



UNIVERSITE KASDI MEREBAH DE OUARGLA

FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES

DE L'INGENIEUR

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :.....

N° Série :.....

Mémoire

Présentée pour l'obtention du diplôme de Magister en Physique

Option: Physique énergétique

Par: SALHI Khelifa

Thème

**ETUDE THERMODYNAMIQUE DES PROPRIETES
THERMOPHYSIQUES DES FLUIDES FRIGORIGENES PURS ET
MELANGES**

Soutenu le : 24/02/2009

Devant le jury :

SALAH SAOULI	Prof à l'Université Kasdi Merbah Ouargla	Président
ABDNACEUR KAABI	Prof à l'Université Mentouri de Constantine	Examineur
FETHI KHELFAOUI	Prof à l'Université Kasdi Merbah Ouargla	Examineur
YACIN KHETIB	M .C à l'Université Mentouri de Constantine	Rapporteur

Résumé:

L'utilisation des fluides frigorigènes en particulier les CFC et les HCFC est très importante dans les installations frigorifique et la climatisation. Cependant les deux dernières décennies le problème de la couche d'ozone provoqué essentiellement par l'émission de l'atome de chlore contenue dans ces fluides a conduit à la suppression graduelle de ces fluides et leur remplacement par des fluides moins nocifs.

Cette mémoire traite les propriétés thermodynamiques et volumétriques de certains fluides frigorigènes de substitue de type HFC. Pour calculé ces propriétés nous avons utilise deux méthode

- l'équation de Peng – Robinson dans les deux phases
- l'équation de Peng – Robinson dans le phase vapeur et le modèle UNIFAC dans le phase liquide

Et nous avons compare ces résultats à celle obtenus à partir du logiciel Refprop.

Mots clés

Réfrigérant, propriétés thermodynamiques, propriétés volumétriques, PENG-ROBINSON, Refprop

المخلص:

إن موائع التبريد وبالأخص CFC و HCFC لها استعمال كبير في دوائر التبريد و التكييف الحالية, لكن خلال العشرينيتين الماضيتين ظهور مشكل طبقة الأوزون الناتج عن انبعاث ذرة الكلور التي تحتويها هذه الموائع. بدأ التفكير في إزالة هذه الموائع تدريجيا واستبدالها بموائع أخرى أقل خطورة .

هذه المذكرة تعالج الخصائص الترموديناميكية و الحجمية لبعض موائع التبريد المقترحة للاستبدال والتي من النوع HFC والملائمة للاستعمال حاليا في مجال التبريد و التكييف. لحساب هذه الخصائص استعملنا طريقتين:

-استعمال معادلة Peng – Robinson في كلا الطورين

- استعمال معادلة Peng – Robinson في الطور الغازي و نموذج UNIFAC في الطور السائل

وقمنا بمقارنة هذه النتائج مع تلك المتحصل عليها عن طريق البرنامج الحاسوبي Refprop

كلمات مفتاحية

موائع التبريد , خصائص حجمية , خصائص ترموديناميكية , BENG-NSONROBE, Refprop.

Abstract

The use of frigorigens fluids in particular CFC's and HCFC's is very important in refrigeration and air conditioning. Hower over the last two deads, these fluids has progressively led to the suspension of these fluids and their substitution by new fluids less dangerous.

This thesis treats thermodynamic and volumetric properties of some refrigerants of substitute type HFC. Usually for calculate two methods:

- The PENG-ROBINSON equation for two phases.
- The PENG-ROBINSON equation for phase vapor and model UNIFAC for phase liquid.

And we compare this resultants with those obtained from Refprop software.

Key words

Refrigerant, thermodynamic properties, volumetric properties, PENG-ROBINSONM, Refprop

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : L'OZONE ET LES FLUIDES FRIGORIGENE	
I-1.Introduction	4
I-2.Position de problème	4
I.2.1. L'ozone	4
I.2.2. La couche d'ozone	5
I.2.3.Comment l'ozone est- il détruit?	6
I.2.4. Les substances appauvrissant la couche d'ozone	7
I.3. Les systèmes frigorifiques et leurs impacts sur l'environnement	8
I.3.1. Classification des fluides frigorigènes	8
I.3.1.1. Les réfrigérants halogénés.	8
I.3.1.1.1. Nomenclature particulière	8
I.3.1.1.2. Mélanges zéotropiques et azéotropiques	9
I.3.1.2. Les réfrigérants naturels	10
I.3.1.2.1.Composés organiques variés	10
I.3.1.2.2.Composés non organiques	10
I.3.1.3.Classification selon le groupe de sécurité	10
I.3.2 .Critères de sélection des fluides frigorigènes	11
I.3.2.a. Les propriétés thermodynamiques	12
I.3.2.b .Les critères de sécurité (toxicité et inflammabilité)	12
I.3.2.c. Les critères environnementaux (ODP, GWP)	12
I.4. Principaux produits et évolution	14
I.4.1. Les CFC et halons	14
I.4.2. Les HCFC	14
I.4.3. Les HFC	15
I.4.5. L'ammoniac (NH ₃) ou R717	15
I.4.6. Les hydrocarbures	15
I.4.7. L'eau (H ₂ O) ou R718	15
Chapitre II : ETUDE DES EQUATIONS D'ETAT ET MODELISATION	
Introduction	16
II.1 L'équation d'état	16
II.1.1 Equation d'état du gaz parfait	16

II.1.2 Equation d'état cubique	17
II.1.2.3 Equation d'état de Van der Waals (VDW) (1873)	17
II.1.2.4 Equation d'état de Redlich-Kwong (RK) (1949)	19
II.1.2.5 Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (1972)	19
II.1.2.6 Equation d'état de Peng – Robinson (PR) (1976)	20
II.1.2.7 Autres équations d'état cubique	21
II.1.3 Equations d'état non cubiques	22
II.1.3.1 Equation d'état du Viriel	22
II.1.3.2 Equation d'état du Benedict Webb Rubin (1940)	23
II.1.3.3 Equation d'état de Starling –Han (1972)	23
II.1.3.4 Equation d'état de Lee-Kesler (1975)	24
II.1.4.Application des équations d'état aux mélanges	25
II.1.4.1 Les règles de mélange	26
II.1.4.2 Règle de mélange de Huron Vidal (1979)	27
II.1.4.3 Règle de mélanges appliqués aux équations d'état non cubiques	27
II.1.4.3.a Equation d'état de Benedict-Webb-Rubin	28
II.1.4.3.b Règle de mélange de LEE-KESLER	28
II-2 L'équation d'état choisie	29
II-3 Expressions des propriétés thermodynamique en utilisant l'équation de Peng Robinson	29
II.4 Les propriétés thermodynamiques pour un gaz parfait	30
II.4.1 Chaleur spécifique à pression constant	30
II.4.2 Chaleur spécifique à volume constant	30
II.4.3 L'entropie	31
II.4.4 La fonction de l'énergie libre de Helmholtz	31
II.4.5 :L'enthalpie	31
II.5 Les propriétés thermodynamiques pour les corps purs (a partir de l'équation de Peng Robinson)	32
II.5.1 : L'entropie	32
II.5.2 La fonction de l'énergie libre de Helmholtz	32
II.5.3 :L'enthalpie	33
II.5.4 : La chaleur spécifique à volume constante	33
II.5.5 La chaleur spécifique à pression constante	34
II.5.6 L'exposant adiabatique	35

II.5.7	La vitesse de son	35
II.5.8	Estimation de la tension de vapeur	36
II.5.9	Masse volumique du liquide saturé	36
II.5.9	Calcul des propriétés de la vapeur surchauffée	36
II.5.10	Calcul des propriétés du liquide saturé et sous pression	37
II.6.1	Calcul des propriétés pseudo critiques des mélanges	38
II.6.1.2	Règles de Kay (1936)	38
II.6.1.3	L'enthalpie	38
II.6.1.4	L'entropie	39
II.7	Algorithmes de calculs	40
II.7.1	Algorithme de calcul des propriétés thermodynamique des fluides purs	40
II.7.2	Algorithme de calcul des propriétés thermodynamique des fluides frigorigènes en mélange	40
II.7.3	Sous programme de calcul de l'enthalpie et l'entropie	41
II.7.4	Sous programme de calcul du volume spécifique à partir de la résolution de l'équation d'état (méthode de Newton-Raphson)	42
II.8.	RESULTATS ET DISCUSSION	43
II.8.1	Le Fluide frigorigène R134a (CH₂FCF₃ : Tetrafluoroéthane)	43
II.8.1.1	Enthalpie massique	44
II.8.1.2	volume massique	46
II.8.2	Le Fluide frigorigène R22 : chlorodifluorométhane	48
II.8.2.1	enthalpie massique	48
II.8.2.2	Volume massique	50
II.8.3	Le Fluide frigorigène R125 (CHF₂CF₃ : Pentafluoroéthane)	52
II.8.3.1	Enthalpie massique	52
II.8.3.2	volume massique	54
II.8.4	Le Fluide frigorigène R32 (CH₂F₂ : difluorométhane)	56
II.8.4.1	enthalpie massique	56
II.8.4.2	volume massique	58
II.8.5	Le Fluide frigorigène R407C (R32/R125/R134a :23/25/52)	60
II.8.5.1	Enthalpie massique	60
II.8.5.2	volume massique	62
II.8.6	Le Fluide Frigorigène R404A : (R125/R143a/R134a :52/44/4)	64
II.8.6 1.	Enthalpie massique	64

II.8.6 2.volume massique	67
II.8.2 Comparaison les propriétés des fluides avec R22 obtenues par l'équation PR	68
II.8.2.1 l'enthalpie de saturation	68
II.8.2.2 Courbes d'ébullition	70
II.9. Conclusion	72
Chapitre III : MODELISATION DES EQUILIBRES THERMODYNAMIQUE	
III.1 Introduction	74
III.2 Estimation de propriétés par la méthode des contributions de groupes	75
III.2.1 Calcul des propriétés critiques	75
III.2.1.a La température la pression et le volume critique	75
III.2.1.c Pression de vapeur a saturation	76
III.2.1.d Chaleur spécifique	76
III.2.2 Méthodes de calcul du coefficient d'activité	77
III.2.3.2 Modèle UNIFAC (UNIQUAC fonctionnal group activity coefficient)	77
III-3 Modélisation d'équilibre entre phase	80
III.3.1 Calcul d'équilibre liquide vapeur	80
III.3.1.1 Approche dissymétrique	81
III.3.1.1.a Equation d'état de la phase vapeur	81
III.3.1.1.b Equation d'état de la phase liquide	82
III.3.1.2 Approche symétrique	83
III.3.2 Types de calcul d'équilibre liquide- vapeur	83
III.3.3 Algorithme de calcul de l'équilibre liquide – vapeur	84
III.3.3.1 Approche dissymétrique	84
III.3.3.1.a A température constante	84
III.3.3.1.b A pression constante	84
III.3.3.2 Approche symétrique	85
III.3.4 Calcul des enthalpies des mélanges vapeurs et liquides	86
III.3.5 Algorithme de calcul de l'enthalpie du mélange liquide et vapeur	88
Chapitre IV : CONCEPTION DE NOUVEAUX REFRIGERANTS	
IV.1 Introduction	89
IV.2. Méthode de conception	89
IV.2.1 Choix des groupes	89
IV.2.2 Définition des propriétés physiques désirées	89
IV.2.3 Combinaisons des groupes	89

IV.2.4	Evaluation des structures moléculaires	90
IV.2.5	Sélection finale des composés	90
IV.3.a	Exemple de conception de réfrigérants	90
IV.3.b	Paramètres d'interaction pour le model UNIFAC	91
IV.4.	Les différent diagrammes des équilibres liquide vapeur	92
IV.4.1.	Mélange binaire idéal	92
IV.4.1.1.	Diagramme isotherme	93
IV.4.1.1.2.	Diagramme isobare	94
IV.4.1.1.3.	Diagramme isobare d'équilibre liquide – vapeur	95
IV.4.1.2.	mélange binaire réel	96
IV.4.1.2.1.	Comparaison avec le modèle du mélange idéal	96
IV.4.1.2.2.	Mélanges azéotropiques	97
IV.4.1.2.3.	Définition de l'azéotrope	97
IV.4.1.2.5.	Volatilité	98
Chapitre IV : V- RÉSULTATS ET DISCUSSIONS		
V.1.	Le mélange R32 + R134a	99
V.2.	Le mélange R125 + R134a	101
V.3.	Le mélange R32 + R290 (propane)	103
V.3.1.	Le propane (R290)	103
V.4.	Le mélange R32 + R600 (Butane)	105
V.5.	Le mélange R290 (propane) +R134a	107
V.6.	Le mélange R134a + R600 (Butane)	109
V.7.	Conclusion	111
	Conclusion générale et Recommandation	112
	Référence bibliographique	115
	Annexe I : propriétés des réfrigérants	117
	Annexe II : Organigrammes	122
	Annexe III : Résolution d'une équation du troisième degré	131
	Résumé	

Nomenclature

symbole	Désignation	Unité
a	Paramètre de l'équation de Peng – Robinson	j/kg
A_{mn}	Paramètre d'interaction entre les groupes fonctionnels	-
A_{wk}	Aire de Van der Walls du groupe k	cm ² /mole
b	Paramètre de l'équation de Peng – Robinson	j/kg
B_{ij}	Second coefficient de Virriel	cm ³ /mole
B^m	Second coefficient de Virriel du mélange	cm ³ /mole
bt	émission de CO2 par kWh d'énergie électrique produite	(kgCO2/kWh)
C_p	Chaleur spécifique	j/mole k
dr	efficacité de récupération lors de la mise au rebut (kg de fluide récupéré/charge initiale)	Kg
de	taux d'émission annuel (kg de fluide émis/kg de charge initiale)	-
E	consommation journalière d'électricité	(kWh / 24 h)
f	L'énergie libre de Helmholtz	Kj/kg
f_i	Fugacité de constituant i	-
f_i^0	Fugacité à saturation de constituant i	-
H	enthalpie massique	KJ/Kg
k	Rapport des coefficient isentropique	-
K_{ij}	Coefficient d'interaction dans l'équation de Peng – Robinson	-
K_s	coefficient isentropique	-
M	la masse molaire du fluide	Kg/mole
mi	charge initiale de fluide frigorigène	kg
n	Nombre de mole	-
n_a	Nombre d'atome dans la molécule	-
nt	durée de vie de l'installation	an
P	pression	Pa
P_i	Pression du constituant i	Pa
P_i^s	Pression de saturation du constituant i	Pa
q_i	Paramètre de surface de Van Der Walls	-
R	constante de gaz parfait	JK ⁻¹ mol ⁻¹
r	constante de gaz réel	JK ⁻¹ kg ⁻¹
r_i	Paramètre de volume de Van Der Walls	-
S	entropie massique en	KJ/Kg.K
T	température	k
T_b	Température d'ébullition	k
TEWI	kg de CO2 produit pendant la durée de vie de l'équipement	kg
tt	nombre de jours de fonctionnement annuel	jours/an
U	énergie interne	Kj/kg
U_{mn}	Energie d'interaction entre les groupes n et m	j/mole
V	volume molaire	Kg/mole
V^s	Volume de saturation	Cm ³ /mole
w_s	La vitesse de son	m/s
X	Fraction molaire de liquide	-
Y	Fraction molaire de vapeur	-
z	facteur de compressibilité	-

Notation grecque

Symbole	Désignation
γ_i	Coefficient d'activité du constituant i
γ	Le rapport de la chaleur spécifique à pression et volumes constants
φ_i	Coefficient de fugacité du constituant i
θ_i	Fraction de la surface moléculaire
μ_i	Potentiel chimique du constituant i
ν_k^i	Nombre de groupe de type k dans la molécule i
Φ_i	Fraction du volume moléculaire
ω	facteur acentrique
ρ	La masse volumique (Kg/m^3)

Indices

indices	Désignation
b	Etat d'ébullition
c	Etat critique
i	Constituant i
j	Constituant j
id	idéal
°	Relatif aux gaz parfait ou aux paramètres de référence
m	mélange
l	Liquide
ref	refrigérant
s	saturation
v	vapeur

Liste des figures

N° de figure	Titre de la figure	Page
figure (I-1)	La formation des molécules d’ozone	5
Figure (I-2)	L’ozone dans l’atmosphère	6
Figure (I-3)	Le rayonnement UV enlève le chlore des CFC	7
Figure (I-4)	Destruction de l’ozone par les CFC	7
Figure (II-1)	chemin d’intégration des propriétés thermodynamique	30
Figure (II-1)	Représentation de la courbe de saturation sur le digramme (lnP, h) R134a	45
Figure (II-2)	Représentation de la courbe de saturation sur le digramme (T, h) R134a	45
Figure (II-3)	Représentation de la courbe de saturation sur le digramme (P, v) R134a	47
Figure (II-4)	Représentation de la courbe de saturation sur le digramme (lnP, h) R22	49
Figure (II-5)	Représentation de la courbe de saturation sur le digramme (T, h) R22	49
Figure (II-6)	Représentation de la courbe de saturation sur le digramme (P, v) R22	51
Figure (II-7)	Représentation de la courbe de saturation sur le digramme (lnP, h) R125	53
Figure (II-8)	Représentation de la courbe de saturation sur le digramme (T, h) R125	53
Figure (II-9)	Représentation de la courbe de saturation sur le digramme (P, v) R125	55
Figure(II-10)	Représentation de la courbe de saturation sur le digramme (lnP, h) R32	57
Figure(II-11)	Représentation de la courbe de saturation sur le digramme (T, h) R32	57
Figure(II-12)	Représentation de la courbe de saturation sur le digramme (P, v) R32	59
Figure(II-13)	Représentation de la courbe de saturation sur le digramme (lnP, h) R407c	61
Figure(II-14)	Représentation de la courbe de saturation sur le digramme (T, h) R407c	61
Figure(II-15)	Représentation de la courbe de saturation sur le digramme (P, v) R407c	63
Figure(II-16)	Représentation de la courbe de saturation sur le digramme (lnP, h) R404a	65
Figure(II-17)	Représentation de la courbe de saturation sur le digramme (T, h) R404a	66
Figure(II-18)	Représentation de la courbe de saturation sur le digramme (P, v) R404a	67
Figure(II-19)	Comparaison de l'enthalpie des fluides purs avec R22 obtenus par PR	69
Figure(II-20)	Comparaison de l'enthalpie des mélanges avec R22 obtenus par PR	70
Figure(II-21)	Courbes d'ébullition	71
Figure (IV.1)	Diagramme isotherme	93
Figure (IV.2)	Diagramme isobare	94
Figure (IV.3)	Diagramme isobare d'équilibre liquide vapeur (ou diagramme x-y) points représentatif des températures	95
Figure (IV.4)	Equilibres liquide – vapeur pour différents systèmes binaires non idéaux	97

Figure (V.1a)	comparaison des digrammes isotherme calculé et donner par le logiciel Refprop du system R32-R134a	100
Figure (V.1b)	comparaison des digrammes (X, Y) calculé et donner par le logiciel Refprop du system R32-R134a	100
Figure (V.2a)	comparaison des digrammes isotherme calculé et donner par le logiciel Refprop du system R125-R134a	102
Figure (V.2b)	comparaison des digrammes (X, Y) calculé et donner par le logiciel Refprop du system R125-R134a	103
Figure (V.3a)	comparaison des digrammes isotherme calculé et donner par le logiciel Refprop du system R32-R290	104
Figure (V.3b)	comparaison des digrammes (X, Y) calculé et donner par le logiciel Refprop du system R32-R290	105
Figure (V.4a)	comparaison des digrammes isotherme calculé et donner par le logiciel Refprop du system R32-R600	106
Figure (V.4b)	comparaison des digrammes (X, Y) calculé et donner par le logiciel Refprop du system R32-R600	106
Figure (V.5a)	comparaison des digrammes isotherme calculé et donner par le logiciel Refprop du system R290-R134a	108
Figure (V.5b)	comparaison des digrammes (X, Y) calculé et donner par le logiciel Refprop du system R290-R134a	108
Figure (V.6a)	comparaison des digrammes isotherme calculé et donner par le logiciel Refprop du system R134a-R600	110
Figure (V.6b)	comparaison des digrammes (X, Y) calculé et donner par le logiciel Refprop du system R134a-R600	110
Figure A.I.1	Représentation de la courbe de saturation sur le digramme (T, S) des fluides à partir de l'équation de Peng – Robinson	115
Figure A.I.2	comparaison des digrammes isobare calculé et donner par le logiciel Refprop du system étudié	116
Figure A.II.1	Organigramme pour le calcul des propriétés thermodynamique à partir de l'équation de Peng – Robinson	120
Figure A.II.2	Organigramme du sous programme qui calcul le volume spécifique à partir de la résolution de l'équation d'état (méthode de Newton-Raphson)	124
Figure A.II.3	Organigramme du sous programme qui calcul l'enthalpie et l'entropie	125
Figure A.II.4	organigramme de calcul de l'équilibre liquide vapeur à T constante	126
Figure A.II.5	organigramme de calcul de l'équilibre liquide vapeur à P constante	127
Figure A.II.6	organigramme de calcul de l'enthalpie du mélange liquide et vapeur	128

Liste des tableaux

N° de Tableau	Titre du Tableaux	Page
Tableau (I.1)	classification par l'ASHRAE des frigorigènes en groupes de sécurité et l'inflammabilité	11
Tableau (I.2)	Principaux halocarbures utilisés -Substances appauvrissant la couche d'ozone (SACO)	13
Tableau (II.1)	résumé de quelque équation d'état cubique	21
Tableau (II-8-1)	comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, de saturation e obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R134a)	44
Tableau (II.8.2)	comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R134a)	46
Tableau (II.8.3)	comparaison entre les valeurs de volume massique, de saturation obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R134a)	46
Tableau (II.8.4)	comparaison entre les valeurs de volume massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R134a)	47
Tableau (II.8.5)	comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, de saturation obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R22)	48
Tableau (II.8.6)	comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R22)	50
Tableau (II.8.7)	comparaison entre les valeurs de volume massique, de saturation obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R22)	50
Tableau (II.8.8)	comparaison entre les valeurs de volume massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R22)	51
Tableau (II.8.9)	comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, de saturation obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R125)	52
Tableau (II.8.10)	comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R125)	54
Tableau (II.8.11)	comparaison entre les valeurs de la volume massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R125)	55
Tableau (II.8.12)	comparaison entre les valeurs de volume massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R125)	56
Tableau (II.8.13)	comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, de saturation obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R32)	56
Tableau (II.8.14)	comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R32)	58
Tableau (II.8.15)	comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, de saturation obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R32)	58
Tableau (II.8.16)	comparaison entre les valeurs de volume massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R32)	59
Tableau (II.8.17)	comparaison entre les valeurs de volume massique, de saturation obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R407c)	60
Tableau (II.8.18)	comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R407c)	62
Tableau (II.8.19)	comparaison entre les valeurs de volume massique, de saturation obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R407c)	62
Tableau (II.8.20)	comparaison entre les valeurs de volume massique, de la vapeur	63

	surchauffée obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R407c)	
Tableau (II.8.21)	comparaison entre les valeurs de volume massique, de saturation obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R404a)	65
Tableau (II.8.22)	comparaison entre les valeurs de l'enthalpie massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R404a)	66
Tableau (II.8.23)	comparaison entre les valeurs de volume massique, de saturation obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R404a)	67
Tableau (II.8.24)	comparaison entre les valeurs de volume massique, de la vapeur surchauffée obtenues par PR et le logiciel Refprop. (R404a)	68
Tableau (III-1)	Types de calcul d'équilibre liquide - vapeur	84
Tableau (IV.1)	substituts de réfrigérants obtenus et leurs propriétés physiques	91
Tableau (IV-2)	paramètres d'interaction, de volume et de surface pour des groupes rencontrés dans les molécules de fluides frigorigènes	92
Tableau (V.1.a)	Propriétés et la répartition de groupes du R32 et R134a	99
Tableau (V.1.b)	Résultat de calcul de l'équilibre liquide – vapeur (cas isotherme) pour le mélange R32 et R134a	100
Tableau (V.2.a)	Propriétés et la répartition de groupes du R125 et R134a	101
Tableau (V.2.b)	Résultat de calcul de l'équilibre liquide – vapeur (cas isotherme) pour le mélange R125 et R134a	102
Tableau (V.3.a)	Propriétés et la répartition de groupes du R32 et R290	103
Tableau (V.3.b)	Résultat de calcul de l'équilibre liquide – vapeur (cas isotherme) pour le mélange R32 et R290	104
Tableau (V.4.a)	Propriétés et la répartition de groupes du R32 et R600	105
Tableau (V.4.b)	Résultat de calcul de l'équilibre liquide – vapeur (cas isotherme) pour le mélange R32 et R600	106
Tableau (V.5.a)	Propriétés et la répartition de groupes du R290 et R134a	107
Tableau (V.5.b)	Résultat de calcul de l'équilibre liquide – vapeur (cas isotherme) pour le mélange du R290 et R134a	107
Tableau (V.6.a)	Propriétés et la répartition de groupes du R134a et R600	109
Tableau (V.6.b)	Résultat de calcul de l'équilibre liquide – vapeur (cas isotherme) pour le mélange du R134a et R600	109
Tableau (A.I 1)	Les paramètres numériques d'après JAR thermodynamic tables, v1	117
Tableau (A.I.2)	Les paramètres numériques d'après JAR thermodynamic tables, v1	117
Tableau (A.I 3)	Les paramètres numériques d'après JAR thermodynamic tables, v1	117
Tableau (A.I 4)	Les paramètres numériques d'après JAR thermodynamic tables, v1	118
Tableau (A.I 5)	Les paramètres numériques d'après JAR thermodynamic tables, v1	118
Tableau (A.I 6)	propriétés de quelques fluides	119

Introduction générale

L'industrie frigorifique est aujourd'hui touchée de plein fouet par les directives consécutives au protocole de Montréal (1987) et aux accords de Kyoto (1997) sur l'utilisation des fluides frigorigènes

En effet, l'utilisation des CFC (chlorofluorocarbures) est interdite et celle des HCFC (hydro chlorofluorocarbures) est soumise à une réglementation de plus en plus sévère du fait de leur contribution à la diminution de la couche d'ozone. Les dérivés halogénés dont les propriétés physiques correspondant aux critères du protocole de Montréal sont les HFC (hydro fluorocarbures) sont eux aussi incriminés du fait de leur contribution à l'effet de serre et doivent être utilisés avec parcimonie. C'est dans ce contexte général que se développent des recherches de solutions alternatives. Une alternative à ces frigorigènes condamnés est l'utilisation des fluides tel que le butane, l'isobutane, le propane ou encore l'ammoniac. Malgré une efficacité énergétique reconnue, ces fluides ont des limites en terme de sécurité de manipulation. D'autres recherches s'orientent vers le développement de nouveaux fluides possédant une efficacité énergétique intéressante tout en restant neutres vis-à-vis de l'environnement

Ainsi on peut envisager que dans le futur des mesures restrictives de production de tout composé halogéné seront adoptées. Cela va créer un problème au niveau des systèmes frigorifiques actuellement utilisés ou eux même subiront des modifications. Deux axes d'évolution sont envisagés :

- Recherche des fluides frigorigènes sans effet serre et sans effet sur la couche d'ozone, possédant des caractéristiques similaires aux CFC utilisés dans les systèmes frigorifiques.
- Mise au point de développement d'autres systèmes frigorifiques.

Mais d'une façon générale, le travail de recherche et de développement de composés pouvant être considérés comme substituts de réfrigérants, n'est pas facile ceci est dû au fait que plusieurs contraintes doivent être prises en considération en même temps, ce qui est assez complexe et difficile. Ce pendant un compromis doit être fait en essayant de satisfaire certains des paramètres les plus importants tels que, à titre d'exemple :

- l'interaction du composé candidat avec l'environnement;
- sa nature ainsi que ses propriétés physico-chimiques;
- ses propriétés thermodynamiques;

-sa compatibilité avec les machines frigorifiques existantes et aussi permettre la réalisation d'installations neuves ainsi que son efficacité.

Notre objectif dans ce travail est l'élaboration d'un outil de calcul des propriétés thermodynamiques des fluides frigorifiques les plus utilisés dans le domaine du froid de type (HFC et HC). Le choix des paramètres à définir s'est porté sur les domaines vapeur et liquide du fluide. En effet, ces deux domaines permettent le plus d'intérêt pour les calculs des machines frigorifiques.

Puisque l'objectif visé est la conception de nouveaux substituts, il est nécessaire d'avoir des méthodes qui permettent d'obtenir les propriétés thermodynamiques des composés à partir de leurs structures moléculaires. Les techniques les plus appropriées sont celles qui sont basées sur le concept de contributions de groupes et qui, comme il sera montré dans cette étude sont très compatibles avec le problème de conception moléculaires de nouveaux composés.

En effet elles exploitent toute relation entre les propriétés physiques et la structure moléculaire d'un composé donné qui est considéré, non pas comme une entité moléculaire, mais elle étant un ensemble de groupes fonctionnels. Leur fiabilité dépend surtout de la manière dont est élaborée cette relation.

Les industriels avaient besoin de données précises sur les propriétés thermodynamiques de ces nouveaux fluides (HFC). Malheureusement, les propriétés de ces fluides purs ne sont pas identiques à celles des CFC, et c'est pourquoi des mélanges de fluides frigorigènes incluant les HFC sont étudiés. Les propriétés concernées par le calcul sont les propriétés thermodynamiques : température, pression, densité, volume spécifique, entropie, enthalpie.

Plusieurs fluides couramment utilisés sont concernés par la modélisation, parmi eux : R134a, R22, R125, R32, R410A (le mélange azéotrope du R32 et R125), R407C (le mélange azéotrope du R125, R32 et R134a). Le R22 n'est pas de type (HFC) mais nous avons étudié pour la comparaison avec les fluides précédents. Et nous avons étudié l'équilibre liquide-vapeur par les méthodes des contributions de groupe de mélanges (R32+R134a), (R215+R134a), (R32+Propane), (R32+butane), (Propane+R134a) et (R134a+butane).

Ce travail comporte en plus de l'élaboration de l'outil de calcul, une recherche des équations d'état et des modèles mathématiques disponibles actuellement permettant de produire le plus fidèlement possible les propriétés thermodynamiques des fluides sélectionnés pour l'étude.

Afin de cerner les différents aspects du problème, nous avons divisé le travail faisant l'objet de cette mémoire en cinq chapitres.

Le premier chapitre discute de l'impact des CFC et HCFC sur l'environnement et traite le critère du choix du fluide frigorigène, leurs classifications et enfin les anciennes et les nouvelles règles de sélection.

Le deuxième chapitre comporte les principales équations d'état et les règles de calcul des propriétés thermodynamiques et volumétriques des fluides frigorigènes. Cependant, nous avons dû choisir l'équation d'état de Peng – Robinson afin de valider les différents algorithmes de calcul et donner les résultats de modélisation.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'équilibre vapeur - liquide et les principales règles de calcul de cet équilibre et nous sommes intéressées à la description de la méthode de contribution de groupes, particulièrement le modèle UNIFAC pour le calcul du coefficient d'activité (phase liquide). Nous avons également calculé la fugacité par l'équation de Peng- Robinson (phase vapeur).

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de nouveaux réfrigérants ne contenant pas de chlore, couplés aux hydrocarbures et nous traiterons particulièrement les azéotropes. Nous présenterons les différents types d'azéotrope et de la façon de les calculer.

Le cinquième chapitre comporte les résultats et la discussion de ces derniers pour chaque système.

Enfin, la conclusion récapitule les résultats auxquels cette étude a abouti.

I-L'OZONE ET LES FLUIDES FRIGORIGENES

I.1. Introduction :

Certaines substances, telles que les composés chlorofluorocarbones CFC et hydro chlorofluorocarbures HCFC utilisés comme fluide frigorigène, ont un impact négatif sur la "Couche d'Ozone" qui nous protège des rayons ultraviolets.

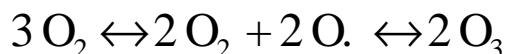
Les CFC et HCFC sont des gaz contenant du chlore. Au niveau de la stratosphère, soit à quelques 35 km au-dessus de la surface de notre globe, ce chlore détruit la couche d'ozone par une réaction chimique en chaîne. Les scientifiques ont constaté un appauvrissement sans précédent de cette couche dans l'hémisphère sud en 1998, de même dans la région arctique au cours de plusieurs printemps.

Cet ozone stratosphérique qui nous protège ainsi que la faune et la flore des rayonnements solaires ne doit pas être confondu avec l'ozone troposphérique. Ce dernier se rencontre au niveau du sol à des concentrations parfois inquiétantes pour la santé humaine quand il fait fort chaud en été. En outre, les CFC et HCFC appartiennent au groupe des gaz dits à effet de serre entraînant, à terme, un réchauffement à la surface de notre globe et de là, des inondations dans les régions côtières du monde et un déplacement de la ceinture céréalière. Etant donné les atteintes particulièrement négatives des CFC et HCFC sur notre environnement, il est prévu depuis plusieurs années d'en interdire la fabrication et l'utilisation par étapes progressives.

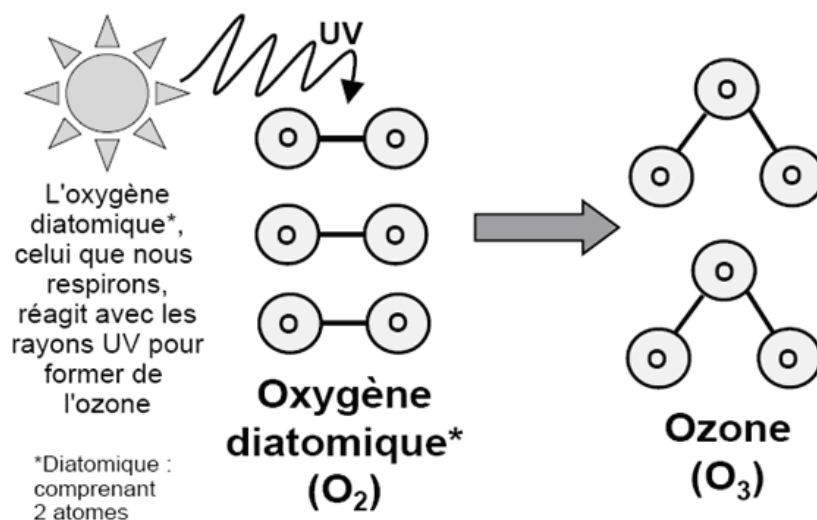
I.2. Position de problème :

I.2.1. L'ozone :

L'ozone est un gaz composé de molécules contenant trois atomes d'oxygène (O₃). Les molécules d'oxygène (O₂) présentes dans l'air que nous respirons contiennent seulement deux atomes d'oxygène. Les molécules d'ozone se forment à la suite d'une réaction photochimique qui peut être décrite de façon simplifiée comme suit :



Les molécules d'oxygène réagissent pour former des molécules d'ozone, et en même temps, les molécules d'ozone réagissent pour former des molécules d'oxygène. Si le nombre de molécules d'ozone qui se forment est le même que le nombre de molécules d'ozone qui se décomposent, il s'agit d'une réaction en équilibre dynamique. ⁽⁷⁾



La figure (I-1) : la formation des molécules d'ozone

I-2-2. La couche d'ozone :

La couche d'ozone est un terme utilisé pour décrire la présence de molécules d'ozone dans la stratosphère. Cette couche s'étend autour de tout le globe terrestre comme une bulle et agit comme un filtre qui protège contre le rayonnement ultraviolet (UV-B), qui est nocif. Le rayonnement UV-B est une lumière à haute énergie d'origine solaire qui a de graves effets sur la santé humaine et l'environnement. La stratosphère est la partie de l'atmosphère qui se trouve immédiatement au-dessus de la troposphère. Elle commence à une distance de 10 à 20 km de la surface terrestre et s'élève jusqu'à une altitude de 40 à 50 km. La figure (I-2) indique les différentes couches de l'atmosphère terrestre. ^(3,7)

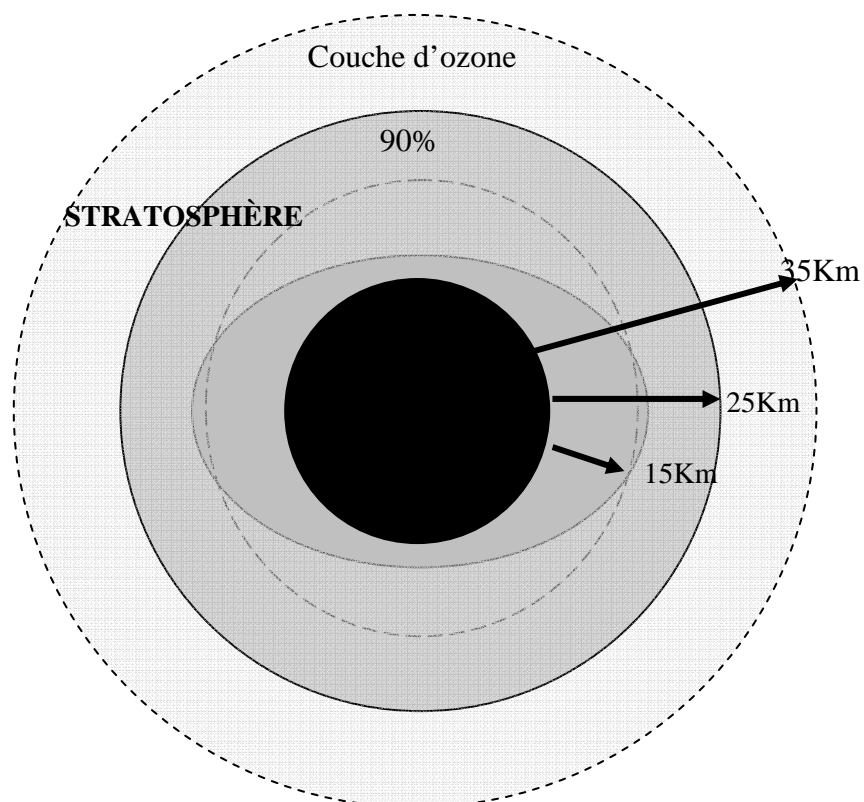


Figure (I-2) :L'ozone dans l'atmosphère ⁽³⁾

I.2.3 Comment l'ozone est-il détruit? :

L'équilibre dynamique entre la formation et la décomposition des molécules d'ozone dépend de la température, de la pression, des conditions énergétiques et des concentrations de molécules. L'équilibre peut être perturbé, par exemple, par d'autres molécules (CL, Br, F...) qui réagissent avec l'ozone et le détruisent. Lorsque le processus de destruction est rapide et que la formation de nouvelles molécules d'ozone est trop lente pour remplacer les molécules détruites, l'équilibre est rompu, et la concentration de molécules d'ozone sera donc réduite.⁽⁷⁾

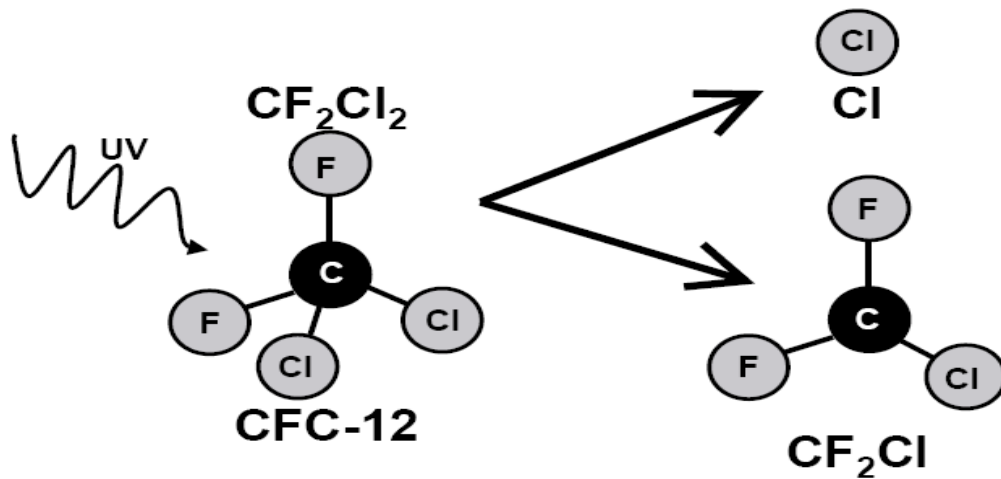


Figure (I-3) : Le rayonnement UV enlève le chlore des CFC

I-2-4. Les substances appauvrissant la couche d'ozone :

Les substances appauvrissant la couche d'ozone (SACO) sont des substances chimiques pouvant réagir avec les molécules d'ozone dans la stratosphère. Les SACO sont essentiellement des hydrocarbures chlorés, fluorés ou bromés. ⁽⁷⁾

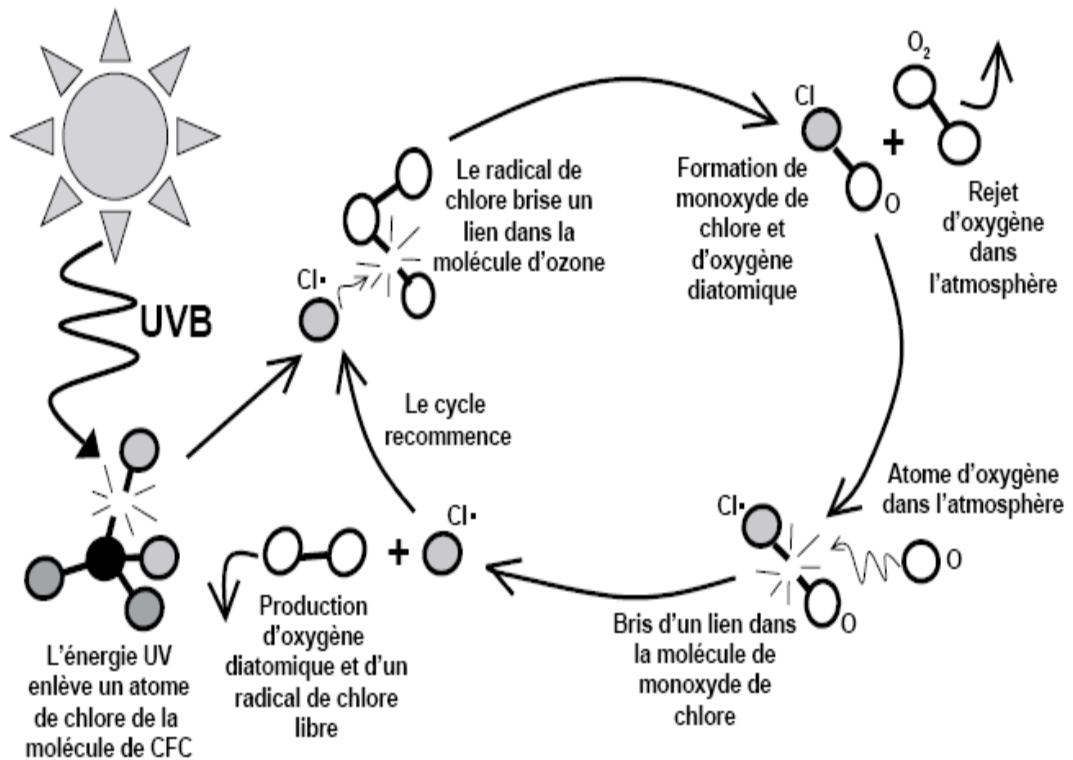


Figure (I-4) : Destruction de l'ozone par les CFC

I.3. Les systèmes frigorifiques et leurs impacts sur l'environnement :

Dans la grande majorité des applications, les systèmes de production de froid actuellement employés sont basés sur l'utilisation de cycles à compression de vapeur et changement de phase d'un fluide frigorigène. Jusqu'à présent, les frigorigènes de la famille des hydrocarbures halogénés (CFC, HCFC) étaient largement utilisés, principalement en raison de leur aspect sécuritaire (non toxiques et ininflammables) et de leurs bonnes performances thermodynamiques

I.3.1. Classification des fluides frigorigènes :

Les fluides frigorigènes actuellement utilisés peuvent être subdivisés en deux groupes principaux :

I.3.1.1 Les réfrigérants halogénés :

I.3.1.1.1 Nomenclature particulière :

La dénomination la plus classique des réfrigérants est celle de leur numéro de réfrigérant (R22, R134a). Ce type de dénomination, défini par l'ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers) dans sa norme 34 (Standard 34), est unique pour chaque réfrigérant et est reconnu internationalement. Cette nomenclature permet de déterminer le type de fluide, respectivement sa composition, en fonction du nombre repris dans la dénomination. Les règles principales sont les suivantes :

- De manière générale, le préfixe R désigne le terme « réfrigérant ». Les substances halogénées sont également désignées par les préfixes « CFC », « HCFC » et « HFC ». Les producteurs utilisent souvent leur marque de réfrigérant comme préfixe. Exemple : R22, HCFC22, SOLKANE® 22 désignent tous le même réfrigérant.

- Les réfrigérants halogénés ont une nomenclature plus complexe, qui répond aux règles suivantes :

Ils sont désignés dans la profession par un numéro de code obtenu de la manière suivante :

- le chiffre des unités correspond au nombre d'atomes de fluor dans la molécule
- le chiffre des dizaines correspond au nombre d'atomes d'hydrogène plus un
- le chiffre des centaines correspond au nombre d'atomes de carbone moins un. ⁽⁶⁾

Exemple : 22 désigne le dichlorodifluorométhane ou CH₂Cl₂F₂.

Ces règles sont complétées par les points ci-après.

Pour les chlorofluoroéthanés, les isomères de position sont distingués par l'addition éventuelle, à droite du numéro, d'une lettre a, b, c... dans l'ordre de dissymétrie croissante. Le critère de dissymétrie est la différence entre les sommes des masses atomiques des atomes portés par chacun des deux carbones de la molécule.

À titre d'exemple :

134 désigne la molécule CHF₂CHF₂,

134a désigne la molécule CF₃CH₂F

Par extension, cette nomenclature est utilisée pour des produits où le brome remplace tout ou partie du chlore. Les mêmes règles de numérotation sont appliquées en ajoutant à droite du code la lettre B suivi du nombre d'atomes de brome présents. ⁽⁶⁾

À titre d'exemple :

13B1 désigne la molécule CF₃Br.

Par extension, cette nomenclature est utilisée pour des composés insaturés. Les mêmes règles sont appliquées en ajoutant à gauche du code un chiffre désignant le nombre de doubles liaisons.

À titre d'exemple :

1132a désigne la molécule CH₂ = CF₂.

Pour les composés cycliques, la lettre C est utilisée devant le numéro d'identification du fluide frigorigène.

Exemple : le RC318 (octafluorocyclobutane – C₄F₈)

Des règles particulières permettent de coder les propènes, les composés, les composés à 4 atomes de carbone ou plus, etc.

I.3.1.1.2 Mélanges azéotropiques :

Les mélanges sont définis par les numéros d'identification et la proportion en masse des fluides frigorigènes auxquels ils correspondent ; les fluides frigorigènes doivent être désignés dans l'ordre croissant de leur point d'ébullition normal.

Les mélanges azéotropiques se voient attribuer un numéro d'identification de la série 400. Ce numéro désigne les composants qui constituent le mélange mais pas leurs proportions. La lettre majuscule qui suit les chiffres caractérise les différences de proportion de fluides purs pour les mélanges contenant les mêmes composants.

Les numéros sont chronologiques dans l'ordre d'acceptation du fluide frigorigène par l'ASHRAE.

(1),(5)

Exemple : le R407A (R32/R125/R134a (20/40/40)), le R407B (R32/R125/R134a (10/70/20)), R407C (R32/R125/R134a (23/25/52)), R407D (R32/R125/R134a (15/15/70)), R407E (R32/R125/R134a (25/15/60))

Les mélanges azéotropiques se voient attribuer un numéro d'identification de la série 500.

Exemple : le R507 (R125/R143a (50/50))

I.3.1.2 Les réfrigérants naturels :

I.3.1.2.1 Composés organiques variés :

Un numéro de la série 600 est attribué aux composés organiques ; les numéros sont attribués de façon successive.

Exemple : le R600, butane et R600a, isobutane

I.3.1.2.2 Composés non organiques :

Un numéro de la série 700 est attribué aux composés non organiques ; les numéros d'identification sont formés en ajoutant la masse moléculaire relative des composants à la valeur 700. ⁽¹⁾

Exemple : le R717 correspond à l'ammoniac de masse moléculaire 17, R718 correspond à l'eau

I.3.1.3 Classification selon le groupe de sécurité (Classification de sécurité des frigorigènes, établie par l'ASHRAE) :

La norme 34-1997 de l'ASHRAE intitulée « Number Designation and Safety Classification of Refrigerants » classe les frigorigènes couramment utilisés en fonction de leur toxicité et de leur inflammabilité.

Il existe six groupes de sécurité définis en fonction de l'inflammabilité et de la toxicité d'un frigorigène : A1, A2, A3, B1, B2 et B3. La lettre A indique une toxicité plus faible, et la lettre B, une toxicité plus élevée. Le chiffre 1 indique que la flamme ne se propage pas, 2 que l'inflammabilité est faible, et 3, que l'inflammabilité est élevée.

-Cas des mélanges :

Pour les mélanges, non azéotropiques ou azéotropiques, dont les caractéristiques d'inflammabilité et/ou de toxicité peuvent varier si la composition change, on utilise la classification dans le pire des cas de fractionnement.

Exemple : le R404A est classé A1

	Faible Toxicité	Haute toxicité	
Inflammable	A1	B1	Limite inférieure D'inflammabilité $\leq 0,10$ kg/m ³ ou chaleur de Combustion $\geq 19\ 000$ kJ/kg
Faiblement Inflammable	A2	B2	Limite inférieure D'inflammabilité $> 0,10$ kg/m ³ et chaleur de combustion $< 19\ 000$ kJ/kg
Non inflammable	A3	B3	Aucune limite inférieure D'inflammabilité sur la Base des essais modifiés De l'ASTM E681-85
	Aucune toxicité connue Pour des Concentrations ≤ 400 ppm	Toxique pour des Concentrations < 400 ppm (.0Basé sur les données LEA-TWA ou des indices Consistants)	

Tableaux (I-1) : classification par l'ASHRAE des frigorigènes en groupes de sécurité et l'inflammabilité ⁽⁴⁾

- le groupe A pour lequel il n'y a pas de preuve de la toxicité des fluides frigorigènes pour des concentrations inférieures ou égales à 400 ppm ;
- le groupe B pour lequel il y a des preuves de toxicité pour des concentrations inférieures 400 ppm.
- groupe 1 : le fluide frigorigène ne permet pas une propagation de la flamme dans de l'air à 21°C et 101 kPa ;
- groupe 2 : le fluide frigorigène a une limite inférieure d'inflammabilité supérieure à 0,10 kg/m³ à 21°C et 101 kPa et une chaleur de combustion inférieure à 19 kJ/kg.
- groupe 3 : le fluide frigorigène est hautement inflammable avec une limite inférieure d'inflammabilité inférieure ou égale à 0,10 kg/m³ à 21°C et 101 kPa ou une chaleur de combustion supérieure ou égale à 19 kJ/kg.

I.3.2 Critères de sélection des fluides frigorigènes :

Un fluide frigorigène est un composé chimique facilement liquéfiable, dont on utilise la chaleur latente de vaporisation pour produire du froid. Les critères de choix d'un fluide

frigorigène sont multiples mais ils n'ont pas tous le même poids quant à la décision finale d'utilisation. Les principaux sont les suivants :

I.3.2.a Les propriétés thermodynamiques :

- chaleur latente élevée et faible volume massique.
- le coefficient de compression adiabatique le plus proche possible de 1.
- température critique la plus haute possible
- capacité thermique spécifique du liquide (C_p) la plus faible possible
- titre en vapeur (x) après détente le plus faible possible (environ 20% maximum)
- stabilité aux températures du cycle
- l'efficacité énergétique associant fluide et système
- la compatibilité avec le lubrifiant
- la compatibilité avec les matériaux métalliques et les élastomères.

I.3.2.b .Les critères de sécurité (toxicité et inflammabilité) :

- non inflammables et non explosifs (Tableau 1)

I.3.2.c Les critères environnementaux (ODP, GWP) :

ODP : (Ozone Depletion Potential) : ou PACO (Pouvoir d'Appauvrissement de la couche d'ozone) : C'est le pouvoir que possède une molécule de réfrigérant à détruire la couche d'ozone. Ou le potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone d'un réfrigérant est représenté par sa valeur ODP. Cette valeur est définie par rapport à l'impact du R11, qui sert, par convention, de fluide de référence (ODPR11 =1). Plus la valeur d'un fluide est réduite, moins son potentiel d'appauvrissement est grand. Cette valeur est dépendante de certains facteurs, comme la durée de vie atmosphérique et le nombre de chlore ou de brome dans la molécule, et est constamment adaptée en fonction des nouvelles observations réalisées. ⁽¹⁾

PRG : (Pouvoir de Réchauffement Global) : ou GWP (Global Warming Potential) :

Mesure l'effet de serre de l'unité de masse d'une substance émise aujourd'hui par rapport au CO₂ et sur une durée de 100 ans, Différentes analyses déjà effectuées sur les équipements frigorifiques montrent que deux contributions sont essentielles : les émissions de CO₂ associées à la consommation d'énergie et les émissions directes de fluide frigorigène à l'atmosphère. Le

concept de TEWI (Total Equivalent Warming Impact (Effet de serre équivalent total)) a été introduit pour prendre ces éléments en compte. La formule (II-1) [DUM95] permet de calculer les différentes contributions, Selon les applications, la contribution provenant de la consommation d'énergie peut être prépondérante ou, au contraire, la contribution provenant des émissions de fluide frigorigène est équivalente. ^{(1). (2)}

$$TEWI = (GWP \times m_i \times (1-dr)) + [(GWP \times m_i \times de) + (E \times bt \times tt)] \times nt \quad (II-1)$$

Avec :

TEWI : Total Equivalent Warming Impact (Effet de serre équivalent total)

TEWI : kg de CO₂ produit pendant la durée de vie de l'équipement

m_i : charge initiale de fluide frigorigène (kg)

dr : efficacité de récupération lors de la mise au rebut (kg de fluide récupéré/charge Initiale)

de : taux d'émission annuel (kg de fluide émis/kg de charge initiale)

E : consommation journalière d'électricité (kWh / 24 h)

bt : émission de CO₂ par kWh d'énergie électrique produite (kg CO₂/kWh)

tt : nombre de jours de fonctionnement annuel (jours/an)

nt : durée de vie de l'installation (an).

CFC/HCFC/halons	Potentiel d'appauvrissement de l'ozone (ODP)	Potentiel de réchauffement global (GWP _{100ans})
CFC-11	1	4 000
CFC-12	1	8 500
CFC-115	0,6	9 300
CFC-503	0,6	11 860
HCFC-22	0,055	1 700
HCFC-123	0,02	93
HCFC-142b	0,065	2 000
Halon 1301	10	5 600
Substances de remplacement des SACO		
R32	0	550
R125	0	3400
HFC-134a	0	1 300
R-290	0	20
R-600a	0	20

Tableau I.2 : Principaux halo carbures utilisés –Substances appauvrissant la couche d'ozone (SACO)

I.4. Principaux produits et évolution :

Suite à la découverte de l'implication de certains chlorofluorocarbones dans la destruction de la couche d'ozone stratosphérique et du processus réglementaire mis en place, les utilisations et les productions de ces produits sont en pleine mutation.

On peut classer les chlorofluorocarbones en trois catégories principales décrites ci-après :

I.4.1 Les CFC et halons :

Les **CFC** (ou *chlorofluorocarbures*) « **traditionnels** » sont les 11, 12, 113, 114, 115. Ces molécules contiennent du chlore et pas d'hydrogène. Leur production mondiale représentait environ 1 million de tonnes en 1988, avec pour application la propulsion des aérosols (11, 12, 114), l'expansion des mousses (11, 12), la production de froid (11, 12, 115), l'utilisation comme solvants pour l'électronique (113). Ces produits ont un impact sur l'ozone évalué par un coefficient indiqué dans le tableau 1. Ils sont réglementés dans le cadre du protocole de Montréal (1987) révisé à Londres (1990) puis à Copenhague (1992). Leur production est appelée à disparaître au 1/1/95 dans les pays de la communauté Européenne.

Les **halon** (12B1, 13B1) sont des molécules contenant du **brome**, ils sont utilisés comme agents d'extinction (salles d'ordinateur, salles de commande, etc.). Ils sont également réglementés et leur production a été arrêtée au 1/1/94 dans les pays de la communauté Européenne⁽²⁾

I.4.2 Les HCFC :

Les **HCFC** (ou hydrochlorofluorocarbures) sont des produits tels que les 22, 123, 124, 141b, 142b. Leurs molécules contiennent du chlore et de l'hydrogène. Du fait de la présence d'hydrogène, ces molécules sont moins stables dans l'atmosphère et, de ce fait, bien qu'elles contiennent du chlore, leur impact sur l'ozone est très inférieur à celui des CFC.

Les R22 et R142b, produits depuis de nombreuses années (entre autres comme intermédiaires pour les polymères fluorés), ainsi que de nouvelles molécules telles que les R141b, R123, R124, sont amenés à se développer pour les applications expansion des mousses, production de froid et solvant, en substitution des CFC.

Leur utilisation rapide permettra d'accélérer l'arrêt de la production des CFC et constituera une première étape significative de réduction des effets sur la couche d'ozone. Ils ont été réglementés lors de la dernière révision du protocole de Montréal imposant une consommation maximale de ces produits et leur élimination quasi complète vers 2020.⁽²⁾

I.4.3. Les HFC :

Les **HFC** (ou hydrofluorocarbures) sont des produits tels que les R32, R125, R134a, R143a, R152a. Leurs molécules ne contiennent pas de chlore. Ils sont sans effet sur la couche d'ozone. Ces produits sont amenés à remplacer les CFC, en particulier pour la production de froid. Ils ne sont pas réglementés.

Le tableau 1(Annexe1) rassemble les principales données sur les produits traditionnels et leurs substituts fluorés. ⁽²⁾

I.4.4 L'ammoniac (NH₃) ou R717 :

Aujourd'hui, l'utilisation de ce fluide frigorigène non chloré et non halogéné est encouragée, mais il est inflammable et selon les concentrations, corrosif ou irritant. Il nécessite des conditions de sécurité adéquates qu'il est plus facile de rencontrer dans de grandes installations où le personnel est informé des mesures à prendre en cas d'accident ^{(3), (6)}

I-4-5. Les hydrocarbures :

Il s'agit de substances également non chlorées et non halogénées dont l'utilisation est encouragée. Cependant, ils sont très inflammables et leur utilisation doit faire l'objet de prescriptions en matière de sécurité. Pratiquement, ils ne sont utilisés que dans des applications industrielles du secteur du raffinage ou du génie chimique ou dans d'autres applications si la quantité en jeu est très faible.

Il s'agit du butane ou R600 (C₄H₁₀), de l'éthane ou R170 (C₂H₆), de l'éthylène ou R1150 (C₂H₄), de l'isobutane ou R600a (C₄H₁₀), du propane ou R290 (C₃H₈) et du propylène ou R1270 (C₃H₆). ^{(2), (5)}

I-4-6.L'eau (H₂O) ou R718 :

C'est un frigorigène parfaitement sûr pour l'homme. Malheureusement, il ne permet pas de produire de basses température (point triple de l'eau au environ de 273.16 K). Il est préférable de l'utiliser pour le froid climatique ou pour les pompes à chaleur à haute température (100 à 300°C) à cause de son point critique qui est très élevé. Cependant, la pression de vapeur de ce fluide est très faible et elle nécessite des compresseurs pouvant aspirer des grandes quantités d'eau. L'eau est plus adaptée pour la production de froid par absorption.

II -ÉTUDE DES ÉQUATIONS D'ÉTAT

Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter les principales relations pour la modélisation. Dans un premier temps nous verrons la modélisation des corps purs avec les principales équations d'état ainsi que les fonctions "alpha" pour un calcul précis des tensions de vapeur, puis nous nous intéressons aux mélanges. A travers cette partie nous présenterons les modèles de solution ainsi que les règles de mélanges utilisées.

Enfin nous présenterons l'outil de modélisation pour un programme en Fortran avec la comparaison des résultats avec le logiciel REFPROP⁽³¹⁾.

II.1 L'équation d'état :

Les équations d'état ont connu un développement considérable ces dernières années. Nous présentons dans ce qui suit quelques équations dans l'ordre chronologique de leurs apparitions.

Les équations d'état sont représentées à l'aide d'une expression mathématique :

$$E(T, P, V, N) = 0 \quad (\text{II-1})$$

La relation existante entre la condition de température et de pression, le volume occupé et la quantité de matière pour un corps pur ou pour un mélange. Plusieurs formes ont été suggérées et toutes doivent satisfaire le critère de stabilité au point critique⁽¹⁸⁾.

II.1.1 Equation d'état du gaz parfait :

Le comportement des gaz parfaits est régi par trois lois interdépendantes : la loi de Boyle-Mariotte, la loi de Gay-Lussac et la loi de Charles :

$$PV = NRT \quad (\text{II-2})$$

Le comportement de gaz réel ne s'approche de celui du gaz parfait que dans des conditions particulières (très basse pression). Par conséquent certains auteurs ont essayé de proposer une correction à la loi des gaz parfaits. Le facteur correctif est le suivant :

$$Z = PV / RT \quad (\text{II-3})$$

Le facteur Z est appelé facteur de compressibilité. Il représente l'écart dans la prédiction du volume par rapport à la loi des gaz parfaits.

II.1.2 Equation d'état cubique :

Le terme équation d'état cubique sous entend que l'équation est sous la forme d'une série en volume de puissance un, deux, et trois .La majorité de ces équations peuvent s'exprimer par ^(12,18) :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2} \quad (\text{II-4})$$

Avec :

$$a = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha \quad (\text{II-5})$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{II-6})$$

Une forme équivalente de l'équation (II-4) est :

$$Z^3 - (1 + B - uB)Z^2 + (A + wB^2)Z - AB - wB^2 - wB^3 = 0 \quad (\text{II-7})$$

Avec :

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (\text{II-8})$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{II-9})$$

II.1.2.3 Equation d'état de Van der Waals (VDW) (1873) :

L'équation d'état des gaz parfaits n'est utilisable que dans un faible domaine de pression et a été modifiée sous la forme proposée par Hirn :

$$(P + \hat{P})(V - b) = RT \quad (\text{II-10})$$

b : représente le volume réel occupé par la matière appelé covolume.

\hat{P} : est terme correctif de pression du à l'attraction mutuelle des molécules .appelé pression interne.

Van der Waals (1873) a établi que : le covolume b qui est lié au volume propre des molécules : il est donc égale à $(V - b)$. La seconde tient compte du fait qu'au voisinage d'une paroi ou d'une interface, la résultante des cohésions intermoléculaires n'est pas nulle, et que la pression mesurée est

par conséquent plus faible que celle qu'exercerait un gaz parfait. Le terme de « pression interne » est exprimé par la relation $\hat{p} = a/v^2$. Ainsi, l'équation d'état de Van der Waals revêt une forme mathématique simple⁽¹⁹⁾ :

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (\text{II-11})$$

où :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (\text{II-12})$$

Cette équation d'état contient deux paramètres a et b caractéristique des fluides. Ils sont déterminés à partir des coordonnées critiques.

Van der Waals a remarqué que l'isotherme critique a une pente horizontale et a un point d'inflexion au point critique cette caractéristique se traduit mathématiquement par :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad (\text{II-13})$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (\text{II-14})$$

on obtient :

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \text{Avec} \quad \Omega_a = \frac{27}{64} \quad (\text{II-15})$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{Avec} \quad \Omega_b = \frac{1}{8} \quad (\text{II-16})$$

Pour l'équation de Van der Waals l'équation (II-7) (la forme cubique) s'écrit :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + AZ - AB \quad (\text{II-17})$$

Les coefficients A, B sont donnés respectivement par les équations (II-8) et (II-9).

II.1.2.4 Equation d'état de Redlich-Kwong (RK) (1949) :

Redlich et Kwong ont modifié le terme attractif de l'équation de VDW. L'expression de l'équation est :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)} \quad (\text{II-18})$$

Les paramètres a et b sont déterminés à partir des contraintes critiques l'équation (II-13), (II-14) comme l'équation de VDW et s'expriment en fonction des coordonnées critiques :

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \text{Avec} \quad \Omega_a = \frac{1}{9(2^{1/3}-1)} = 0,42748 \quad (\text{II-19})$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{Avec} \quad \Omega_b = \frac{2^{1/3}-1}{3} = 0,08664 \quad (\text{II-20})$$

Cette équation conduit à des améliorations notables ⁽¹⁹⁾ :

- le facteur de compressibilité critique ($Z_c = \frac{1}{3}$ au lieu de $\frac{3}{8}$) ce qui est plus proche des valeurs expérimentales
- les densités sont bien mieux restituées qu'avec l'équation de VDW.
- prédit le comportement de la phase gazeuse avec de faibles écarts ⁽¹⁸⁾.

La forme cubique de l'équation de RK s'écrit :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (\text{II-21})$$

II.1.2.5 Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (1972) :

Soave a repris l'équation de (RK), en considérant que le paramètre b ne dépend pas de la température et l'introduction d'un terme $\alpha(T_r)$ qui tient compte de l'influence de la température sur le coefficient a . L'influence de la nature du fluide est aussi prise en compte par l'intermédiaire de m qui est une fonction du facteur acentrique.

L'expression de l'équation de Soave-Redlich-Kwong est :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (\text{II-22})$$

Avec :

$$a = \Omega_a \alpha(T_r) \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad \text{Avec} \quad \Omega_a = 0,42748 \quad (\text{II-23})$$

$$\alpha(T_r) = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (\text{II-24})$$

$$m = 0,479794 + 1,57588\omega - 0,19207\omega^2 + 0,02461\omega^3 \quad (\text{II-25})$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{Avec} \quad \Omega_b = 0,08664 \quad (\text{II-26})$$

La forme cubique de l'équation de SRK s'écrit :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (\text{II-27})$$

L'introduction du terme correctif $\alpha(T_r)$ a donné un grand essor à l'utilisation des équations d'état dans l'industrie des hydrocarbures.

II.1.2.6 Equation d'état de Peng – Robinson (PR) (1976) :

Peng et Robinson proposent une équation d'état nouvelle, dont le terme d'attraction a été conçu dans le but de mieux présenter les volumes liquides des substances à molécules non sphériques. La forme de cette équation est :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (\text{II-28})$$

avec :

$$a = \Omega_a \alpha(T_r) \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad \text{Avec} \quad \Omega_a = 0,457235 \quad (\text{II-29})$$

$$\alpha(T_r) = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (\text{II-30})$$

$$m = 0,37646 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (\text{II-31})$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{Avec} \quad \Omega_b = 0,077796 \quad (\text{II-32})$$

La forme cubique de l'équation de PR s'écrit :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{II-33})$$

La modification de Peng – Robinson a amélioré sensiblement la prédiction de la densité liquide dont les écarts varient entre 5% pour des températures réduites inférieures à 0,65 a 15% au voisinage du point critique. ⁽¹⁸⁾

Les équations de Peng – Robinson et de Soave-Redlich-Kwong ont connu un succès considérable dans le domaine du génie chimique appliqué au raffinage.

II.1.2.7 Autres équations d'état cubiques :

A partir la forme générale suivante ⁽¹²⁾ :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\beta}{(V^2 + \delta V + \xi)} \quad (\text{II-34})$$

Auteur	δ	ξ	β	$\alpha(Tr)$
Patel et Teja (1982)	b+c	-bc	a α (Tr)	$(1 + 0.452413 + 1.30982 - 0.295937\omega^2(1 - \sqrt{Tr}))^2$
Soave -Van der-Waals (SVDW) (1984)	2C	C ²	a α (Tr)	$(1 + 0.4998 + 1.5928 - 0.19563\omega^2 + 0.025\omega^3(1 - \sqrt{Tr}))^2$
Peng Robinson-Stryjet-Veva (1986)	2b	-b ²	a α (Tr)	$(1 + 0.378893 + 1.489715\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3(1 - Tr^2) + m(1 - Tr)(0.7 - Tr))^2$
Patel (1996)	b+c	-bc	a α (Tr)	$1 + c1(Tr - 1) + c2(Tr^{1/2} - 1) + c3(Tr^N - 1)$
Zabaloy et Vera(1996,1998)	2b	-b ²	a α (Tr)	$1 + c1Tr \ln Tr + c2(Tr - 1) + c3(Tr^2 - 1)$

Tableau II-1 : résumé de quelque équation d'état cubique ⁽¹²⁾

II.1.3 Equations d'état non cubiques :

II.1.3.1 Equation d'état du Viriel :

L'équation d'état du Viriel a une base théorique découlant de la théorie cinétique des gaz. Elle s'exprime sous la forme d'un développement en série du facteur de compressibilité Z . Deux formes de ce développement sont utilisées ⁽²⁰⁾ :

1) Une forme dite de Liden explicitées en fonction de la densité ou du volume molaire :

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad (\text{II-35})$$

Cette équation fut proposée par Onnes en 1901 .Dans cette équation, les coefficient successifs $B(T), C(T), \dots$ sont appelés : le second, le troisième, etc. ...coefficients de Viriel.

2) Une forme dite de Berlin explicitée en fonction de la pression par Holborn et Otto en 1925 :

$$Z = 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + \dots \quad (\text{II-36})$$

Cette équation souvent utilisée dans la littérature pour corrélérer des PVT des gaz, présente l'avantage d'utiliser des variables indépendantes P et T directement accessibles à l'expérimentateur .

$$B = RTB' \quad B' = \frac{B}{RT} \quad (\text{II-37})$$

$$C = (RT)^2 (C' + B'^2) \quad C' = \frac{(C - B^2)}{(RT)^2} \quad (\text{II-38})$$

$$D = (RT)^3 (D' + 3B'C' + B'^3) \quad D' = \frac{(D - 3BC + 3B^3)}{(RT)^3} \quad (\text{II-39})$$

$$E = (RT)^4 (E' + 4D'B' + 6C'B'^2 + 2C'^2 + B'^4) \quad (\text{II-40})$$

$$E' = (E - 4DB - 2C^2 + 10CB^2 - 5B^4)/(RT)^4$$

Le second coefficient du Viriel peut être considéré comme étant la pente de l'isotherme dans le graphe portant le facteur de compressibilité Z en fonction de la pression. Il peut être déterminé à partir des données expérimentales.

$$B = RT \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_v \quad (\text{II-41})$$

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour estimer le second coefficient de Viriel. Cependant la méthode reposant sur la loi des états correspondants reste la plus utilisée ^(18,21) :

$$B = \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) (B^{(0)} + B^{(1)}) \quad (\text{II-42})$$

avec :

$$B^{(0)} = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad (\text{II-43})$$

$$B^{(1)} = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad (\text{II-44})$$

L'équation (II-42) donne de bons résultats dans le cas de corps non – polaires ou légèrement polaires.

II.1.3.2 Equation d'état du Benedict Webb Rubin (1940) :

Equation d'état du Benedict Webb Rubin (BWR) était considérée longtemps comme la seule équation d'état applicable aussi bien à la phase vapeur. Qu'à la phase liquide. L'équation BWR a connu une large utilisation notamment dans le domaine de la cryogénie son expression est :

$$P = \rho RT \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 + (bRT - a) \rho^3 + \frac{c \rho^3}{T^2} (1 + \gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2) + \alpha a \rho^6 \quad (\text{II-45})$$

$$\text{Avec :} \quad \rho = \frac{1}{V} \quad (\text{II-46})$$

Les paramètres A_0 , B_0 , C_0 , a , b , c , a et γ sont spécifiques aux composés étudiés et leurs déterminations doivent suivre une méthodologie particulière et complexe.

Ces huit constantes de l'équation de BWR dépendent de la nature des composés purs et ont été tabulées en fonction des propriétés volumétriques de chaque composé. Cooper et Goldfrank ont calculé les valeurs de ces constantes pour 33 hydrocarbures d'utilité industrielle ⁽¹⁸⁾

L'équation BWR est d'un maniement délicat .Bien qu'elle donne des résultats corrects pour le traitement des hydrocarbures.

II.1.3.3 Equation d'état de Starling –Han (1972) :

L'équation de état Sterling et Han (SH) constitue une généralisation de l'équation BWR .Les onze paramètre de l'équation dépendent du facteur acentrique de Pitzer, de la température critique et de volume critique :

$$\begin{aligned}
P = & \rho RT + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \rho^2 \\
& + \left(bRT - a - \frac{d}{T} \right) \rho^3 + \alpha \left(a + \frac{d}{T} \right) \rho^6 \\
& + \frac{c\rho^3}{T^2} (1 + \gamma\rho^2) \exp(-\gamma\rho^2)
\end{aligned} \tag{II-47}$$

Avec: $\rho = \frac{1}{V}$

$$B_0 = (0,44369 + 0,115449\omega)V_c \tag{II-48}$$

$$A_0 = (1,28438 - 0,920731\omega)RT_c V_c \tag{II-49}$$

$$C_0 = (0,356306 + 1,70871\omega)RT_c^3 V_c \tag{II-50}$$

$$D_0 = (0,307452 - 0,022143\omega \exp(-3,8\omega))RT_c^5 V_c \tag{II-51}$$

$$a = (0,484011 + 0,754130\omega)RT_c V_c^2 \tag{II-52}$$

$$b = (0,528629 + 0,349261\omega)V_c^2 \tag{II-53}$$

$$d = (0,0732828 - 0,4634292\omega)RT_c V_c \tag{II-54}$$

$$\alpha = (0,0705233 - 0,044448\omega)V_c^2 \tag{II-55}$$

$$c = (0,504087 + 1,32245\omega)RT_c^3 V_c^2 \tag{II-56}$$

$$\gamma = (0,544979 - 0,270896\omega)V_c^2 \tag{II-57}$$

$$E_0 = (0,00645 - 0,022143\omega)V_c^2 \tag{II-58}$$

L'équation de SH est applicable à tous les mélange et toutes les conditions opératoires rencontrées dans l'industrie des hydrocarbures. Toutefois, sa forme relativement compliquée a limité son utilisation.

II.1.3.4 Equation d'état de Lee-Kesler (1975) :

Lee et Kesler ont développé une équation modifiée de l'équation de BWR en y appliquant la corrélation a trois paramètres.

Ils définissent deux fluides. Le premier est le fluide simple .qui possède un facteur acentrique nul ($\omega = 0$) . Le second est le fluide de référence qui est le n-octane ($\omega = 0,3978$)

Le facteur de compressibilité Z du fluide réel est exprimé en fonction des propriétés du fluide simple et de fluides de référence.

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(R)}} (Z^{(R)} - Z^{(0)}) \quad (\text{II-59})$$

0 : fluide de simple ($\omega=0$) .

R : fluide de Référence (n-octane)

$$Z = \frac{P_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^5} + \frac{C_4}{T_r^3 V_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{V_r^2} \right) \quad (\text{II-60})$$

Avec :

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r} \quad (\text{II-61})$$

$$C = C_1 + \frac{C_2}{T_r} + \frac{C_3}{T_r^3} \quad (\text{II-62})$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{T_r} \quad (\text{II-63})$$

$$Z^{(0)} = \frac{P_r V_r^{(0)}}{T_r} \quad (\text{II-64})$$

$$Z^{(R)} = \frac{P_r V_r^{(R)}}{T_r} \quad (\text{II-65})$$

$$Z^{(1)} = \frac{Z^{(R)} - Z^{(0)}}{\omega^{(R)}} \quad (\text{II-66})$$

Les valeurs des constantes de l'équation de Lee et Kesler donnent dans ⁽¹⁸⁾.

Lee et Kesler ont exprimé les valeurs de $Z^{(0)}$ et $Z^{(1)}$ en fonction des paramètres réduits T_r et P_r

Le domaine de validité de l'équation LK varie de $T_r=0,3$ à 4 et $P_r=0$ à 10 avec une erreur moyenne de 2%, Aussi bien pour la phase liquide .que pour la phase gazeuse. Elle peut être appliquée aux substances non polaires ou légèrement ou polaires et à leur mélange. ⁽¹⁸⁾

I.1.4. Application des équations d'état aux mélanges :

Comme nous l'avons signalé au début de ce chapitre, les équations d'état ont été développées initialement pour des fluides purs puis étendues pour les mélanges. Cette extension nécessite

L'introduction de règles de mélange permettant le calcul des paramètres de mélanges en fonction de ceux des corps purs.

II.1.4.1 Les règles de mélange :

La règle de mélange la plus répandue est sans doute la règle de mélange conventionnelle où règle de Van der Waals qui permet de calculer les coefficients de mélange a_m et b_m par les deux relations :

$$b_m = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j (b_{ii} + b_{jj}) (1 - I_{ij}) \quad (\text{II-67})$$

Les interactions entre les différentes molécules n'influent pas sur 'b'. (I_{ij} sont les paramètres d'interaction binaire). Généralement, I_{ij} est pris égal à zéro, ce qui permet d'écrire le second coefficient sous la forme :

$$b_m = \sum_i x_i b_{ii} \quad (\text{II-68})$$

Le terme 'a' représente un terme d'énergie dû à l'interaction des différentes molécules constituant le mélange, il est calculé par l'équation suivant :

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - K_{ij}) \quad (\text{II-69})$$

K_{ij} : sont les paramètres d'interaction binaire, ils expriment les forces d'interaction exercées entre les différentes types de particules i et j qui constituent le mélange. Ils doivent être régressés à partir de données expérimentales du binaire considéré, d'autre part, notons que

$$K_{ij} = k_{ji} \text{ et que } k_{ii} = k_{jj} \quad (\text{II-70})$$

Les valeurs des coefficients d'interactions binaires pour les équation PR et SRK sont données par Gmehling⁽²²⁾ pour les différents mélanges binaires.

Cette règle de mélange classique liée aux équations d'état de type Van der Waals, ne doit s'appliquer qu'aux systèmes non polaires ou les interactions sont nulles (même domaine d'application des équations d'état), ou dans le cas des systèmes à faibles interactions (mélange de substances légèrement polaires).

II.1.4.2 Règle de mélange de Huron Vidal (1979):

Huron et Vidal ont présente une règle de mélange applicable aux équations d'état cubiques. Cette règle porte sur le paramètre 'a' qui est un terme d'énergie constitué de la contribution à l'énergie libre d'excès de la solution régulière $g^{E(HS)}$ et d'un terme résiduel $g^{E(R)}$.

$$g^E = g^{E(HS)} + g^{E(R)} \quad (\text{II-71})$$

L'énergie libre d'excès est une fonction de la pression, du volume, de la température et de la composition par l'intermédiaire d'une équation d'état.

Pour une solution régulière, l'enthalpie et l'entropie d'excès sont nulles. Dans ce cas, la règle de mélange sera :

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (a_{ii} a_{jj})^{0.5} \quad (\text{II-72})$$

Huron et Vidal ont déterminé la règle de mélange du paramètre d'énergie 'a' dans les conditions de pression infinie :

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [x_i x_j (a_{ii} a_{jj})^{0.5} - c b_m g^{E(R)} / x_i x_j] \quad (\text{II-73})$$

'C' est la constante qui caractérise chaque équation d'état :

$$c_{srk} = \frac{2}{\ln 2} \quad (\text{II-74})$$

$$c_{PR} = \frac{2\sqrt{2}}{\ln\left(\frac{2+\sqrt{2}}{2-\sqrt{2}}\right)} \quad (\text{II-75})$$

$g^{E(R)}$ peut être calculée par l'équation de RENON-PRAUSNITZ^(18,33), pour donner:

$$G_{ij\infty}^{E(R)} / x_i x_j = \Delta g_{ij} G_{ij} / (x_i G_{ij} + x_j) + \Delta g_{ji} G_{ji} / (x_i + x_j G_{ji}) \quad (\text{II-76})$$

Avec :

$$G_{ij} = \exp(-0.3 \Delta g_{ij} / RT) \quad (\text{II-77})$$

II.1.4.3 Règle de mélanges appliqués aux équations d'état non cubiques :

Dans la majorité des cas, chaque équation possède sa propre règle de mélange .pour cela nous présenterons chaque équation d'état avec sa règle de mélange.

II.1.4.3.a Equation d'état de Benedict-Webb-Rubin:

La règle de mélange concerne les huit constantes de l'équation BWR :

$$B_{0m} = \sum_{i=1}^n x_i B_{0i} \quad (\text{II-78})$$

$$A_{0m} = \left[\sum_{i=1}^n x_i (A_{0i})^{0.5} \right]^2 \quad (\text{II-79})$$

$$C_{0m} = \left[\sum_{i=1}^n x_i (C_{0i})^{0.5} \right]^2 \quad (\text{II-80})$$

$$a_m = \left[\sum_{i=1}^n x_i (a_i)^{1/3} \right]^3 \quad (\text{II-81})$$

$$b_m = \left[\sum_{i=1}^n x_i (b_i)^{1/3} \right]^3 \quad (\text{II-82})$$

$$c_m = \left[\sum_{i=1}^n x_i (c_i)^{1/3} \right]^3 \quad (\text{II-83})$$

$$\alpha_m = \left[\sum_{i=1}^n x_i (\alpha_i)^{1/3} \right]^3 \quad (\text{II-84})$$

$$\gamma_m = \left[\sum_{i=1}^n x_i (\gamma_i)^{0.5} \right]^3 \quad (\text{II-85})$$

Cette règle de mélange ne tient pas compte des interactions entre les différentes molécules. Toutefois l'équation BWR a été développée spécialement pour les hydrocarbures où les interactions sont relativement faibles ^(18,19).

II.1.4.3.b Règle de mélange de LEE-KESLER

Les valeurs des propriétés obtenues par la loi des états correspondants dépendent selon une grande proportion des coordonnées pseudo-critiques des mélanges. Dans ces conditions, l'application des règles de KEY conduit à des erreurs importantes. LEE et KESLER proposent la règle de mélange suivante :

$$V_{cr} = \frac{Z_{cr} RT_{cr}}{P_{cr}} \quad (\text{II-86})$$

$$Z_{cr} = 0.2905 - 0.085\omega_i \quad (\text{II-87})$$

$$V_{cm} = (1/8) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (V_{ci}^{1/3} \cdot V_{cj}^{1/3})^3 \quad (\text{II-88})$$

$$T_{cm} = (1/8V_{cm}) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j (V_{ci}^{1/3} \cdot V_{cj}^{1/3})^3 (T_{ci} \cdot T_{cj}) \quad (\text{II-89})$$

$$\omega_m = \sum_{i=1}^n x_i \omega_i \quad (\text{II-90})$$

$$P_{cm} = \frac{Z_{cm} R T_{cm}}{V_{cm}} = (0.2905 - 0.085 \omega) R T_{cm} / V_{cm} \quad (\text{II-91})$$

II-2 L'équation d'état choisie :

L'équation d'état est nécessaire pour caractériser l'état du frigorigène. Cette équation est aussi la base de calcul de certaines propriétés énoncées ultérieurement (enthalpie, entropie, masse volumique.....)

L'équation d'état que nous avons choisie est celle de PENG-ROBINSON. Elle a été choisie à cause de sa précision présentée lors de la détermination de la densité de la vapeur saturée et de la tension de vapeur des fluides frigorigènes et indique un facteur de compressibilité au point critique $Z_C = 0.307^{(18)}$ mieux que la valeur indiquée par d'autres équations, et considérée comme l'une des meilleures équations d'état pour la détermination des propriétés thermodynamiques des mélanges binaires zéotropiques du type HFC ou HCFC^(19,18). C'est pour cela on va utiliser cette équation dans un programme de FORTRAN, pour calculer les paramètres thermodynamiques de quelques fluides frigorigènes purs et en mélanges surtout l'enthalpie et l'entropie.

II.3 Expressions des propriétés thermodynamiques en utilisant l'équation de Peng Robinson :

Les propriétés thermodynamiques telles que l'enthalpie et la fonction libre de Helmholtz sont des fonctions d'état, donc leur variation d'un état à un autre, ne dépend pas du chemin suivi, elle dépend de l'état initial et final.

Pour déterminer par exemple l'enthalpie dans un état, on choisit un état de référence, et le chemin d'intégration. (La figure II-1) pour passer de l'état 0 à l'état 2, on peut aller de 0 à 1 (transformation isobare) puis de 1 vers 2 (transformation isotherme).

Pour notre cas, on prend l'état de référence d'après ⁽¹²⁾, l'état 0 représente un liquide saturé défini par paramètres suivant : $T_0 = 273.15$, $h_0 = 200$ KJ/Kg et $S_0 = 1$ kJ/kg K⁰, pour le cas d'un gaz parfait, et les valeurs de référence pour gaz réel sont les valeurs obtenues dans le cas d'un gaz parfait.

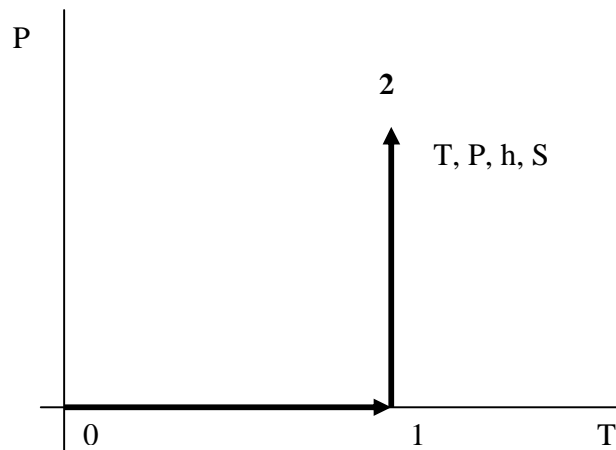


Figure (II-1) : chemin d'intégration des propriétés thermodynamique

Nous avons déterminé les relations ci-dessous soit directement à partir de données expérimentales ^(12,28), soit par des calculs classiques de thermodynamique.

II.4 Les propriétés thermodynamiques pour un gaz parfait :

II.4.1 Chaleur spécifique à pression constant :

Lorsque son volume molaire tend vers l'infini, le fluide se comporte comme un gaz parfait ; ses capacités calorifiques isobare et isochore ne dépendent alors que de la température. La prédiction théorique de C_{p_0} et C_{v_0} est généralement recherchée sous forme d'un polynôme en puissances de T :

$$C_{p_0} = b_0 + b_1 T + b_2 T^2 + b_3 T^3 \quad (\text{II-92})$$

b_0, b_1, b_2, b_3 Sont des constant de la chaleur spécifique dépendant de la nature du fluide sont donnés d'après ⁽²⁸⁾ annexe I tableau 1

II.4.2 Chaleur spécifique à volume constant:

$$C_{p_0} - C_{v_0} = R \quad (\text{II-93})$$

$$C_{v_0} = -R + (1 + b_0 + b_1 T + b_2 T^2 + b_3 T^3) \quad (\text{II-94})$$

II.4.3 L'entropie :

Pour un gaz parfait :
$$ds = \frac{1}{T} C_{p_0} dT \quad (\text{II-95})$$

Avec la remplacement de C_{p_0} :

$$s_0 = R \left[(b_0 - 1) \left(\ln \frac{T}{T_0} \right) + b_1 (T - T_0) + b_2 (T^2 - T_0^2) / 2 + b_3 (T^3 - T_0^3) / 3 + C_s \right] \quad (\text{II-96})$$

C_s : annexe I tableau 2

II.4.4 La fonction de l'énergie libre de Helmholtz :

On peut écrire :
$$f = u - Ts \quad (\text{II-97})$$

f_0 est une fonction d'état (différentielle totale exacte) :

$$\left(\frac{\partial f_0}{\partial T} \right)_v = -s \quad (\text{II-98})$$

Par substitution et intégration on obtient :

$$f_0 = R \left[(b_0 - 1) \left(T - T_0 - T \ln \frac{T}{T_0} \right) - b_1 (T^2 - 2TT_0 + T_0^2) / 2 - b_2 (T^3 - 3TT_0^2 + 2T_0^3) / 6 - b_3 (T^4 - 4TT_0^3 + 3T_0^4 + 3T_0^4) / 12 - (T - T_0) C_s + C_f \right] \quad (\text{II-99})$$

C_f : annexe I tableau 2

II.4.5 :L'enthalpie :

Sachant que :
$$h = u + Pv \quad (\text{II-100})$$

Et
$$u = f + Ts \quad (\text{II-101})$$

Donc, on peut écrire :

$$h = f + Ts + Pv \quad (\text{II-102})$$

Donc par substitution on obtient :

$$h_0 = R \left((b_0 - 1) (T - T_0) - b_1 (T^2 - T_0^2) / 2 - b_2 (T^3 + T_0^3) / 3 - b_3 (T^4 + T_0^4) / 4 + C_f \right) \quad (\text{II-103})$$

II.5 Les propriétés thermodynamiques pour les corps purs (a partir de l'équation de Peng Robinson) :

Les propriétés thermodynamiques des corps purs sont calculées de façon classique à partir de leurs valeurs à l'état de gaz parfait :

II.5.1 : L'entropie :

Sachant qu'en thermodynamique la fonction de l'énergie libre de Helmholtz s'écrit de la façon suivante :

$$df = -Pdv - sdT \quad (\text{II-104})$$

Comme f est une fonction d'état, on peut écrire :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (\text{II-105})$$

Pour avoir l'écart de au gaz parfait, il faut intégrer ds entre $P \rightarrow 0$ et P , en considère que quand entre $P \rightarrow 0, v \rightarrow \infty$

$$\int_0^P ds = \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \quad (\text{II-106})$$

Avec la substitution de la pression par formule (l'équation de Peng Robinson) dans l'intégrale, on obtient l'expression de l'entropie, en tenant compte la valeur initiale est une fonction de la température.

$$s = s_0 + R \ln(v - b_i) + \frac{da_i}{dT} \ln \frac{v + 2.414b_i}{v - 0.414b_i} \quad (\text{II-107})$$

$$\frac{da_i}{dT} = 0.45724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \frac{d\alpha_i}{dT} \quad (\text{II-108})$$

$$\frac{d\alpha_i}{dT} = -\sqrt{\alpha} \frac{K_i}{T_{ci} \sqrt{T_{ri}}} \quad (\text{II-109})$$

s_0 : est l'entropie d'un gaz parfait, sa formule est obtenue précédemment

II.5.2 La fonction de l'énergie libre de Helmholtz :

Par définition l'énergie libre :

$$f = u - Ts$$

u : est l'énergie interne

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_v dT + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_T dv \quad (\text{II-110})$$

Par analogie avec l'expression (II-104) on obtient :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_v = -P \quad (\text{II-111})$$

Donc par substitution la pression par sa formule (Peng Robinson) et intégration on obtient :

$$f = f_0 + RT \frac{1}{v - b_i} - \frac{a_i}{2\sqrt{2}b_i} \text{Ln} \frac{v + 2.414b_i}{v - 0.414b_i} \quad (\text{II-112})$$

f_0 : est la fonction de l'énergie libre pour un gaz parfait

II.5.3 : L'enthalpie :

L'expression de l'enthalpie massique se déduit de celle de l'énergie interne par définition :

$$h = u + Pv$$

Par substitution on obtient :

$$h = h_0 + \frac{da}{dT} T - a \frac{v + 2.414b}{2\sqrt{2}b} \text{Ln} \frac{v + 2.414b}{v - 0.414b} + Pv \quad (\text{II-113})$$

Avec :

$$\frac{da}{dT} = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \frac{d\alpha}{dT} \quad (\text{II-113})$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = -\sqrt{\alpha} \frac{\kappa}{T_c \sqrt{T_r}} \quad (\text{II-114})$$

h_0 : est l'enthalpie du gaz parfait.

II.5.4 : La chaleur spécifique à volume constante :

La différentielle de l'énergie interne massique s'exprime sous la forme :

$$du = Cv dT + (l - P) dv \quad (\text{II-115})$$

Où

$$l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (\text{II-116})$$

La quantité $(l - P)$ est calculée à partir de l'équation de Peng Robinson, soit :

$$(l - P) = \frac{a - \frac{da}{dT}}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (\text{II-117})$$

L'énergie interne est une fonction d'état donc :

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial(l - P)}{\partial T} \right)_v \quad (\text{II-118})$$

Soit encore :

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v} \right)_T = \frac{T \left(\frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \right)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (\text{II-119})$$

On en déduit, par intégration à partir de l'état de référence :

$$C_v = C_{v_0} + \frac{d^2 a}{2\sqrt{2b}} \frac{dT^2}{Ln} \frac{v + 2.414b}{v - 0.414b} \quad (\text{II-120})$$

II.5.5 La chaleur spécifique à pression constante :

$$C_p = C_{p_0} + \frac{d^2 a}{2\sqrt{2b}} \frac{dT^2}{Ln} \frac{v + 2.414b}{v - 0.414b} - T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T} - R \quad (\text{II-121})$$

avec :

$$\frac{d^2 a}{dT^2} = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \frac{d^2 \alpha}{dT^2} \quad (\text{II-122})$$

$$\frac{d^2 \alpha}{dT^2} = \frac{m}{2T_c \sqrt{T_r}} \left(\frac{\sqrt{\alpha}}{T_c T_r} - \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \frac{d\alpha}{dT} \right) \quad (\text{II-123})$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b} - \frac{\frac{d\alpha}{dT}}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (\text{II-124})$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = \frac{R}{(v-b)^2} + \frac{2a(v+b)}{[v(v+b) + b(v-b)]^2} \quad (\text{II-125})$$

II.5.6 L'exposant adiabatique :

La quantité de chaleur échangée par un système homogène au cours d'une évolution élémentaire réversible s'écrit en coordonnées P, v :

$$Tds = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right) + C_p \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p \quad (\text{II-126})$$

Une évolution isentropique obéira donc à la relation :

$$\frac{dP}{P} + K_s \frac{dv}{v} = 0 \quad (\text{II-127})$$

Dans laquelle K_s est le coefficient isentropique défini par :

$$K_s = -\frac{v}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_s \quad (\text{II-128})$$

Il est nécessaire d'utiliser le théorème de Reech : $\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_s = \frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T$ (II-129)

Pour transformation isentropique : K_s devient γ

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (\text{II-130})$$

II.5.7 La vitesse de son :

La vitesse du son en phase gazeuse est définie comme la vitesse de propagation d'une perturbation d'amplitude élémentaire ; le phénomène est supposé se propager de façon isentropique.

La vitesse du son est alors :

$$w_s = \sqrt{-v^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_s} \quad (\text{II-131})$$

La dérivée partielle $\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_s$ n'étant pas calculable à partir de l'équation d'état $P = P(v, T)$, il est

nécessaire d'utiliser le théorème de Reech :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_s = \frac{C_p}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \quad (\text{II-132})$$

Donc :

$$w_s = \sqrt{-\gamma \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T} \quad (\text{II-133})$$

II.5.8 Estimation de la tension de vapeur :

Pour le calcul de la tension de vapeur on utilise l'équation dont l'expression est la suivante

$$\ln P_r = \frac{1}{T_r} \sum A_i (1 - T_r)^{ai} \quad (\text{II-134})$$

$$T_r = T/T_c \quad \text{et} \quad P_r = P_s/P_c$$

Les constants A_i et ai est donnees dans l'annexe 1 tableau 3

II.5.9 Masse volumique du liquide saturé :

La connaissance des valeurs de la masse volumique du frigorigène liquide saturé en fonction de la température est nécessaire pour modéliser les échanges thermiques lors des changements d'état.

La masse volumique du liquide saturé donnée par :

$$\frac{\rho^l}{\rho_c} = 1 + \sum_{i=1}^5 E_i \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{ei} \quad (\text{II-135})$$

Les valeurs de E_i , e_i et ρ_c sont données dans l'annexe 1 tableau 4

II.5.9 Calcul des propriétés de la vapeur surchauffée

Les propriétés thermodynamiques de la vapeur surchauffée sont calculées à l'aide de l'équation de Peng – Robinson et qui reproduise les propriétés volumétriques et thermodynamiques des fluides frigorigènes à cet état.

Pour obtenir les propriétés de la vapeur surchauffée correspondante à un seul point de saturation on suit les étapes suivantes :

- a- On fixe la valeur de la température de saturation
- b- On utilise l'expression (II-134) pour calculer la pression de saturation
- c- Choisir une valeur de température supérieure à la température de saturation.
- d- calcul du volume spécifique de la vapeur surchauffée pour chaque température de surchauffe et pour la même pression de saturation en résolvant l'équation de Peng – Robinson (II-28) par la méthode de Newton – Raphson.
- e- calculer les propriétés de la vapeur surchauffée par l'application des équations (II-96), (II-107), (II-103) et (II-113).

II.5.10 Calcul des propriétés du liquide saturé et sous pression :

Pour le calcul des propriétés thermodynamiques du liquide saturé on suit les étapes suivantes :

- On calcule les propriétés du fluide frigorigène à l'état vapeur saturée à une température et une pression donnée
- en utilisant la relation générale de Clapeyron nous obtenons la valeur de l'enthalpie et de l'entropie à l'état du liquide saturé.

$$h^{L.S} = h^{V.S} - \left(\frac{dP^S}{T} \right) T (V^{V.S} - V^{L.S}) \quad (\text{II-136})$$

$$S^{L.S} = S^{V.S} - \frac{(h^{V.S} - h^{L.S})}{T} \quad (\text{II-137})$$

- Pour les propriétés du liquide sous pression on ajoute aux propriétés du liquide saturé les variations des mêmes propriétés par rapport à la pression :

$$h^L = h^{L.S} + \int_{P_s}^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (\text{II-138})$$

$$S^L = S^{L.S} + \int_{P_s}^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (\text{II-139})$$

Pour le calcul des intégrales on utilise le modèle de Aalto et Keskinen qui exprime le volume sous pression en fonction de la pression et de la température.

$$V^L = V^S \frac{A + C^{(D-T)^D} (P_r - P_r^S)^E}{A + C (P_r - P_r^S)^E} \quad (\text{II-140})$$

Avec : $A = a_0 + a_1 T_r + a_2 T_r^3 + a_3 T_r^6 + a_4 / T_r$ (II-141)

$$B = b_0 + \frac{b_1}{b_2 + \omega} \quad (\text{II-142})$$

$$C = c_1 (1 - T_r)^{c_1} + [1 - (1 - T_r)^{c_2}] \exp[c_3 + c_4 (P_r - P_r^S)] \quad (\text{II-143})$$

$$P_r = P/P_c, \quad P_r^S = P^S/P_c \quad (\text{II-144})$$

Les coefficients : $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, b_0, b_1, b_2, c_1, c_2, c_3, c_4, E, D, \omega$ sont données dans ⁽²⁸⁾.

II.6 Les propriétés thermodynamiques d'un mélange des corps purs :

La représentation des propriétés d'un fluide à plusieurs constituants par une équation d'état nécessite :

- la donnée de la composition molaire du fluide.
- le choix d'une équation d'état et de règles de mélange appropriées.

II.6.1 Calcul des propriétés pseudo critiques des mélanges :

II.6.1.2 Règles de Kay (1936) :

Les propriétés pseudo - critiques des mélanges sont obtenues généralement à partir de la règle de Kay ⁽¹²⁾ :

$$T_{pc} = \sum Y_i \times T_{ci} \quad (\text{II-145})$$

$$P_{pc} = \sum Y_i \times P_{ci} \quad (\text{II-146})$$

$$Z_{cm} = \sum Y_i \times Z_{ci} \quad (\text{II-147})$$

$$\omega_m = \sum Y_i \times \omega_i \quad (\text{II-148})$$

Avec :

T_c et P_{pc} : température et pression pseudo-critiques du mélange.

Z_{cm} et ω_m : facteur de compressibilité critique et facteur acentrique du mélange.

T_{ci} et P_{ci} : température et pression critique de l'hydrocarbure i .

Z_{ci} et ω_i : facteur de compressibilité critique et facteur acentrique de l'hydrocarbure i

y_i : fraction molaire de l'hydrocarbure i dans le mélange m .

II.6.1.3 L'enthalpie :

Pour la détermination de l'enthalpie d'un mélange, on applique la même méthode pour le cas d'un fluide pur, seulement, la valeur initiale (de référence) de l'enthalpie dans ce cas est celle d'un mélange idéal de gaz parfaits. Egalement l'expression de a_i et b_i sont remplacées par celle de a et b (cas d'un mélange).

Donc, on écrit :

$$h_m = \frac{da}{dT} T - a \ln \frac{v - 2.414 b}{v - 0.414 b} + PV + h_{0m} \quad (\text{II-154})$$

h_m : est l'enthalpie d'un mélange

h_{0m} : est l'enthalpie d'un mélange de gaz parfait, donnée par :

$$h_{0m} = \sum_i x_i h_{0i} \quad (\text{II-155})$$

a : est donner par la formule :

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad \text{Avec} \quad a_{ij} = (1 - K_{ij}) (a_i a_j)^{0.5} \quad (\text{II-151})$$

$$\frac{da}{dT} = \sum_i \sum_j \frac{x_i x_j (1 - k_{ij})}{2} \left(\frac{a_i a_j}{\alpha_i \alpha_j} \right)^{0.5} \left(\alpha_i \frac{d\alpha_i}{dT} + \alpha_j \frac{d\alpha_j}{dT} \right) \quad (\text{II-152})$$

.b: est donner par :

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) \quad (\text{II-153})$$

x_i, x_j : sont les compositions molaires des constituants i et j respectivement,

K_{ij} : le paramètre d'interaction du mélange, déterminé expérimentalement

Les autres grandeurs sont comme définies précédemment

II.6.1.4 entropie :

Comme pour l'enthalpie,

$$S_m = R \ln(v - b) + \frac{da}{dT} \ln \frac{v + 2.414b}{v - 0.414b} + S_{0m} \quad (\text{II-149})$$

S_m : est l'entropie d'un mélange

S_{0m} : est l'entropie pour un mélange des gaz parfait est égale :

$$S_{0m} = \sum_i x_i S_{0i} \quad (\text{II-150})$$

La connaissance des propriétés thermo physiques des fluides frigorigènes en fonction d'un ou deux des trois paramètres d'état est indisponible pour la modélisation

II.7 Algorithmes de calculs :**II.7.1 Algorithme de calcul des propriétés thermodynamique des fluides purs :**

1-introduction des données suivantes : T et P

2-introduction des valeurs de :

- R : la constante universelle des gaz parfait (j/mol.K)
- M : la masse molaire (g/mol)
- Pc, Tc, la pression et la température critiques.
- ω : le facteur acentrique
- Tref : la température de référence (pour notre cas est de 273.15 K°)
- C_f et C_s : les constantes numériques trouvées dans les condition initiales.
- a1, a2, a3, a4 constantes de chaleurs spécifiques.

3-calcul de la température réduite Tr selon (T/Tc)

4- calcul de la température réduite de référence $Tr_0 = (T/T_0)$

5-calcul des propriétés thermodynamique, en cas d'un gaz parfait S₀, h₀ (II-96) (II-103)

6-calcul les coefficients de l'équation de Peng Robinson a, α , m, b avec l'équations (II-29),(II-30),(II-31),(II-32) (Appel du sous programme de calcul de m, α , a, b)

7- calcul des volumes massiques avec une méthode itérative (la méthode de Newton Raphson) ou avec solution de l'équation de 3^{ème} degré avec de sous programme à l'aide de bibliothèque mathématique de Fortran).

8- calcul des propriétés thermodynamiques, du fluide (à partir l'équation de Peng Robinson) :

- calcul l'entropie du fluide en utilisant l'équation (II-107)
- calcul l'enthalpie du fluide en utilisant l'équation (II-113)

II.7.2 Algorithme de calcul des propriétés thermodynamique des fluides frigorigènes en mélange :

1-introduction des données suivantes : T et P

2-introduction des valeurs suivantes (deux valeurs, la première du fluide 1 et la deuxième du fluide 2) :

- R : la constante universelle des gaz parfait (j/mol.K)
- M (i) : les masses molaires (g/mol)
- Pc (i), Tc (i) les pressions et les températures critiques.
- ω (i) : les facteurs acentriques

- Tref (i) : la température de référence (pour notre cas est de 273.15 K°)
 - C_f (i) et C_s(i) : les constantes numériques trouvées dans les condition initiales.
 - a1 (i), a2 (i), a3 (i), a4 (i) constantes de chaleurs spécifique.
 - x (i) les deux concentrations de chaque fluide dans le mélange
- 3-introduction de la matrice K (i) : comporte les paramètres d'interaction.
- 4-introduction de la masse molaire du mélange.
- 5-calculs des températures réduites et calcul des températures réduites de référence
- 6-calcul pour chaque fluide des propriétés thermodynamiques, en cas d'un gaz parfait S₀, h₀ (II-96) (II-103)
- 7-calcul pour le mélange des propriétés thermodynamique, en cas d'un gaz parfait de S_{0m}, h_{0m} (II-150), (II-155)
- 8-calcul des coefficients de l'équation de Peng Robinson m (i), α (i), a (i), b (i)
(Appel au sous programme de calcul de K, α , a, b)
- 9- calcul des volumes massiques avec une méthode itérative (la méthode de Newton Raphson) ou avec solution de l'équation de 3^{ème} degré avec de sous programme à laide de bibliothèque mathématique de Fortran).
- 10-calcul de la matrice a (i, j) (II-151)
- 11-calcul de a_m et b_m du mélange. (II-151), (II-153)
- 12-calcul da/dt du mélange. (II-152)
- 13- calcul des propriétés thermodynamiques, du mélange (à partir l'équation de Peng Robinson) :
- calcul de l'entropie du mélange (II-149)
 - calcul de l'enthalpie du mélange. (II-154)

II.7.3 Sous programme qui calcule l'enthalpie et l'entropie

- 1- Calcul des propriétés thermodynamiques en fonction de T, P et v déterminés à partir de l'équation de Peng - Robinson.
- 2- Calcul des propriétés thermodynamiques à l'état du gaz parfait
- 3- Calcul des propriétés thermodynamiques à l'état du gaz réel
- 4- Fin du sous programme et retour au programme principal

II.7.4 Sous programme qui calcule le volume spécifique à partir de la résolution de l'équation d'état (méthode de Newton-Raphson)

1- Entrer une valeur initiale du volume v_0

2- Calcul de $f(v_0, T, P)$

3- Calcul de df/dv ($v=v_0$) Avec : $f(v, T, P)=e(v, T, P)-P$

Et : $e(v, T, P)$ est l'expression de l'équation d'état explicite en pression

3- $V=v_0-f/(df/dv)$

4- calcul $abs(v-v_0)$. Si $abs(v-v_0) < \epsilon$ continué à l'étape 5 si non retour à l'étape 2

5- v est la valeur du volume recherchée

6- Fin du sous programme et retour au programme principal de la méthode choisie.

III-MODELISATION DES EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES

III.1 Introduction :

Le calcul de tout cycle frigorifique doit aboutir à la détermination des différents débits du mélange, ainsi que les conditions opératoires telles que la température, pression et composition, et ce dans chaque partie du système. Ceci permettra aussi le calcul des enthalpies des différents courants entrant et sortant de chaque compartiment de l'installation, pour aboutir finalement à la quantification de l'efficacité et la performance de la machine.

Dans ce chapitre, une description du modèle développé est présentée. Il est basé d'abord sur la mise en évidence des données nécessaires au traitement du problème de la prédiction de certaines propriétés thermodynamiques de base, d'une équation d'état pour la phase vapeur et d'une équation décrivant la non idéalité de la phase liquide. Ces éléments permettront la résolution du problème d'équilibre de phases liquide – vapeur , quasiment nécessaire pour le calcul du cycle , tout en s'approchant du cas réel où les écarts aux lois des gaz parfaits ainsi que ceux à l'idéalité en phase liquide, ne sont pas négligés.

Cependant les écarts à l'idéalité sont généralement beaucoup plus marqués en phase liquide, en raison de la densité, qu'en phase vapeur, et par conséquent il est d'usage d'adopter l'hypothèse d'un équilibre entre phase vapeur assimilée à un mélange de gaz parfait et une phase liquide non idéale, ce qui permet de simplifier aussi les calculs mathématiques.

Aussi un modèle adéquat doit être choisi, surtout que certaines données expérimentales ne sont pas toujours disponibles. Dans le présent travail, un modèle proposé est celui qui fait appel aux propriétés des corps purs, et qui est basé sur des méthodes de contribution de groupes, puisque l'objectif visé, est la conception de nouveaux composés ayant des propriétés frigorifiques intéressantes

Finalement, toutes ces étapes doivent être combinées, pour aboutir aux différents algorithmes qui traduisent l'équilibre liquide - vapeur d'une part, et dont la structure peut dans une certaine mesure, rester indépendante du modèle choisi, et d'autre part, ceux qui illustrent les séquences nécessaires pour l'évaluation des propriétés thermodynamique et par conséquent, les performances des réfrigérants.

III.2 Estimation de propriétés par la méthode des contributions de groupes :

Dans cette section, on montre comment calculer certaines propriétés assez importantes pour les réfrigérants par les méthodes de contribution des groupes, et par la même occasion démontrer la compatibilité et l'importance de ces dernières pour toute stratégie ou technique de conception de substituts aux CFC 's, qui se base sur la "construction" progressive d'une molécule qui aura éventuellement les propriétés désirées.

III.2.1 Calcul des propriétés critiques :

Les propriétés critiques sont nécessaires pour l'évaluation des systèmes faisant intervenir des réfrigérants, et leur calcul est basé sur méthode de Joback ⁽¹⁰⁾ qui est juste une modification de celle de contribution de groupes de Lydersen ⁽¹¹⁾ de par la plus grande disponibilité de données expérimentales et le développement de techniques de statistiques assez fiables permettant une plus grande précision dans la détermination des contribution de groupes optimales.

III.2.1.a La température la pression et le volume critique :

Les relations proposées pour le calcul des propriétés critiques sont les suivantes :

$$T_c = T_b \left(0.584 + 0.965 \sum \Delta_T - \left(\sum \Delta_T \right)^2 \right)^{-1} \quad (\text{III-1})$$

$$P_c = \left(0.113 + 0.0032n_a - \sum \Delta_p \right)^{-2} \quad (\text{III-2})$$

$$V_c = 17.5 + \sum \Delta_v \quad (\text{III-3})$$

Avec T_c et T_b température critique et normale d'ébullition en (Kelvins), P_c la pression critique en (bar), V_c le volumes critique en (cm^3/mole), n_a nombre d'atomes dans la molécule et $\Delta_T, \Delta_p, \Delta_v$ sont les contributions de groupes pour les propriétés critiques et dont les valeurs pour différents groupes sont rapportées dans ⁽¹²⁾ et la sommation à travers tous les groupes formant la molécule considérée.

La température d'ébullition est elle même calculée selon la méthode de contribution de groupes de Joback ⁽¹⁰⁾ selon la relation suivante :

$$T_b = 198 + \sum \Delta_b \quad (\text{III-4})$$

Δ_b : est la contribution de groupe pour la température d'ébullition

III.2.1.b Volume molaire du liquide à saturation :

L'estimation du volume se fait par l'équation de Rackett ⁽¹⁰⁾, qui a été modifiée par Spencer et Danner ⁽¹³⁾ :

$$V^s = \frac{RT_c}{P_c} Z_{RA} \left(1 + (1 - T_r) \frac{\omega}{7}\right) \quad (\text{III-5})$$

Avec T_r la température réduite et Z_{RA} une constante unique pour chaque composé et qui peut être estimée à partir de l'équation suivante :

$$Z_{RA} = 0.29056 - 0.08775\omega \quad (\text{III-6})$$

III.2.1.c Pression de vapeur à saturation :

La pression de vapeur est calculée selon la méthode de Pitzer et coll. ⁽¹⁴⁾

$$\ln P^s = f^{(0)}(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r) \quad (\text{III-7})$$

Lee et Kesler ⁽¹⁵⁾ proposent la forme analytique suivante pour les fonctions $f^{(0)}$ et $f^{(1)}$:

$$f^{(0)}(T_r) = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.28862 \ln T_r + 0.169374 T_r^6 \quad (\text{III-8})$$

$$f^{(1)}(T_r) = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \ln T_r + 0.43577 T_r^6 \quad (\text{III-9})$$

Avec P_s la pression de vapeur

ω : est le facteur acentrique, en utilisant la relation suivante ^(15,16) :

$$\omega = \frac{-\ln P_c - 5.92714 + 6.09648\theta^{-1} + 1.28862 \ln \theta - 0.169347\theta^6}{15.2518 - 15.687\theta^{-1} - 13.472\theta + 0.43577\theta^6} \quad (\text{III-10})$$

Avec P_c la pression critique exprimé en atmosphère, T_b et T_c comme définis précédemment.

III.2.1.d Chaleur spécifique :

Joback a proposé une méthode de contribution de groupes pour le calcul des coefficients du polynôme de chaleur spécifique en fonction de T :

$$C_p^0 = \left(\sum_j n_j \Delta_a - 37.93 \right) + \left(\sum_j n_j \Delta_b + 0.210 \right) T + \left(\sum_j n_j \Delta_c - 3.91 \times 10^{-4} \right) T^2 + \left(\sum_j n_j \Delta_d + 2.06 \times 10^{-7} \right) T^3 \quad (\text{III-11})$$

Avec n_j le nombre de groupe de type j , T la température et $\Delta_a, \Delta_b, \Delta_c, \Delta_d$ sont les contributions à la valeur de la chaleur spécifique du groupe moléculaire et leurs valeurs sont tabulées ⁽¹²⁾.

Il faut noter que beaucoup d'autres propriétés peuvent aussi être calculées selon les méthodes de contribution de groupes, mais on a énuméré seulement celles qui ont été utilisées dans ce travail.

Donc on a la possibilité de calculer des propriétés assez importantes pour le cas de la conception de réfrigérants, pour la simple raison que tout CFC, HCFC et HFC ne sont formés que de groupements alkyl (CH₃, CH₂, CH), chlore (Cl), et fluor (F). Ceci procure aussi un outil indispensable permettant de tester et d'examiner les différents composés candidats pour ce type de problèmes, en calculant leurs propriétés fondamentales.

III.2.2 Méthodes de calcul du coefficient d'activité :

La notion de non idéalité a imposé d'introduire un coefficient d'activité γ_i pour la phase liquide. Ce coefficient apparaît aussi dans la relation thermodynamique de Gibbs-Duhem qui s'écrit pour un mélange :

$$\sum_{i=1}^n x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (\text{III-12})$$

Ce coefficient d'activité individuel γ_i est relié à l'énergie libre d'excès par différentiation :

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j, j \neq i} \quad (\text{III-13})$$

Avec R la constante des gaz parfaits, T la température, n_i le nombre de moles du constituant i. Différents modèles proposent diverses représentations de l'énergie libre. En fonction de la concentration on retrouve principalement ^(12,18)

- les modèles de Van Laar (1910)
- le modèle de Wilson (1964)
- le modèle NRTL (Non Random Two Liquids)
- le modèle UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical)
- Modèle ASOG de DEAL-WILSON (1965)
- Modèle UNIFAC

III.2.3.2 Modèle UNIFAC (UNIQUAC fonctionnal group activity coefficient) :

Le modèle UNIFAC (de FREDENSLUND-JONES-PRAUSNITZ (1975)). Dérivé du modèle UNIQUAC permet de calculer le coefficient d'activité pour des mélanges. Selon ce modèle le coefficient d'activité est la somme d'une contribution combinatoire et l'autre résiduelle. La première prend en considération la forme et le facteur géométrique de la molécule par contre, la deuxième concerne particulièrement les interactions entre les différents groupes formant la molécule. Donc le coefficient d'activité γ_i du composant i dans un mélange multi composants est donné par la relation suivante : ^(12,18,29)

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{III-14})$$

Le terme combinatoire est calculé par :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \left(\frac{Z}{2} \right) q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + I_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j I_j \quad (\text{III-15})$$

Avec :

$$I_i = \left(\frac{Z}{2} \right) (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{III-16})$$

$$q_i = \sum_{k=1}^n v_k^i Q_k \quad (\text{III-17a})$$

$$r_i = \sum_{k=1}^n v_k^i R_k \quad (\text{III-17b})$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{i=1}^n q_i x_i} \quad (\text{III-18a})$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j} \quad (\text{III-19b})$$

v_{ik} : nombre entier égal au nombre de groupes de type k dans la molécule i.

R_k et Q_k : paramètres de groupe obtenus à partir du volume de VAN DER WAALS V_{mk} et de la surface de groupe A_{wk} , selon :

$$R_k = \frac{V_{mk}}{15.17} \quad (\text{III-20a})$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 * 10^9} \quad (\text{III-20b})$$

θ_i et ϕ_i sont les fractions de la surface et du volume moléculaire du constituant i, respectivement.

Z : est le nombre de coordination pris égal à 10

Le deuxième terme de l'équation (III-14) est le terme résiduel, il est calculé d'après l'expression :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{K=1}^n v_K^i (\ln \Gamma_K - \ln \Gamma_K^i) \quad (\text{III-21})$$

Γ_k = Coefficient d'activité résiduel du groupe K dans le mélange

Γ_K^i = Coefficient d'activité résiduel du groupe K dans la solution de référence, ne contenant que des molécules i.

Le coefficient d'activité résiduel est calculé par les équations ci-après :

$$\ln \Gamma_K = Q_K \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^n \theta_m \varphi_{mK} \right) - \sum_{m=1}^n \left(\frac{\theta_m \varphi_{Km}}{\sum_{n=1}^n \theta_n \varphi_{nm}} \right) \right] \quad (\text{III-22})$$

Avec :

$$\theta_m = \frac{x_m Q_m}{\sum_{n=1}^n x_n Q_n} \quad (\text{III-22a})$$

$$x_m = \frac{\sum_{j=1}^n x_j V_m^j}{\sum_{n=1}^n \sum_{j=1}^n x_j V_n^j} \quad (\text{III-22b})$$

$$\psi_{mn} = \exp \left(\frac{-a_{mn}}{T} \right) \quad (\text{III-22c})$$

a_{mn} = paramètres d'interaction évalués d'après les données expérimentales d'équilibre de phase ($a_{mn} \neq a_{nm}$)

θ_m : Fraction d'air du groupe m.

X_m : fraction molaire du groupe m dans le mélange.

$$\ln \Gamma_K^i = Q_K \left[1 - \ln \left(\sum \theta_m^i \varphi_{mK} \right) - \sum_{m=1}^n \frac{\theta_m^i \varphi_{Km}}{\sum_{n=1}^n \theta_n^i \varphi_{nm}} \right] \quad (\text{III-23})$$

Avec :

$$\theta_m^i = \frac{x_m^i Q_m}{\sum_{n=1}^n x_n^i Q_n} \quad (\text{III-23a})$$

$$x_m^i = \frac{V_m^i}{\sum_{n=1}^n V_n^i} \quad (\text{III-23b})$$

L'utilisation du modèle UNIFAC dépend de la disponibilité des paramètres d'interaction, ce qui n'est pas le cas. Ces derniers sont évaluées à partir des données expérimentales d'équilibre de phase qui ne sont pas difficilement accessibles. Peu de modèles

ont été développés qui permettent le calcul des paramètres d'interaction théoriquement. (Exemple Meniai et Newsham ⁽¹⁷⁾).

III-3 Modélisation d'équilibre entre phase :

Dans les applications industrielles (machine frigorifique, colonne de distillation, gaz naturel, produits pétroliers...etc.), on est souvent face à un problème d'équilibres entre phases de corps purs et de systèmes multi constituants.

La modélisation de tels systèmes est un travail indispensable car elle nous permet d'avoir une représentation continue des données à l'équilibre et de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu. De plus, la modélisation nous permet de réduire le nombre de données expérimentales nécessaires à la conception des procédés industriels.

Cependant, pour arriver à obtenir un modèle satisfaisant, il faut faire appels à des outils de thermodynamique, rigoureux et robustes. Le plus souvent, il faut tenir compte de la non - idéalité des systèmes en question, selon les conditions et la complexité de ces systèmes.

Dans ce cas, l'utilisation d'équations d'état est presque inévitable. Dans ce qui suit nous verrons les modèles et les méthodes utilisés pour décrire les équilibres entre phases et en particulier les équilibre liquide– vapeur.

III.3.1 Calcul d'équilibre liquide vapeur :

Pour chaque constituant i du mélange, la condition d'équilibre thermodynamique entre phase est donnée par

-égalité des températures des deux phases ($T^v=T^l$).

-égalité des pressions des deux phases ($P^v=P^l$).

-égalité des potentiels chimiques des phases ($\mu^v = \mu^l$)

Le problème de calcul d'un équilibre de phase est fondamentalement basé sur la résolution du système d'équation suivant :

$$P\phi_i^v(T, P, y_i)y_i = P_s\phi_i^v(T, P_s)\gamma_i(T, x_i)x_i \exp\left(\int_{P_s}^P \frac{v_i^l}{RT} dP\right) \quad (\text{III-24})$$

Avec :

ϕ_i^v : Le coefficient de fugacité de i dans la phase vapeur.

y_i : la fraction molaire du constituant i dans la phase vapeur.

x_i : la fraction molaire du constituant i dans la phase liquide

P : la pression du system.

P_s : la pression du vapeur saturation du constituant i

γ_i : Le coefficient d'activité du constituant i liquide pur supposé constant

Le coefficient de fugacité est égal :

$$\varphi_i(T, P, y_i) = \frac{f(T, P, y_i)}{P y_i} \quad (\text{III-25})$$

D'après la thermodynamique classique, on peut aussi aboutir à l'expression suivante :

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dp \quad (\text{III-26})$$

Le volume molaire partiel \bar{v}_i du constituant i peut être obtenu par différentiation de l'équation d'état du mélange gazeux qui est souvent de la forme $V = V(T, P, N_i)$ et où dans ce travail, celle de Peng-Robinson.

Il existe deux approches pour le calcul des équilibres liquide – vapeur :

III.3.1.1 Approche dissymétrique : appelée $(\gamma - \phi)$, consiste à choisir une équation d'état pour la phase vapeur et un modèle thermodynamique pour la phase liquide. Ainsi la relation d'équilibre s'écrit :

$$\phi_i^v y_i P = \gamma_i x_i f_i^{OL} \quad (\text{III-27})$$

De manière à résoudre un problème d'équilibre liquide vapeur, les non idéalités des phases vapeur et liquide doivent être évaluées moyennant les coefficients d'activité et de fugacité.

Dans les prochaines sections des méthodes pour calculer ces coefficients sont présentés, et en suite les algorithmes qui permettent de résoudre le problème seront introduits

III.3.1.1.a Equation d'état de la phase vapeur :

En effet l'équation d'état de phase vapeur choisie dans cette étude est l'équation d'état du Peng - Robinson :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (\text{III-28})$$

La règle de mélange proposée est la règle de mélange conventionnelle. L'expression du coefficient de fugacité est obtenue comme suit :

$$\ln \varphi_i = -\ln(Z-B) + (Z-1)B_i - \frac{A}{2^{1/5} B} [A_i - B_i] \ln \left(\frac{Z + (\sqrt{2}+1)B}{Z - (\sqrt{2}-1)B} \right) \quad (\text{III-29})$$

Avec :

$$B_i = \frac{b_i}{b} \quad (\text{III-30})$$

$$A_i = \frac{1}{a} \left[2a_i^{0.5} \sum_j^n x_j a_j^{0.5} [(1 - k_{ij})] \right] \quad (\text{III-31})$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (\text{III-32})$$

$$B = \frac{aP}{RT} \quad (\text{III-33})$$

Tous les paramètres sont définis dans le chapitre précédent.

III.3.1.1.b Equation d'état de la phase liquide :

Pour le calcul des fugacités en phase liquide, on utilise des coefficients d'activité. La fugacité en phase liquide d'un constituant i en solution s'écrit ⁽¹²⁾ :

$$f_i^l = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (\text{III-34})$$

Où

$$f_i^l = f_i^{L*}(T, x_i) \exp \int^P \frac{V_i^L}{RT} dP \quad (\text{III-35})$$

Avec f_i^L et f_i^{L*} les fugacités du constituant i dans le mélange liquide à la pression P et à la pression nulle, respectivement et V_i^L le volume molaire partiel dans le mélange liquide du constituant i .

Pour calculer le terme correctif de pression, on utilise pour l'équation d'état du mélange liquide l'expression suivante :

$$V = \sum N_i V_i^s(T) \quad (\text{III-36})$$

Avec V_i^s le volume molaire du constituant i liquide à saturation déjà calculée.

Le choix de cette équation d'état se justifie parce que le volume d'un mélange liquide dépend très peu de la pression, et que le changement de volume par mélange est très faible.

En appliquant l'équation d'état, l'équation (III-35) devient :

$$f_i^l(T, P, x_i) = f_i^{L*}(T, x_i) \exp \frac{V_i^s P}{RT} \quad (\text{III-37})$$

Avec

$$f_i^{L*}(T, x_i) = \gamma_i(T, x_i) x_i f_i^{0L*}(T) \quad (\text{III-38})$$

f_i^0 est la pression de saturation à la température T. est égale à P_i^s comme première approximation.

On note que deux corrections sont apportées pour les systèmes non idéaux : premièrement, le coefficient de fugacité φ_i^s corrige les écarts de la vapeur saturée par rapport au gaz idéal et deuxièmement, la correction exponentielle (appelée correction de Poynting) prend en compte la compression du liquide. En général, le volume d'un liquide est fonction de la température et de pression, mais à des conditions éloignées des conditions critiques, une phase condensée peut être considérée comme incompressible ce qui donne :

$$f_i^{0L*} = P_i^s(T) \varphi_i^s(T, P_i^s) \exp\left(-\frac{V_i^s P_i^s}{RT}\right) \quad (\text{III-39})$$

φ_i^s : est le coefficient de fugacité de la vapeur saturée du corps i donné par (III-29) avec $P=P_s$:

$$\ln \varphi_i^s = -\ln(Z_s - B) + (Z_s - 1)B_i - \frac{A}{2^{1/5} B} [A_i - B_i] \ln\left(\frac{Z_s + (\sqrt{2} + 1)B}{Z_s - (\sqrt{2} - 1)B}\right) \quad (\text{III-40})$$

$$Z_s = P_s V / RT$$

III.3.1.2 Approche symétrique : approche ($\varphi - \varphi$) contrairement à l'approche dissymétrique, l'approche symétrique utilise une équation d'état identique pour la phase gaz et la phase liquide, de la l'équilibre thermodynamique s'écrit :

$$x_i \varphi_i^l(T, P, x_i) = y_i \varphi_i^v(T, P, y_i) \quad (\text{III-42})$$

Pour calculer le coefficient de fugacité à partir de l'équation d'état, il faut déterminer les paramètres a et b de l'équation cubique du mélange étudié, c'est règle sont donnés dans ^(12,18) et dans chapitre II.

III.3.2 Types de calcul d'équilibre liquide- vapeur :

Un calcul d'équilibre liquide vapeur peut suivre différentes méthodes selon les conditions imposées au départ et les grandeurs que l'on souhaite calculer. Les différentes possibilités sont résumées Tab. (III-1)

Données	Résultats	Algorithme
T, x _i	P, y _i	point de bulle isotherme
P, x _i	T, y _i	point de bulle isobare
T, y _i	P, x _i	point de rosée isotherme
P, y _i	T, x _i	point de rosée isobare
P, T	x _i , y _i	Flash

TAB (III-1) : Types de calcul d'équilibre liquide - vapeur.

Toutes ces étapes sont les notions de base que doit franchir l'élaboration d'un programme de calcul d'équilibre liquide – vapeur susceptible d'être traité sur calculateur numérique, illustré par les algorithmes suivant :

III.3.3 Algorithme de calcul de l'équilibre liquide – vapeur :

III.3.3.1 Approche dissymétrique :

III.3.3.1.a A température constante

1-introduction des données nécessaires pour le calcul tel que : la température T, la fraction du liquide(X), les propriétés des réfrigérants (T_c, P_c, V_c), et les paramètres de l'UNI FAC

2-calcul de la pression de saturation P^s selon l'équation (III-7).

3-calcul du volume liquide a saturation V^s selon l'équation (III-5), (III-6).

4-calcul des coefficients d'activité selon le modèle UNIFAC. (III-14), (III-15), (III-21)

5-calcul des coefficients de fugacité des constituants à saturation. (III-40)

6-Estimation de P et fixer les γ_i à 1

7-calcul des fugacités selon l'équation (III-29).

8-calcul des fractions molaires de la vapeur par la relation ($Y_i = f / P\phi_i$).

9-Ajuster la pression par la relation : $P = P \sum_i Y_i$

10-Si $\sum_i Y_i = 1$ on termine le calcul, sinon on retour à l'étape 5 jusqu'à la convergence.

III.3.3.1.b A pression constante

1-introduction des données nécessaires pour le calcul tel que : la pression P, la fraction du liquide(X), les propriétés des réfrigérants (T_c, P_c, V_c), et les paramètres de l'UNIFAC

2-estimation de T et fixer $\phi_i = 1$.

3-calcul de la pression de saturation P^s selon l'équation (III-7).

4-calcul du volume liquide à saturation V^s selon l'équation (III-5)(III-6).

5-calcul des coefficients d'activité selon le modèle UNIFAC. (III-14)(III-15)(III-21)

6-calcul des coefficients de fugacité des constituants à saturation. (III-40)

7-calcul des fractions molaires de la vapeur par la relation ($Y_i = f_i / P\phi_i$)

Si $\sum_i Y_i = 1$ on termine le calcul ce dernier est rarement satisfait au cours des premières itérations), sinon on aura à un processus itératif où les Y_i seront normalisés à chaque fois en les divisant par $\sum_i Y_i$ et en recalculant le coefficient de fugacité par, la température sera corrigée

lorsque $\sum_i Y_i$ change selon une certaine tolérance ε , d'une itération à l'autre selon les test

suivants :

-si $\sum_i Y_i > 1$ décroître la température de ΔT .

-si $\sum_i Y_i < 1$ on augmente la température de ΔT

Le calcul sera terminé une fois la convergence est atteinte ($\left| \sum_i Y_i \right| \leq \varepsilon$)

III.3.3.1 Approche symétrique :

Les calculs d'équilibres dans le cadre d'une approche ($\varphi - \varphi$).

Calcul point de bulle (ou point de rosée) :

Nous fixons la composition en phase liquide x (vapeur y) puis nous calculons la composition en phase vapeur y (liquide x) en incrémentant la pression à chaque itération :

1-Initialisation : T, P, x, y (suivant le choix de calcul).

2-calcul la fugacité vapeur f^v et la fugacité liquide f^l

3-calcul $f^v - f^l$

4-si $f^v - f^l < \varepsilon$ terminer le calcul. Sinon en changement de variables P et y , T et y , P et x , T et x

5-les résultats (suivant le choix de calcul).

III.3.4 Calcul des enthalpies des mélanges vapeurs et liquides :

L'enthalpie de la vapeur h^v et de liquide h^l peut être calculées à partir des l'expressions suivantes :

$$h^v = \sum_{i=1}^n y_i \bar{h}_i^v = \sum y_i h_i^* + \left(B^M - T \frac{dB^M}{dT} \right) \frac{P}{J} \quad (\text{III-43})$$

$$h^l = \sum x_i \bar{h}_i^L = \sum x_i h_i^* + h^E + \sum x_i \left[- (T/J) (B_{ii} + \frac{RT}{P} - V_i^s) \frac{dP_i^s}{dT} + \left(B_{ii} - T \frac{dB_{ii}}{dT} \right) \frac{P_i^s}{J} + \left(V_i^s - T \frac{dV_i^s}{dT} \right) \frac{P - P_i^s}{J} \right] \quad (\text{III-44})$$

Avec B^M le deuxième coefficient du Viriel pour le mélange, B_{ii} le deuxième coefficient du Viriel du corps purs, J un facteur de conversion détendant des unités choisis égale à 41.3 si B est exprimé en (cm^3/mole) et h^v en (cal/mole), y_i et y_j représentent les fractions molaires de chaque constituant dans le mélange gazeux et h_i^* l'enthalpie molaire du constituant i pur à la température T et a l'état de gaze parfait. Et h^E l'enthalpie d'excès.

A partir de la thermodynamique classique, on peut écrire :

$$g^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i \quad (\text{III-45})$$

$$S^E = - \frac{\delta g^E}{\delta T} \quad (\text{III-46})$$

L'expression de l'enthalpie d'excès h^E s'écrit alors :

$$h^E = g^E - T \frac{\partial g^E}{\partial T} = RT \sum x_i \ln \gamma_i - RT \left(\sum x_i \ln \gamma_i + T \sum x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right) \quad (\text{III-47})$$

Avec γ_i le coefficient d'activité du constituant i dans le mélange liquide calculé selon le model UNIFAC décrit précédemment. Le calcul de h^E nécessite la détermination du rapport $\frac{\delta \ln \gamma_i}{\delta T}$:

$$\text{D'après l'équation (III-14) : } \ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

$$\text{D'où : } \frac{\ln \gamma_i}{\delta T} = \frac{\ln \gamma_i^C}{\delta T} + \frac{\ln \gamma_i^R}{\delta T} \quad (\text{III-48})$$

$$\frac{\ln \gamma_i^C}{\delta T} = 0 \text{ (le terme } \ln \gamma_i^C \text{ est indépendant de la température)}$$

On doit dériver le terme $\frac{\ln \gamma_i^R}{\delta T}$:

$$\frac{\delta \ln \gamma_i}{\delta T} = \frac{\delta \ln \gamma_i^R}{\delta T} = \sum_K \nu_K^{(i)} \left(\frac{\delta \ln \Gamma_K}{\delta T} - \frac{\delta \ln \Gamma_K^{(i)}}{\delta T} \right) \quad (\text{III-49})$$

$$\frac{\delta \ln \Gamma_K}{\delta T} = Q_K \left(\frac{\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \frac{a_{mk}}{T^2}}{\sum_m \theta_m \Psi_{mk}} - \sum_m \frac{\left(\theta_m \Psi_{km} \frac{a_{km}}{T^2} \right) \left(\sum_n \theta_n \Psi_{nm} \right) - \left(\theta_m \Psi_{km} \right) \left(\sum_n \theta_n \Psi_{nm} \frac{a_{nm}}{T^2} \right)}{\left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right)^2} \right) \quad (\text{III-50})$$

Calcul les dérivées $\frac{dP_i^s}{dT}$, $\frac{dB_{ii}}{dT}$, $\frac{dV_i^s}{dT}$:

- $\left(\frac{dP_i^s}{dT} \right)$: est obtenue en dérivant les équations (III-7)(III-8)(III-9) :

$$\frac{dP_i^s}{dT} = P^s \frac{d \ln P_i^s}{dT} \quad (\text{III-51})$$

$$\frac{dP^s}{dT} = \frac{d(f^{(0)}(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r))}{dT} \exp(f^{(0)}(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r)) \quad (\text{III-52})$$

Les expressions polynomiales (III-8),(III-9) seront dérivées par rapport à la température pour donner :

$$\frac{df^{(0)}}{dT} = -\frac{6.0948}{T_c} - 1.28862 \frac{1}{T} + \frac{1.016082}{T_c^6} T^5 \quad (\text{III-53})$$

$$\frac{df^{(1)}}{dT} = -\frac{15.6875}{T_c} - 13.4724 \frac{1}{T} + \frac{2.61462}{T_c^6} T^5 \quad (\text{III-54})$$

-Calcul $\left(\frac{dV_i^s}{dT} \right)$: la dérivée de V^s est exprimé par l'équation (III-5)(III-6) :

$$\frac{dV_i^s}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{RT}{P_c} \left(Z_{RA} \left(1 + (1+T_r) \frac{2}{7} \right) \right) \right) \quad (\text{III-55})$$

Alors :

$$\frac{dV_i^s}{dT} = \frac{2}{7} \ln Z_{RA} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{5}{7}} \left(-\frac{1}{T_c} \right) V_i^s \quad (\text{III-56})$$

-Calcul $\left(\frac{dB_{ii}}{dT}\right)$: la dérive du deuxième coefficient Viriel ⁽¹²⁾ :

$$B_{ii} = \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \left[0.1445 - \frac{0.33}{T_{ri}} - \frac{0.1385}{T_{ri}^2} - \frac{0.021}{T_{ri}^3} + \omega \left(0.073 + \frac{0.46}{T_{ri}} - \frac{0.5}{T_{ri}^2} - \frac{0.097}{T_{ri}^3} \right) \right] \quad (\text{III-57a})$$

$$\frac{dB_{ii}}{dT} = \frac{R}{P_{ci}} \left(\frac{0.33}{T_r^2} + 2 \frac{0.1385}{T_r^3} + 3 \frac{0.0121}{T_r^4} + \omega \left(\frac{0.46}{T_r^2} + 2 \frac{0.5}{T_r^3} + 3 \frac{0.097}{T_r^4} + 8 \frac{0.0073}{T_r^9} \right) \right) \quad (\text{III-57b})$$

-Calcul h_i^* : l'enthalpie molaire du constituant pur est donnée par ⁽¹²⁾ :

$$h_i^* = h_0^* \int_0^T C_p^0 dT \quad (\text{III-58})$$

En remplaçant l'expression de la chaleur spécifique donner par (III-11), et après intégration :

$$h_i^* = h_0^* + C_1 T + C_2 \frac{T^2}{2} + C_3 \frac{T^3}{3} + C_4 \frac{T^4}{4} \quad (\text{III-59})$$

Après ces calculs, nous avons donne un algorithme de calcul de h^v, h^l suivant les différentes étapes ci-dessus :

III.3.5 Algorithme de calcul de l'enthalpie du mélange liquide et vapeur :

1-introduction des données nécessaires pour le calcul tel que : la pression P, les fractions des liquide et vapeur (X, Y), les propriétés des réfrigérants (Tc, Pc, Vc), et les paramètres de l'UNIFAC

2-calcul de la pression de saturation P^s selon l'équation (III-7) et de sa dérivée selon l'équation (III-52).

3-calcul du des volumes molaires a saturation V^s selon l'équation (III-5) et de leurs dérivées selon l'équation (III-56).

4-calcul des coefficients du Viriel selon l'équation (III-57a), et de sa dérivée selon l'équation (III-57b) .

5-calcul les constantes C_1, C_2, C_3, C_4 et C_p^0 selon l'équation (III-11)

6-calcul de l'enthalpie molaire du constituant pur selon l'équation (III-59)

7-calcul de l'enthalpie d'excès selon l'équation (III-47)

8- calcul de l'enthalpie du mélange vapeur et liquide selon l'équation (III-43) et (III-44)

IV -CONCEPTION DE NOUVEAUX REFRIGERANTS

Dans ce chapitre une méthode de conception de substituts de réfrigérants est proposée et elle est basée sur les étapes qui sont décrites dans la section suivante.

IV.2. Méthode de conception :

Bien que les différentes étapes de la méthode de conception de nouveaux réfrigérants ont été discutées en détail dans ^(23,34), il est peut être utile de les décrire brièvement dans ce travail :

IV.2.1 Choix des groupes :

C'est l'étape la plus importante parce que le choix des groupes qui formeront la molécule des composés candidats conditionnera leur performance. Cette sélection dépend de plusieurs facteurs tels que la nature des constituants du mélange considéré, c'est-à-dire polaire, non polaire, avec ou sans des liaisons hydrogène, etc. La stratégie est aussi d'établir une relation entre cette nature et la propriété à déterminer.

IV.2.2 Définition des propriétés physiques désirées :

D'une manière générale, les propriétés désirées selon le problème considéré doivent être clairement définies. Pour le cas de la conception de substituts aux réfrigérants CFC, HCFC, les propriétés thermodynamiques ou de transport qui influencent la performance de la machine, et qui doivent être prises en considération sont surtout la température d'ébullition, les propriétés critiques, les enthalpies, les entropies, les équilibres de phases vapeur-liquide à température ou pression constantes, la viscosité, la conductivité thermique etc. par conséquent la fiabilité de la précision dépend des méthodes prédictives utilisées pour le calcul de ces propriétés. L'avantage de la méthode de conception proposée dans ce travail est que toutes ces propriétés peuvent être calculées utilisant le concept de contribution de groupes.

IV.2.3 Combinaisons des groupes :

Une fois le choix des groupes est fait, la résolution d'un problème combinatoire est nécessaire, en tenant compte des règles de chimie (nombre de valences libres). Le nombre de constituant pouvant être obtenus, peut être très grand et donc non maîtrisable. Pour cela des contraintes peuvent être incluses, sous forme d'intervalles de température d'ébullition ou de fusion, masse moléculaire, propriétés critiques, etc. et ceci réduira le problème à une taille réaliste.

IV.2.4 Evaluation des structures moléculaires :

A ce stade, les combinaisons de groupes ayant satisfait des conditions sont considérées et celles qui ne satisfont pas les limites imposées sont écartées.

Les propriétés peuvent être d'ordre physique, chimique et dans certains cas biologique ou environnementale. Les propriétés physiques peuvent être estimées, les propriétés chimiques sont implicites, et donc ne peuvent pas être calculées. Les propriétés environnementales sont le plus corrélées.

Dans ce travail, on montre surtout comment calculer les propriétés physiques et plus particulièrement thermodynamiques, ce basant sur des méthodes de contribution de groupes. Ces dernières ont montré une certaine flexibilité et sont très avec la méthodologie de design de réfrigérants proposée dans la section précédente.

IV.2.5 Sélection finale des composés :

Les composés dont les structures moléculaires ont été retenues subissent finalement un dernier test de sélection selon certains critères bien précis qui sont liés à la nature du problème (la réfrigération dans ce travail) et dont les plus importantes sont les suivantes :

- le critère thermodynamique (coefficient de performance (COP), production frigorifique. etc.)
- le critère technique (compatibilité avec l'environnement immédiat de la machine)
- le critère des propriétés physiques dont calculées ci-dessus
- le critère économique (coût, disponibilité, etc.)

IV.3.a Exemple de conception de réfrigérants :

La méthode décrite ci-dessus est testée avec un exemple simple de conception de réfrigérants, où seulement cinq groupes fonctionnels ont été choisis. En prenant soin d'écartier le Chlore. Ces derniers sont CH_3 , CH_2 , CH , C et F ce choix est arbitraire et a été principalement guidé par la disponibilité des paramètres d'interaction entre les groupes considérés et du fait que ces derniers sont aussi le plus fréquemment rencontrés dans les CFC's et HCFC's. Les groupes CH_3 et F caractérisés par une seule valence sont classés comme terminateurs et peuvent être utilisés pour finaliser une structure moléculaire. Tandis que CH_2 , CH et C sont les groupes intermédiaires et sont utilisés pour former le squelette de la molécule. Pour un souci de simplicité. A titre d'illustration, des structures intermédiaires ayant au plus deux groupes sont considérés dans cette étude. Ces dernières sont les suivantes : CH_2 , $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}$, CH , $\text{H}_2\text{C}-\text{C}$, C , $\text{HC}-\text{C}$, et elles sont finalisées avec les groupes F , CH_3

Le tableau (1) montre les différents composés obtenus après élimination des combinaisons n'ayant pas au moins un atome de Fluor.

Tableau IV.1 substituts de réfrigérants obtenus et leurs propriétés physiques :

Composés	T _b	T _c	P _c	V _c	ω
1 (CH ₃) (CH ₂) (F)	244.49	391.43	47.24	165.50	0.19
2 (F) (CH ₂) (F)	220.94	355.22	50.73	127.50	0.20
3 (CH ₃) (CH) (F) (CH ₃)	266.93	420.60	42.00	215.50	0.21
4 (CH ₃) (CH) (F) (F)	243.38	385.05	44.92	177.50	0.22
5 (F) (CH) (F) (F)	219.83	349.22	48.16	139.50	0.23
6 (CH ₃) (C) (F) (CH ₃) (CH ₃)	287.02	449.60	37.73	266.50	0.19
7 (CH ₃) (C) (F) (F) (CH ₃)	263.47	414.36	40.21	228.50	0.20
8 (CH ₃) (C) (F) (F) (F)	239.92	378.85	42.94	190.50	0.21
9 (F) (C) (F) (F) (F)	216.37	343.06	45.96	152.50	0.22
10 (CH ₃) (CH ₂) (CH) (CH ₃) (F)	289.81	445.57	37.23	271.50	0.25
11 (CH ₃) (CH ₂) (CH) (F) (F)	266.26	410.92	39.66	233.50	0.26
12 (F) (CH ₂) (CH) (F) (F)	242.71	376.01	42.61	242.50	0.24
13 (CH ₃) (CH) (C) (F) (CH ₃)	285.18	445.37	42.61	242.50	0.24
14 (F) (CH) (C) (F) (CH ₃)	261.63	410.21	45.59	204.50	0.25
15 (F) (CH) (C) (F) (F)	238.08	374.78	48.90	166.50	0.26
16 (CH ₃) (CH ₂) (C) (F) (CH ₃)(CH ₃)	309.9	473.86	33.65	322.50	0.24
17 (CH ₃) (CH ₂) (C) (F) (F) (CH ₃)	286.35	439.48	35.73	284.50	0.24
18 (CH ₃) (CH ₂) (C) (F) (F) (F)	262.80	404.86	38.01	246.50	0.25
19 (F) (CH ₂) (C) (F) (F) (F)	239.25	369.98	40.52	208.50	0.26
20 (CH ₃) (CH ₂) (C) (F) (CH ₃) (CH ₃)(CH ₃)	333.48	501.34	28.78	387.50	0.24
21 (CH ₂) (CH ₂) (C) (F) (F) (CH ₃) (CH ₃)	309.93	467.59	30.42	349.50	0.25
22 (CH ₃) (CH ₂) (C) (F) (F) (F)	286.38	433.60	32.21	311.50	0.26
23 (CH ₃) (CH ₂) (C) (F) (F) (F) (F)	262.83	399.39	34.16	273.50	0.26
24 (F) (CH ₂) (C) (F) (F) (F) (F)	239.28	364.93	36.29	235.50	0.27

T_b:température d'ébullition, T_c: température critique P_c:pression critique V_c:volume critique, ω : facteur acentrique

Certains de ces constituants sont déjà connus comme les constituants 2, 4, 8, 19, comme étant les R32(CH₂F₂), R152a(CH₃CHF₂), R134a(CH₃CF₃), et R143a(CH₂FCF₃), respectivement, ont déjà montré certaines propriétés thermodynamiques assez intéressantes, comme rapporté dans ^(13,23), ainsi que la fiable valeur de l'ODP ou le HGWP. Les valeurs des propriétés physiques montrées dans la tableau (IV-1) obtenues à base des méthodes de contribution de groupes concordent très bien avec celles ramenées de la littérature ^(28,15,23). Ce sont ces propriétés qui vont être utilisées pour modéliser l'équilibre liquide-vapeur ainsi que les enthalpies des phases liquide et vapeur.

IV.3.b Paramètres d'interaction pour le model UNIFAC :

Concernant les réfrigérants la seule matrice de paramètres d'interaction disponible au début de l'étude est celle présentée par Jadot et al ⁽¹²⁾.

N/m	CH ₃	CH ₂	CH	C	F	Cl
R _k	0.9011	0.6744	0.4469	0.2195	0.3771	0.7660
Q _k	0.848	0.54	0.228	0.0	0.44	0.720
CH ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	266	523
CH ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	266	523
CH	0.0	0.0	0.0	0.0	266	523
C	0.0	0.0	0.0	0.0	266	523
F	34	34	34	34	0.0	870
Cl	-120	-120	-120	-120	28	0.0

Tableau (IV-2) : paramètres d'interaction, de volume et de surface pour des groupes rencontrés dans les molécules de fluides frigorigènes.

IV.4. Les différents diagrammes des équilibre liquide vapeur :

On étudie les mélanges binaires idéaux, puis les mélanges réels :

IV.4.1. Mélange binaire idéal:

On considère un mélange binaire constitué de deux corps purs A et B. A et B dans le cas général existent simultanément dans les phases liquide et vapeur. B est pris par hypothèse comme étant le composé le plus volatil c'est à dire pour simplifier le composé ayant la température d'ébullition la plus basse. Les diagrammes liquides - vapeur seront toujours tracés en utilisant les fractions molaires du composé le plus volatil.

Phase liquide: Un mélange idéal suit la loi de Raoult. A une température T fixée, on peut écrire:

$$P_i = P_i^0 X_i \quad (\text{IV-1})$$

La loi de Raoult permet de faire le lien entre les compositions de la phase liquide et de la phase vapeur. Le modèle de la solution idéale s'applique d'autant mieux que les constituants ont des structures chimiques voisines⁽³⁹⁾.

Phase vapeur: le mélange idéal suit la loi de Dalton et les relations qui en découlent s'appliquent:

$$P_i = P Y_i \quad (\text{IV-2})$$

La loi de Dalton relie la concentration d'un composant présent dans un mélange idéal de gaz ou de vapeur à sa pression partielle.

Pour les deux phases on peut écrire $x_1 + x_2 = 1$ et $y_1 + y_2 = 1$

En combinant les lois de Dalton et de Raoult, on peut écrire :

$$Y_i = X_i \cdot P_i^0 / P \quad (\text{IV-3})$$

Avec : P est la pression total

Dans un système constitué par un mélange liquide binaire en équilibre avec sa vapeur à une température donnée, les variables, au sens de la règle des phases, sont la pression, la température et la composition de chacune des phases du système

La représentation graphique d'un tel système nécessite un diagramme à trois dimensions (P, T, composition), (tridimensionnel). Lorsqu'on se fixe l'une des variables, la relation, entre les variables restants peut être représentée par un diagramme plan⁽³⁷⁾.

Trois diagrammes différents sont tracés pour permettre la représentation de ces systèmes:

- Diagramme isotherme: T fixée, on représente les variations de P en fonction de X_B et Y_B .
- Diagramme isobare: P fixée, on représente les variations de T en fonction de X_B et Y_B .
- Diagramme isobare: P fixée, on représente les variations de Y_B en fonction de X_B , les deux fractions molaires étant prises à la même température T sur un point de la courbe.

IV.4.1.1.2. Diagramme isotherme:

A partir des relations précédentes on aboutit facilement aux deux relations suivantes qui permettent de tracer le diagramme :

$$P = P_A^0 + X_B \cdot (P_B^0 - P_A^0) \quad (\text{IV-4})$$

et

$$P = P_A^0 \cdot P_B^0 / (P_B^0 - Y_B \cdot (P_B^0 - P_A^0)) \quad (\text{IV-5})$$

On obtient le tracé d'une droite et d'un arc d'hyperbole. Trois zones peuvent être différenciées:

- Partie supérieure: phase liquide homogène
- Partie comprise entre les deux courbes: 2 phases (liquide et vapeur) présentes simultanément
- Partie inférieure: phase vapeur homogène⁽³⁹⁾

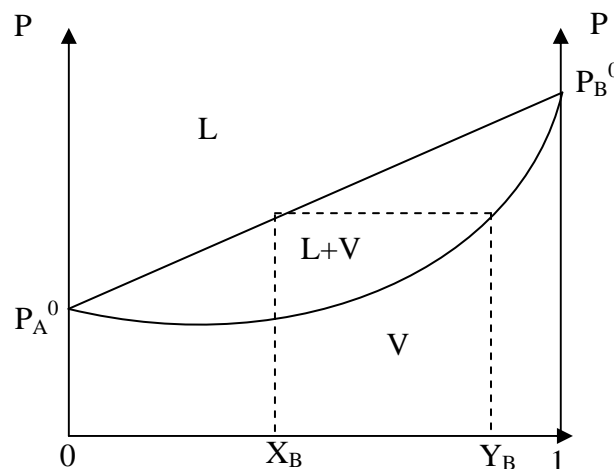


Figure IV.1. Diagramme isotherme

La droite est nommée courbe d'ébullition et l'arc d'hyperbole courbe de rosée.

On remarque logiquement que pour X_B et Y_B égaux à 1 (c'est à dire X_A et Y_A égaux à 0) la pression totale est égale à la pression de vapeur saturante de B car on se trouve en présence d'un seul composé. Le raisonnement est le même pour A⁽³⁹⁾.

IV.4.1.1.2. Diagramme isobare:

On trace la relation entre la température et X_B ou Y_B . On construit ainsi le diagramme isobare.

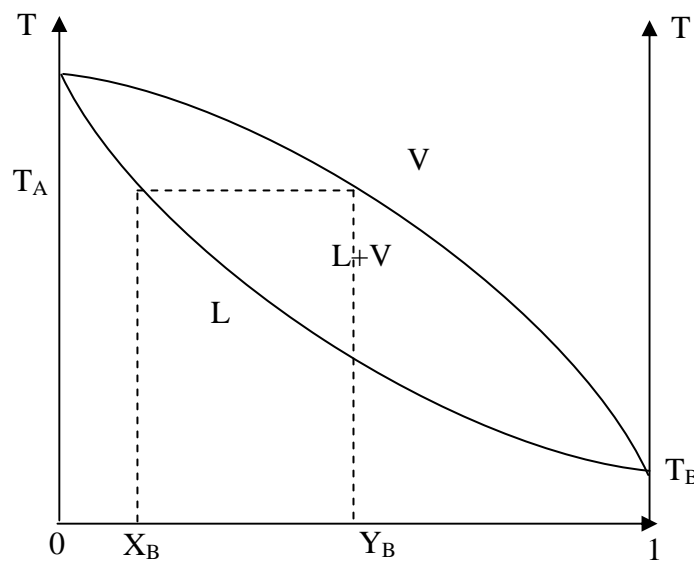


Figure IV.2. Diagramme isobare

On en tire comme conclusion que contrairement à un corps pur l'ébullition ne s'effectue pas à une température fixe mais dans un intervalle de température.

La manipulation permet donc de distinguer trois zones (inversées par rapport au diagramme isotherme):

- partie supérieure: phase vapeur homogène
- partie comprise entre les deux courbes: 2 phases (liquide et vapeur) présentes simultanément
- partie inférieure: phase liquide homogène

La courbe inférieure est nommée **courbe d'ébullition** (T en fonction de X_B) représente la température d'ébullition d'un mélange de composition X_B . Et la courbe supérieure est la **courbe de rosée** (T en fonction de Y_B). Représente la composition Y_B de la vapeur en équilibre avec le liquide à la même température.

La température d'ébullition d'un liquide est la température pour laquelle apparaît la première bulle de vapeur. La température de rosée d'une vapeur est la température pour laquelle la première goutte de liquide apparaît. ^(37,38)

La température d'ébullition d'un mélange quelconque se lit sur la courbe d'ébullition. Si on connaît la pression totale (ceci fixe le diagramme isobare à utiliser) et la température (ceci fixe le palier dans le domaine liquide - vapeur) les compositions des phases liquide et vapeur sont obtenues en se reportant sur la courbe d'ébullition pour la phase liquide et sur la courbe de rosée pour la phase vapeur. Donc les connaissances de P et T sont nécessaires ^(37,38).

IV.4.1.1.3. Diagramme isobare d'équilibre liquide – vapeur :

Ce diagramme est le plus utilisé. Il passe logiquement par l'origine (0,0) et le point de coordonnées (1,1) correspondant respectivement à A pur et à B pur.

Il s'obtient facilement à partir du diagramme isobare. Il suffit de se placer à une température donnée et à partir des règles de lecture citées plus haut, on reporte les compositions simultanées des deux phases en le composé le plus volatil. ⁽³⁹⁾

Chaque point correspond à une température précise.

On peut déterminer par le calcul une relation entre Y_B et X_B :

On pose $\alpha = P_B^0 / P_A^0$

$$Y_B = \alpha \cdot X_B / (1 + X_B \cdot (\alpha - 1)) \quad (\text{IV-6})$$

Le tracé du diagramme est alors aussi possible à l'aide de cette relation :

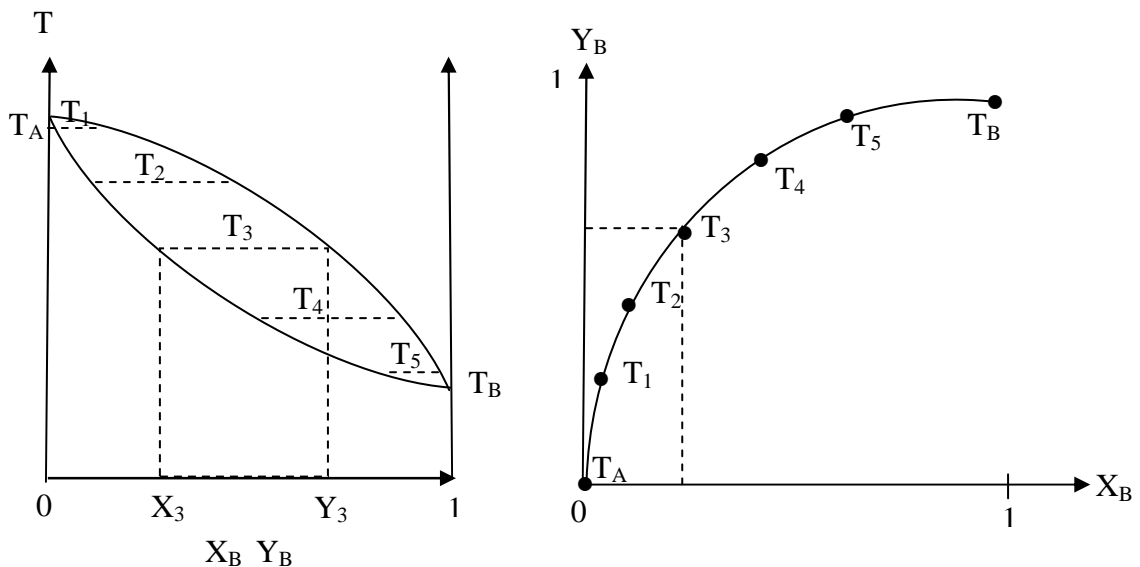


Figure IV.3. Diagramme isobare d'équilibre liquide vapeur (ou diagramme x-y) points représentatif des température

IV.4.1.2. mélange binaire réel :

Ce sont des mélanges qui présentent des écarts importants avec le loi de Raoult

IV.4.1.2.1. Comparaison avec le modèle du mélange idéal

Le mélange idéal n'est qu'un modèle et la grande majorité des mélanges binaires s'écarte de ce modèle et ce d'autant plus que les structures chimiques sont différentes. Pour prendre en compte cette déviation à l'idéalité on introduit un coefficient d'activité γ tel que:

$$P_i = \gamma_i \cdot X_i \cdot P_i^\circ \quad (\text{IV-7})$$

γ_i : est le coefficient d'activité dépend de concentration et de la température (chapitre III)

Donc l'équation de la courbe d'équilibre devient :

A. à pression modérée :

$$P_A = \gamma_A \cdot X \cdot P_A^\circ = Y \cdot P$$

$$P_B = \gamma_B \cdot (1-X) \cdot P_B^\circ = (1-Y) \cdot P$$

$$[(\gamma_A \cdot X \cdot P_A^\circ) / \gamma_B \cdot (1-X) \cdot P_B^\circ] = (Y/(1-Y))$$

et

$$\alpha' = \gamma_A \cdot P_A / \gamma_B \cdot P_B$$

$$Y_B = \alpha' \cdot X_B / (1 + X_B \cdot (\alpha' - 1)) \quad (\text{IV-8})$$

B. à grande pression : la vapeur est réelle

$$P_A = \varphi_A \cdot Y \cdot P = \gamma_A \cdot X \cdot P_A^\circ$$

$$P_B = \varphi_B \cdot (1-Y) \cdot P = \gamma_B \cdot (1-X) \cdot P_B^\circ \quad (\text{IV-9})$$

φ_A, φ_B Coefficients de fugacité pour les constituants A, B respectivement.

$$[(\gamma_A \cdot X \cdot P_A^\circ) / \gamma_B \cdot (1-X) \cdot P_B^\circ] = (Y / (1-Y)) (\varphi_A / \varphi_B)$$

$$\alpha'' = \varphi_A \cdot \gamma_A \cdot P_A / \varphi_B \cdot \gamma_B \cdot P_B \quad \text{et} \quad Y = \alpha'' \cdot X / [1 + (\alpha'' - 1) \cdot X] \quad (\text{IV-10})$$

Suivant l'importance de l'écart existant par rapport au modèle idéal, trois types de mélanges vont exister:

- Mélanges azéotropiques: les déviations sont faibles. Le mélange liquide est toujours miscible en toutes proportions.
- Mélanges homoazéotropiques: les déviations sont fortes mais le mélange liquide reste toujours miscible en toutes proportions.
- Mélanges hétéroazéotropiques: les déviations sont très fortes. Les deux composés n'ont qu'une faible affinité (constituants liquides partiellement miscibles) ou aucune affinité (constituants liquides toujours non miscibles).

Les "fuseaux" représentent toujours des mélanges binaires liquide-vapeur dont on peut déterminer la composition comme pour les mélanges idéaux. ^(37,38,39)

IV.4.1.2.2. Mélanges azéotropiques :**IV.4.1.2.3. Définition de l'azéotrope :**

Les compositions de la phase vapeur et la phase liquide sont identique lorsque nous sommes en présence d'un azéotrope. La position de l'azéotrope correspond aussi à un extremum de la pression ou de la température. Pour un azéotrope nous pouvons écrire:

$$(dP/X_i)_p = 0 \text{ pour } N \text{ composés.} \quad (\text{IV-11})$$

$$(dP/X_i)_T = 0 \text{ pour } N \text{ composés.} \quad (\text{IV-12})$$

$$Y_i = X_i \text{ pour } N \text{ composés} \quad (\text{IV-13})$$

Ce sont les mélanges réels les plus proches du mélange idéal. Les allures des courbes des deux sortes de diagrammes isobares sont comparables à celles du modèle idéal. Sur le diagramme isotherme la courbe d'ébullition n'est plus une droite^(37,38).

Il existe deux types de mélanges azéotropiques qui sont faciles à visualiser sur les diagrammes isobares simples :

- Mélanges à azéotrope positive. Point d'ébullition minimum.
- Mélanges à azéotrope négative. Point d'ébullition maximum

Les diagrammes d'ébullition et de rosée ont l'aspect représenté figure⁽³⁸⁾

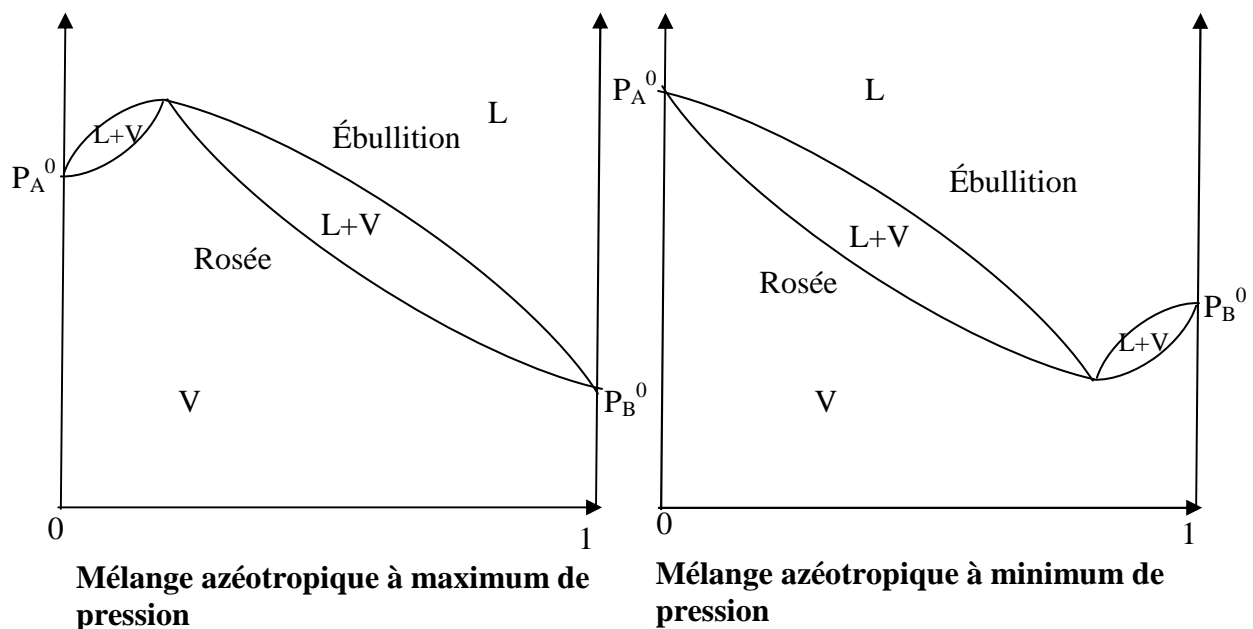


Figure IV.4. Equilibres liquide – vapeur pour différents systèmes binaires non idéaux

Le mélange dont la composition correspond au maximum de la courbe d'ébullition, est appelé azéotrope, il émet une vapeur de même titre que la liquide. Les courbes d'ébullitions et de rosée sont toutes deux tangentes au même point. L'azéotrope bout à une température constante et sa vapeur se condense à la même température, comme s'il s'agissait d'un corps pur. ⁽³⁸⁾

IV.4.1.2.5. Volatilité :

La volatilité absolue d'un composé dans un mélange, est définie comme le rapport de sa pression partielle dans la phase vapeur à son titre molaire X dans le liquide :

$$V_i = P_i / X_i$$

La volatilité relative α de 2 composés est le rapport de la volatilité absolue du composé le plus volatil à la volatilité absolue du constituant le moins volatil ($\alpha > 1$):

$$\alpha = V_1 / V_2$$

Un composé est d'autant plus volatil que sa pression de vapeur saturante est élevée c'est à dire que sa température d'ébullition est basse.

La volatilité sans utiliser dans le trace de diagramme isobare d'équilibre liquide - vapeur ^(37.38)

V- RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats de modélisation des programmes discutés dans le chapitre III.

Ces programmes qui utilisent la méthode de contribution des groupes UNIFAC pour calculer le coefficient d'activité dans la phase liquide, et l'équation d'état de Peng – Robinson pour calculer la fugacité dans la phase vapeur. Et nous avons comparé avec les résultats résultant du progiciel Refprop pour les systèmes suivants :

R32+R134a

R125+R134a

R32+R290 (le propane)

R32+R600 (le butane).

R290+R134a

R134a+R600

Pour représenter les résultats et ajuster les différents paramètres, nous avons choisi la fonction des pressions, car l'ajustement sur les pressions donne un bon résultat sur les compositions (faibles écarts). C'est-à-dire, on trace les diagrammes de l'isotherme ($T=\text{constante}$). Et nous avons présenté les diagrammes de l'isobare dans l'annexe (I)

Puisque les méthodes utilisées sont basées sur le concept de contribution de groupes UNIFAC, la décomposition de chaque constituant en groupes fonctionnels est nécessaire, elle est comme suit :

V.1. Le mélange R32 + R134a :

Tableau V.1.a: les propriétés et la répartition de groupes du R32 et R134a

Couple fluide	T _c (k)	T _b (k)	P _c (bar)	ω	Les groupes	$\cdot u_i^{(j)}$	R _j	Q _j
R32 CH ₂ F ₂	351.26	221.5	57.77	0.277	CH ₂	1	0.6744	0.540
					F	2	0.3771	0.44
R134a C ₂ H ₂ F ₄	374.27	247.07	40.65	0.326	CH	2	0.4469	0.228
					F	4	0.3771	0.44

Tableau V.1.b: Résultat de calcul de l'équilibre liquide – vapeur (cas isotherme) pour le mélange R32 et R134a

Isotherme T= 253.15(k)						
X (1)	Y (1)			P (bar)		
R32 + R134a	Ce travail	Refprop	Erreur relative %	Ce travail	Refprop	Erreur relative %
0.01	0.03969	0.03929	1.007811	1.4201	1.4015	1.327149
0.1	0.246	0.24729	0.52439	1.843	1.8346	0.457865
0.2	0.414	0.42101	1.69324	2.2901	2.2529	1.651205
0.3	0.553	0.54878	0.76311	2.568	2.5959	1.074772
0.4	0.662	0.64578	2.450151	2.846	2.8768	1.070634
0.5	0.751	0.73281	2.422104	3.192	3.1330	1.883179
0.6	0.802	0.79980	0.300075	3.327	3.3597	0.973301
0.7	0.881	0.86032	2.347333	3.529	3.5621	0.929227
0.8	0.929	0.91278	1.745963	3.736	3.7434	0.197681
0.9	0.968	0.95911	0.918388	3.945	3.9083	0.939027
0.999	0.999	1.0000	0.1001	4.053	4.0575	0.110906

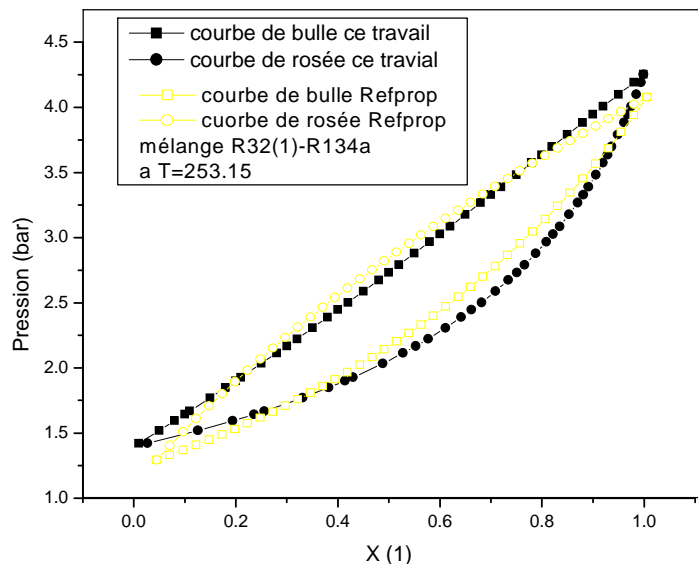


Figure V.1.a : comparaison des digrammes isothermes calculé et donné par le logiciel Refprop du système R32-R134a

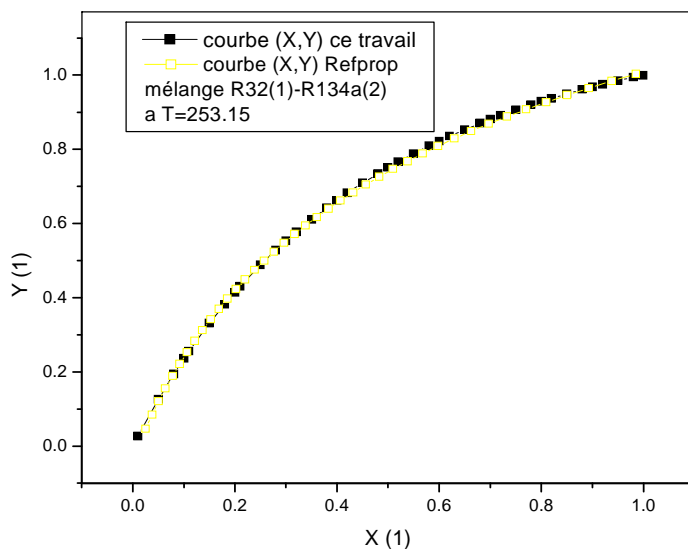


Figure V.1.b: comparaison des digrammes (X, Y) calculé et donné par le logiciel Refprop du système R32-R134a

On remarque que le système R32+R134a ne présente pas d'azéotrope et a un comportement quasi idéal.

Les valeurs des biais et des écarts relatifs sont données dans le tableau (V.1.b). Les écarts relatifs sont en générale inférieures à 2.5% pour la composition en phase vapeur et à 2% pour la pression.

D'après les figures on peut voir la bonne concordance entre les valeurs données par le logiciel Refprop et celles obtenues par le biais des méthodes théoriques de ce travail, ce qui est encourageant.

V.2. Le mélange R125 + R134a :

Tableau V.2.a : les propriétés et la répartition de groupes du R125 et R134a

Couple fluide	T _c (k)	T _b (k)	P _c (bar)	ω	Les groups	$\nu_i^{(j)}$	R _j	Q _j
R125 C ₂ HF ₅	339.17	224.66	36.18	0.301	CH	2	0.6744	0.540
					C	1	0.2195	0.0
					F	5	0.3771	0.44
R134a C ₂ H ₂ F ₄	374.27	247.07	40.65	0.326	CH	2	0.4469	0.228
					F	4	0.3771	0.44

Tableau V.2.b : Résultat de calcul de l'équilibre liquide – vapeur (cas isotherme) pour le mélange R125 et R134a

Isotherme T= 250.15(k)						
X (1)	Y (1)			P (bar)		
R125 + R134a	Ce travail	Refprop	Erreur relative %	Ce travail	Refprop	Erreur relative %
0.0	0.0	0.0	####	1.159	1.1639	0.420998
0.1	0.223	0.22296	0.01794	1.344	1.3331	0.817643
0.2	0.394	0.38897	1.293159	1.512	1.5042	0.518548
0.3	0.511	0.51795	1.341828	1.688	1.6773	0.63793
0.4	0.63	0.62219	1.255244	1.844	1.8535	0.512544
0.5	0.713	0.70840	0.649351	2.0213	2.0327	0.56083
0.6	0.783	0.78181	0.152211	2.2185	2.2163	0.099265
0.7	0.845	0.84559	0.069774	2.403	2.4049	0.079005
0.8	0.901	0.90204	0.115294	2.588	2.5994	0.438563
0.9	0.952	0.95341	0.14789	2.811	2.8030	0.285408
0.999	0.999	0.999	0.0	3.0428	3.0130	0.989047

Les résultats sont présentés en tableau (V.2.b). La précision sur les compositions est de 1.5% et de 1% pour la pression.

Dans ce mélange aussi on remarque que les valeurs calculées et données par Refprop sont assez proche puisque les groupes utilisés sont identiques.

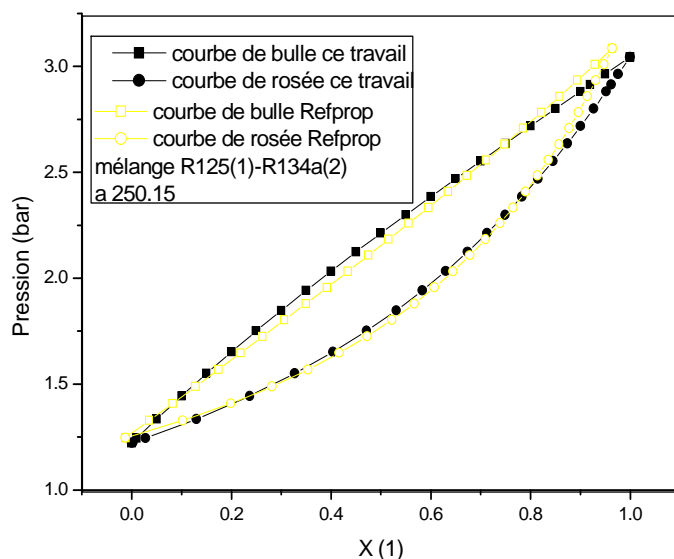


Figure V.2.a : comparaison des digrammes isotherme calculé et donné par le logiciel Refprop du système R125-R134a

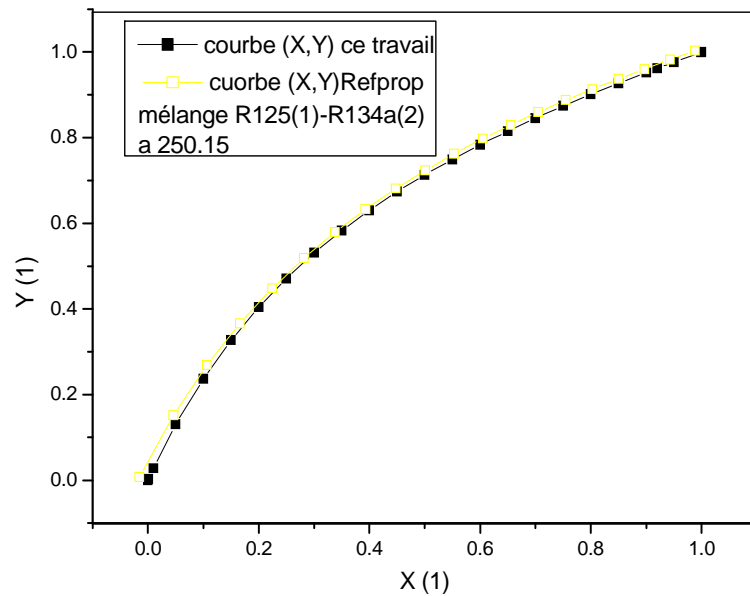


Figure V.2.b : comparaison des digrammes (X, Y) calculé et donné par le logiciel Refprop du système R125-R134a

3. Le mélange R32 + R290 (propane) :

V.3.1. Le propane (R290) :

Le propane est l'un des hydrocarbures les plus répandus et les plus utilisés dans le domaine de la réfrigération. Son application principale est la réfrigération commerciale et la climatisation. Mais son inconvénient majeur est qu'il très inflammable et nécessite une sécurité renforcée au niveau de l'installation.

Tableau V.3.a. : Propriétés et la répartition de groupes du R32 et R290

Couple Fluide	T _c (k)	T _b (k)	P _c (bar)	Ω	Les groups	.v _i ⁽¹⁾	R _j	Q _i
R32 CH ₂ F ₂	351.26	221.5	57.77	0.277	CH ₂	1	0.6744	0.540
					F	2	0.3771	0.44
R290 C ₃ H ₈	369.83	231.02	42.48	0.152	CH ₃	2	0.9011	0.848
					CH ₂	1	0.6744	0.540

Tableau V.3.b : Résultat de calcul de l'équilibre liquide – vapeur (cas isotherme) pour le mélange R32 et le propane

Isotherme T= 273.15(k)						
X (1)	Y (1)			P (bar)		
R32 + (propane)	Ce travail	Refprop	Erreur relative %	Ce travail	Refprop	Erreur relative %
0.0	0	0.00000	#####	4.763	4.7459	0.360311
0.1	0.418	0.41167	1.537639	7.446	7.4261	0.267974
0.2	0.523	0.53746	2.690433	8.847	8.9425	1.067934
0.3	0.582	0.59529	2.232525	9.573	9.7624	1.936409
0.4	0.6262	0.62782	0.258036	10.234	10.195	0.38254
0.5	0.638	0.64984	1.821987	10.401	10.424	0.220645
0.6	0.669	0.66860	0.059827	10.586	10.543	0.407854
0.7	0.700	0.69023	1.41547	10.458	10.578	1.13443
0.8	0.735	0.72443	1.459078	10.266	10.469	1.939058
0.9	0.7902	0.79601	0.72989	9.925	9.9482	0.232203
1.0	1	1.0000	0.00000	8.225	8.1310	1.156069

Le système R32+R290 a été étudié comme les systèmes précédents mais la particularité de ce mélange est qu'il présente le phénomène d'azéotrope entre (0.6 et 0.7). Cet azéotrope est un azéotrope homogène à pression maximale (pour une isotherme), ces cas sont généralement observés pour des mélange d'hydrocarbures avec des solvants polaires, où la composition de la phase liquide et la composition de la phase vapeur est identique le mélange procédé comme un corps pur (se vaporise pour une température ou un pression donnée). (Voir chapitre VI)

Les écarts relatifs (voir tableau V.3.b) sont inférieurs à 3% pour la composition et 2% pour la pression. Les données de la modélisation sont représentées sur les graphes (V.2.a et b) lorsque la pression augmente l'azéotrope se trouve enrichi en composé le plus polaire, c'est-à-dire R32

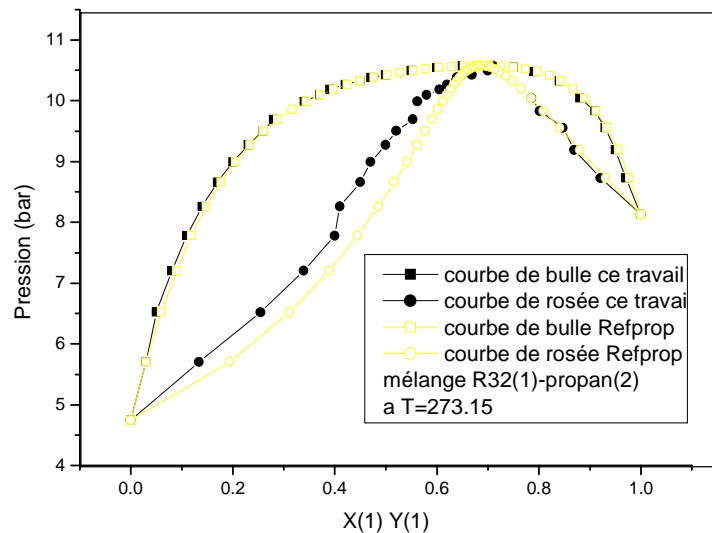


Figure V.3.a : comparaison des digrammes isotherme calculé et donné par le logiciel Refprop du système R32- R290

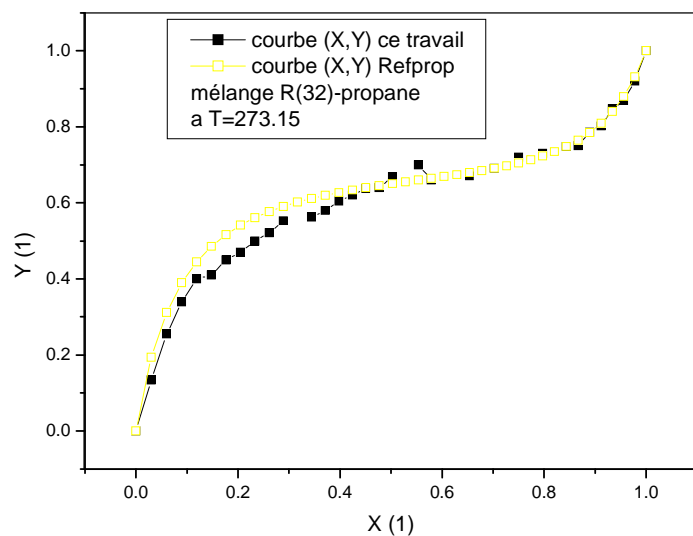


Figure V.3.b: comparaison des digrammes (X, Y) calculé et donné par le logiciel Refprop du système R32- R290

4. Le mélange R32 + R600 (Butane) :

Tableau V.4.a. : Propriétés et la répartition de groupes du R32 et R600

Couple Fluide	T _c (k)	T _b (k)	P _c (bar)	Ω	Les groups	$\nu_i^{(i)}$	R _j	Q _j
R32 CH ₂ F ₂	351.26	221.5	57.77	0.277	CH ₂	1	0.6744	0.540
					F	2	0.3771	0.44
R600 C ₄ H ₁₀	425.12	272.66	37.96	0.200	CH ₃	2	0.9011	0.848
					CH ₂	2	0.6744	0.540

Tableau V.4.b : Résultat de calcul de l'équilibre liquide – vapeur (cas isotherme) pour le mélange R32 et le butane

Isotherme T= 281.15(k)						
X (1)	Y (1)			P (bar)		
R32 + Butane	Ce travail	Refprop	Erreur relative %	Ce travail	Refprop	Erreur relative %
0.0	0	0.00000	#####	1.386	1.3867	0.05048
0.1	0.688	0.68545	0.372018	4.833	4.8541	0.434684
0.2	0.765	0.76694	0.252953	6.555	6.5220	0.50598
0.3	0.798	0.79774	0.032592	7.366	7.3671	0.014931
0.4	0.806	0.81594	1.218227	8.006	7.8772	1.635099
0.5	0.833	0.83167	0.159919	8.358	8.2799	0.943248
0.6	0.855	0.84942	0.656919	8.703	8.6723	0.354001
0.7	0.886	0.87220	1.582206	9.195	9.0906	1.148439
0.8	0.912	0.90256	1.045914	9.647	9.5357	1.167193
0.9	0.934	0.94379	1.037307	10.098	9.9928	1.052758
1.0	1	1.0000	0.00000	10.412	10.426	0.13428

Les résultats sont présentés en tableau (V.4.b). La précision sur les compositions est de 1.7% et pour aussi la pression.

Dans ce mélange aussi on remarque que les valeurs calculées et données par Refprop sont plus proches, puisque les groupes utilisés sont identiques et succincts. Ce qui indique la fiabilité des valeurs des paramètres d'interaction entre les groupes utilisés.

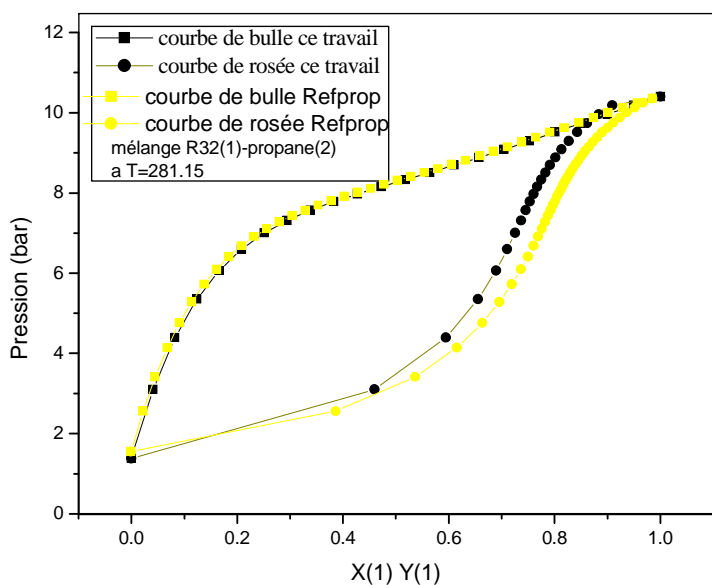


Figure V.4.a: comparaison des digrammes isotherme calculé et donné par le logiciel Refprop du système R32- R600

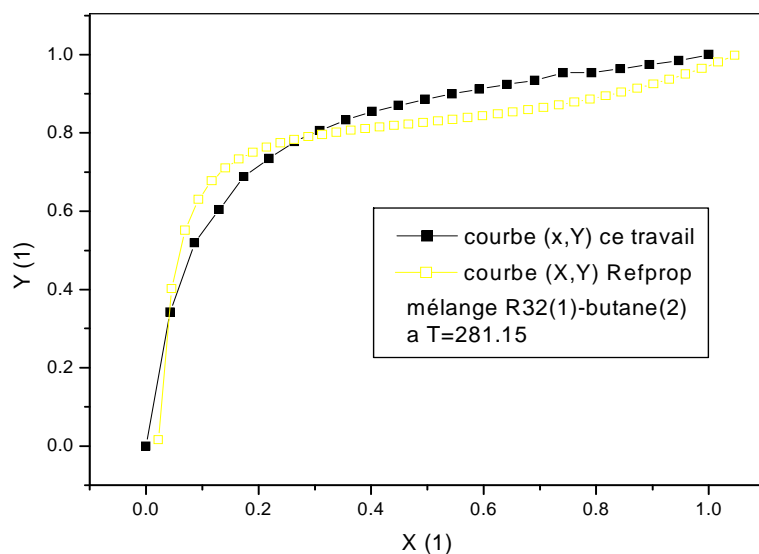


Figure V.4.b: comparaison des digrammes (X, Y) calculé et donné par le logiciel Refprop du système R32- R600

V.3. Le mélange R290 (propane) +R134a :

Tableau V.5.a : Propriétés et la répartition de groupes du R290et R134a

Couple fluide	Tc(k)	T _b (k)	Pc(bar)	ω	Les groups	.n _i ^(j)	R _j	Q _j
R134a C ₂ H ₂ F ₄	374.27	247.07	40.65	0.326	CH	2	0.4469	0.228
					F	4	0.3771	0.44
R290 C ₃ H ₈	369.83	231.02	42.48	0.152	CH ₃	2	0.9011	0.848
					CH ₂	1	0.6744	0.540

Tableau V.5.b : Résultat du calcul de l'équilibre liquide – vapeur (cas isotherme) pour le mélange R134a et propane

Isotherme T= 283.15 (k)						
X (1)	Y (1)			P (bar)		
R134a + propane	Ce travail	Refprop	Erreur relative %	Ce travail	Refprop	Erreur relative %
0.0	0	0.00000	####	6.396	6.3683	0.434967
0.1	0.1891	0.18971	0.321543	6.7106	6.7715	0.899358
0.2	0.3258	0.32008	1.787053	7.197	7.1122	1.192317
0.3	0.4158	0.41553	0.064977	7.353	7.3852	0.436007
0.4	0.48247	0.48793	1.119013	7.5304	7.5822	0.683179
0.5	0.55443	0.54466	1.79378	7.6106	7.6976	1.130222
0.6	0.581	0.59087	1.670418	7.7906	7.7274	0.817869
0.7	0.63998	0.63091	1.437923	7.5786	7.6635	1.107849
0.8	0.679	0.67222	1.008598	7.491	7.4647	0.352325
0.9	0.733	0.73860	0.758191	6.8477	6.8813	0.48828
0.999	0.99655	0.99616	0.03915	4.1858	4.1817	0.098046

Les diagrammes caractérisant le système R290+R134a présente un azéotrope entre (0.5 0.6), la plupart des ces mélanges sont difficiles à séparer en constituants purs ; la difficulté provenant soit d'un coût trop élevé à cause d'une faible valeur de la volatilité relative des constituants, soit à cause de l'impossibilité thermodynamique de réaliser la séparation du fait de la présence d'azéotropes. (Domaine de la distillation)

L'azéotrope R290+R134a caractérise le comportement d'un mélange non idéal dans lequel les interactions intermoléculaires provoquent la formation d'un mélange particulier pour lequel les compositions des phases liquide et vapeur sont égales. Par conséquent, cela se traduit par l'absence d'échange de matière entre les deux phases sur un étage d'équilibre.

Les résultats sont présentés en tableau (V.5.b). La précision sur les compositions est de 2% et de 1.5% pour les pressions on remarque que l'erreur relative augmente dans le domaine d'azéotrope

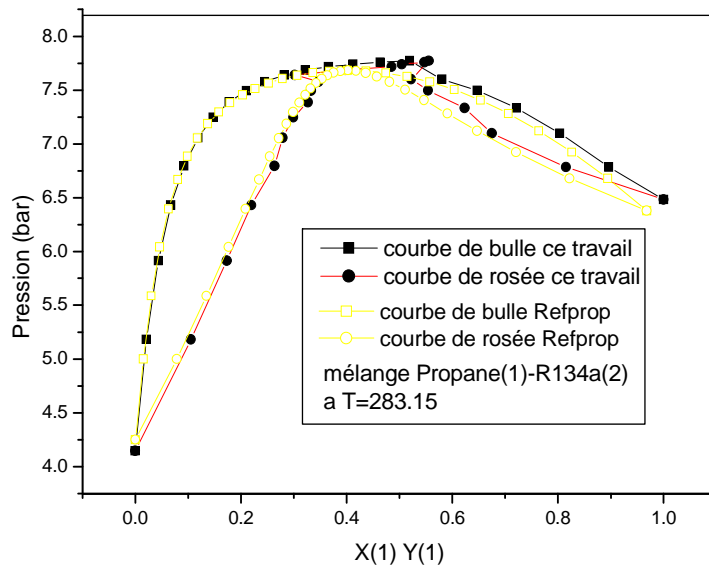


Figure V.5.a: comparaison des digrammes isotherme calculé et donné par le logiciel Refprop du système R290- R134a

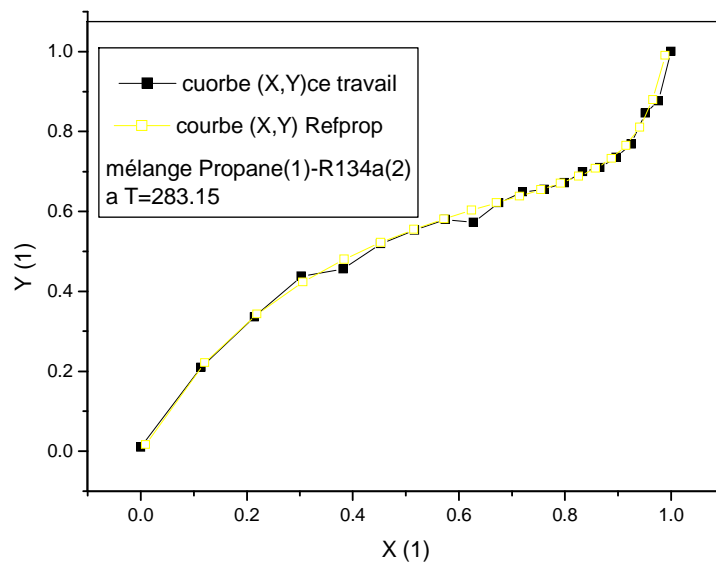


Figure V.5.b: comparaison des digrammes (X, Y) calculé et donné par le logiciel Refprop du système R290- R134a

6. Le mélange R134a + R600 (Butane) :

Tableau V.6.a. : Propriétés et la répartition de groupes du R134a et R600

Couple Fluide	T _c (k)	T _b (k)	P _c (bar)	Ω	Les groups	.u _i ^(j)	R _j	Q _j
R134a C ₂ H ₂ F ₄	374.27	247.07	40.65	0.326	CH	2	0.4469	0.228
					F	4	0.3771	0.44
R600 C ₄ H ₁₀	425.12	272.66	37.96	0.200	CH ₃	2	0.9011	0.848
					CH ₂	2	0.6744	0.540

Tableau V.6.b: Résultat de calcul de l'équilibre liquide – vapeur (cas isotherme) pour le mélange R134a et le butane

Isotherme T= 275.15 k						
X (1)	Y (1)			P (bar)		
R134a + Butane	Ce travail	Refprop	Erreur relative %	Ce travail	Refprop	Erreur relative %
0.0	0	0.00000	#####	1.1255	1.1155	0.896459
0.1	0.40822	0.40450	0.919654	1.443	1.4820	2.631579
0.2	0.57661	0.57511	0.26082	1.8144	1.8029	0.637861
0.3	0.67301	0.66959	0.51076	2.106	2.0786	1.318195
0.4	0.74341	0.73085	1.718547	2.3431	2.3141	1.253187
0.5	0.77743	0.77520	0.287668	2.5246	2.5140	0.421639
0.6	0.8149	0.81084	0.500715	2.704	2.6847	0.718889
0.7	0.84574	0.84343	0.273882	2.8446	2.8346	0.352783
0.8	0.87532	0.87849	0.360846	2.96	2.9708	0.363538
0.9	0.93727	0.92438	1.394448	3.0536	3.0902	1.184389
1.0	1	1.0	0.000000	3.1562	3.1462	0.317844

Les résultats sont présentés en tableau (V.5.b). La précision sur les compositions est de 1.8% et de 1.4% pour les pressions

Le comportement de ce mélange est proche de mélange idéal puisqu'il ne se présente pas comme un azéotrope.

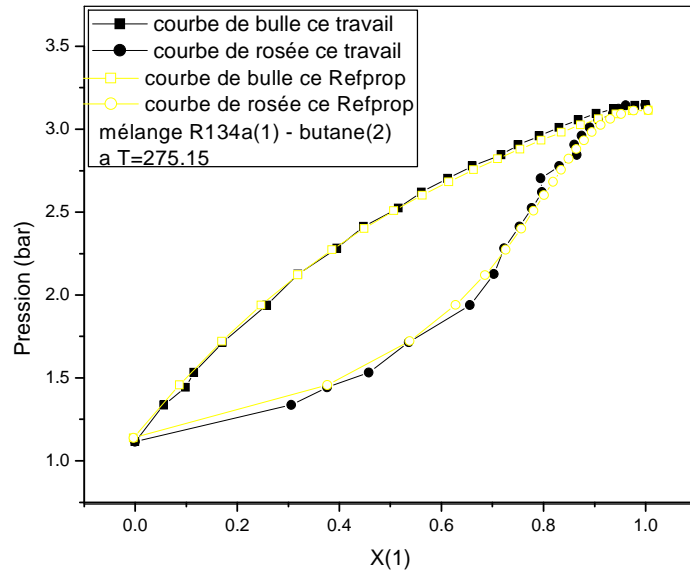


Figure V.4.a: comparaison des digrammes isotherme calculé et donné par le logiciel Refprop du système R134a- R600

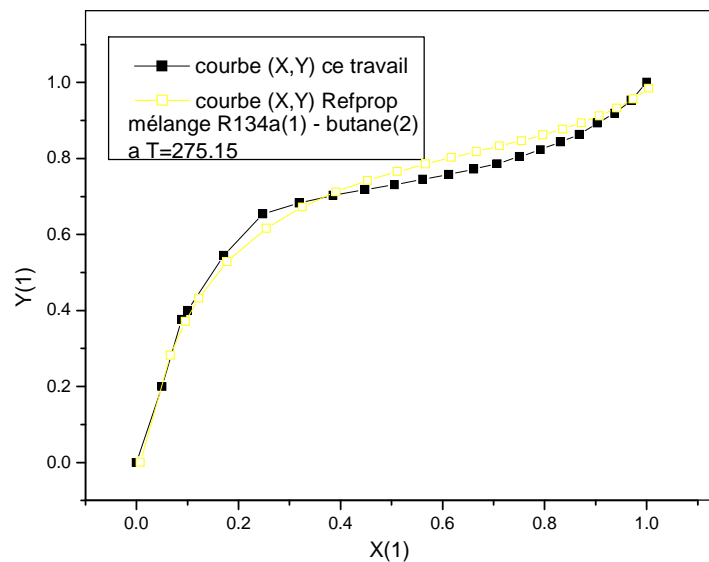


Figure V.4.b: comparaison des digrammes (X, Y) calculé et donné par le logiciel Refprop du système R134a- R600

Conclusion:

Nous avons étudié les différents systèmes de réfrigération aux températures d'études. Certains de ces systèmes ont un comportement azéotropique surtout les mélanges contenant un hydrocarbure (R32+R290) (R290+R134a).

D'après les figures, on constate que les résultats de Refprop et ceux obtenus par la modélisation sont en très bon accord, d'où la disponibilité d'un outil assez important qui permet toute simulation du fonctionnement de la machine frigorifique

Donc finalement, le modèle donne une bonne représentation des équilibres liquide vapeur à température ou pression constantes pour les systèmes considérés. Les valeurs calculées sont en bon accord avec les données expérimentales (Refprop) ; elles ont également des allures typiques pour d'autres systèmes. Ce qui permet ainsi la validation des théories de contribution de groupes UNIFAC.

Conclusions générales et recommandations

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la modélisation des propriétés thermodynamiques de certains nouveaux fluides de types (HFC) et leurs mélanges parmi les plus utilisés actuellement dans le domaine du froid et de la climatisation.

Cette étude est partagée en deux parties principales

Dans une première partie, le modèle retenu pour l'étude est l'équation de état de Peng-Robinson. Après avoir réaliser une recherche bibliographique nous a permis de citer les différentes équations d'état et méthodes utilisées pour reproduire ces propriétés, ainsi que les règles de mélanges, qui traduisent l'influence de la composition sur les propriétés de ces fluides Nous avons ensuite élaboré un programme de calcul en langage Fortran afin de facilité l'application de cette équation, et nous avons comparé ses résultats à celles données par le logiciel Refprop. Ces comparaisons nous ont permis de faire les remarques suivantes :

- l'équation de Peng-Robinson (PR) est largement utilisée dans l'industrie, particulièrement pour le raffinage et la simulation des réservoirs. Son avantages réside dans :
- le fait qu'elle nécessite peu de données expérimentales (les coordonnées critiques et le facteur acentrique).
- Une forme mathématique simple et un temps de simulation relativement court
- une bonne prédiction de la pression de saturation et du volume molaire liquide. Par contre, le progrès au voisinage du point critique est moins bon.
- on doit surestimer la compressibilité critique pour qu'elle soit précise dans les autres régions.
- Cette équation d'état est souvent spécifique, sinon d'un constituant, du moins d'un petit groupe de composés, et se prêtent mal à la représentation des mélanges, en particulier au calcul des équilibres liquide – vapeur.

Dans une seconde nous nous sommes partie intéressés à la modélisation des propriétés thermodynamiques d'équilibre liquide – vapeur par un autre modèle basé sur deux équations qui sont les suivantes :

- l'utilisation de l'équation de Peng – Robinson pour estimer les propriétés de phase vapeur (calcul de fugacité)
- Le modèle UNIFAC pour estimer les propriétés de phase liquide (coefficient d'activité)

Les mélanges étudiés sont les couples (R32-R134a, R125-R134a, R32-R290, R32-R600, R290-R134a, R134a-R600), dont les données expérimentales sont partiellement dans la

littérature. La comparaison des résultats obtenus avec ceux rapportés a permis de constater l'exactitude des méthodes basées sur le concept de contribution de groupes. Les principales conclusions sont les suivantes :

- ces méthodes procurent un outil indispensable pour tester et examiner de nouveaux composés candidats pour le remplacement des CFC et des HCFC
- elles se prêtent très bien à la représentation des mélanges, et au calcul des équilibres liquide – vapeur.
 - Les méthodes de contribution de groupes peuvent conduire à une évaluation satisfaisante des caractéristiques de performance.
- La méthode de l'UNIFAC apparaît particulièrement crédible sur le plan des applications pour la détermination de coefficient d'activité quand les données expérimentales sont rares, éparpillées ou totalement absentes.
- le modèle UNIFAC permet de représenter mais aussi de prévoir les différentes propriétés thermodynamiques.

Recommandations

En fin de ce travail on a aimé faire quelques recommandations pour le calcul des propriétés thermodynamiques et volumétriques des fluides frigorigènes

-on espère que les résultats acquis aux cours de cette étude théorique contribueront à la recherche et à la conception de nouveaux fluides frigorigènes.

-pour améliorer les résultats trouvés par l'équation de Peng – Robinson on peut utiliser les équations cubiques à trois paramètres ou la notion de translation de volume et autres règles de mélange.

-Etudier de modèles spécifiques pour l'étude des systèmes thermodynamiques au voisinage des points critiques.

-la précision dans la prédiction des équilibres liquide – vapeur qui permet de tirer le meilleur parti de cette simulation pour optimiser la conception ou l'opération d'une unité industrielle.

-On recommande que l'utilisation de nouveaux paramètres d'interaction de UNIFAC donne une bonne précision

Annexe I

I:

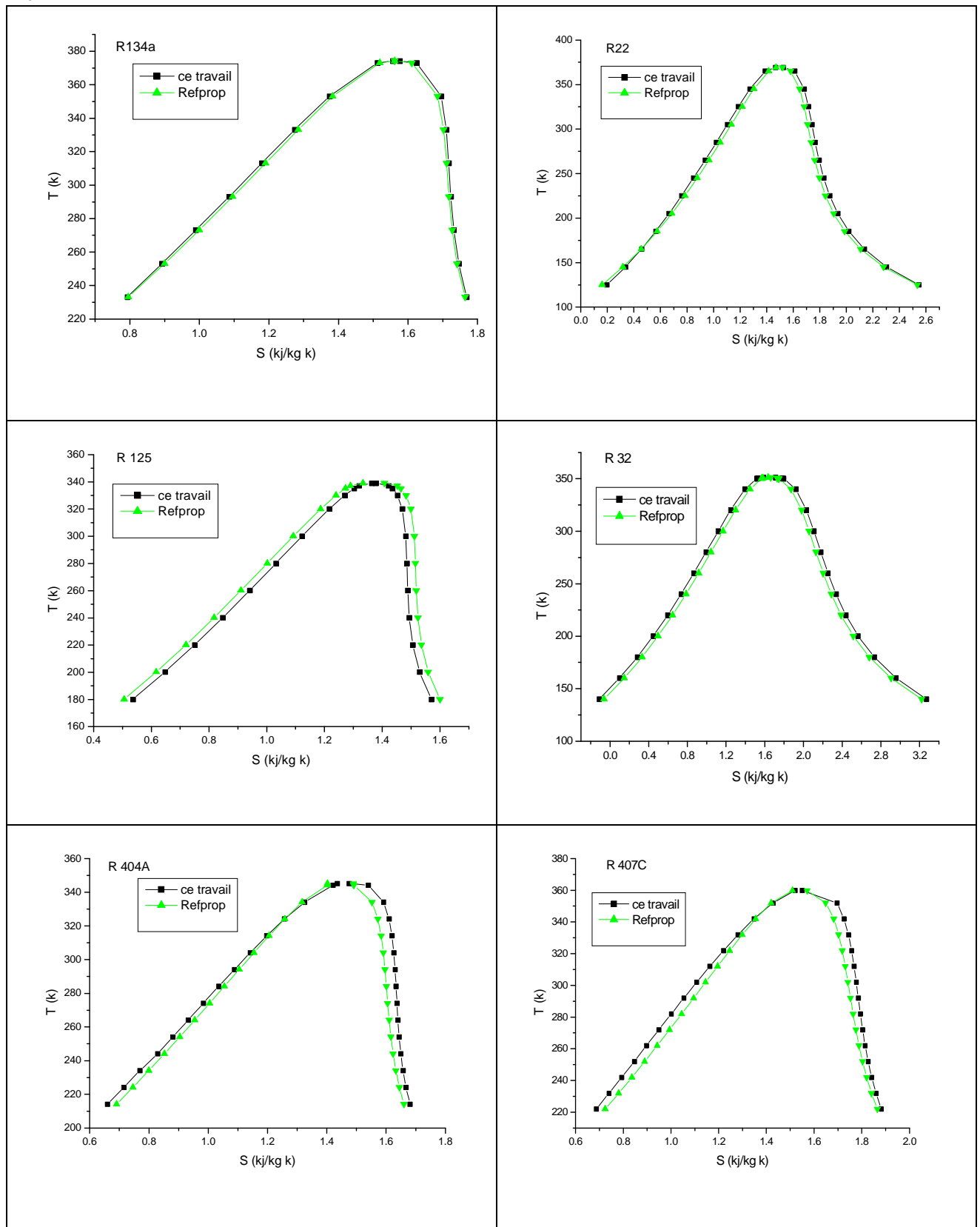


Figure 1.1: Représentations de la courbe de saturation sur diagramme (T, S) des fluides étudié par l'équation de Peng - Robinson

II :

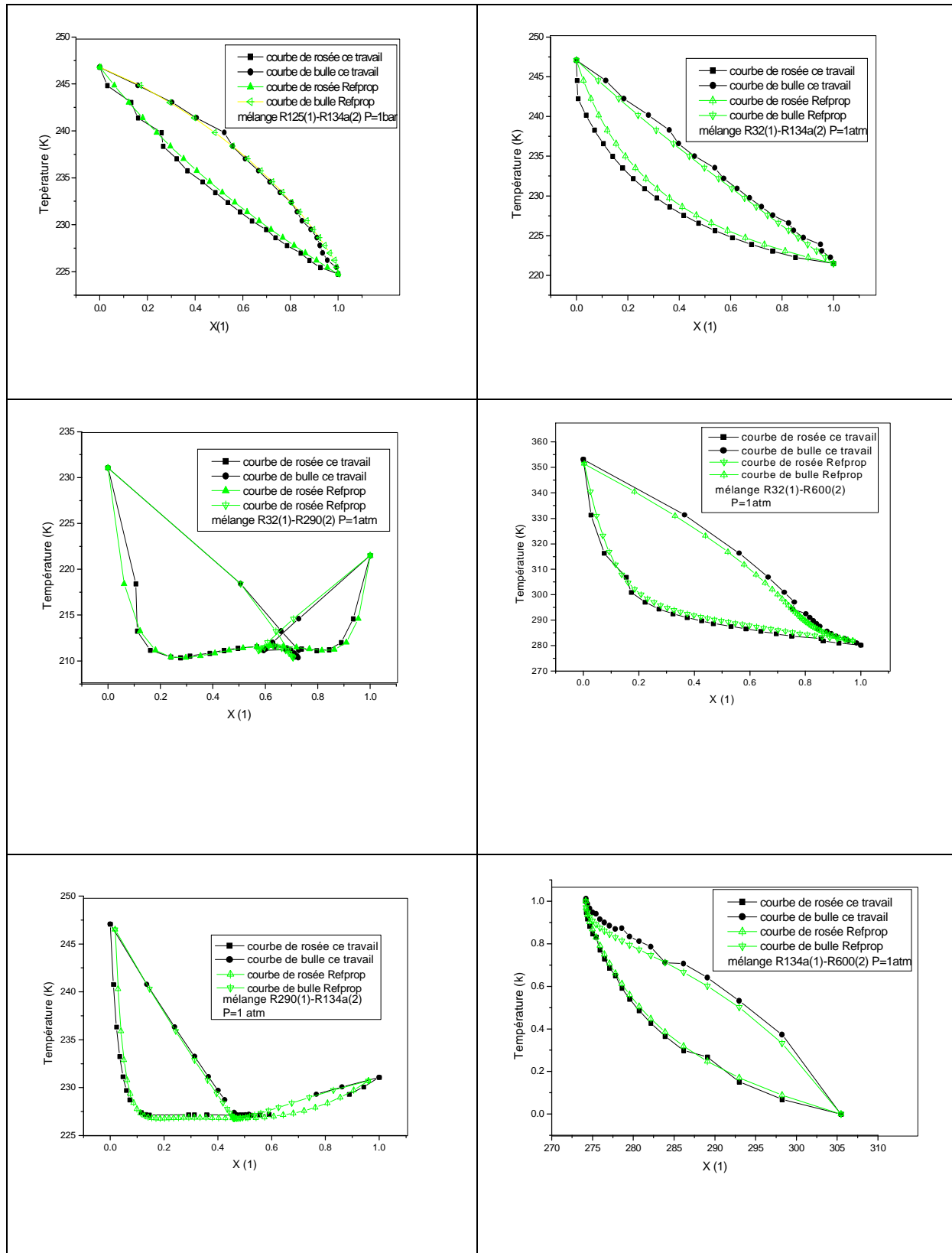


Figure 1.2: comparaison des digrammes isobare ($P=\text{const.}$) calculés et donné par le logiciel Refprop du system étudié

Les paramètres numériques d'après JAR thermodynamic tables, vol.1

Tableau A.I.1

Réfrigérant	b0	b1	b2	b3
R22	2.241433	6.408781	-0.510996	-0.403409
R23	3.37567	0.936761	2.78423	-0.946568
R124	3.941838	10.4177617	1.08272	-1.370683
R134	3.911336	10.49818	1.971736	0.0
R142b	2.054977	13.016838	-2.771827	-0.155394
R143a	2.325675	8.316388	0.712839	-0.926668
R32	4.30992	-6.1665 10 ⁻³	3.98603 10 ⁻⁵	-3.1983 10 ⁻⁸
R123	1.531	0.04963	-4.474 10 ⁻⁵	0.0
R125	3.2706	3.4706 10 ⁻²	-3.6054 10 ⁻⁵	3.241 10 ⁻⁸
R134a	2.254	0.0317	-16.8 10 ⁻⁶	0.0
R141b	4.311	0.02108	0.0	0.0
R152a	2.2139	2.46404 10 ⁻²	-2.5773 10 ⁻⁵	3.3026 10 ⁻⁸

Tableau A.I.2

Réfrigérant	Cf.	Cs
R22	--	--
R23	--	--
R124	14.444	23.618
R134	12.331	19.61
R142b	11.773	19.123
R143a	11.012	16.232
R32	3120.2	12.956
R123	6703.4	26.228
R125	4680.1	20.633
R134a	4724.1	19.458
R141b	5923.8	22.036
R152a	3858.2	15.032

Tableau A.I.3

Réfrigérant	A1	A2	A3	A4	a1	a2	a3	a4
R22	-7.03551	1.45976	-1.812	-2.9644	1	1.5	2.5	5
R23	-7.28886	1.44795	-3.132997	0.0	1	1.5	3	0
R124	-7.57877	1.27198	-3.62558	0	1	1.3	3.3	0
R134	-7.174206	0.742214	-3.308757	0	1	1.5	3.5	0
R142b	-7.0405	1.1152	-3.5711	0	1	1.5	3.5	0
R143a	-6.924791	0.411412	-4.532279	0	1	1.5	4.5	0
R32	-7.433405	1.522618	-2.902286	0.0	1	1.5	3	0
R123	-7.5998	3.097	-3.014	-0.864	1	1.5	2	3
R125	-7.466235	1.438413	-3.724741	0	1	1.5	3	0
R134a	-7.589023	1.466785	-3.771625	0	1	1.5	3	0
R152a	-7.469422	1.907671	-2.627579	0	1	1.5	2.5	0

Tableau A.I 4

Réf réfrigant	E1	E2	E3	E4	E5
R23	1.47107	1.38853	1.01116	-1.52986	1.77697
R125	1.4055	1.96371	-1.57237	0.974213	0
R134	1.9266	2.831	-3.0117	1.0885	0
R134a	2.451	0.4403	0	0	0
R143a	106001	3.43587	-3.87356	2.25883	0
R152a	19992	-0.0824	0.18307	1.1538	-0.4648
R123	2.350495	-0.1595988	0.5461867	0	0
R124	1.853	0.8089	0	0	0
R141b	2.262	0.5078	0	0	0
142b	2349	0.4544	0	0	0
Réf réfrigant	e1	e2	e3	e4	e5
R23	0.3	2/3	1	4/3	3
R125	0.3	2/3	1	4/3	0
R134	0.347	0.75	0.85	1.34	0
R134a	0.38	1.6	0	0	0
R143a	0.3	2/3	1	4/3	0
R152a	0.338	0.838	0.8915	1	13915
R123	0.375	0.6	1.3	0	0
R124	0.33	0.897	0	0	0
R141b	0.38	1.6	0	0	0
142b	0.38	1.7	0	0	0

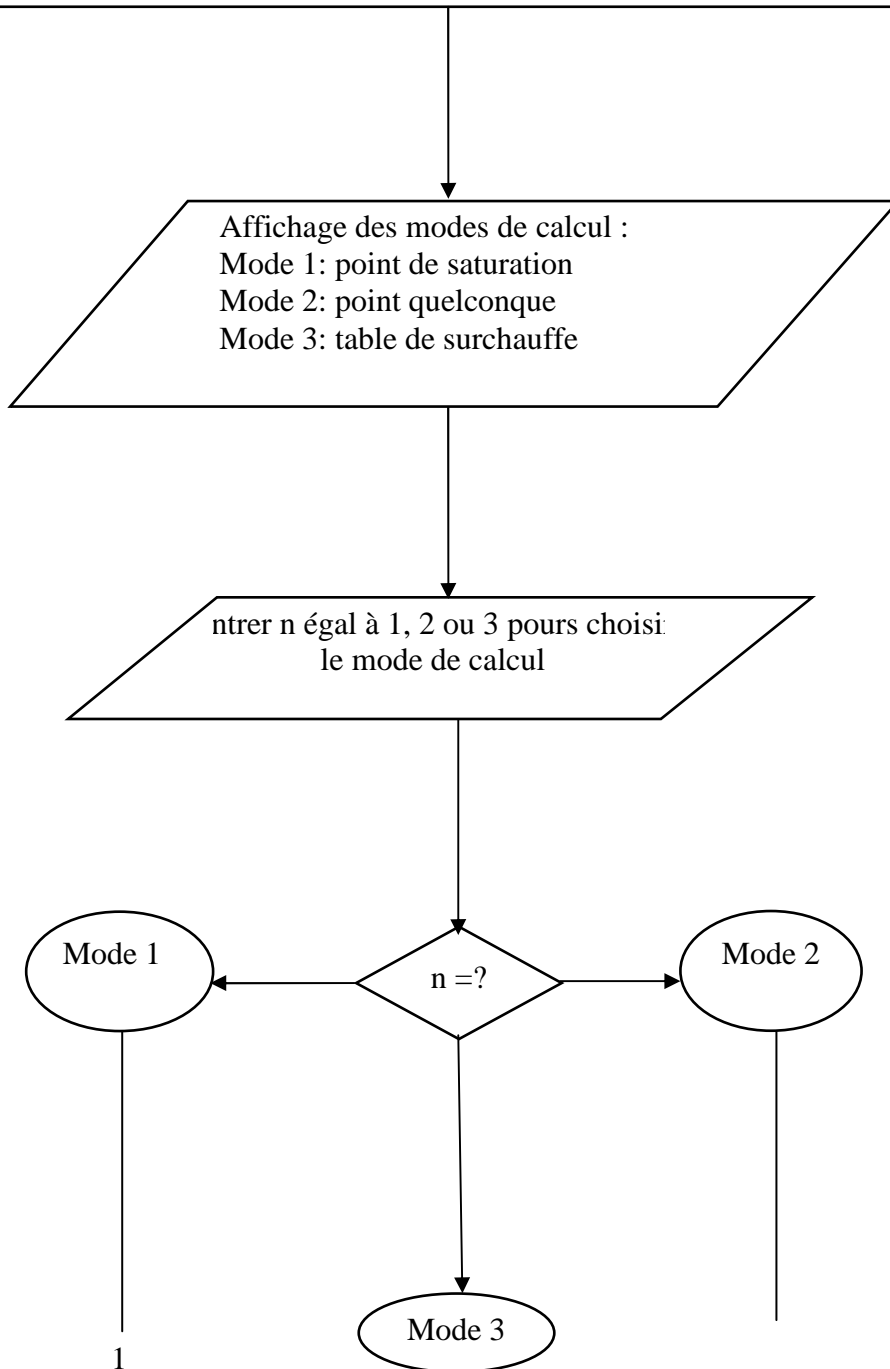
Tableau A.I 5

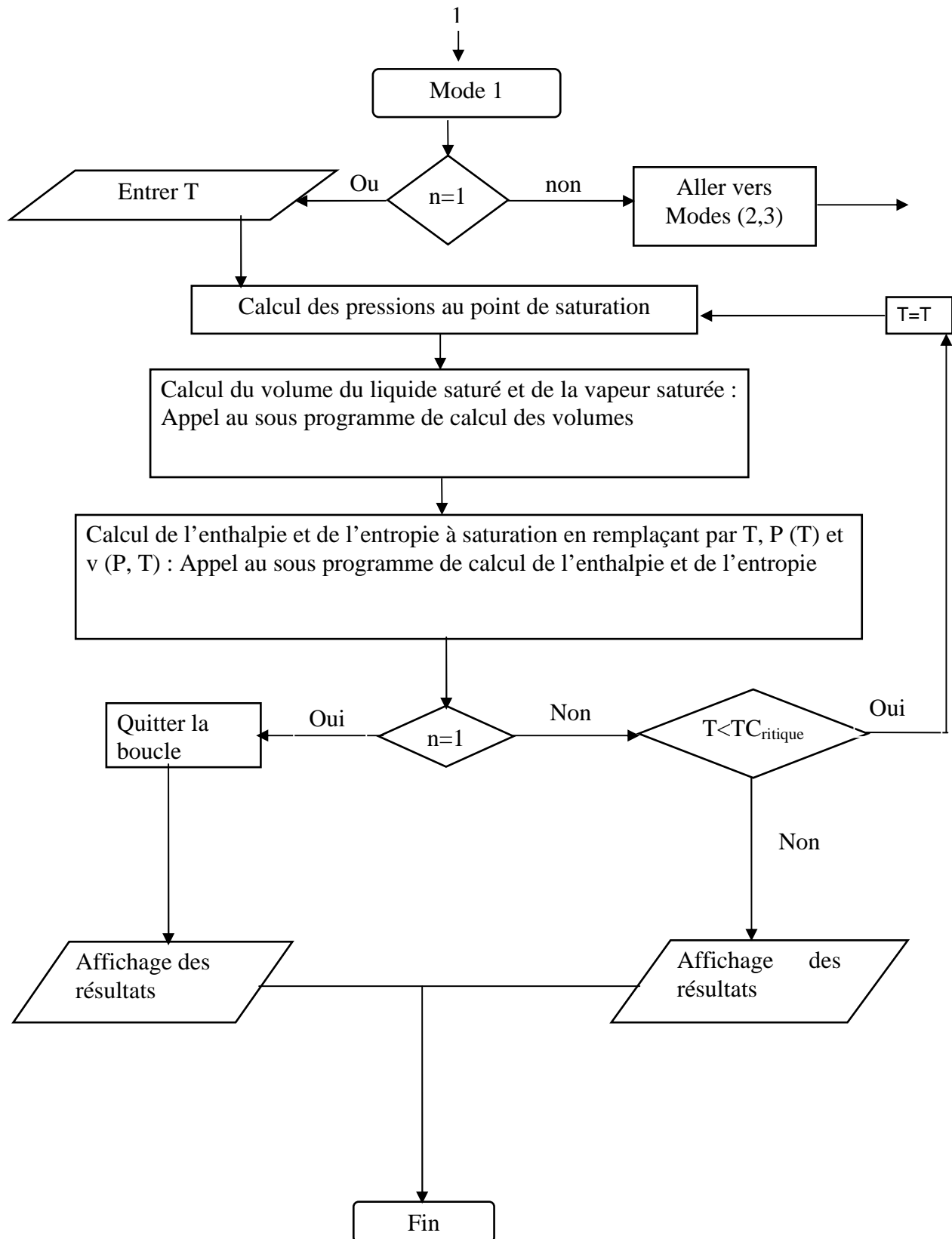
Réfrigérant	M (g/mol)	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm ³ /mol)	ρ_c (kg/m ³)	ω
R22	86.468	232.34	369.3	49.9	167.9	515	0.221
R32	52.024	221.5	351.26	57.77	123	424	0.277
R123	152.931	300.84	456.82	36.66	276	555	0.283
R125	120.022	224.66	339.17	36.18	211	568	0.301
R134	102.031	250.16	391.74	46.06	190	536	0.29
R134a	102.031	247.07	374.27	40.65	199	511	0.326
R141b	116.95	305.25	477.31	42.5	254	461	0.225
R142b	100.495	263.4	410.26	40.4	225	446	0.235
R152a	66.051	249.1	386.41	45.12	180	368	0.277
R290	44.097	231.02	369.83	42.48	200	220	0.152
R600	58.123	272.66	425.12	37.96	255	227	0.200
R600a	58.123	261.34	407.85	36.40	262.7	221	0.186

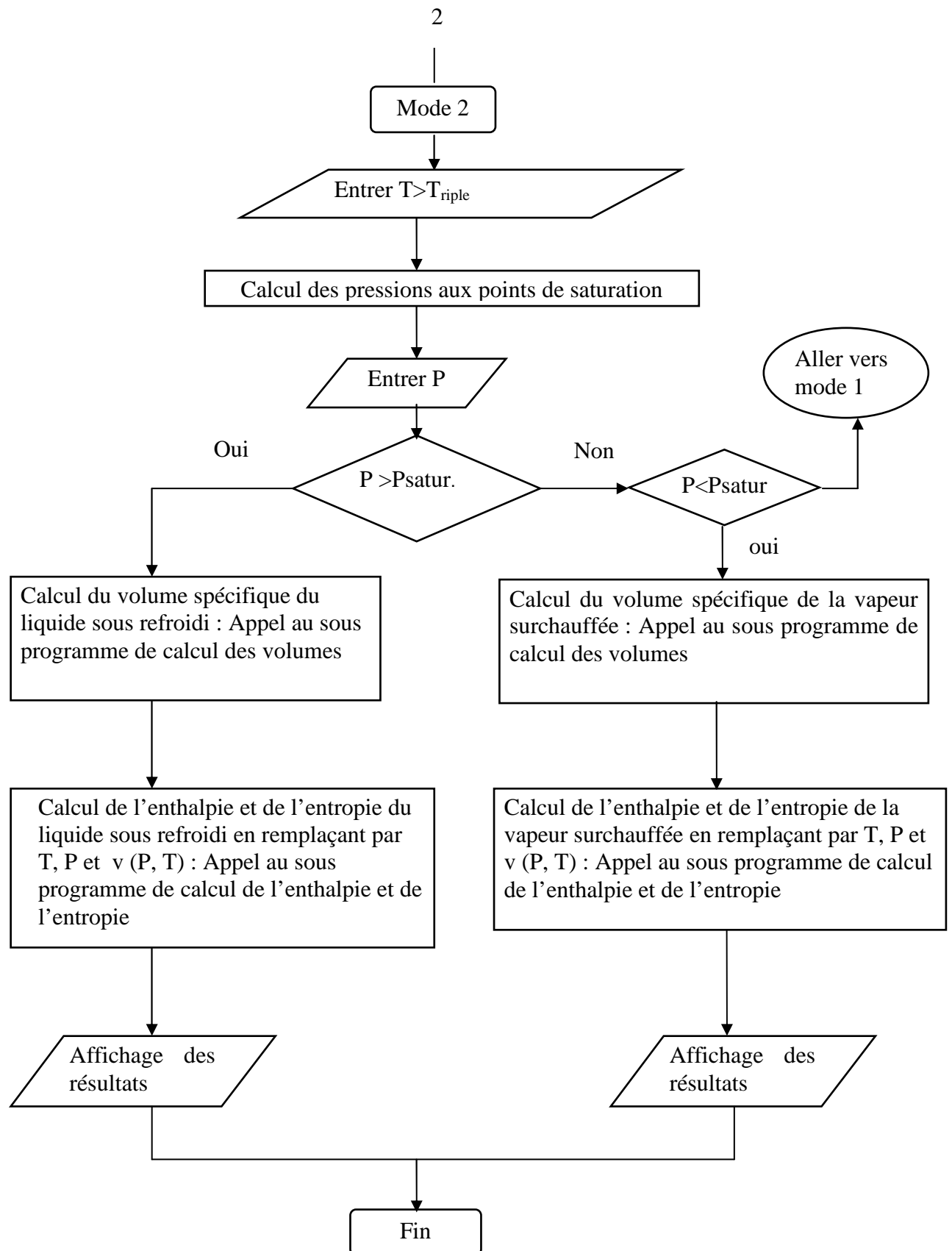
Tableau A.I 6 propriétés de quelques fluides

Produit	Formule	Indice d'impact sur l'ozone (1)	Applications principales	Réglementation
11	CCI ₂ F ₂	1	Mousses, aérosols	Produits réglementés (CFC et halons)
12	CCI ₂ FCCIF ₂	1	Froid, aérosols mousses	
113	CCIF ₂ CCIF ₂	0.8	Solvants, PCTFE	
114	CF ₃ CF ₂ CI	1	Aérosols	
115	CBrCIF ₂	0.6	Froid	
12B1	CF ₃ Br	3	Extinction	
13B1	CHCIF ₂	10	Extinction	
22	CHCIF ₂	0.06	Froid, PTFE	Substances de transition réglementées (HCFC)
141b	CH ₃ CCI ₂ F	0.11	Mousses, solvants	
142b	CH ₃ CCIF ₂	0.07	Mousses,	
123	CF ₃ CHCI ₂	0.02	Mousses, froid	
124	CF ₃ CHCIF	0.02	Froid	
125	CF ₃ CHF ₂	0	Froid	Produits non réglementés (HFC)
134a	CF ₃ CH ₂ F	0	Froid	
143a	CH ₃ CF ₃	0	Froid	
152a	CH ₃ CHF ₂	0	Froid	
32	CH ₂ F ₂	0		

Figure A.II.1 Organigramme pour le calcul des propriétés thermodynamique à partir de l'équation de Peng - Robinson







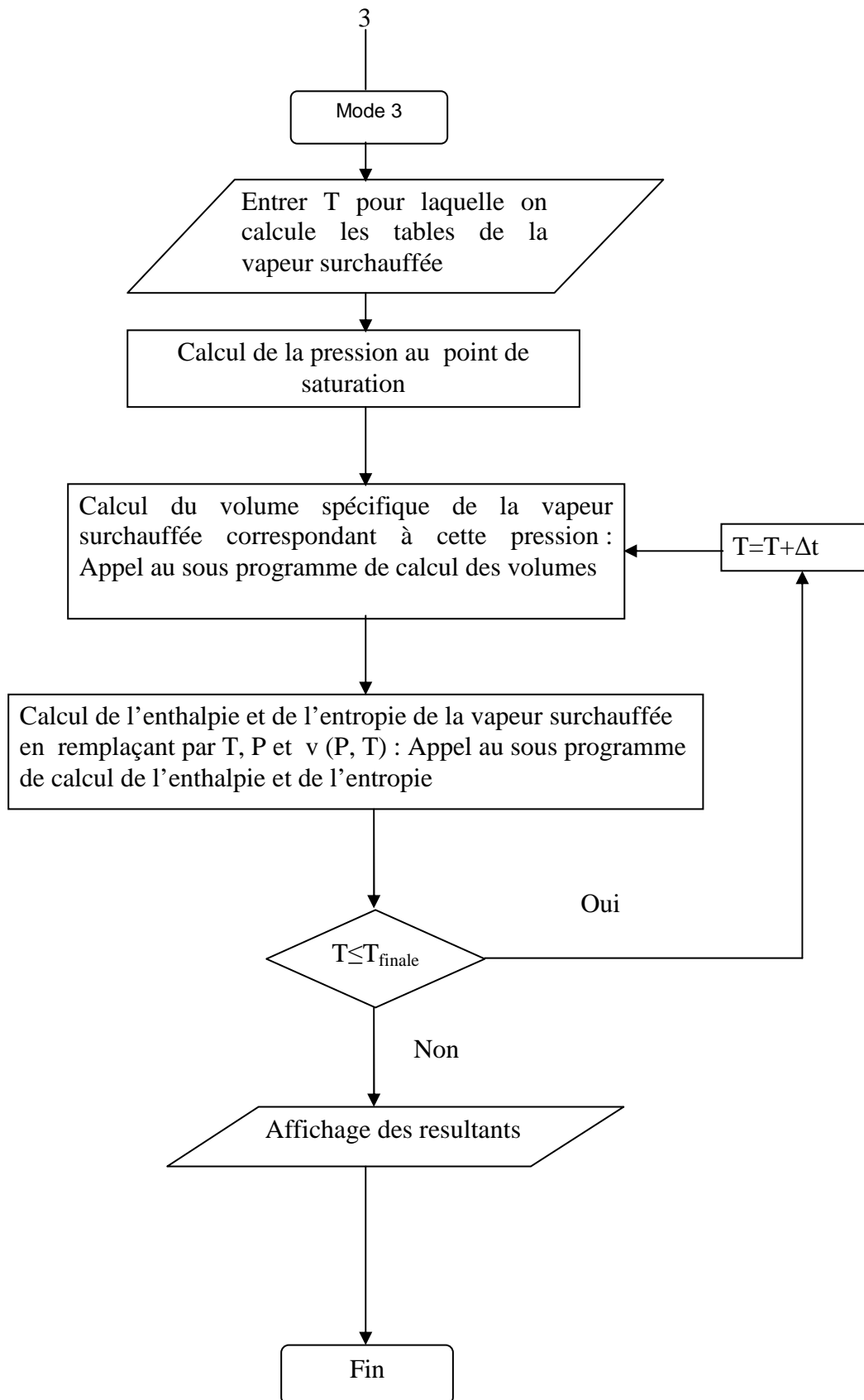


Figure A.II.2. Organigramme du sous programme qui calcul le volume spécifique à partir de la résolution de l'équation d'état (méthode de Newton-Raphson)

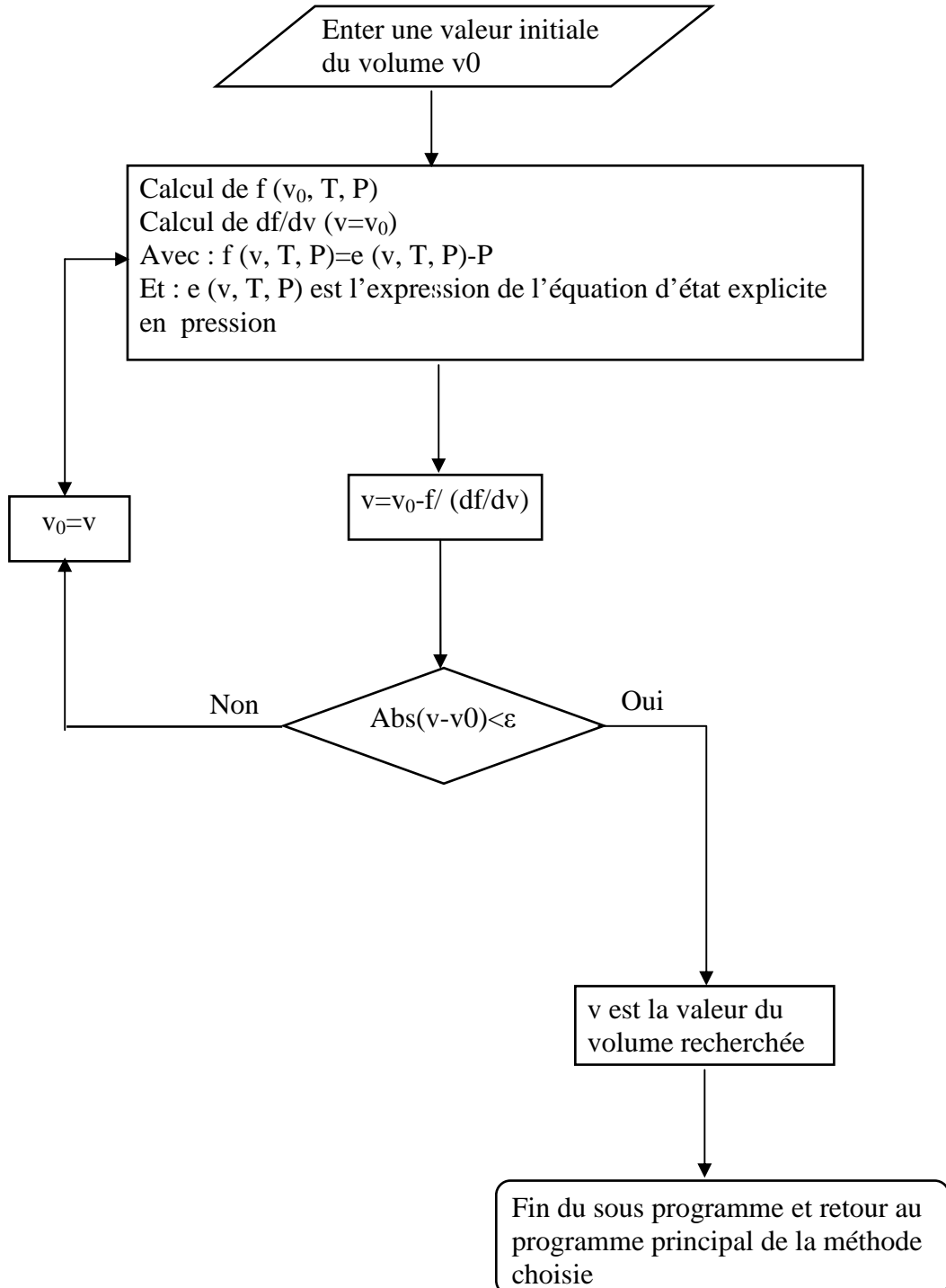
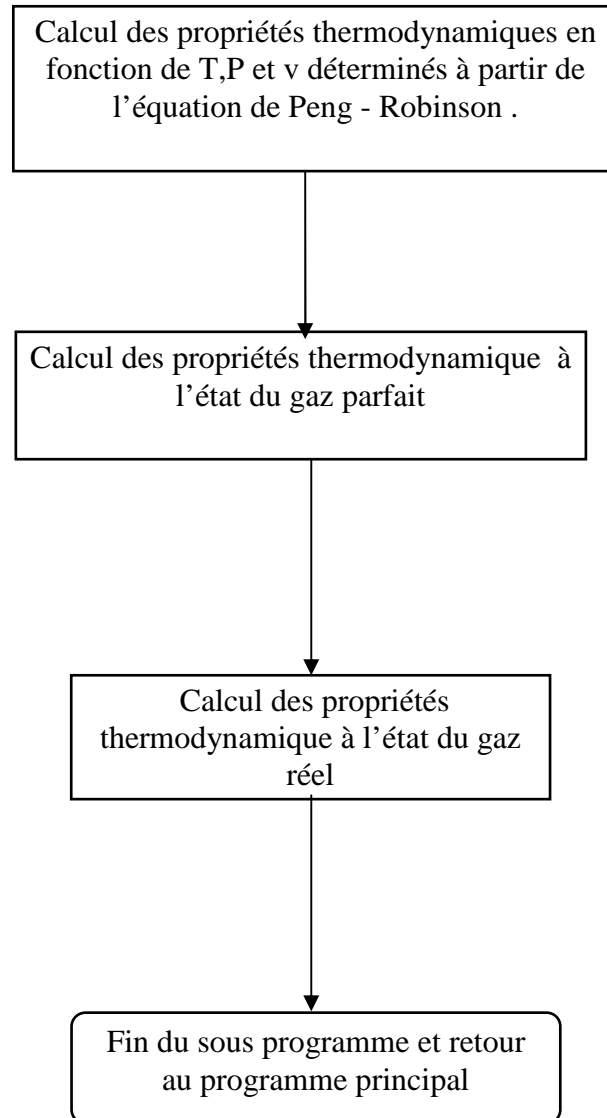


Figure A.II.3 Organigramme du sous programme qui calcul l'enthalpie et l'entropie



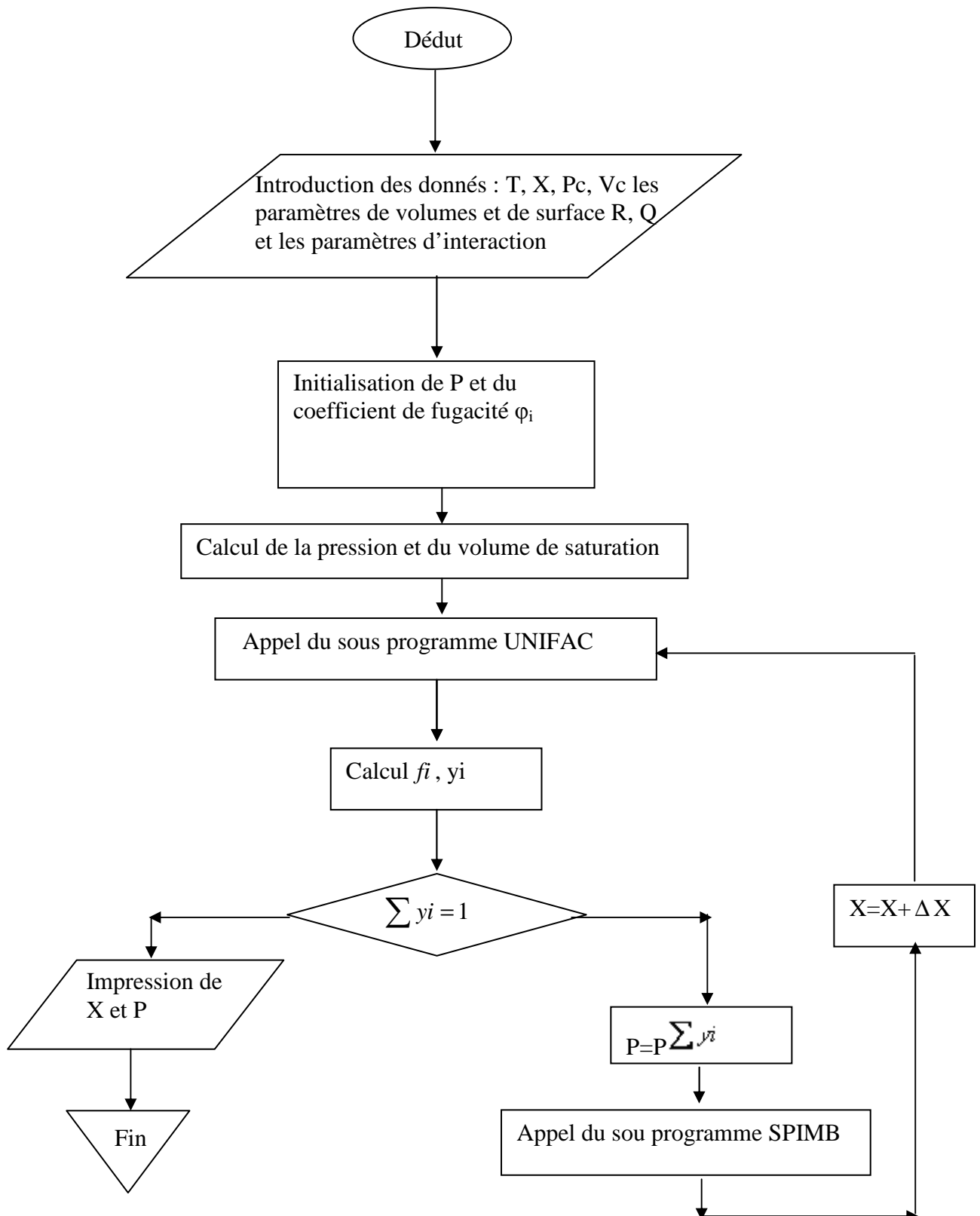


Figure A-II-4 organigramme de calcul de l'équilibre liquide vapeur à T constante

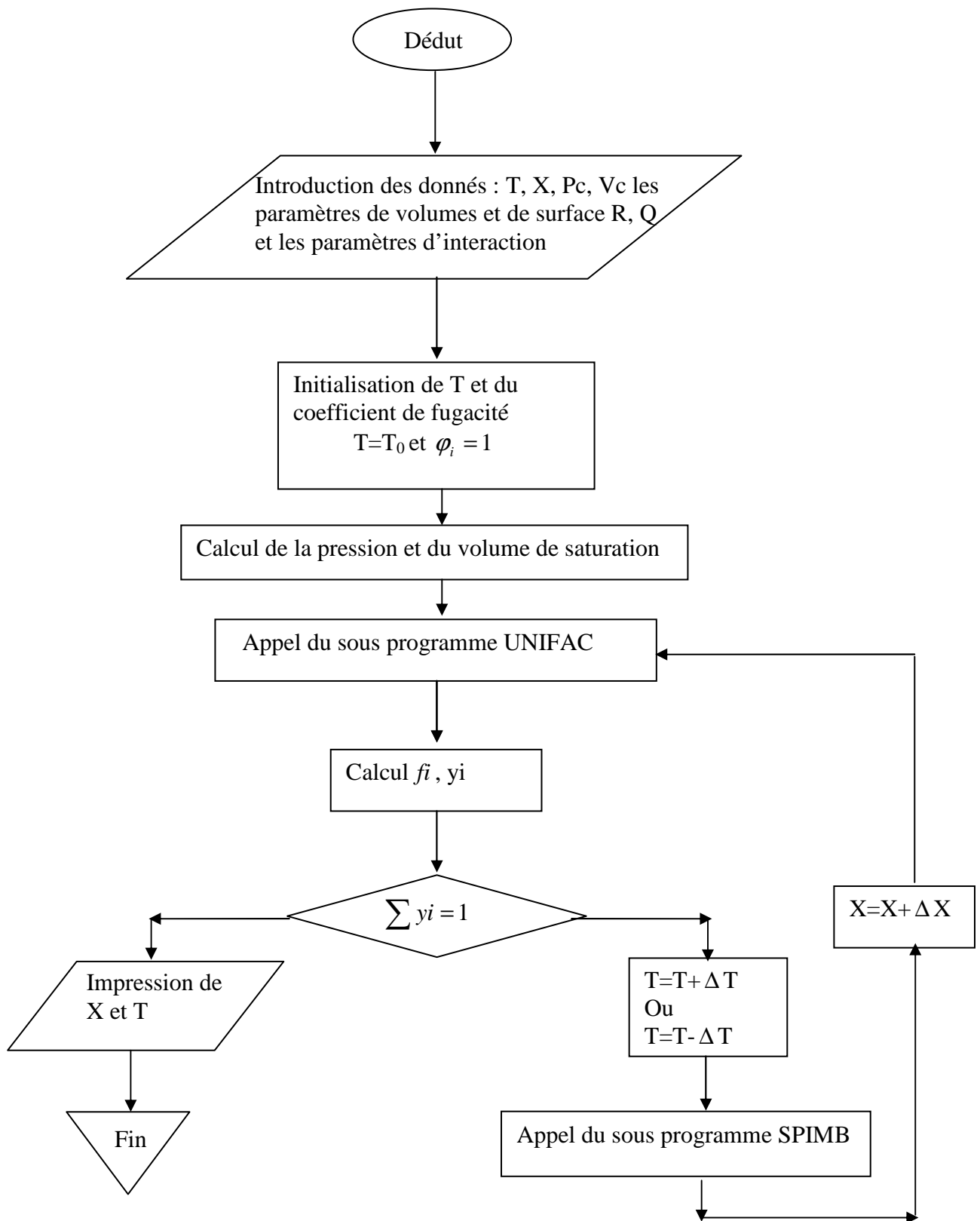


Figure A-II-5 organigramme de calcul de l'équilibre liquide vapeur à P constante

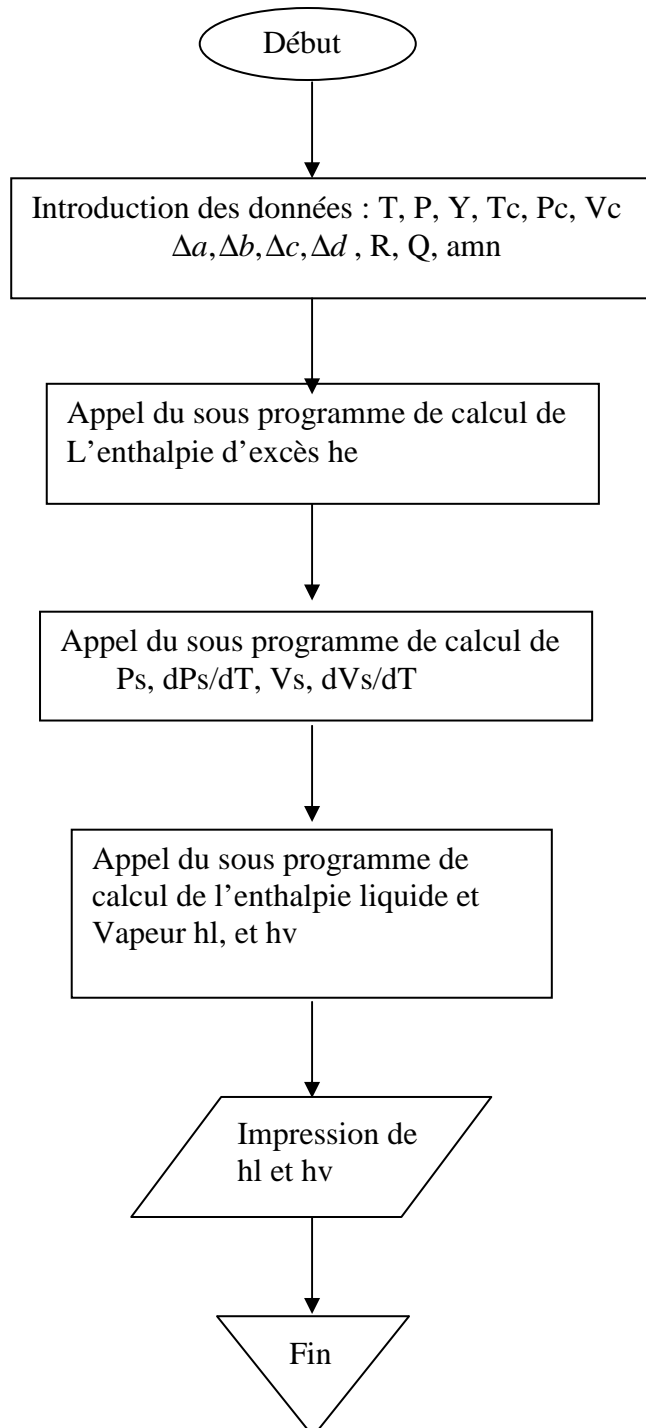


Figure A-II-6 organigramme de calcul de l'enthalpie du mélange liquide et vapeur

Annexe 3

I- Résolution d'une équation du troisième degré

Soit l'équation du troisième degré suivante :

$$Z^3 - k.Z^2 + m.Z - n = 0 \quad (\text{A3-1})$$

Si nous remplaçons Z par $(X+k/3)$ alors nous aurons :

$$X^3 + 3.p.X + 2q = 0 \quad (\text{A3-2})$$

Avec :

$$p = \frac{m}{3} - \left(\frac{k}{3}\right)^2 \quad (\text{A3-3})$$

$$q = \left(\frac{k}{3}\right)\left(p + \frac{m}{6}\right) - \frac{n}{2} \quad (\text{A3-4})$$

Posons :

$$h = p^3 + q^2 \quad (\text{A3-5})$$

En fonction des valeurs de h, l'équation (A3-1) admet les racines suivantes :

1/ $h > 0$; (une racine réelle triple)

$$Z = \frac{k}{3} + (h^{0.5} - p)^{1/3} + (-h^{0.5} - p)^{1/3} \quad (\text{A3-6})$$

2/ $h=0$; (deux racines réelles)

$$Z_1 = \frac{k}{3} + 2(-p)^{0.5} \quad ; \quad Z_2 = Z_3 = \frac{k}{3} - (-p)^{0.5} \quad (\text{A3-7})$$

3/ $h<0$; (trois racines réelles)

$$Z_j = \frac{k}{3} + 2(-p)^{0.5} \cos\left(\frac{\phi}{3} + 120(j-1)\right) \quad (\text{A3-8})$$

Ou : $J = 1, 2, 3$

$$\phi = \text{Arc cos}\left(\frac{q}{p^{1/5}}\right) \quad (\text{A3-9})$$

Pour $h>0$, l'équation d'état n'admet qu'une seule racine qui correspond soit à la phase vapeur, soit à la phase liquide.

Pour $h=0$, ce cas est fort improbable dans le cas des fluides réels.

Pour $h<0$, l'équation d'état admet trois racines, la plus petite correspond à la phase liquide. La plus grande correspond à la phase gazeuse.