

Développement d'un modèle rigoureux pour les machines frigorifiques à absorption

Lorenzo CASTILLO GARCIA^{1*}, Sabine SOCHARD¹, Jean-Michel RENEAUME¹

¹Laboratoire de Thermique Energétique et Procédés (LaTEP)

Rue Jules Ferry BP 7511 – 64075 Pau cedex

*(lorenzo.castillog@gmail.com)

Résumé - Un modèle rigoureux pour les machines frigorifiques à absorption est proposé, où chaque courant est modélisé par un flash positif permettant de déterminer son état en fonction de la température et de la pression, et où le générateur est représenté par un modèle d'étages théoriques permettant de déterminer avec précision la composition et la température en tête (c'est-à-dire du mélange frigorigène) en fonction de la chaleur solaire apportée au bouilleur et du taux de reflux. Le mélange NH₃/H₂O est modélisé par une équation d'état.

Nomenclature

D	débit molaire, $kmol.s^{-1}$	x	vecteur des fractions molaires liquide
h	enthalpie, $J.kmol^{-1}$	y	vecteur des fractions molaires vapeur
k_i	constante d'équilibre liquide - vapeur		
L	débit molaire liquide, $kmol.s^{-1}$		
nc	nombre de constituants (2 pour H ₂ O/LiBr ou NH ₃ / H ₂ O mais peut valoir plus si le solvant est un mélange d'alcane par exemple)		
N	nombre d'étages théoriques au générateur		
P	pression, Pa		
Q	chaleur échangée, J		
R	constante des gaz parfaits		
T	température, K		
UA	produit du coefficient global et de l'aire d'échange, $W.K^{-1}$		
V	débit molaire vapeur, $kmol.s^{-1}$		
W_{pomp}	travail mécanique de la pompe, J		
			<i>Symboles grecs</i>
		ω	taux de vaporisation
		v	volume massique, $m^3.kg^{-1}$
		τ^L	taux d'écart liquide
		τ^V	taux d'écart vapeur
		η_{pomp}	efficacité de la pompe
			<i>Indices et exposants</i>
		a	alimentation
		b	bouilleur
		e	entrée
		i	constituant
		j	numéro de l'étage théorique
		R	condenseur partiel du générateur
		s	sortie

1. Introduction

Dans le cadre des Investissements d'Avenir et de l'AMI (Appel à Manifestation d'Intérêts) Solaire de l'ADEME, le projet SCRIB (Dispositif Solaire de Climatisation Réversible Intégré au Bâti) réunit différents partenaires : HELIOCLIM SAS, CYTech SARL, TECSOL SA et le LaTEP. L'objectif du projet est le développement d'une solution de climatisation solaire réversible à haute efficacité énergétique répondant à l'ensemble des besoins thermiques des bâtiments industriels et tertiaires (climatisation, chauffage, froid industriel et eau chaude sanitaire). La solution technique retenue est une machine à absorption (MA) utilisant le binaire eau/ammoniac. En effet, les MA permettent de remplacer avantageusement l'apport électrique important pour la compression mécanique par la ressource solaire tout en offrant la possibilité de produire également de la chaleur.

Dans le cadre de ce projet, l'objectif du LaTEP est de développer un outil logiciel d'aide à la conception optimale des MA. L'outil sera conçu avec l'ambition d'être modulaire (en permettant de simuler différentes configurations) et intégré (en proposant des fonctionnalités

allant de la simulation à l'optimisation et la régulation). La première étape a donc été la réalisation d'un modèle rigoureux en régime permanent. Ce régime permanent permettra d'optimiser les variables de fonctionnement et de dimensionnement en regard d'un critère choisi par l'utilisateur (économique, COP...). Il permettra également d'initialiser le régime dynamique, donc d'un point de vue logiciel la structure et les équations du régime dynamique doivent d'ores et déjà être mises en place. Le code a été pensé de manière à pouvoir entrer n'importe quelle configuration classique (multi-étages, multi-effets) ainsi que la configuration GAX (Generator-Absorber Heat Exchanger).

Du fait de la grande variabilité de la source solaire, la simulation dynamique se révèle être un outil précieux pour estimer les performances des MA. Plusieurs auteurs ont déjà proposé des modèles dynamiques incluant les termes de stockage [1]-[3]. Mais dans ces modèles le fluide changeant d'état au condenseur et à l'évaporateur est supposé être du réfrigérant pur, en l'occurrence de l'eau puisque dans ces travaux, le couple utilisé est H₂O/LiBr. Cette hypothèse peut se justifier pour ce couple car effectivement la séparation dans le générateur conduit à une vapeur d'eau quasiment pure, cependant la simulation dynamique restera valable tant que les variations des grandeurs d'entrée permettront de rester dans un domaine de fonctionnement « normal » de la MA. Pour le couple NH₃/H₂O, cette hypothèse n'est pas acceptable si l'on considère le régime dynamique, car la variation de la chaleur fournie au générateur entraînera en tête une modification importante de la quantité d'eau présente avec l'ammoniac. Seule une modélisation du générateur en tant qu'opération unitaire permettra de prédire cette quantité d'eau. De plus, dans la plupart des travaux de simulation déjà réalisés, les propriétés thermodynamiques des mélanges sont calculées à l'aide de corrélations ad-hoc ne permettant pas un changement rapide du couple fluide utilisé.

Nous proposons donc un modèle rigoureux dont les principales nouveautés par rapport aux travaux déjà publiés sont :

- Le générateur est modélisé à l'aide d'un modèle d'étages théoriques mettant en œuvre les équations MESH (Mass balance equations, Equilibrium equations, Summation equation, Heat Balance equation) pour chaque étage. Le taux de séparation dans le générateur et la concentration en tête ne sont donc pas fixés a priori, mais résultent de la résolution de ces équations MESH.
- Chaque courant est traité comme un mélange multiconstituant dont l'état n'est pas fixé a priori mais est déterminé par les conditions de température et de pression. Ceci permettra de simuler, lorsque nous passerons à l'étape dynamique, des fonctionnements non nominaux dus à des perturbations (condensation incomplète due à un débit de source tiède trop faible par exemple). L'approche Flash positif a été retenue afin de pouvoir modéliser tous les courants de la même façon, qu'ils soient en état d'équilibre liquide-vapeur ou non (ie vapeur surchauffée ou liquide sous-refroidi) [4].
- L'utilisation de modèles thermodynamiques applicables à différents couples fluides pour le calcul des propriétés des mélanges fluides.

2. Modèle thermodynamique

Plutôt que d'utiliser des corrélations avec un très grand nombre de paramètres pour chaque propriété du mélange (par exemple celles de Patek et Komflar [5] pour le couple NH₃/H₂O), nous avons choisi de mettre en place dans le code la possibilité d'utiliser des modèles d'équation d'état et/ou d'enthalpie libre d'excès où seuls quelques paramètres d'interactions binaires sont nécessaires, en plus de propriétés des corps purs, pour calculer l'ensemble des

grandeurs thermodynamiques utilisées dans le modèle. Ainsi, il suffit de fournir ces données pour changer le couple fluide utilisé.

La phase vapeur est toujours modélisée par une équation d'état, la phase liquide est modélisée soit par une équation d'état (approche homogène) soit par un modèle d'enthalpie libre d'excès (approche hétérogène).

A l'équilibre liquide-vapeur, l'égalité des fugacités conduit à la relation :

$$\text{EQ} \quad y_i = k_i \cdot x_i \quad (1)$$

Le coefficient k_i est le rapport du coefficient de fugacité de la phase liquide à celui de la phase vapeur pour l'approche homogène et il fait intervenir le coefficient d'activité en phase liquide et le coefficient de fugacité en phase vapeur pour l'approche hétérogène. Dans le cas du couple $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ on utilise une approche homogène avec une équation d'état SRK modifiée [6], qui permet d'estimer avec une très bonne précision les équilibres liquide-vapeur et les enthalpies pour le couple $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$.

3. Modélisation des courants multi-constituants. Approche Flash Positif

Chaque courant est traité comme un mélange multi-constituant dont l'état n'est pas fixé a priori mais est déterminé par les conditions de température et de pression. On utilise l'approche Flash positif pour pouvoir modéliser d'une même façon tous les courants y compris ceux qui ne sont pas en état d'équilibre liquide-vapeur.

Lorsque le courant est en état d'équilibre liquide – vapeur, les compositions liquide et vapeur sont liées par les nc équations d'équilibre (1), et l'équation de sommation (2) est satisfaite.

$$\sum_{i=1}^{nc} (y_i - x_i) = 0 \quad (2)$$

Lorsque le courant est liquide sous-refroidi ou vapeur surchauffée, dans le souci d'avoir une même formulation quel que soit l'état du courant, les équations d'équilibre seront résolues bien qu'elles ne correspondent plus à une réalité physique puisque seule une phase existe. Une des deux compositions calculées (vapeur dans le cas du liquide sous-refroidi ou liquide dans le cas de la vapeur surchauffée) n'a donc pas de réalité physique et l'équation de sommation n'est alors pas satisfaite. On introduit alors deux variables d'écart (τ^L et τ^V) qui permettent dans ces deux cas de satisfaire l'équation de sommation (3). On ajoute deux équations, (4) et (5), qui assurent que les variables d'écart seront nulles dans le cas où le courant est en état d'équilibre liquide-vapeur (c'est-à-dire quand ω le taux de vaporisation est strictement compris entre 0 et 1), car alors pour que ces équations soient satisfaites, il faut que les variables d'écart soient nulles.

$$\text{SOM} \quad \sum_{i=1}^{nc} (y_i - x_i) + \tau^V - \tau^L = 0 \quad (3)$$

$$\text{ECV} \quad \tau^V * \omega = 0 \quad (4)$$

$$\text{ECL} \quad \tau^L * (1 - \omega) = 0 \quad (5)$$

4. Structure du modèle

Le modèle développé a un caractère modulaire. On a créé différents modules (voir tableau 1) pour pouvoir simuler différentes configurations de MA.

Les variables de notre modèle sont :

- Pour chaque courant : le débit molaire (D), la température (T), le taux de vaporisation (ω), les $2 \cdot n_c$ fractions molaires en phase liquide (\mathbf{x}) et vapeur (\mathbf{y}) et les taux d'écart liquide (τ^L) et vapeur (τ^V). Soit $5 + 2 \cdot n_c$ variables par courant.
- Les différentes quantités de chaleur échangées, les travaux des pompes, les températures et débits des sources externes, et les variables des étages théoriques des générateurs (voir section 4.2).

Pour chaque échangeur le produit UA est fixé et pour chaque module la pression est fixée.

Les variables d'entrée du modèle (celles que l'on fixe) sont la composition et le débit de la solution riche en sortie de l'absorbeur, et, pour chaque échangeur avec source externe, une des températures (entrée ou sortie).

4.1. Présentation et équations des différents modules

Le tableau 1 présente les différents modules, les variables de chaque module, ainsi que le nombre d'équations correspondant.

Pour chaque module, les équations sont : le bilan matière total (BMT) et les n_c bilans matière partiels (BMP), le bilan enthalpique (BE). En ce qui concerne l'échangeur interne, les deux courants ne se mélangeant pas, il conviendra d'écrire 2 BMT, $2 \cdot n_c$ BMP et 2 BE. Les détenteurs sont supposées isenthalpes.

Pour les échangeurs avec source externe, il faut ajouter le bilan enthalpique sur la source (BES). Pour tous les échangeurs de chaleur, il faut ajouter l'équation donnant la quantité de chaleur échangée en fonction de la différence de température moyenne logarithmique (DTML), et enfin, pour le module pompe, ajouter l'équation donnant le travail (WPOMP).

Pour chaque courant sortant d'un module, on écrira n_c équations d'équilibre EQ (1), une équation de sommation SOM (3) et les équations d'écarts ECV et ECL (4) et (5). Les variables des courants d'entrée seront supposées connues puisqu'elles proviendront d'un autre module.

La figure 1 présente à titre d'exemple la configuration cycle simple avec les modules disponibles. On peut noter que l'absorbeur est modélisé par l'association d'un mélangeur et d'un échangeur avec source externe (avec sortie en liquide bouillant).

Comme il s'agit d'un cycle fermé, il y a un BMT et n_c BMP qui sont redondants. On fixe donc la composition et le débit de la solution riche en sortie de l'absorbeur, et le BMT et les BMP associés à l'échangeur source externe de l'absorbeur sont enlevés de l'ensemble des équations.

4.2. Modélisation du générateur. Equations MESH

On modélise le générateur par un empilement de N étages théoriques (figure 2). Les courants sortant d'un étage théorique sont en équilibre. L'étage 1 est le condenseur partiel (qui dégage une chaleur Q_R) et l'étage N est le bouilleur partiel (où la chaleur de la source solaire Q_b est apportée). Le générateur possède un unique courant d'alimentation (la solution

riche en réfrigérant provenant de l'absorbeur) à l'étage a (a est fixé). On utilise les équations MESH (Mass balance, Equilibrium, Summation, Heat Balance equations) à chaque étage théorique. C'est-à-dire : les bilans de matière (partiels et total), une équation d'équilibre (1) pour chaque constituant, une équation de sommation (2) et le bilan d'énergie. On n'utilise pas le flash positif puisque les deux courants sortant sont en équilibre liquide – vapeur. Donc les variables d'écart et les équations (4) et (5) correspondantes ne sont pas utilisées pour tous les courants internes au générateur, et pour chaque étage théorique l'équation de sommation est bien l'équation (2) et non la (3). Donc pour chaque étage, il y a $3+2*nc$ variables (L_j, V_j, T_j, x_j, y_j) associées aux $3+2*nc$ équations MESH.

$$\text{BMT} \quad D_j + V_{j+1} + L_{j-1} = L_j + V_j \quad (6)$$

$$\text{BMP} \quad D_j \cdot [\omega_j \cdot y_{j,i} + (1 - \omega_j) \cdot x_{j,i}] + V_{j+1} \cdot y_{j+1,i} + L_{j-1} \cdot x_{(j-1),i} = L_j \cdot x_{j,i} + V_j \cdot y_{j,i} \quad (7)$$

$$\text{BE} \quad Q_j + D_j \cdot h_{Dj} + V_{j+1} \cdot h_{j+1}^V + L_{j-1} \cdot h_{j-1}^L = L_j \cdot h_j^L + V_j \cdot h_j^V \quad (8)$$

Avec $D_j = 0$ si $j \neq a$, $L_0 = 0$, $V_{N+1} = 0$, $Q_1 = Q_R$, $Q_N = Q_b$, $Q_j = 0$ si $1 < j < N$

Nom du module	Symbole	Equations	Variables
Echangeur avec source externe (type condenseur)		$8+2*nc$ BMT, nc BMP, BE, BES, DTML nc EQ, SOM, ECL, ECV et $\omega^s = 0$ (on considère l'état liquide bouillant à la sortie)	$D^s, T^s, \omega^s, x^s,$ $y^s, \tau^{Ls}, \tau^{Vs},$ Q, T^s_{source} et m_{source}
Echangeur avec source externe (type évaporateur)		$8+2*nc$ BMT, nc BMP, BE, BES, DTML nc EQ, SOM, ECL, ECV et $\omega^s = 1$ (on considère l'état vapeur saturante à la sortie)	$D^s, T^s, \omega^s, x^s,$ $y^s, \tau^{Ls}, \tau^{Vs},$ Q, T^e_{source} et m_{source}
Echangeur interne		$11+4*nc$ 2 BMT, $2*nc$ BMP, 2 BE, DTML $2*nc$ EQ, 2 SOM, 2 ECL, 2 ECV	$D^s, T^s, \omega^s, x^s,$ $y^s, \tau^{Ls}, \tau^{Vs}$ pour les 2 courants et Q
Mélangeur		$5+2*nc$ BMT, nc BMP, BE nc EQ, SOM, ECL, ECV	$D^s, T^s, \omega^s, x^s,$ $y^s, \tau^{Ls}, \tau^{Vs}$
Générateur		$N*(3+2*nc)+14+4*nc$ N MESH (soit $N*(3+2*nc)$) 1 BES, 1 DTML en tête 1 BES, 1 DTML en pied $5+2*nc$ égalités courant sortant tête $5+2*nc$ égalités courant sortant pied	Voir section 4.2
Pompe		$6+2*nc$ BMT, nc BMP, BE, WPOMP nc EQ, SOM, ECL, ECV	$D^s, T^s, \omega^s, x^s,$ $y^s, \tau^{Ls}, \tau^{Vs}$ W_{pomp}
Détendeur		$5+2*nc$ BMT, nc BMP, BE nc EQ, SOM, ECL, ECV	$D^s, T^s, \omega^s, x^s,$ $y^s, \tau^{Ls}, \tau^{Vs}$

Tableau 1 : Modules inclus dans le modèle

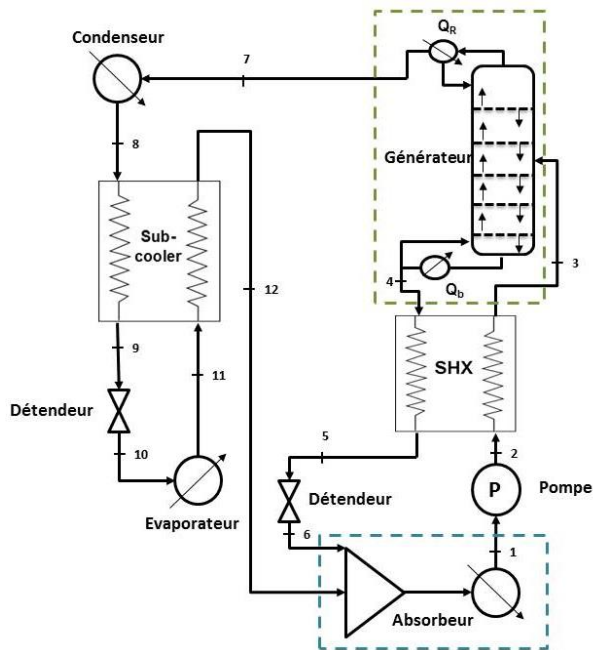


Figure 1 : Schéma d'un cycle simple

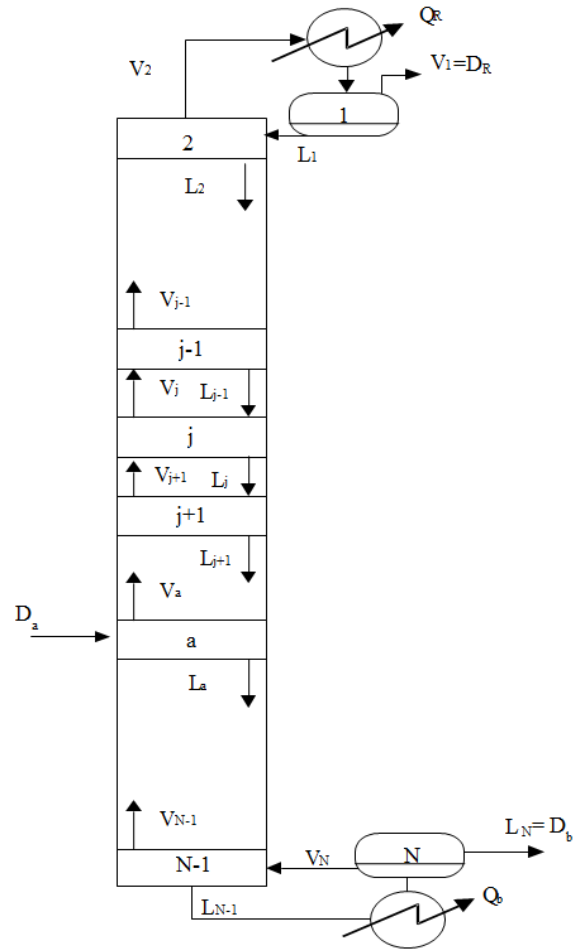


Figure 2 : représentation du générateur par un empilement d'étages théoriques

Le bouilleur est modélisé comme un échangeur avec source externe où l'on fixe UA , T_{source}^e et T_{source}^s (qui correspondent aux températures de l'eau chaude solaire). Q et m_{source} sont deux variables inconnues. On écrit deux équations supplémentaires, 1 DTML et 1 BES.

Le condenseur partiel peut être modélisé comme un échangeur avec source externe, auquel cas on fixe UA , T_{source}^e et m_{source} . Q et T_{source}^s sont deux variables inconnues. On écrit deux équations supplémentaires, 1 DTML et 1 BES.

Au total, on dénombre donc $N*(3+2nc)+4$ équations associées à $N*(3+2nc)+4$ inconnues.

Enfin, les deux courants sortant du générateur devant être modélisés par l'approche Flash Positif, on ajoute les $2*(5+2*nc)$ équations du tableau 1 associées aux $2*(5+2*nc)$ variables des deux courants sortants.

Tête	$D_R = V_1$	$T_R = T_1$	$\omega_R = 1$	$x_{R,i} = x_{1,i}$	$y_{R,i} = y_{1,i}$	$\tau_R^L = 0$	$\tau_R^V = 0$
Pied	$D_b = L_N$	$T_b = T_N$	$\omega_b = 0$	$x_{b,i} = x_{N,i}$	$y_{b,i} = y_{N,i}$	$\tau_b^L = 0$	$\tau_b^V = 0$

Tableau 2 : Egalités entre l'approche Flash positif et la modélisation du générateur

Notons enfin que nous avons laissé la possibilité de modéliser le condenseur comme un échangeur interne (l'échange de chaleur se produit avec un courant qui appartient au cycle de la MA) afin de pouvoir simuler la configuration GAX.

5. Résolution

Bien que l'on ait choisi une approche modulaire pour écrire les équations, on a choisi une approche globale pour la résolution. Le modèle a été codé en Fortran et on utilise une méthode de résolution de Newton-Raphson. Le point délicat de la résolution du système est le choix du point d'initialisation. Pour résoudre cela, on initialise toutes les températures et tous les débits des sources. A partir de ces initialisations et des variables fixées, on réalise une initialisation modulaire automatique du reste des inconnues.

6. Exemple

Voici les résultats pour un cycle simple de MA. La solution riche contient 56% molaire de NH_3 et son débit massique est fixé à $1,111 \cdot 10^{-3}$ kg/s. Les températures d'entrée et de sortie de la source solaire sont 420 K et 410 K respectivement. L'efficacité de la pompe est de 0,9. Les pressions basse et haute sont de 401325 Pa et 1001325 Pa. La MA produit du froid à 275 K.

On a fait varier le taux de reflux (L_1/V_1) pour un nombre d'étages théoriques N fixé à 3, en faisant varier le débit de la source du condenseur en tête du générateur. Puis on a fait varier le nombre d'étages théoriques pour une valeur de ce débit fixée.

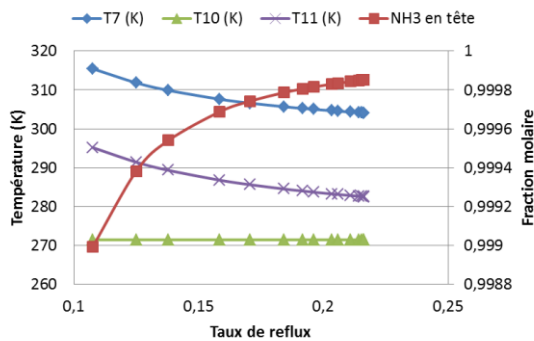


Figure 3 : Evolution de la fraction molaire en tête du générateur et des températures dans le cycle frigorigène en fonction du taux de reflux.

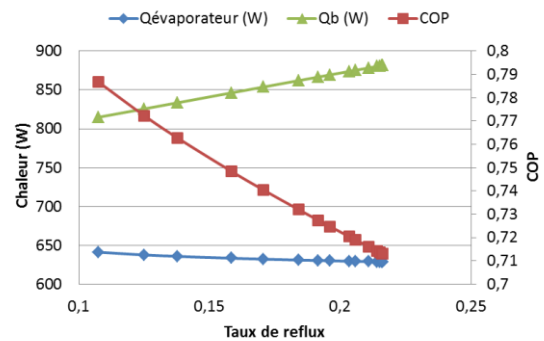


Figure 4 : Evolution de la puissance à l'évaporateur, de la puissance au bouilleur et du COP en fonction du taux de reflux.

On constate sur la figure 3 que lorsque le reflux augmente, la pureté en tête augmente. La pureté en pied augmente également (solution pauvre plus concentrée) car on renvoie plus d'ammoniac dans la colonne. La pureté en tête étant plus grande, les températures dans les courants 7 à 12 sont plus faibles (ie dans la partie frigorigène du cycle). Le débit circulant dans ces courants est légèrement plus faible (moins de 1%). La puissance échangée à l'évaporateur passe de 641 W à 629 W, mais ce qui change, c'est la température d'entrée de la source froide. En effet, le produit UA est resté le même dans les différentes simulations et puisque les températures des courants 10 et 11 diminuent, pour obtenir le même ordre de grandeur de la puissance, la température d'entrée de la source froide varie pour maintenir la $DTML$ à peu près constante, par contre le débit de cette source augmente. On peut remarquer que l'influence de la pureté est très importante : en effet, passer d'une fraction molaire de 0,999 à 0,9998 peut amener une différence de température de presque 10 K. Il est donc important que cette pureté soit déterminée par le fonctionnement de la colonne et non fixée a priori. Une autre conséquence de cette pureté plus élevée est que pour l'obtenir la chaleur apportée au bouilleur du générateur est plus grande, ce qui conduit à un COP plus faible (figure 4). On constate les mêmes évolutions lorsque l'on fait varier le nombre d'étages théoriques (résultats non présentés ici).

Notons enfin que le flash positif permet d'obtenir les courants hors état d'équilibre liquide-vapeur (courants 2, 5, 6, 9 liquide sous-refroidi et courant 12 vapeur surchauffée).

7. Conclusion et Perspectives

Nous proposons donc un modèle rigoureux pour les machines frigorifiques à absorption où tous les courants sont traités comme des courants multi-constituants dont l'état et la composition sont calculés. Le générateur est modélisé à l'aide d'un modèle d'étages théoriques et l'approche flash positif est utilisée pour tous les courants du cycle. En régime permanent, les résultats des simulations ont été validés par comparaison avec les résultats obtenus par le simulateur de procédés PROSIM[®]. Notons que certains auteurs avaient déjà proposé d'utiliser un simulateur de procédés pour le régime permanent (ASPEN[®] dans la référence [7]). L'intérêt d'avoir reprogrammé ce qu'un simulateur de procédés propose, est la validation de notre modèle avant le passage au régime transitoire.

En vue de ce passage, les changements suivants devront être effectués : ajout des bacs de rétention, ajout de la variable pression pour chaque courant et modifications des modules échangeurs. Tant que l'on reste en régime permanent, les rétentions et les pressions resteront constantes, mais en régime dynamique, les termes d'accumulation permettront le calcul des rétentions et le calcul du volume des ciels gazeux au-dessus des rétentions permettra de déterminer les pressions. De plus, en régime permanent on fixe le produit UA pour chaque échangeur, et pour les échangeurs avec source externe, on fait une hypothèse sur l'état du courant sortant (liquide bouillant pour le condenseur du cycle, pour le condenseur partiel du générateur et pour l'échangeur de l'absorbeur, et vapeur saturante pour l'évaporateur). Nous envisageons pour les échangeurs un modèle où l'état de sortie ne sera plus fixé a priori, mais déterminé par les conditions d'échange (ce qui est déjà le cas pour les échangeurs internes) et où le coefficient d'échange pourra évoluer le long de l'appareil en fonction de l'état du courant. Enfin, le régime permanent permettra d'initialiser le régime dynamique qui sera résolu par une méthode de Gear.

Références

- [1] P. Kohlenbach, F. Ziegler, A dynamic simulation model for transient absorption chiller performance. Part I: The model *International Journal of Refrigeration*, 31 (2008) 217-225
- [2] S. Jeong, B. H. Kang and W. Karng, Dynamic simulation of an absorption heat pump for recovering low grade waste heat, *Applied Thermal Engineering*, 18 (1998) 1-12
- [3] G. Evola, N. Le Pierrès, F. Boudehenn, P. Papillon, Proposal and validation of a model for the dynamic simulation of a solar-assisted single-stage LiBr/water absorption chiller, *International Journal of Refrigeration*, 36 (2013) 1015-1028
- [4] R. Thery, F. Llovel, X. meyer, V. Gerbaud, X. Joulia, Modelling of a dynamic flash : the positive flash. Application to the calculation of ternary diagrams, *Computers and chemical engineering*, 28 (2004) 2469-2480
- [5] J. Patek and J. Klomfar, Simple functions for fast calculations of selected thermodynamic properties of the ammonia-water system *International Journal of Refrigeration*, 18 (1995) 228-234
- [6] F.L. Figueira, S. Derjani-Bayeh, C. Olivera-Fuentes, Prediction of the thermodynamic properties of {ammonia + water} using cubic equations of state with the SOF cohesion function, *Fluid Phase Equilibria*, 303 (2011) 99-102.
- [7] H. Dardour, Etude des machines frigorifiques à absorption-diffusion utilisant un mélange d'alcanes : étude systémique et modélisation rigoureuse de l'absorbeur, *Thèse de l'UPPA* (2012)