</b>	3640	3726	0.93	0.95
<b>313.10</b>	4750	4888	0.92	0.95
<b>318.13</b>	6110	6350	0.91	0.95
<b>323.06</b>	7720	8174	0.90	0.95
<b>328.16</b>	9830	10431	0.90	0.95
<b>332.13</b>	12300	13200	0.89	0.95
<b>x<sub>1</sub> = 0.80</b>				
<b>298.20</b>	2450	2475	0.97	0.98
<b>303.10</b>	3280	3317	0.97	0.98
<b>308.18</b>	4360	4396	0.97	0.98
<b>313.10</b>	5630	5768	0.96	0.98
<b>318.13</b>	7280	7493	0.95	0.98
<b>323.06</b>	9270	9646	0.94	0.98
<b>328.16</b>	11770	12308	0.94	0.98
<b>332.13</b>	14760	15576	0.93	0.98

<b>x<sub>1</sub> = 0.90</b>				
<b>298.20</b>	2830	2832	0.99	0.99
<b>303.10</b>	3740	3795	0.98	0.99
<b>308.18</b>	4820	5030	0.95	0.99
<b>313.10</b>	6240	6599	0.94	0.99
<b>318.13</b>	8230	8573	0.96	0.99
<b>323.06</b>	10630	11036	0.96	0.99
<b>328.16</b>	13660	14082	0.97	0.99
<b>332.13</b>	17650	17820	0.99	0.99
<b>ARD%</b>				<b>6.82</b>

<sup>a</sup> Les incertitudes standards sont les suivantes:  $u(P) = 0.02$  kPa,  $u(T) = 0.1$  K,  $u(x_1) = 0.005$ .

**Tableau A.5** : Données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur du système binaire {H<sub>2</sub>O (1) + ChCl : Phe (2)}<sup>a</sup>.

<b>T(K)</b>	<b>P<sup>exp</sup> (Pa)</b>	<b>P<sup>NRTL</sup> (Pa)</b>	<b>γ<sub>1</sub><sup>cal</sup></b>	<b>γ<sub>1</sub><sup>NRTL</sup></b>
<b>x<sub>1</sub> = 0.10</b>				
<b>298.15</b>	780	574	2.40	1.76
<b>303.15</b>	1010	764	2.32	1.75
<b>308.15</b>	1250	1006	2.16	1.74
<b>313.15</b>	1510	1313	1.99	1.73
<b>318.15</b>	1810	1695	1.84	1.72
<b>323.15</b>	2170	2170	1.71	1.71
<b>328.15</b>	2700	2754	1.67	1.70
<b>333.15</b>	3250	3466	1.59	1.69
<b>x<sub>1</sub> = 0.20</b>				
<b>298.15</b>	1230	1134	1.92	1.77

<b>303.15</b>	1560	1511	1.82	1.76
<b>308.15</b>	1980	1992	1.74	1.75
<b>313.15</b>	2470	2600	1.65	1.74
<b>318.15</b>	3050	3360	1.57	1.73
<b>323.15</b>	3760	4304	1.51	1.72
<b>328.15</b>	4660	5465	1.46	1.71
<b>333.15</b>	5750	6883	1.43	1.71
<b>x<sub>1</sub> = 0.31</b>				
<b>298.15</b>	1600	1556	1.66	1.62
<b>303.15</b>	2120	2074	1.64	1.61
<b>308.15</b>	2730	2737	1.60	1.60
<b>313.15</b>	3400	3574	1.52	1.59
<b>318.15</b>	4210	4622	1.44	1.59
<b>323.15</b>	5260	5924	1.40	1.58
<b>328.15</b>	6570	7527	1.37	1.57
<b>333.15</b>	7980	9485	1.32	1.57
<b>x<sub>1</sub> = 0.40</b>				
<b>298.15</b>	2030	1860	1.60	1.47
<b>303.15</b>	2690	2482	1.59	1.46
<b>308.15</b>	3430	3277	1.53	1.46
<b>313.15</b>	4290	4282	1.45	1.45
<b>318.15</b>	5370	5542	1.40	1.45
<b>323.15</b>	6650	7108	1.35	1.44
<b>328.15</b>	8400	9037	1.33	1.44
<b>333.15</b>	10460	11396	1.31	1.43
<b>x<sub>1</sub> = 0.50</b>				

<b>298.15</b>	2440	2108	1.55	1.34
<b>303.15</b>	3130	2815	1.48	1.33
<b>308.15</b>	4080	3719	1.46	1.33
<b>313.15</b>	5070	4864	1.38	1.32
<b>318.15</b>	6300	6300	1.32	1.32
<b>323.15</b>	7690	8086	1.25	1.31
<b>328.15</b>	9600	10288	1.22	1.31
<b>333.15</b>	13080	12983	1.32	1.31
<b>x<sub>1</sub> = 0.60</b>				
<b>298.15</b>	2750	2319	1.44	1.22
<b>303.15</b>	3600	3099	1.41	1.21
<b>308.15</b>	4620	4098	1.37	1.21
<b>313.15</b>	5580	5364	1.26	1.21
<b>318.15</b>	7050	6954	1.22	1.21
<b>323.15</b>	9200	8932	1.24	1.20
<b>328.15</b>	11740	11374	1.24	1.20
<b>333.15</b>	14700	14364	1.23	1.20
<b>x<sub>1</sub> = 0.70</b>				
<b>298.15</b>	3050	2495	1.38	1.13
<b>303.15</b>	3810	3338	1.29	1.13
<b>308.15</b>	4960	4418	1.26	1.13
<b>313.15</b>	6000	5787	1.17	1.12
<b>318.15</b>	7640	7507	1.14	1.12
<b>323.15</b>	10130	9650	1.18	1.12
<b>328.15</b>	12780	12297	1.16	1.12
<b>333.15</b>	16240	15541	1.17	1.12

<b>x<sub>1</sub> = 0.80</b>				
<b>298.15</b>	2960	2679	1.17	1.06
<b>303.15</b>	4000	3588	1.18	1.06
<b>308.15</b>	5290	4752	1.18	1.06
<b>313.15</b>	6510	6229	1.10	1.06
<b>318.15</b>	8400	8086	1.10	1.06
<b>323.15</b>	11220	10402	1.14	1.06
<b>328.15</b>	14000	13263	1.11	1.05
<b>333.15</b>	17360	16773	1.09	1.05
<b>x<sub>1</sub> = 0.90</b>				
<b>298.15</b>	3100	2887	1.09	1.02
<b>303.15</b>	4180	3867	1.10	1.02
<b>308.15</b>	5450	5125	1.08	1.02
<b>313.15</b>	7090	6722	1.07	1.02
<b>318.15</b>	9140	8731	1.06	1.02
<b>323.15</b>	11890	11237	1.07	1.01
<b>328.15</b>	14890	14335	1.05	1.01
<b>333.15</b>	18500	18137	1.03	1.01
<b>ARD%</b>				<b>7.63</b>

<sup>a</sup> Les incertitudes standards sont les suivantes:  $u(P) = 0.02$  kPa.  $u(T) = 0.1$  K.  $u(x_1) = 0.005$ .

**Tableau A.6 :** Masses volumiques expérimentales ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) du système binaire  $\{\text{H}_2\text{O} (1) + \text{ChCl: Gly} (2)\}$  à 0.1 MPa<sup>a</sup>.

<b>x<sub>2</sub></b>											
<b>T(K)</b>	<b>0.00</b>	<b>0.098</b>	<b>0.201</b>	<b>0.299</b>	<b>0.392</b>	<b>0.500</b>	<b>0.598</b>	<b>0.689</b>	<b>0.801</b>	<b>0.882</b>	<b>1.00</b>
<b>293.15</b>	0.9982	1.0750	1.1151	1.1397	1.1556	1.1667	1.1743	1.1882	1.1843	1.1877	1.1918

<b>298.15</b>	0.9970	1.0729	1.1127	1.1371	1.1529	1.1639	1.1715	1.1854	1.1815	1.1850	1.1890
<b>303.15</b>	0.9957	1.0707	1.1102	1.1344	1.1503	1.1612	1.1688	1.1826	1.1787	1.1822	1.1862
<b>308.15</b>	0.9940	1.0684	1.1076	1.1318	1.1475	1.1585	1.1660	1.1799	1.1760	1.1794	1.1835
<b>313.15</b>	0.9922	1.0660	1.1050	1.1291	1.1448	1.1558	1.1633	1.1771	1.1732	1.1767	1.1807
<b>318.15</b>	0.9902	1.0635	1.1024	1.1263	1.1421	1.1530	1.1605	1.1743	1.1705	1.1739	1.1779
<b>323.15</b>	0.9881	1.0610	1.0996	1.1236	1.1393	1.1502	1.1578	1.1716	1.1677	1.1711	1.1752
<b>328.15</b>	0.9857	1.0583	1.0969	1.1208	1.1365	1.1474	1.1550	1.1688	1.1649	1.1684	1.1724
<b>333.15</b>	0.9841	1.0554	1.0941	1.1180	1.1337	1.1447	1.1522	1.1661	1.1622	1.1656	1.1697
<b>338.15</b>	0.9688	1.0504	1.0912	1.1151	1.1309	1.1418	1.1495	1.1633	1.1594	1.1629	1.1670
<b>343.15</b>	0.9637	1.0472	1.0883	1.1123	1.1280	1.1390	1.1467	1.1606	1.1567	1.1601	1.1642
<b>348.15</b>	0.9637	1.0445	1.0853	1.1093	1.1251	1.1362	1.1438	1.1578	1.1539	1.1574	1.1615

<sup>a</sup> Les incertitudes standards sont :  $u(\rho) = 2 \times 10^{-4} \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $u(T) = 0.02 \text{ K}$ ,  $u(x) = 4 \times 10^{-4}$ .

**Tableau A.7 :** Masses volumiques expérimentales ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) du système binaire  $\{\text{H}_2\text{O} (1) + \text{Bet: EG} (2)\}$  à 0.1 MPa<sup>a</sup>.

	$x_2$										
<b>T(K)</b>	<b>0.00</b>	<b>0.100</b>	<b>0.200</b>	<b>0.300</b>	<b>0.399</b>	<b>0.503</b>	<b>0.593</b>	<b>0.694</b>	<b>0.793</b>	<b>0.895</b>	<b>1.00</b>
<b>293.15</b>	0.9982	1.0456	1.0757	1.0953	1.1085	1.1174	1.1230	1.1277	1.1312	1.1340	1.1363
<b>298.15</b>	0.9970	1.0435	1.0731	1.0924	1.1055	1.1143	1.1199	1.1246	1.1281	1.1309	1.1332
<b>303.15</b>	0.9957	1.0413	1.0704	1.0894	1.1025	1.1113	1.1168	1.1215	1.1250	1.1278	1.1301
<b>308.15</b>	0.9940	1.0390	1.0676	1.0865	1.0995	1.1082	1.1136	1.1184	1.1219	1.1247	1.1270
<b>313.15</b>	0.9922	1.0365	1.0648	1.0835	1.0964	1.1051	1.1105	1.1152	1.1187	1.1216	1.1239
<b>318.15</b>	0.9902	1.0340	1.0619	1.0804	1.0933	1.1020	1.1074	1.1121	1.1156	1.1184	1.1208
<b>323.15</b>	0.9881	1.0313	1.0590	1.0773	1.0901	1.0989	1.1042	1.1089	1.1125	1.1153	1.1177
<b>328.15</b>	0.9857	1.0286	1.0560	1.0742	1.0870	1.0957	1.1010	1.1058	1.1093	1.1122	1.1145
<b>333.15</b>	0.9841	1.0257	1.0529	1.0712	1.0838	1.0925	1.0979	1.1026	1.1062	1.1090	1.1114

<b>338.15</b>	0.9688	1.0228	1.0498	1.0678	1.0805	1.0893	1.0946	1.0990	1.1020	1.1039	1.1083
<b>343.15</b>	0.9637	1.0196	1.0466	1.0650	1.0773	1.0861	1.0910	1.0950	1.0980	1.1002	1.1052
<b>348.15</b>	0.9637	1.0150	1.0423	1.0612	1.0739	1.0828	1.0881	1.0925	1.0958	1.0976	1.1020

<sup>a</sup> Les incertitudes standards sont :  $u(\rho) = 2 \times 10^{-4} \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $u(T) = 0.02 \text{ K}$ ,  $u(x) = 4 \times 10^{-4}$ .

**Tableau A.8 :** Masses volumiques expérimentales ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) du système binaire  $\{\text{H}_2\text{O} (1) + \text{ChCl: EG} (2)\}$  à 0.1 MPa<sup>a</sup>.

<b>x2</b>											
<b>T(K)</b>	<b>0.00</b>	<b>0.087</b>	<b>0.178</b>	<b>0.270</b>	<b>0.366</b>	<b>0.463</b>	<b>0.571</b>	<b>0.655</b>	<b>0.759</b>	<b>0.852</b>	<b>1.00</b>
<b>293.15</b>	0.9982	1.0389	1.0649	1.0823	1.0940	1.1020	1.1081	1.1116	1.1149	1.1168	1.1194
<b>298.15</b>	0.9970	1.0370	1.0625	1.0797	1.0914	1.0992	1.1055	1.1088	1.1121	1.1139	1.1166
<b>303.15</b>	0.9957	1.0349	1.0601	1.0770	1.0885	1.0965	1.1028	1.1060	1.1092	1.1111	1.1138
<b>308.15</b>	0.9940	1.0327	1.0576	1.0744	1.0858	1.0937	1.0998	1.1032	1.1064	1.1083	1.1109
<b>313.15</b>	0.9922	1.0304	1.0550	1.0717	1.0830	1.0909	1.0971	1.1004	1.1036	1.1055	1.1081
<b>318.15</b>	0.9902	1.0280	1.0524	1.0690	1.0802	1.0881	1.0943	1.0975	1.1008	1.1027	1.1053
<b>323.15</b>	0.9881	1.0255	1.0497	1.0662	1.0776	1.0853	1.0915	1.0947	1.0980	1.0998	1.1025
<b>328.15</b>	0.9857	1.0228	1.0470	1.0634	1.0747	1.0825	1.0886	1.0919	1.0951	1.0971	1.0997
<b>333.15</b>	0.9841	1.0200	1.0442	1.0605	1.0717	1.0796	1.0859	1.0891	1.0923	1.0943	1.0969
<b>338.15</b>	0.9688	1.0169	1.0413	1.0576	1.0689	1.0768	1.0829	1.0863	1.0895	1.0915	1.0942
<b>343.15</b>	0.9637	1.0139	1.0384	1.0547	1.0659	1.0739	1.0801	1.0835	1.0867	1.0887	1.0914
<b>348.15</b>	0.9637	1.0099	1.0354	1.0518	1.0630	1.0710	1.0772	1.0806	1.0839	1.0859	1.0887

<sup>a</sup> Les incertitudes standards sont :  $u(\rho) = 2 \times 10^{-4} \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $u(T) = 0.02 \text{ K}$ ,  $u(x) = 4 \times 10^{-4}$ .

**Tableau A.9 :** Masses volumiques expérimentales ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) du système binaire  $\{\text{H}_2\text{O} (1) + \text{Bet: Gly} (2)\}$  à 0.1 MPa<sup>a</sup>.

<b>x2</b>											
<b>T(K)</b>	<b>0.00</b>	<b>0.098</b>	<b>0.199</b>	<b>0.298</b>	<b>0.398</b>	<b>0.490</b>	<b>0.595</b>	<b>0.683</b>	<b>0.763</b>	<b>0.879</b>	<b>1.00</b>

<b>293.15</b>	0.9982	1.0826	1.1317	1.1618	1.1818	1.1951	1.2062	1.2133	1.2187	1.2249	1.2301
<b>298.15</b>	0.9970	1.0805	1.1291	1.1590	1.1788	1.1922	1.2033	1.2103	1.2157	1.2219	1.2271
<b>303.15</b>	0.9957	1.0782	1.1264	1.1561	1.1760	1.1892	1.2003	1.2074	1.2127	1.2190	1.2241
<b>308.15</b>	0.9940	1.0759	1.1237	1.1532	1.1731	1.1862	1.1973	1.2043	1.2097	1.2160	1.2212
<b>313.15</b>	0.9922	1.0734	1.1209	1.1503	1.1701	1.1833	1.1943	1.2013	1.2067	1.2130	1.2182
<b>318.15</b>	0.9902	1.0708	1.1181	1.1474	1.1672	1.1802	1.1913	1.1983	1.2037	1.2100	1.2152
<b>323.15</b>	0.9881	1.0681	1.1152	1.1444	1.1640	1.1772	1.1882	1.1953	1.2006	1.2069	1.2122
<b>328.15</b>	0.9857	1.0654	1.1122	1.1413	1.1610	1.1742	1.1852	1.1922	1.1976	1.2039	1.2092
<b>333.15</b>	0.9841	1.0625	1.1092	1.1383	1.1579	1.1711	1.1821	1.1891	1.1945	1.2008	1.2061
<b>338.15</b>	0.9688	1.0594	1.1061	1.1351	1.1547	1.1680	1.1790	1.1861	1.1915	1.1978	1.2031
<b>343.15</b>	0.9637	1.0562	1.1030	1.1320	1.1516	1.1648	1.1759	1.1831	1.1884	1.1948	1.2000
<b>348.15</b>	0.9637	1.0525	1.0998	1.1288	1.1484	1.1616	1.1728	1.1800	1.1853	1.1917	1.1970

<sup>a</sup> Les incertitudes standards sont :  $u(\rho) = 2 \times 10^{-4} \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $u(T) = 0.02 \text{ K}$ ,  $u(x) = 4 \times 10^{-4}$ .

**Tableau A.10 :** Masses volumiques expérimentales ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) du système binaire  $\{\text{H}_2\text{O} (1) + \text{ChCl: Phe} (2)\}$  à 0.1 MPa<sup>a</sup>.

$x_2$											
<b>T(K)</b>	<b>0.00</b>	<b>0.099</b>	<b>0.200</b>	<b>0.300</b>	<b>0.398</b>	<b>0.501</b>	<b>0.595</b>	<b>0.694</b>	<b>0.792</b>	<b>0.900</b>	<b>1.00</b>
<b>293.15</b>	0.9982	1.0395	1.0605	1.0733	1.0817	1.0877	1.0915	1.0947	1.0969	1.0984	1.0992
<b>298.15</b>	0.9970	1.0371	1.0577	1.0703	1.0787	1.0847	1.0885	1.0917	1.0939	1.0954	1.0962
<b>303.15</b>	0.9957	1.0347	1.0549	1.0674	1.0757	1.0816	1.0854	1.0887	1.0909	1.0923	1.0932
<b>308.15</b>	0.9940	1.0321	1.0521	1.0643	1.0727	1.0786	1.0824	1.0856	1.0879	1.0893	1.0902
<b>313.15</b>	0.9922	1.0295	1.0492	1.0613	1.0696	1.0755	1.0793	1.0826	1.0849	1.0863	1.0872
<b>318.15</b>	0.9902	1.0267	1.0462	1.0581	1.0666	1.0725	1.0762	1.0796	1.0819	1.0833	1.0842
<b>323.15</b>	0.9881	1.0238	1.0432	1.0549	1.0635	1.0694	1.0732	1.0765	1.0788	1.0803	1.0813
<b>328.15</b>	0.9857	1.0208	1.0401	1.0516	1.0603	1.0663	1.0701	1.0735	1.0758	1.0773	1.0783

333.15 0.9841 1.0213 1.0369 1.0484 1.0572 1.0632 1.0670 1.0705 1.0728 1.0743 1.0754

<sup>a</sup> Les incertitudes standards sont :  $u(\rho) = 2 \times 10^{-4} \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $u(T) = 0.02 \text{ K}$ ,  $u(x) = 4 \times 10^{-4}$ .

**Tableau A.11** : Capacités molaires expérimentales  $C_p$  ( $\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) du système binaire  $\{\text{H}_2\text{O}$

(1) + ChCl: Gly (2)} à  $P = 0.1 \text{ MPa}$ .<sup>a</sup>

		x <sub>2</sub>									
T(K)	0.00	0.100	0.200	0.300	0.392	0.497	0.589	0.696	0.796	0.889	1.00
303.15	75.30	60.66	83.84	100.27	109.71	132.51	142.45	145.05	159.06	175.75	197.73
308.15	75.29	79.65	94.07	109.50	116.14	137.61	146.21	151.91	167.13	182.26	205.67
313.15	75.30	84.00	95.71	111.05	116.68	137.62	146.29	152.75	168.15	183.06	206.66
318.15	75.31	85.35	96.29	111.50	116.82	137.67	146.36	153.07	168.49	183.08	206.78
323.15	75.34	86.12	96.85	111.97	117.23	137.77	146.41	153.29	168.80	183.18	206.82
328.15	75.37	86.80	97.51	112.49	117.86	138.12	146.76	153.76	169.28	183.43	206.94
333.15	75.40	87.49	98.35	113.05	118.60	138.68	147.32	154.28	169.86	183.83	207.10
338.15	75.45	88.31	99.34	113.64	119.52	139.42	148.03	154.90	170.46	184.27	207.19
343.15	75.50	88.97	100.50	114.25	120.49	140.22	148.81	155.54	171.07	184.63	207.21
348.15	75.55	89.60	101.87	114.92	121.53	141.19	149.67	156.27	171.75	185.02	207.29
353.15	75.62	90.20	103.44	115.68	122.64	142.30	150.57	157.03	172.45	185.40	207.32
358.15	75.69	90.80	105.15	116.51	123.79	143.55	151.53	157.82	173.16	185.73	207.31

<sup>a</sup> Les incertitudes standards sont :  $u(x) = 4 \times 10^{-4}$ ,  $u(T) = 0.01 \text{ K}$ ,  $u(P) = 1 \text{ kPa}$ ,  $u(C_p) = 0.2$

$\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

**Tableau A.12** : Capacités molaires expérimentales  $C_p$  ( $\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) du système binaire  $\{\text{H}_2\text{O}$

(1) + Bet: EG (2)} à  $P = 0.1 \text{ MPa}$ .<sup>a</sup>

		x <sub>2</sub>								
T(K)	0.00	0.200	0.300	0.392	0.497	0.589	0.696	0.796	0.889	1.00
303.15	75.30	71.42	76.25	103.36	110.95	115.04	128.18	133.23	144.03	151.44

<b>308.15</b>	75.29	92.46	101.48	112.21	121.55	126.31	132.06	145.41	158.78	165.39
<b>313.15</b>	75.30	92.54	102.45	112.14	121.69	125.99	140.44	145.47	158.54	165.06
<b>318.15</b>	75.31	94.48	104.82	113.72	123.87	127.70	142.59	147.66	161.23	167.83
<b>323.15</b>	75.34	96.16	107.20	115.43	126.03	129.41	145.05	150.32	164.23	170.79
<b>328.15</b>	75.37	97.42	109.04	117.15	127.93	131.14	147.41	152.79	166.77	173.79
<b>333.15</b>	75.40	98.66	110.64	118.79	130.01	133.05	149.78	155.25	169.54	176.90
<b>338.15</b>	75.45	99.74	112.21	120.65	132.23	134.72	152.24	157.84	172.28	179.77
<b>343.15</b>	75.50	101.05	113.89	122.61	134.18	137.30	154.60	160.47	174.95	182.56
<b>348.15</b>	75.55	102.62	115.66	124.02	136.29	138.52	157.21	162.76	177.76	185.38
<b>353.15</b>	75.62	104.17	117.72	126.23	138.87	140.28	159.47	165.45	180.17	187.84
<b>358.15</b>	75.69	106.23	119.91	128.22	141.32	143.17	161.96	167.09	182.94	190.53

<sup>a</sup> Les incertitudes standards sont :  $u(x) = 4 \times 10^{-4}$ ,  $u(T) = 0.01$  K,  $u(P) = 1$  kPa,  $u(C_p) = 0.2$

J.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>.

**Tableau A.13** : Capacités molaires expérimentales  $C_p$  (J.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>) du système binaire {H<sub>2</sub>O

(1) + ChCl: EG (2)} à  $P = 0.1$  MPa.<sup>a</sup>

x <sub>2</sub>											
T(K)	0.00	0.133	0.201	0.301	0.397	0.487	0.600	0.675	0.816	0.893	1.00
<b>313.15</b>	75.30	87.64	97.90	106.02	116.72	126.91	137.65	143.15	158.07	164.45	180.35
<b>318.15</b>	75.31	89.23	99.61	107.71	118.46	128.88	140.12	145.76	159.97	166.83	183.03
<b>323.15</b>	75.34	90.36	100.64	109.66	120.07	130.77	142.64	148.50	162.39	169.55	186.12
<b>328.15</b>	75.37	91.72	102.01	111.23	121.45	132.69	144.84	151.25	164.38	171.65	188.80
<b>333.15</b>	75.40	92.72	103.53	112.77	122.86	134.52	147.22	154.23	166.53	174.62	191.91
<b>338.15</b>	75.45	94.02	105.02	114.51	124.50	136.41	149.62	156.87	169.14	177.32	195.08
<b>343.15</b>	75.50	95.67	106.83	116.31	126.03	138.41	152.19	159.87	170.85	179.69	197.77
<b>348.15</b>	75.55	97.56	108.93	118.46	127.79	140.61	154.50	162.49	173.35	182.18	200.43
<b>353.15</b>	75.62	99.40	110.90	120.48	129.91	142.59	157.15	165.51	175.35	184.90	203.24

**358.15** 75.69 101.65 113.28 122.97 131.81 144.92 159.50 168.33 177.56 187.39 205.80

<sup>a</sup> Les incertitudes standards sont :  $u(x) = 4 \times 10^{-4}$ ,  $u(T) = 0.01$  K,  $u(P) = 1$  kPa,  $u(C_p) = 0.2$

J.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>.

**Tableau A.14** : Capacités molaires expérimentales  $C_p$  (J.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>) du système binaire {H<sub>2</sub>O

(1) + Bet: Gly (2)} à P = 0.1 MPa.<sup>a</sup>

x <sub>2</sub>											
T(K)	0.00	0.091	0.196	0.305	0.395	0.454	0.607	0.699	0.791	0.900	1.00
<b>313.15</b>	75.30	89.30	103.54	121.44	133.34	143.83	174.36	181.53	195.09	212.23	220.62
<b>318.15</b>	75.31	90.74	105.20	123.20	134.93	145.45	176.08	183.23	197.54	215.20	224.63
<b>323.15</b>	75.34	92.68	107.02	125.66	137.47	148.32	178.56	186.11	201.29	218.34	229.14
<b>328.15</b>	75.37	94.80	109.04	127.72	139.47	150.62	181.30	188.52	204.22	220.96	233.61
<b>333.15</b>	75.40	97.00	110.71	129.43	141.47	152.69	183.41	190.75	207.12	223.44	237.41
<b>338.15</b>	75.45	99.21	112.56	131.01	143.03	154.20	185.44	193.59	209.88	225.80	240.62
<b>343.15</b>	75.50	100.96	114.50	132.58	144.68	156.26	187.41	195.92	212.14	227.93	243.69
<b>348.15</b>	75.55	102.69	116.55	134.09	146.14	158.29	189.34	197.76	214.68	230.34	246.78
<b>353.15</b>	75.62	104.24	118.70	135.74	147.96	160.03	191.26	199.58	216.59	231.94	249.23
<b>358.15</b>	75.69	105.55	120.13	137.18	149.76	162.01	193.20	201.55	218.88	233.70	251.94

<sup>a</sup> Les incertitudes standards sont :  $u(x) = 4 \times 10^{-4}$ ,  $u(T) = 0.01$  K,  $u(P) = 1$  kPa,  $u(C_p) = 0.2$

J.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>.

**Tableau A.15** : Capacités molaires expérimentales  $C_p$  (J.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>) du système binaire {H<sub>2</sub>O

(1) + ChCl: Phe (2)} à P = 0.1 MPa.<sup>a</sup>

x <sub>2</sub>											
T(K)	0.00	0.091	0.196	0.305	0.395	0.454	0.607	0.699	0.791	0.900	1.00
<b>303.15</b>	75.30	88.32	102.13	113.08	127.06	137.46	148.50	158.08	170.79	182.60	188.38
<b>308.15</b>	75.29	88.59	103.02	114.32	128.27	138.43	149.81	159.52	172.84	185.11	191.86
<b>313.15</b>	75.30	89.55	104.62	116.32	130.56	140.87	152.70	162.61	176.39	188.98	196.96

<b>318.15</b>	75.31	90.56	106.08	118.22	132.69	143.22	155.58	165.71	179.89	192.80	202.05
<b>323.15</b>	75.34	91.55	107.43	120.11	134.85	145.63	158.47	168.86	183.45	196.60	207.20
<b>328.15</b>	75.37	92.64	108.82	122.11	136.95	147.95	161.41	172.01	187.05	200.40	212.33
<b>333.15</b>	75.40	93.81	110.11	124.02	139.20	150.34	164.37	175.20	190.58	204.21	217.01
<b>338.15</b>	75.45	95.03	111.49	126.03	141.36	152.93	167.41	178.33	194.10	208.11	222.09
<b>343.15</b>	75.50	96.23	112.90	128.02	143.64	154.92	170.27	181.44	197.53	211.98	227.04
<b>348.15</b>	75.55	97.42	114.33	129.97	145.84	157.35	173.06	184.57	200.73	215.67	232.11
<b>353.15</b>	75.62	98.67	115.78	131.93	148.06	159.57	175.81	187.67	203.97	219.35	236.59
<b>358.15</b>	75.69	99.90	117.22	133.98	150.22	161.52	178.53	190.71	206.92	222.75	241.17

<sup>a</sup> Les incertitudes standards sont :  $u(x) = 4 \times 10^{-4}$ ,  $u(T) = 0.01$  K,  $u(P) = 1$  kPa,  $u(C_p) = 0.2$

J.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>.

**Tableau A.16 :** Enthalpies d'excès molaires expérimentales  $H^E$  des systèmes binaires {H<sub>2</sub>O (1) + SEP (2)} à T = 303.15 K en fonction de la fraction molaire de (x<sub>2</sub>) à 0.1 MPa.<sup>a</sup>

{H <sub>2</sub> O (1) + ChCl: Gly (2)}		{H <sub>2</sub> O (1) + Bet: EG (2)}		{H <sub>2</sub> O (1) + ChCl: EG (2)}		{H <sub>2</sub> O (1) + Bet: Gly (2)}		{H <sub>2</sub> O (1) + ChCl: Phe (2)}	
x <sub>2</sub>	H <sup>E</sup> (J.mol <sup>-1</sup> )	x <sub>2</sub>	H <sup>E</sup> (J.mol <sup>-1</sup> )	x <sub>2</sub>	H <sup>E</sup> (J.mol <sup>-1</sup> )	x <sub>2</sub>	H <sup>E</sup> (J.mol <sup>-1</sup> )	x <sub>2</sub>	H <sup>E</sup> (J.mol <sup>-1</sup> )
0.9010	-253.08	0.9116	-285.63	0.9039	-242.25	0.8803	-270.89	0.9061	-111.62
0.8085	-437.77	0.7866	-600.58	0.8289	-529.06	0.8074	-421.50	0.8142	-103.39
0.6568	-661.25	0.7156	-766.25	0.6689	-728.35	0.6824	-663.19	0.6790	17.90
0.5784	-787.19	0.6104	-971.06	0.5810	-954.55	0.5980	-789.52	0.5813	137.74
0.4786	-913.32	0.4929	-1118.62	0.4969	-1105.11	0.5092	-893.29	0.5019	240.00
0.3954	-974.15	0.3976	-1180.59	0.3986	-1189.67	0.3878	-973.76	0.4015	302.53
0.2986	-935.42	0.3007	-1154.11	0.3057	-1114.45	0.2940	-956.46	0.2942	335.72
0.1939	-755.58	0.1986	-953.65	0.1972	-910.12	0.1941	-795.23	0.2019	290.94

0.1006	-530.02	0.0978	-596.11	0.1015	-573.51	0.1012	-531.61	0.0992	174.71
--------	---------	--------	---------	--------	---------	--------	---------	--------	--------

<sup>a</sup> Les incertitudes standards de la fraction molaire  $x$ , température  $T$  et la pression  $P$  sont:  $u(x) = 4 \times 10^{-4}$ ,  $u(T) = 0.01$  K and  $u(P) = 1$  kPa.

## Résumé

Une quantité importante de chaleur résiduaire est générée et rejetée par les procédés industriels. Ces chaleurs résiduaire à basse température peuvent-être revalorisées à l'aide de thermo-transformateur de chaleur à absorption. Les thermo-transformateurs de chaleur par absorption utilisent des fluides de travail tels que les systèmes {eau + bromure de lithium} ou bien {ammoniac + eau}. Néanmoins, l'utilisation de ces paires de travail dans les procédés présentent certains inconvénients tels que la corrosivité, la toxicité ou encore la cristallisation. D'autres fluides de travail constitués de liquide ionique ont été également envisagés. Cependant, ces solvants montrent une toxicité non négligeable et des coûts élevés.

Cette étude a pour objectif d'évaluer les performances de fluides de travail constitués d'un solvant eutectique profond (SEP) et d'eau dans les thermo-transformateurs de chaleur par absorption.

Les équilibres liquide-vapeur de cinq systèmes {H<sub>2</sub>O + SEP} ainsi que leurs propriétés thermophysiques telles que la masse volumique, la capacité calorifique molaire et l'enthalpie molaire d'excès ont été mesurés. Ce travail expérimental a permis de développer des corrélations empiriques et d'ajuster les paramètres du modèle NRTL afin de caractériser les fluides de travail étudiés en tout point du thermo-transformateur de chaleur à absorption. Les simulations indiquent ces fluides de travail {H<sub>2</sub>O + SEP} sont proches des performances du système {H<sub>2</sub>O + LiBr} et qu'ils pourraient-être une alternative aux fluides de travail traditionnels.

**Mot clés :** thermo-transformateur de chaleur par absorption, fluide de travail, solvant eutectique profond, modélisation thermodynamique, propriétés thermodynamiques, équilibres liquide-vapeur.

## Abstract

A significant amount of waste heat is generated and rejected by industrial processes. This waste heat at low temperature can be upgraded using absorption heat transformers. Absorption heat thermo-transformers use conventional working fluids such as {water + lithium bromide} or {ammonia + water} systems. Nevertheless, the use of these working pairs in the processes has certain drawbacks such as corrosivity, toxicity or even crystallization. Other working fluids consisting of ionic liquid have also been considered. However, these solvents show significant toxicity and high costs.

This study aims to evaluate the performance of working fluids consisting of a deep eutectic solvent (DES) and water in absorption heat thermo-transformers. The liquid-vapor equilibria of five {H<sub>2</sub>O + DES} systems as well as their thermophysical properties such as density, molar heat capacity and excess molar enthalpy were measured. This experimental work made it possible to develop empirical correlations and to adjust the parameters of the NRTL model in order to characterize the working fluids studied at any point of the absorption heat thermo-transformer. Simulations indicate that the working fluids {H<sub>2</sub>O + DES} have a performance close to {H<sub>2</sub>O + LiBr} mixture and they could be an alternative to traditional working fluids.

**Key words:** absorption heat transformer, working fluid, deep eutectic solvent, thermodynamic modeling, thermodynamic properties, liquid-vapor equilibrium.

## ملخص

يتم توليد كمية كبيرة من الحرارة المهدرة خلال العمليات الصناعية. يمكن رفع هذه الحرارة المهدرة عند درجة حرارة منخفضة باستخدام محول حراري لامتصاص الحرارة. تستخدم المحولات الحرارية الامتصاصية سوائل عمل مثل أنظمة {الماء + بروميد الليثيوم} أو أنظمة {الأمونيا + الماء}. ومع ذلك، فإن استخدام أزواج العمل هذه في العمليات له عيوب معينة مثل التآكل أو السمية أو حتى التبلور. كما تم النظر في سوائل عمل أخرى تتكون من سائل أيوني. لكن هذه الأخيرة تظهر تسمم كبير وتكاليف مرتفعة.

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم أداء السوائل المكونة من مذيب سهل الانصهار (DES) والماء في محولات الحرارة الامتصاصية. تم قياس توازن البخار السائل لخمسة أنظمة [H<sub>2</sub>O + DES] بالإضافة إلى خصائصها الفيزيائية الحرارية مثل الكثافة والقدرة الحرارية المولية. أتاح هذا العمل التجريبي تطوير ارتباطات تجريبية و ضبط معاملات نموذج NRTL من أجل توصيف السوائل العاملة التي تمت دراستها في أي نقطة من محول الحرارة الامتصاصي. تشير عمليات المحاكاة إلى أن السوائل المدروسة {H<sub>2</sub>O + DES} لها أداء قريب من مزيج {H<sub>2</sub>O + LiBr} ويمكن أن تكون بديلاً لسوائل العمل التقليدية.

**الكلمات الرئيسية:** محول حراري بلامتصاص، سائل عامل، مذيب سهل الانصهار، نمذجة ديناميكية حرارية، خصائص ديناميكية حرارية، توازن سائل-بخار.