



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE HADJ LAKHDAR BATNA
FACULTÉ DE TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE MÉCANIQUE

THÈSE

Présentée pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences
Spécialité : MÉCANIQUE
Option : ENERGITIQUE

Par
Saida FEDALI

THEME

Recherche de Nouveaux Réfrigérants : Modélisation et Expérimentation

Soutenue publiquement le/.../..... devant le jury composé de :

Hocine BENMOUSSA	Professeur, Université Hadj Lakhdar - Batna	Président
Cherif BOUGRIOU	Professeur, Université Hadj Lakhdar - Batna	Rapporteur
Hakim MADANI	M.Conférences A, Université Hadj Lakhdar - Batna	Co-Rapporteur
Zoubir NEMOUCHI	Professeur, Université Mentouri - Constantine	Examineur
Abdelmalek HASSEINE	Professeur, Université Mohamed Khider - Biskra	Examineur
Mourad KOURICHI	M.Conférences A, Université Kasdi Merbah - Ouargla	Examineur

Remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord au Professeur Cherif BOUGRIOU (mon encadreur d'Ingéniorat d'Etat, de Magister puis de cette thèse) et au Docteur Hakim MADANI (mon encadreur de thèse) pour ma formation post-graduée.

Je remercie aussi le Dr Christophe COQUELET pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire TEP (Thermodynamique et Equilibre entre Phases) de l'école des Mines de Paris et pour son aide précieuse qui m'a permis de passer le stage dans les meilleures conditions.

Je tiens également à remercier Monsieur Alain VALTZ pour son aide précieuse sur le plan expérimental sans oublier ses explications, ainsi que tous les membres du laboratoire de TEP.

J'exprime toute ma gratitude aux membres de Jury, en commençant par le Professeur Hocine BENMOUSSA pour avoir accepté de présider ce jury de thèse.

Je remercie également Monsieur Zoubir NEMOUCHI, Professeur au département de Mécanique de l'Université de Constantine 1, Monsieur Abdelmalek HASSEINE, Professeur à l'Université de Biskra et Monsieur Mourad KOURICHI, Maitre de Conférences « A » à l'Université d'Ouargla pour avoir accepté d'examiner cette Thèse.

Un grand merci à mes amis (ies) et collègues, sans oublier tous les membres de ma famille qui m'ont toujours encouragé et soutenu pendant le long de ma formation.

Table des matières

Remerciements	
Notations	I
Liste des figures	IV
Liste des tableaux	VII
Introduction générale	1

Chapitre 1. Introduction-Positionnement du problème 4

1.1. Introduction	5
1.2. Objectifs	5
1.3. Cycle de réfrigération : technique de la compression de vapeur	6
1.3.1. Cycle de base à compression de vapeur	6
1.3.2. Coefficient de performance	7
1.4. Réfrigérants pour les cycles à compression de vapeur	9
1. 5. Fluides frigorigènes	10
1. 5.1. Générations des fluides frigorigènes	11
1.5.2. Différents types de fluides frigorigènes	11
1. 6. Nomenclature	13
1.7. Potentiel de destruction de la couche d'ozone d'un fluide frigorigène (ODP)	14
1.8. Pouvoir de réchauffement du globe d'un fluide frigorigène (GWP)	16
1.9. Fluides et systèmes étudiés	16
1.10. Propriétés physico-chimiques de R134a	16
1.11. Introduction d'un nouveau fluide réfrigérant R1234yf	18
1.12. Conclusion	19
Bibliographie du chapitre	20

Chapitre 2. Comportement de phases des systèmes binaires et de la classification de van Konvenburg et Scott 21

2.1. Introduction	22
2.2. Equilibre liquide-vapeur	22
2.2.1. Corps pur	23
2.2.2. Mélange	25

2.2.3. Variance	26
2.3. Etat azéotropique	27
2.3.1. Point azéotrope	28
2.3.2. Lieu du point azéotrope	28
2.4. Etat critique	30
2.4.1. Point critique	30
2.4.2. Lieu du point critique	30
2.5. Classification de van Konynenburg et Scott	31
2.5.1. Classification de van Konynenburg et Scott pour l'azéotrope	32
2.5.2. Classification de van Konynenburg et Scott pour le point critique	35
2.6. Conclusion	40
Bibliographie du chapitre	41

Chapitre 3. Méthodologie de prédiction de point azéotrope et détermination du point critique 42

3.1. Introduction	44
3.2. Prédiction du point azéotropique et détermination du point critique	44
3.2.1. A partir des données expérimentales	44
3.2.2. A partir d'un modèle thermodynamique	47
3.3. Les techniques expérimentales utilisées pour déterminer les points critiques des mélanges binaires de réfrigérants	50
3.3.1. Objectifs	51
3.3.2. Méthode statique/Méthode analytique	51
3.3.3. Méthode dynamique/ Méthode synthétique	51
3.3.4. Description de l'appareil utilisant la méthode statique-analytique	52
3.3.5. Description de l'appareil utilisant la méthode dynamique-synthétique	54
3.4. Conclusion	60
Bibliographie du chapitre	61

Chapitre 4. Résultats et discussions 62

4.1. Introduction	64
4.2. Propriétés des corps purs	64
4.3. Présentation de l'étude	65
4.4. Illustration graphique des résultats	66
4.4.1. Calcul d'azéotrope	66

4.4.2. Calcul du Point critique	77
4.5. Comparaison entre les deux méthodes (Volatilité Relative et Méthode de lois d'échelle)	82
4.6. Comparaison avec les données de la littérature	83
4.7. Application du modèle sur d'autres mélanges	84
4.8. Remplacement du R134a par un fluide HFO à GWP réduit, le R1234yf	86
4.9. Comparaisons de performances des mélanges étudiés	89
4.9.1. Exemple de calcul pour le système R134a+R290	89
4.10. Conclusion	93
Référence du chapitre	94
Conclusion générale et perspectives	96
Annexes	98

Nomenclature

Les symboles utilisés dans ce manuscrit sont présentés dans ce paragraphe.

Alphabet latin

<u>Symbole</u>	<u>Signification</u>	<u>Unité</u>
a	Paramètre de l'équation d'état (paramètre énergétique)	J. m ³ .mol ⁻²
b	Paramètre de l'équation d'état (covolume molaire)	m ³ .mol ⁻¹
B	Point de Bancroft	—
C ₁ , C ₂ , C ₃	Coefficient de Mathias-Copeman	—
C	Constante numérique égale à -0.62323 et nombre de constituants du mélange	—
G	Enthalpie libre de GIBBS	J
g	Enthalpie libre de GIBBS molaire	J. mol ⁻¹
h	Enthalpie	kJ/kmol
K _i	Coefficient de partage du constituant i : $K_i = y_i/x_i$	—
P	Pression	MPa
Q	Chaleur	J
R	Constante universelle des gaz parfait	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
T	Température	K
V	Phase vapeur	
v	Volume molaire	m ³ .mol ⁻¹
W	Travail	J
x	Fraction molaire de la phase liquide	—
y	Fraction molaire de la phase vapeur	—

Lettre grecques

<u>Symbole</u>	<u>Signification</u>	<u>Unité</u>
α	Fonction alpha	—
α_{ji}	Paramètres d'interaction binaire NRTL	—
α_{ij}	Volatilité relative	—
τ_{ij}, τ_{ji}	Paramètres d'interaction binaire NRTL	J.mol ⁻¹
k_{ij}	Paramètre d'interaction binaire entre les molécules <i>i</i> et <i>j</i>	—
γ_i	Coefficient d'activité du constituant <i>i</i>	—
Φ_i	Coefficient de fugacité du constituant <i>i</i> dans un mélange	—
Ω_a	Constate intervenant dans le paramètre a d'une équation d'état cubique	—
Ω_b	Constate intervenant dans le paramètre b d'une équation d'état cubique	—
υ	Variance	—
φ	Nombre de phases	—
λ_1, λ_2 et μ	Paramètres ajustables	—

Indices et exposants

<u>Symbole</u>	<u>Signification</u>
C	Critique et chaude
cb	Cricondenbar
ct	Cricodentherm
E	Excès
e	ébullition
F	Froide
<i>i, j</i>	Espèce moléculaire
L	Liquide
V	Vapeur
1	Corps purs le plus volatil
2	Corps purs le moins volatil

Abréviations

<u>Symbole</u>	<u>Signification</u>
Az	Azéotrope
Az'	Biazéotrope
BIASU	Biais
CFC	Chlorofluorocarbures
COP	Coefficient de performance
F _{obj}	Fonction objectif
GWP	Potentiel de réchauffement d'un gaz
HFC	Hydrofluorocarbure
HCFC	Hydrochlorofluorocarbure
L	Phase liquide
LL	Liquide- liquide
LV	Liquide-vapeur
LLV	Liquide- liquide-vapeur
MRDU	Déviations relatives de valeurs absolues
NRTL	Non random two liquids
ppm	Partie par million
PCTS	Point critique terminal supérieur
PCTI	Point critique terminal inférieur
ROLSI	Rapide on line sampler injector
SAO	Substances Appauvrissant la couche d'Ozone

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1.1	Evaporation et condensation d'un fluide	6
Figure 1.2	Cycle frigorifique théorique	7
Figure 1.3	Diagrammes pression-volume (P-V) et température- entropie (T-S) pour un cycle de Carnot entre les températures T_C et T_F	8
Figure 1.4	Schéma et diagramme T-S pour un cycle idéal à compression de vapeur (cycle de Rankine inverse)	8
Figure 1.5	Progression des frigorigènes à travers quatre générations	11
Figure 1.6	Concentrations simulées des SAO résultant des émissions suivant les amendements du Protocol de Montréal	15
Figure 1.7	Diagramme de Mollier du fluide frigorigène R134a	17
Figure 1.8	Pressions de vapeur d'isomères de propène fluorés	19

Chapitre 2

Figure 2.1	Equilibre liquide-vapeur	23
Figure 2.2	Relation pression-volume pour un corps purs	23
Figure 2.3	Relation pression-température pour un corps purs	24
Figure 2.4	Relation pression-volume pour un mélange binaire	25
Figure 2.5	Relation pression-température pour un mélange binaire	25
Figure 2.6	Diagramme isotherme et isobare pour un mélange binaire idéal	27
Figure 2.7	Configurations du comportement azéotropique de mélanges binaires	29
Figure 2.8	Configurations de comportements de phases lorsque des domaines ELV et ELL s'intersectent	30
Figure 2.9	Point critique dans un diagramme de phases binaire	30
Figure 2.10	Illustration du lieu des points critiques reliant les points critiques des corps purs 1 et 2 dans un mélange binaire	31
Figure 2.11	Différentes classes des systèmes binaires	32
Figure 2.12	Diagramme (P,T) de type I montrant un point de Bancroft (B)	33
Figure 2.13	Azéotrope positif dans le diagramme de type I	34
Figure 2.14	Comportements d'un biazéotrope dans un diagramme (P,T) de type II	34
Figure 2.15	Diagramme de type I dans le plan P-T	36
Figure 2.16	Diagramme de type I dans le plan Pxy	36
Figure 2.17	Diagramme de type II dans le plan P-T	37
Figure 2.18	Diagramme de type III dans le plan P-T	38

Figure 2.19	Diagramme de type IV dans le plan P-T	38
Figure 2.20	Diagramme de type V dans le plan P-T	39
Figure 2.21	Diagramme de type VI dans le plan P-T	40

Chapitre 3

Figure 3.1	Diagramme de résolution	43
Figure 3.2	Organigramme de la méthode de la volatilité relative	45
Figure 3.3	Organigramme de la méthode de lois d'échelle	46
Figure 3.4	Organigramme de la corrélation de van Poolen	47
Figure 3.5	Schéma de l'appareillage basé sur la méthode statique-analytique	52
Figure 3.6	Cellule d'équilibre (avec deux échantillonneurs fixes)	53
Figure 3.7	Echantillonneur ROLSI ^M	54
Figure 3.8	Schéma de l'appareillage "dynamique-synthétique"	54
Figure 3.9	Photo de l'installation "dynamique-synthétique"	55
Figure 3.10	Photo de la balance analytique	56
Figure 3.11	Chargement du mélange : R1234yf et R23	56
Figure 3.12	Transfert du mélange à partir de la presse volumétrique vers la pompe syringe	57
Figure 3.13	Photo des appareils de mesures	58
Figure 3.14	Photo de l'enceinte thermostaté à l'intérieure	59
Figure 3.15	Photo de transition d'un fluide de l'état sous-critique à l'état critique	59

Chapitre 4

Figure 4.1	Organigramme du modèle thermodynamique	63
Figure 4.2	Volatilité relative (α) du mélange RC270 + R134a en fonction de la fraction molaire du composé le plus volatil (x_1)	68
Figure 4.3	Volatilité relative (α) du mélange R1270 + R134a en fonction de la fraction molaire du composé le plus volatil (x_1)	69
Figure 4.4	Erreur relative de la fraction molaire x_{az} (RC270+R134a)	70
Figure 4.5	Erreur relative de la pression P_{az} (RC270+R134a)	70
Figure 4.6	Erreur relative de la fraction molaire x_{az} (R1270+R134a)	71
Figure 4.7	Erreur relative de la pression P_{az} (R1270+R134a)	71
Figure 4.8	Fraction molaire d'azéotrope en fonction de la température x_{az} (RC270+R134a)	72
Figure 4.9	Pression d'azéotrope en fonction de la température P_{az} (RC270+R134a)	72
Figure 4.10	Fraction molaire d'azéotrope en fonction de la température x_{az} (R1270+R134a)	72

Figure 4.11	Pression d'azéotrope en fonction de la température P_{az} (R1270+R134a)	73
Figure 4.12	Fraction molaire d'azéotrope en fonction de la température x_{az} (R290+R134a)	73
Figure 4.13	Pression d'azéotrope en fonction de la température P_{az} (R290+R134a)	73
Figure 4.14	Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système RC270+R134a	74
Figure 4.15	Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système R1270 + R134a	75
Figure 4.16	Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système R290 + R134a	75
Figure 4.17	Comparaison de notre modèle avec le modèle de Jong Sung Lim et al pour le R290 + R134a	76
Figure 4.18	Volatilité relative (α_{12}) du mélange R744 + R134a en fonction de la fraction molaire du composé le plus volatil (x_1)	77
Figure 4.19	Volatilité relative (α_{12}) du mélange R116 + R134a en fonction de la fraction molaire du composé le plus volatil (x_1)	78
Figure 4.20	Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système R744 + R134a	78
Figure 4.21	Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système R116 + R134a	79
Figure 4.22	Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système binaire R116 + R134a	79
Figure 4.23	Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système binaire R744 + R134a	80
Figure 4.24	Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système binaire R116 + R134a	81
Figure 4.25	Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système binaire R744 + R134a	82
Figure 4.26	Représentation des points critiques pour le système R116 + R134a	82
Figure 4.27	Représentation des points critiques pour le système R744 + R134a	83
Figure 4.28	Diagramme PT de système binaire R116 +R134a	84
Figure 4.29	Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système R32 + R134a	85
Figure 4.30	Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système R143a + R134a	85
Figure 4.31	Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système R22 + R134a	85
Figure 4.32	Diagramme du modèle	86
Figure 4.33	Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système R32 + R1234yf	87
Figure 4.34	Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système R125 + R1234yf	87
Figure 4.35	Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système R744 + R1234yf	88
Figure 4.36	Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système R134a + R1234yf	88
Figure 4.37	Exemple d'application pour le système R134a+R290 (50/50)	89
Figure 4.38	Variation de COP en fonction de la composition molaire de R134a	90
Figure 4.39	Comparaison de COP des mélanges binaires étudiés à base R134a	91
Figure 4.40	Comparaison de COP des mélanges binaires étudiés a base R1234yf	92
Figure 4.41	Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système R134a + R152a	92

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau 1.1	Groupe de sécurité pour les fluides frigorigènes	10
Tableau 1.2	Comportements dans l'atmosphère CFC, HCFC, HFC	10
Tableau 1.3	Gaz à effet de serre : émissions en 2000 (en tonnes) d'après l'European Partnership for Energy and Environment (EPEE)	15
Tableau 1.4	Valeurs de GWP relatif d'après l'European Partnership for Energy and Environment (EPEE)	16
Tableau 1.5	Généralité sur R134a	17
Tableau 1.6	Propriétés thermophysiques	17
Tableau 1.7	Propriétés de HFO 1234yf et HFCF 134a	18

Chapitre 2

Tableau 2.1	Représentation de pourcentage de chaque configuration des diagrammes (P,T)	35
-------------	--	----

Chapitre 3

Tableau 3.1	Paramètres de l'équation (3.5)	48
-------------	--------------------------------	----

Chapitre 4

Tableau 4.1	Propriétés des différents corps purs	64
Tableau 4.2	Prédiction d'azéotrope pour RC270 + R134a	66
Tableau 4.3	Prédiction d'azéotrope pour R1270 + R134a	66
Tableau 4.4	Prédiction d'azéotrope pour R290 + R134a	67
Tableau 4.5	Exemple de calcul de la volatilité relative pour le système RC270 + R134a à la température 273,15 K	67
Tableau 4.6	Exemple de calcul de la volatilité relative pour le système R1270 + R134a à la température 253,15 K	68
Tableau 4.7	Positions d'azéotropes expérimentales et calculées du système RC270 + R134a pour différents isothermes	69
Tableau 4.8	Positions d'azéotropes expérimentales et calculées du système R1270 + R134a pour différents isothermes	69
Tableau 4.9	Positions d'azéotropes expérimentales et calculées du système R290 + R134a pour différents isothermes	70
Tableau 4.10	Equations de la courbe de tendance des mélanges binaires $P_{az} = f(T)$ et $x_{az} = f(T)$	74
Tableau 4.11	Comparaisons entre les valeurs x_{az} et P_{az} de notre travail et les données de la littérature	76

Tableau 4.12	Déterminations des positions de points critiques pour le système R744+R134a	77
Tableau 4.13	Déterminations des positions de points critiques pour le système R116+R134a	77
Tableau 4.14	Points critiques expérimentaux et calculés par la méthode de lois d'échelle du système R116 + R134a pour différentes isothermes	81
Tableau 4.15	Points critiques expérimentaux et calculés la méthode de lois d'échelle du système R744 + R134a pour différentes isothermes	81
Tableau 4.16	Prédiction d'azéotrope ou d'état critique pour R32 + R134a et R143a + R134a	84
Tableau 4.17	Résultats de calcul de COP pour le mélange R134a et R290 obtenus par REFPROP 7.1	90
Tableau 4.18	Valeur de COP pour les mélanges étudiés	91

Introduction générale

Quel avenir pour notre planète ?

Actuellement, la demande en froid est trop forte à cause de leurs multiples applications, tels que : le froid domestique, le froid commercial et le froid industriel. La production du froid est au cœur de deux principales menaces pour l'environnement : le phénomène de l'appauvrissement de la couche d'ozone et le réchauffement climatique qui sont les deux problèmes très controversés de ces dernières années.

Les contraintes environnementales énoncées lors du protocole de Montréal (protection de la couche d'ozone) et de Kyoto (protection du climat), nécessitent de trouver et d'exploiter de nouveaux fluides. Le fluide frigorigène idéal n'existe pas, mais néanmoins on essayera l'utilisation de molécules à très faible durée atmosphérique (GWP) car ces molécules ne sont pas toxiques et ininflammables. Pour suivre ces évolutions, les professionnels ont besoin de réajuster leurs repères et leurs connaissances.

Des nombreuses recherches sont menées pour trouver de nouveaux fluides écologiques, dont l'impact sur le réchauffement climatique (Kyoto) et sur la couche d'ozone est faible (Montréal). Tous ces facteurs ont motivé un grand nombre de travaux de recherche avec comme stratégie commune le développement et le test de mélanges des fluides frigorigènes. Par conséquent, les mélanges qui forment des azéotropes et permettant d'avoir les équilibres entre phases jusqu'au point critique, sont de plus en plus recherchés pour leur comportement.

Il est donc essentiel de connaître l'importance du point azéotropique et le point critique : le comportement d'un azéotrope est similaire à des substances pures et sa présence ou non conditionne la faisabilité du procédé de distillation ou de réfrigération. Le point critique présente la limite supérieure du comportement ou s'arrête la frontière liquide/vapeur. Au-delà on parle de fluide super critique, d'où la température critique est la plus haute température à laquelle il puisse y avoir un équilibre liquide vapeur.

Les mesures expérimentales de la courbe d'équilibre liquide-vapeur indiquent directement et avec précision l'existence de l'azéotrope et le point critique (composition, pression et température). Ces mesures sont coûteuses et pas toujours réalisables. Pour ces raisons, les chercheurs ont développé des méthodes théoriques qui permettent la prédiction de l'existence

des points azéotropes et critiques (composition, pression et température). Jusqu'à présent quelques travaux ont été faits sur la prédiction d'un azéotrope ou la détermination du point critique.

Le but principal de ce travail est de développer une méthode qui permettra la prédiction du lieu des points azéotropiques et la détermination des points critiques d'un mélange binaire d'une part. D'autre part, ces mélanges des fluides frigorigènes sans effet de serre et sans effet sur la couche d'ozone (bonnes propriétés environnementales caractérisées par un faible GWP) sont sûrs et performants que les CFC et HFC.

Le R134a est un réfrigérant à fort GWP, utilisé dans certains domaines tel que : le froid domestique, le transport frigorifique et la climatisation automobile, etc. Ces secteurs reçoivent un grand nombre de propositions de fluides de remplacement, les plus répandus sont des mélanges de HFC/HFO dans le but de réduire l'impact néfaste du R134a. Actuellement, un nouveau réfrigérant, le R1234yf, a été proposé comme une alternative prometteuse : il a un très faible GWP et des propriétés thermodynamiques similaires à celles de R134a. Il est non toxique et très faiblement inflammable.

Dans le cadre de cette thèse, nous allons nous intéresser au 1,1,1,2-Tétrafluoroéthane (R134a). Nous étudierons ce fluide frigorigène en mélange avec d'autres corps purs d'une part. D'autre part, ces mélanges seront comparés avec des mélanges à base de R1234yf suivant les valeurs du coefficient de performance COP.

Le manuscrit est constitué de quatre chapitres :

- Le premier chapitre, donne un aperçu sur le cycle à compression de vapeur, les fluides frigorigènes et leurs conditions d'utilisations.
- La description des comportements de phases des systèmes binaires sous basse et haute pression avec les diagrammes de phase et la classification de van Konynenburg et Scott sont données dans le deuxième chapitre.
- Le troisième chapitre décrit la méthodologie de prédiction et de détermination des propriétés thermodynamiques, particulièrement le point azéotropique et le point critique pour les mélanges binaires. Ainsi, nous décrivons le modèle thermodynamique, et on donne un bref aperçu sur les méthodes expérimentales : méthode statique-analytique et méthode synthétique-dynamique.
- Le cœur de cette thèse sera entièrement consacré à la présentation des résultats de la modélisation pour les différents systèmes binaires, ainsi que leurs discussions et interprétations au quatrième chapitre.

Enfin, on termine ce modeste travail par une conclusion générale qui récapitule les résultats qui nous paraissent les plus importants et les perspectives.

Chapitre 1. Introduction - Positionnement du problème

SOMMAIRE

1.1. Introduction	5
1.2. Objectifs	5
1.3. Cycle de réfrigération : technique de la compression de vapeur	6
1.3.1. Cycle de base à compression de vapeur	6
1.3.2. Coefficient de performance	7
1.4. Réfrigérants pour les cycles à compression de vapeur	9
1. 5. Fluides frigorigènes	10
1. 5.1. Générations des fluides frigorigènes	11
1.5.2. Différents types de fluides frigorigènes	11
1. 6. Nomenclature	13
1.7. Potentiel de destruction de la couche d'ozone d'un fluide frigorigène (ODP)	14
1.8. Pouvoir de réchauffement du globe d'un fluide frigorigène (GWP)	16
1.9. Fluides et systèmes étudiés	16
1.10. Propriétés physico-chimiques de R134a	16
1.11. Introduction d'un nouveau fluide réfrigérant R1234yf	18
1.12. Conclusion	19
Bibliographie du chapitre	20

Ce chapitre présente un aperçu sur le principe de production du froid en se basant sur la production du froid par compression de vapeur (Perkins Evans), les conditions d'utilisation des fluides et le coefficient de performance sont présentés. Les fluides frigorigènes sont décrits (historique, types et nomenclature) ainsi que leurs impacts sur l'environnement (le potentiel de destruction de la couche d'ozone (ODP) et le pouvoir de réchauffement global (GWP)). Le fluide de travail choisit pour cette étude est le R134a pour lequel on présentera ses propriétés physico-chimiques. On notera que HFC-134a est très massivement (Fort GWP), le fluide candidat dans le futur est le R1234yf (HFO) ou ces mélanges. Cette partie est clôturée par une conclusion et une liste de références utilisées.

1.1. Introduction

Le réchauffement climatique et la destruction de la couche d'ozone sont des phénomènes liés. L'appauvrissement de la couche d'ozone et l'augmentation de l'effet de serre sont deux phénomènes différents, l'un chimique et l'autre physique, ils sont la conséquence indirecte de l'activité humaine. L'augmentation de l'effet de serre provient des gaz qui absorbent la chaleur, la destruction de la couche d'ozone est due aux réactions chimiques entre l'ozone et d'autres gaz (dans les deux cas, ceux-ci proviennent essentiellement de l'activité humaine).

L'activité humaine émet par quelques domaines industriels des CFC (chlorofluorocarbures) et les HCFC (hydrochlorofluorocarbures). L'influence des fluides frigorigènes sur l'environnement s'exerce de deux manières :

- Une action participative et destructive de la couche d'ozone, par les HCFC (hydrochlorofluorocarbures) et les CFC (chlorofluorocarbures) du fait de présence de chlore dans leurs molécules. Cette action (moindre pour les HCFC) est caractérisée par l'**ODP**.
- Un effet réverbératif des HCFC et HFC (hydrofluorocarbures), est dénommé « effet de serre », caractérisé par le **GWP**.

L'industrie du froid a besoin de nouveaux fluides frigorigènes (développement de nouvelles molécules et de nouveaux mélanges). Le fluide frigorigène idéal n'existe pas, pour cela on essaiera d'utiliser des molécules à très faible durée atmosphérique (GWP) car ces molécules ne soient ni toxiques, ni inflammables.

1.2. Objectifs

Les objectifs de ce chapitre sont les suivants :

- Avenir des fluides frigorigènes et les différentes contraintes liées au remplacement des fluides frigorigènes anciens.

- Recherche du fluide frigorigène qui est performant énergétiquement et ami à l'environnement ;

1.3. Cycle de réfrigération : technique de la compression de vapeur

1.3.1. Cycle de base à compression de vapeur

Dans ce type de production de froid le liquide a subi le phénomène d'ébullition et de condensation. Le changement d'états liquide – vapeur se fait à une température qui dépend de sa pression, dans les limites de son point de congélation et de sa température critique. En phase d'évaporation, le fluide consomme la chaleur latente d'évaporation et en phase de condensation la chaleur latente doit être rejetée. Le transfert de chaleur de zones de température inférieures à celles des températures plus élevées est appelé réfrigération [1] et [2].

La Figure 1.1 montre la circulation du fluide (évaporation et condensation) dans un cycle de base de réfrigération à des différentes températures et pressions [1].

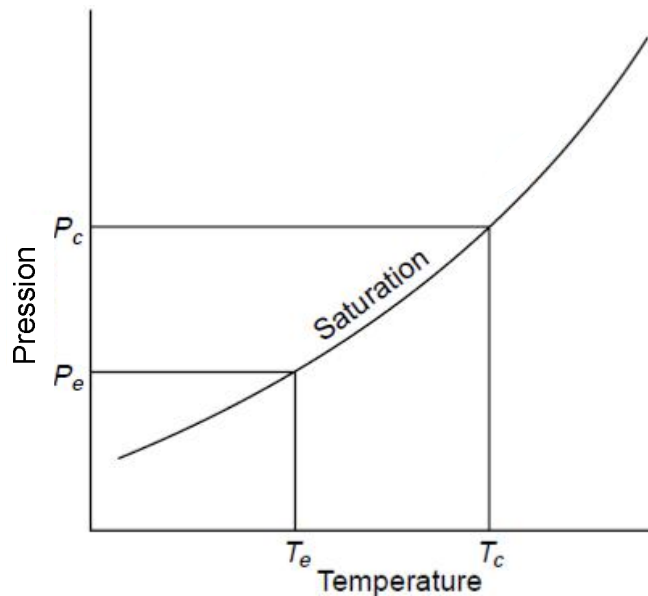


Figure 1.1. Evaporation et condensation d'un fluide [1].

Les appareils qui produisent le froid sont appelés réfrigérateurs et les cycles sur lesquels elles opèrent sont appelés cycles de réfrigération. Plus, les fluides de travail utilisés dans les réfrigérateurs sont appelés les fluides frigorigènes.

Cette technologie est employée dans différentes applications industrielles. La Figure 1.2-a-présente schématiquement une installation à compression de vapeur et les différents éléments.

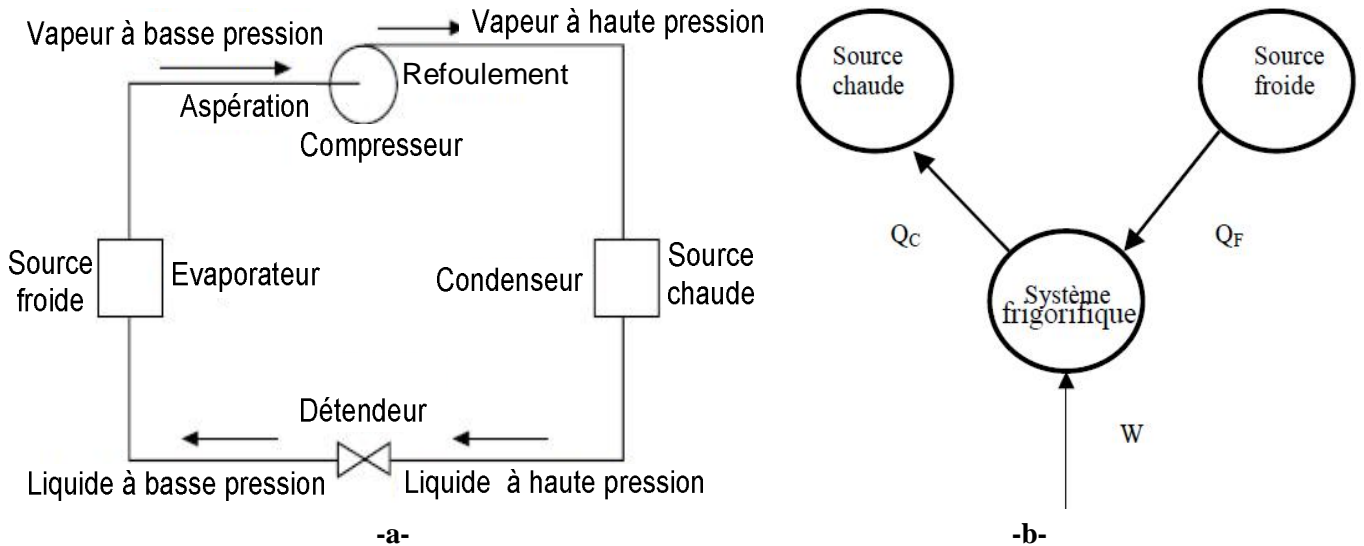


Figure 1.2. Cycle frigorifique théorique : a- Cycle frigorifique de base, b- Principe de réfrigération [1] et [3].

Le système à compression de vapeur est un ensemble de compresseur/ condenseur/ détendeur/ évaporateur. La Figure 1.2-b- illustre le principe de production de froid et Q_C désigne la chaleur allant du système vers la source chaude. Q_F la chaleur transmise de la source froide vers le système [3]. Le système est une machine qui fonctionne par le cycle présenté dans la Figure 1.2.

1.3.2. Coefficient de performance

La performance des réfrigérateurs est évaluée en fonction de coefficient de performance (COP), défini comme :

$$\text{COP} = \frac{\text{énergie thermique utile}}{\text{dépense énergétique}} = \frac{Q_F}{W} \quad (1.1)$$

Le cycle à compression de vapeur utilise l'énergie pour déplacer l'énergie, le rapport de ces deux quantités peut être utilisé directement comme une mesure de performance du système. Ce rapport est le coefficient de performance, qui a été exprimé par Nicolas Léonard Sadi Carnot en 1824 pour un cycle réversible idéal entre deux sources de chaleur, connu sous le nom "cycle de Carnot". Celui-ci est composé de quatre transformations réversibles, deux isentropes adiabatiques et deux isothermes, décrit comme suit [1] et [4] :

- Procédé 1-2 : Evaporation du fluide.
- Procédé 2-3 : Compression du fluide (isentropique).
- Procédé 3-4 : Condensation du fluide.
- Procédé 4-1 : Détente isenthalpique.

avec T_F : température de la source froide, Q_F : source froide.

T_C : température de la source chaude, Q_C : source chaude.

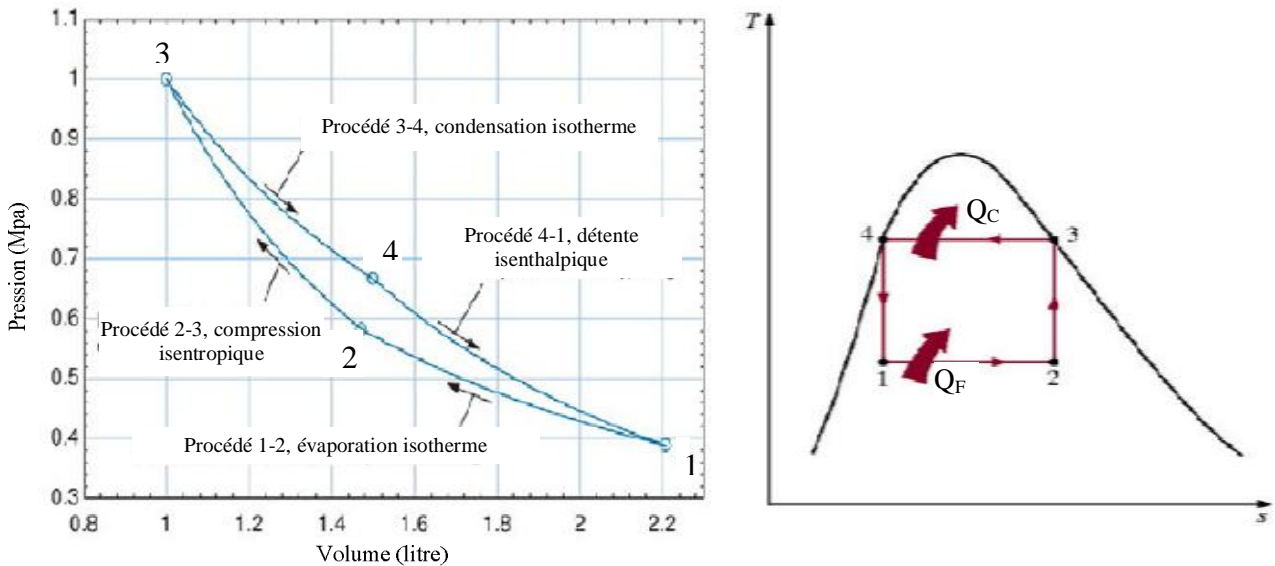


Figure 1.3. Diagrammes pression-volume (P-V) et température- entropie (T-S) pour un cycle de Carnot entre les températures T_C et T_F [4] et [2].

De plus, le diagramme T-S est préféré pour l'analyse du cycle idéal à compression de vapeur.

Compresseur $q = 0 \Rightarrow w = h_3 - h_2$

Condenseur $w = 0 \Rightarrow q_C = h_4 - h_3$

Détendeur $q = w = 0 \Rightarrow h_1 = h_4$

Evaporateur $P = \text{const} \Rightarrow q_F = h_2 - h_1$

Donc, le coefficient de performance :
$$\text{COP} = \frac{q_{2-1}}{w_{2-3}} = \frac{h_2 - h_1}{h_3 - h_2} \quad (1.2)$$

Lorsque, il ya des pertes mécaniques et thermiques dans un circuit réel, le coefficient de performance (COP) sera toujours inférieur à la valeur du Carnot idéal. Le cycle frigorifique idéal à compression de vapeur est représenté ci-dessous (Figure 1.4).

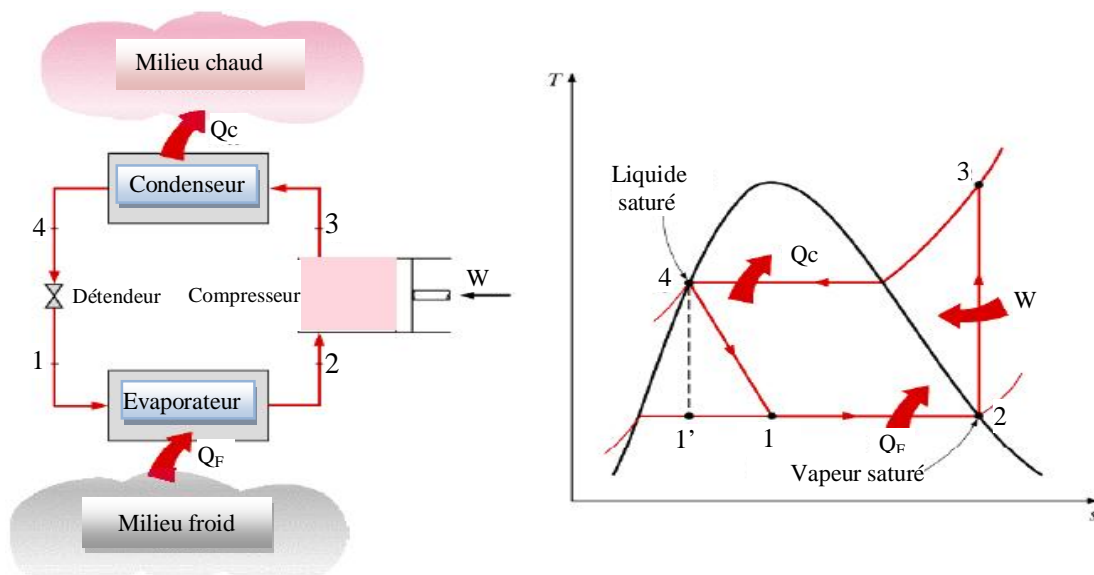


Figure 1.4. Schéma et diagramme T-S pour un cycle idéal à compression de vapeur (cycle de Rankine inverse) [2].

Nous avons décrit au dessus le principe de fonctionnement des machines à compression de vapeur. Nous intéressons dans cette étude au cycle à changement de phases. Ce type présente un intérêt important, lors des changements des phases la pression reste constante. Particulièrement on a choisi le cycle de Perkins-Evans, dont les caractéristiques sont montrées dans la Figure 1.4.

Le cycle à compression de vapeur (Perkins- Evans) est composé de quatre organes principaux : compresseur, condenseur, détendeur, évaporateur. Le fluide frigorigène décrit un cycle fermé en quatre phases à travers le circuit constitué des organes principaux :

- Compression du fluide gazeux ;
- Condensation du fluide gazeux ;
- Détente du fluide liquide ;
- Vaporisation du fluide liquide (production du froid).

1.4. Réfrigérants pour les cycles à compression de vapeur

Les conditions d'utilisation d'un fluide frigorigène sont multiples mais ils n'ont pas tous le même poids quant à la décision finale d'utilisation. Dans ce type des cycles les fluides doivent répondre aux conditions suivantes:

- Chaleur latente de vaporisation élevée ;
- Densité élevée pour les gaz d'aspiration ;
- Ininflammable, non-explosif en et non- corrosif (voir Tableau 1.1) ;
- Les pressions de travail, doivent être pas trop élevés et supérieures à la pression atmosphérique. La pression d'évaporation ne doit pas être trop basse (coût de compression) et la pression de condensation ne doit pas dépasser 25 bars ;
- Température critique très élevée que la température de condensation (pour pouvoir liquéfier la vapeur) et la température d'évaporation doit être supérieure à la température d'ébullition (pour éviter la saturation et la condensation de la vapeur) ;
- Température critique et point triple doivent être en hors de la plage de travail ;
- Coût faible et compétitif, de plus la disponibilité du frigorigène et facilité d'approvisionnement. En outre, que le coût des composants de l'installation imposés par la nature du fluide ;
- Facilité de détection et la susceptibilité des fuites ;
- Compatibilité (huile ; lubrifiant; matériaux métalliques et les élastomères; stabilité chimique et thermique), c'est-à-dire l'action des fluides frigorigènes sur les métaux doit être faible ou nulle et sur les matières plastiques et élastomère (les matériaux de joints) doit être faible ;
- Respectueux de l'environnement (Tableau 1.1 et Tableau 1.2).

Il n y a pas un fluide qui répond à toutes ces propriétés et l'industrie du froid a besoin de nouveaux frigorigènes. Pour solutionner ce problème, différents produits chimiques ont été utilisées

au cours des dernières années. Le fluide frigorigène idéal n'existe pas, pour cela on doit essayer d'utiliser de molécules à très faible durée atmosphérique car ces molécules ne sont ni toxiques, ni inflammables.

	Faiblement toxique	Fortement toxique	
Hautement inflammable	A3	B3	Limite inférieure d'inflammabilité $\leq 0,10 \text{ kg/m}^3$ ou chaleur de combustion $\geq 19\,000 \text{ kJ/kg}$
Moyennement inflammable	A2	B2	Limite inférieure d'inflammabilité $> 0,10 \text{ kg/m}^3$ et chaleur de combustion $< 19\,000 \text{ kJ/kg}$
Non inflammable	A1	B1	Aucune limite inférieure d'inflammabilité
	Aucune toxicité connue pour des concentrations $\leq 400 \text{ ppm}$	Toxique pour des concentrations $< 400 \text{ ppm}$	

Tableau 1.1. Groupe de sécurité pour les fluides frigorigènes [11].

Le projet de norme européenne pr-EN 378 regroupe les 6 catégories du Tableau 1.1 en seulement 3 :

- L1=A1 : faiblement toxique et non inflammable ;
- L2=A2, B1 et B2 : moyennement inflammable et/ou toxique ;
- L3=A3 et B3 : hautement inflammable.

	GWP	ODP	Remarques
CFC	élevé	Elevé	Substances persistantes
HCFC	moyen	Moyen	Durée de vie limitée (1 à 10 ans)
HFC	moyen	Absent	Durée de vie limitée (1 à 10 ans)

Tableau 1.2. Comportements dans l'atmosphère CFC, HCFC, HFC [11].

1. 5. Fluides frigorigènes

Un fluide frigorigène est une substance qui évolue dans le circuit d'une machine frigorifique et qui grâce à un phénomène endothermique consistant en un changement d'état faisant passer la substance de l'état liquide à l'état gazeux dans un évaporateur, permet de produire du froid par retrait de chaleur, celle-ci étant évacuée hors de la machine par un phénomène exothermique consistant à un changement d'état inverse du précédant, c'est-à-dire faisant passer la substance de l'état gazeux à l'état liquide.

Certains de ces fluides peuvent être toxiques, inflammables, destructeurs de la couche d'ozone et participant à l'effet de serre [5] et [6].

1. 5.1. Générations des fluides frigorigènes

Dans ce paragraphe, on essayera de rappeler brièvement l’historique des fluides frigorigènes ainsi que leur évolution (Figure 1.5). 1830 l’année correspond à l’introduction des fluides frigorigènes réels tels que nous les connaissons. De 1830 à 1930 : c’est la première génération des fluides frigorigènes, les plus employés sont : ammoniac, dioxyde de carbone (CO₂) et le dioxyde de soufre (SO₂), qui sont toxiques et inflammables. De 1931 à 1990 apparaît la deuxième génération qui se distingue par le passage aux fluides fluorés pour des raisons de sécurité et de durabilité. Le développement de la recherche sur les frigorigènes conduit au retour tout particulièrement aux fluides frigorigènes naturels, exemple : CO₂. De 1990 à 2010, les scientifiques ont commencé à tirer la sonnette d’alarme en attirant la tension sur les méfaits des substituts appauvrissant la couche d’ozone. A partir de 2010 apparaît la 4^{ème} génération qui répond au problème de l’appauvrissant de la couche d’ozone qui est en fort contraste par rapport à la détérioration du changement climatique. Le terme « changements climatiques » se réfère à des changements de climat qui sont attribués directement ou indirectement à une activité humaine altérant la composition de l’atmosphère mondiale et qui viennent s’ajouter à la variabilité naturelle du climat observée au cours de périodes comparables [3-5].

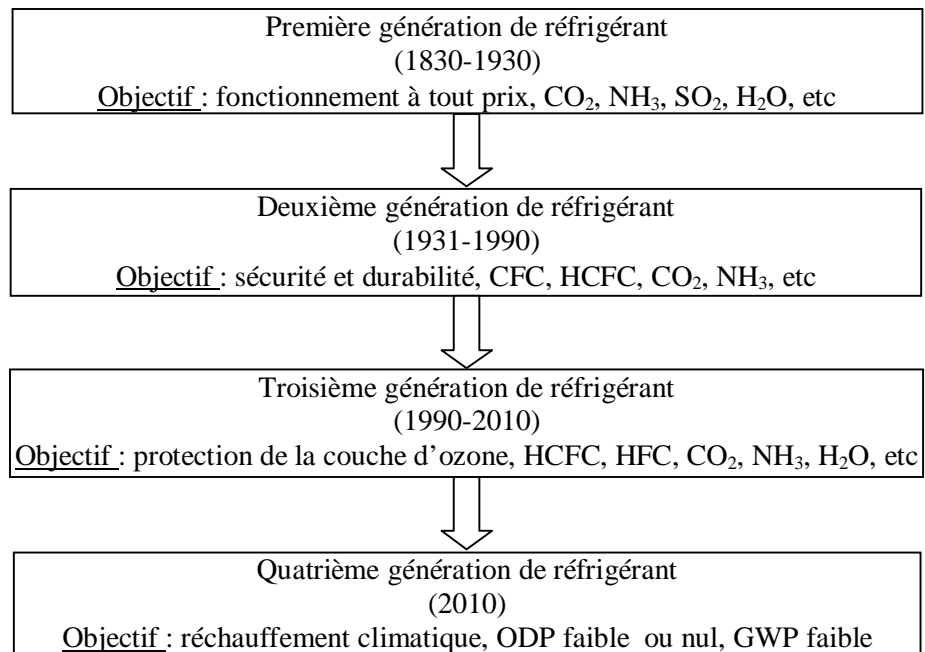


Figure 1.5. Progression des frigorigènes à travers quatre générations [7] et [12].

1.5.2. Différents types de fluides frigorigènes

Un fluide frigorigène (ou réfrigérant) est un fluide pur ou un mélange de fluides purs, ces sont des molécules simples : inorganiques (NH₃..) et organiques (hydrocarbures et dérivés,..), ces molécules sont constituées d’éléments "légers" les plus simples (hydrogène H, hélium, carbone C, azote N, oxygène O, brome Br, chlore Cl, fluore F, soufre S).

Les fluides frigorigènes utilisés sont divisées en deux familles :

1.5.2.a. Les frigorigènes naturels : tel que l'eau, dioxyde de carbone, hydrocarbures (méthane, propane), ammoniac, dioxyde de soufre, etc. Le tableau [Annexe.1] présente les différents fluides frigorigènes existants.

L'utilisation de ces fluides entraîne, pour des raisons de sécurité humaines et de respecter l'environnement. Certains de ces fluides sont inflammables (hydrocarbure), toxiques (SO_2) ou les deux en même temps (NH_3). D'autre part, ils sont facilement disponibles, peu coûteux et leur influence sur l'environnement est limitée mais non nulle (ex: CO_2 , CH_4 ,...) et sont des mauvais fluides thermodynamiques.

1.5.2.b. Les frigorigènes anthropiques : il s'agit de substances chimiques qui sont créées par l'être humain pour améliorer et compenser les inconvénients des fluides naturels. Les chercheurs dérivent des alcanes tels que CH_4 et C_2H_6 par substitution de H par F et Cl. Les anciens frigorigènes (1930 à 1975) sont :

Chlorofluorocarbures (CFC) sont des composés de carbone, de fluor et de chlore, et non hydrogénés (ex : R 11 CFCl_3 , R 12 CF_2Cl_2). Ils sont très stables et ont une grande durée de vie dans l'atmosphère (durée de vie entre 50 et 250 ans).

Hydrochlorofluorocarbures (HCFC) sont des CFC hydrogénés, ils sont moins stables (ex : R 22 CHF_2Cl). Ils sont appelés substances de transition.

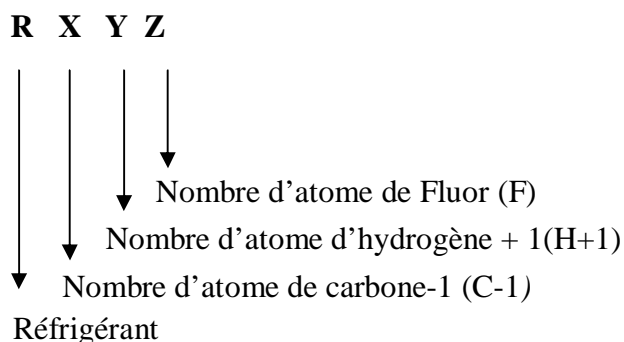
Les CFC et HCFC sont des gaz contenant du chlore et ce chlore détruit la couche d'ozone par une réaction chimique en chaîne. On peut dire ou de conclure que ces derniers sont la cause principale d'appauvrissement de la couche d'ozone. Dans la stratosphère, ils se transforment en libérant leur chlore qui réagit avec l'ozone et ils ont également un impact sur l'effet de serre.

Hydrofluorocarbures (HFC) sont des composés de carbone, de fluor et d'hydrogène. Ils sont apparus comme substitués des CFC et HCFC. Ils sont appelés substances de substitution. Les HFC possèdent des propriétés techniques similaires à celles des CFC permettant de les utiliser comme fluides réfrigérants (ex : corps purs R134a ($\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$), mélanges zéotropes R404A, mélanges azéotropes R507) [7].

CFC, HCFC et HFC sont des bons fluides thermodynamiques, peu actifs chimiquement et offrant toute sécurité pour les personnes puisqu'ils sont non toxiques et non inflammables sauf ceux avec beaucoup de H.

1. 6. Nomenclature

La nomenclature des fluides frigorigènes est donnée par la norme ANSI/ASHRAE 34 [6]. La codification R_{XYZ} des fluides suit des règles précises et permet dans la plupart des cas de déduire la nature et même la formule chimique du fluide [3-6]:



CFC R - X Y Z / C, F, Cl ; H = 0, exemple : R11, R12, R114, R115.

HCFC R - X Y Z / C, H, F, Cl ; H ≥ 0, exemple : R123, R124, R141a, R142b.

HFC / X = 0 et Y + Z = 5, exemple : R32, R23.

X = 1 et Y + Z = 7, exemple : R134a, R125, R152a, R143a.

RC_{XYZ} désigne les hydrocarbures cycliques halogénés (les perfluorocarbures).

$R1_{XYZ}$ désigne les alcènes.

Les indices *a, b, c, d, e, f* différencient les isomères de positions des dérivés du propane. La première lettre caractérise les groupements d'atomes sur le carbone central.

a pour $-CCl_2-$, *b* pour $-CClF-$, *c* pour $-CF_2-$, *d* pour $-CClH-$, *e* pour $-CFH-$ et *f* pour $-CH_2-$.

La seconde lettre caractérise la symétrie du composé. Elle est caractérisée par la somme des masses des atomes attachées au premier carbone et la somme des atomes attachées au dernier carbone. Si la différence est très faible voir nulle, on a un composé symétrique et nous lui attribuons la lettre *a*. Aux composés de dissymétrie croissante on attribue les lettres *b, c*, etc [3].

A titre d'exemple pour R1234yf et R134a [6]:

- R1234yf ($CH_2=CFCF_3$ ou $C_3H_2F_4$)

1 : double liaison

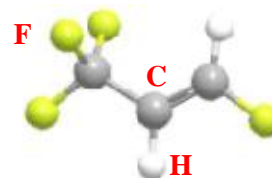
2 : 3 atomes de carbone

3 : 2 atomes d'hydrogène

4 : 4 atomes de fluor

y : Un atome de fluor substitué sur l'atome de carbone central

f : Le groupement CH_2 est conservé sans substitution



- R0134a (1,1,2-Tétrafluorométhane, CF₃CH₂F)

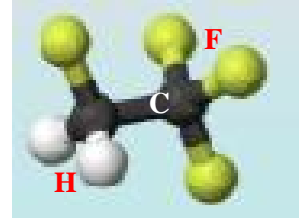
0 : double liaison

1 : nombre d'atomes de carbone moins 1

3 : nombre d'atomes d'hydrogène plus 1

4 : nombre d'atomes de fluor

a : Asymétrie



Mélange de fluides frigorigènes: Ils peuvent être classés en fonction du type de composants fluorés qu'elles contiennent. Ils se distinguent également par le fait que certains des mélanges sont :

- Les frigorigènes zéotropiques et les frigorigènes azéotropiques : Ces mélanges se voient attribuer un numéro d'identification de la série 400 et la série 500, respectivement.

exemple: R401A ; R407C ; R502, R507. Lors d'un changement d'état (condensation, évaporation): la température varie, on a un zéotrope et s'il comporte comme un corps pur, avec aucun changement de température on a un azéotrope.

- Hydrocarbures : la série 600 est attribuée aux composés organiques divers [3]. Il s'agit essentiellement du propane (R290), butane (R600) et l'isobutane (R600a). on trouve également des composés oxygénés comme l'éthyl éther (R610) ou des composés azotés comme méthylamine (R630) [6]. Ces fluides ont de bonnes propriétés thermodynamique, mais sont dangereux en raison de leur inflammabilité.
- Composés inorganiques (série 700) : La règle consiste à rajouter la masse molaire du fluide après le chiffre 7. Exemple : NH₃ (R717) : M = 14 + 3 et CO₂ (R744) : M = 12+ 32.

1.7. Potentiel de destruction de la couche d'ozone d'un fluide frigorigène (ODP)

ODP (*Ozone Depletion Potential*) ou PDO (*Potentiel de Déplétion Ozonique*) Le but de l'ODP est de classer la nocivité de l'action des différents fluides frigorigènes notamment les chlorofluorocarbures (CFC)) sur la couche d'ozone. Plus l'ODP du fluide est grand, plus le fluide dégrade la couche d'ozone. Le fluide de référence est le trichlorofluorométhane (R11 ou CFC11), qui a pour potentiel de déplétion ozonique 1,0. Ce fluide est un CFC fortement chloré. L'ODP des autres fluides est exprimé relativement a celui du R11 (la plupart des CFC ont un ODP proche de 1, les composés bromés ont un ODP plus élevé (généralement entre 5 et 15) et les hydrofluorocarbures (HCFC) ont un potentiel plus bas (entre 0,005 et 0,2)). L'ODP des fluides naturels et des HFC est nul.

Pour remédier aux deux problèmes : la destruction de la couche d'ozone et l'effet de serre, des accords internationaux ont été conclus et les états signataires doivent prendre les mesures adéquates pour les faire respecter [3], [8-11].

Le protocole de Montréal est un traité international relatif aux substances appauvrissant la couche d'ozone (SAO) en réglementant la production et la consommation des produits chimiques contenant du chlore et du brome destructeurs de l'ozone stratosphérique, tels qu'il a été signé en septembre 1987 et mis en vigueur en 1989, et a été ensuite modifié et amendé à Londres (1990), Copenhague (1992), Vienne (1995), Montréal (1997), voir Figure 1.6.

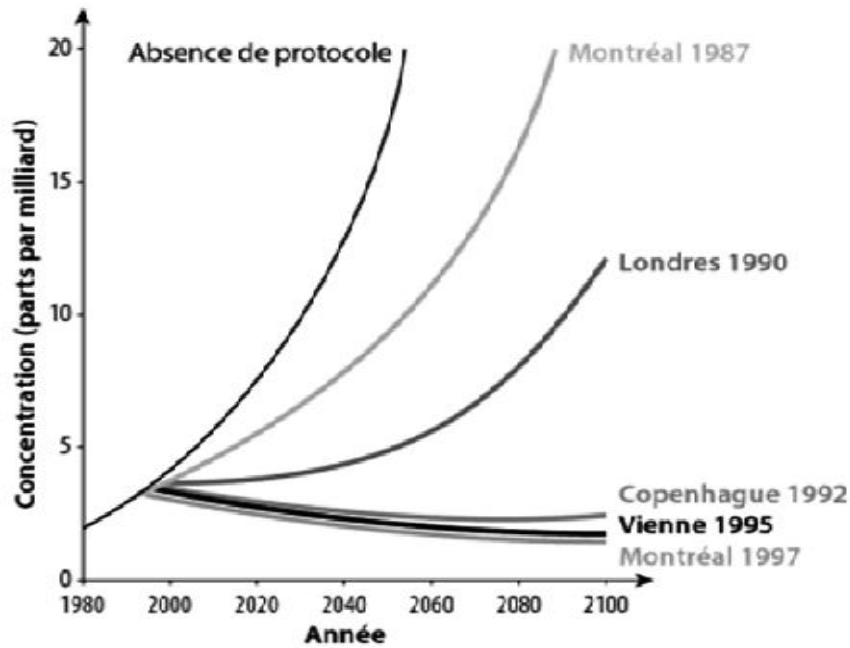


Figure 1.6. Concentrations simulées des SAO résultant des émissions suivant les amendements du Protocole de Montréal [6].

SAO : Substances appauvrissant la couche d'ozone.

Suite aux accords établis, le protocole de Kyoto en 1997 exigera la réduction progressive des gaz à effet de serre, à un niveau non dangereux pour l'humanité, afin d'éviter le réchauffement climatique qui menace l'équilibre climatique global.

Dioxyde de carbone (CO ₂)	30800000000
Méthane	350000000
Oxyde nitreux (N ₂ O)	11000000
ODS	600000
HFC	140000
PFC	20000
Hexafluorure de soufre (SF ₆)	6000

Tableau 1.3. Gaz à effet de serre : émissions en 2000 (en tonnes) d'après l'European Partnership for Energy and Environment (EPEE) [3].

ODS : Ozone Depleting Substances. PFC : perfluorocarbons.

1. 8. Pouvoir de réchauffement du globe d'un fluide frigorigène (GWP)

Le GWP (**Global Warming Potential**) ou en français PRP (**Potentiel de Réchauffement Planétaire**) est l'indicateur qui permet d'évaluer l'impact du fluide sur l'effet de serre (sur 100ans). Le fluide de référence est le CO₂, son GWP est égale à l'unité. Le GWP des autres fluides est donc exprimé en kg équivalent CO₂. Par exemple, le GWP du R404a est de 3260, ceci signifie que l'émission d'un kg de R404a a le même impact sur l'effet de serre que 3260 kg de CO₂, Tableau 4.1.

Le GWP d'un mélange de fluides se calcule à partir des GWP et des fractions en masse (x_i) de chacun des fluides qui le composent :

$$GWP_{\text{mélange}} = \sum_i (x_i \% \cdot GWP_i) \tag{1.3}$$

Dioxyde de carbone (CO ₂)	1
Méthane	21
Oxyde nitreux (N ₂ O)	310
ODS	De 100 à 8000
HFC	De 140 à 11700
PFC	De 6500 à 920
Hexafluorure de soufre (SF ₆)	23900

Tableau 1.4. Valeurs de GWP relatif d'après l'European Partnership for Energy and Environment (EPEE) [3]. ODS : Ozone Depleting substances. PFC : perfluorocarbons [3]. ODS : « Ozone Depleting substances » contrôlées par le protocole de Montréal.

1.9. Fluides et systèmes étudiés

Depuis le protocole de Montréal, plusieurs fluides frigorigènes ont été interdits à l'utilisation dans les systèmes de production du froid. Parmi ces gaz, on trouve : R11, R12, R502, R504..., il est donc nécessaire de remplacer la totalité du fluide. Le fluide le plus utilisé dans la réfrigération à compression de vapeur était le R12. La plupart des industriels se sont convertis à utiliser R134a à la place de R12 dans les applications de réfrigération domestique et industrielle.

Au cours de ce travail, nous allons étudier un HFC : le R134a (HFC-134a) dont la nomenclature 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et la formule chimique brute CF₃CFH₂, il n'a pas d'impact sur la couche d'ozone (ODP=0), mais il contribue grandement à l'effet de serre (GWP₁₀₀=1300).

1. 10. Propriétés physico-chimiques de R134a

Selon la classification de l'ASHRAE le réfrigérant R134a, est largement utilisé pour remplacer les chlorofluorocarbures (CFC) dans les systèmes de réfrigération et de climatisation. Il est non inflammable et a des performances et des conditions similaires à R12. Il a un potentiel réchauffement climatique (GWP) supérieure, que les HFC utilisés couramment.

Parmi les propriétés du fluide frigorigène R134a mentionné dans ce chapitre, nous avons retenu le nom, la catégorie et la formule chimique puis un certain nombre de propriétés physiques (masse molaire et la température d'ébullition ainsi que critique). Ensuite, nous avons considéré les propriétés liées à l'inflammabilité et le groupe de sécurité, Tableaux 1.5 et 1.6.

Nom	Formule chimique	HFC de remplacement	Masse molaire (kg/kmol)	Groupe de sécurité	GWP (CO ₂ = 1)	ODP (R11=1)
1,1,1,2-tetrafluoroethane	CH ₂ FCF ₃	R12	102,0	A1	1300	0

Tableau 1.5. Généralité sur R134a [12] et [13].

Température d'ébullition (°C)	Température critique (°C)	Température congélation (°C)	Pression critique (MPa)
-26,1	101,1	-92,5	4,06

Tableau 1.6. Propriétés thermophysiques [12] et [13].

Le Tableau 1.5 donne les valeurs de masse molaire, GWP et ODP. Les valeurs de quelques propriétés physiques seront présentées dans le Tableau 1.6.

La Figure 1.7 présente le diagramme de Mollier du R134a, les pressions de bulle et de rosé sont identiques. Cependant, pour un mélange, nous n'avons pas égalité des pressions de bulle et de rosée [3].

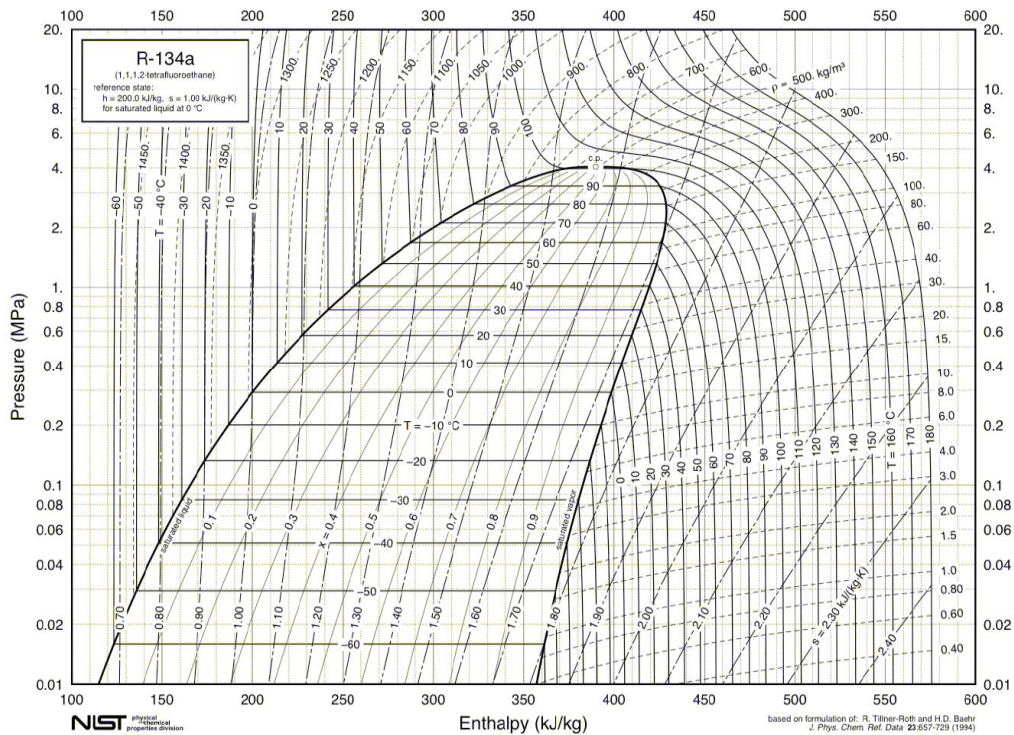


Figure 1.7. Diagramme de Mollier du fluide frigorigène R134a [14].

1.11. Introduction d'un nouveau fluide réfrigérant R1234yf

Les caractéristiques environnementales des réfrigérants deviennent les critères dominants à condition que leurs comportements thermodynamiques et sécurités sont favorables. Aussi bien, le potentiel de réchauffement global faible est souhaitables lors de sélection des réfrigérants.

Au niveau mondial le R1234yf est destiné à remplacer le R134a dans les systèmes. Actuellement, un seul réfrigérant satisfait aux exigences imposées par les protocoles de Montréal et Kyoto. Le R1234yf ou HFO 1234yf est un nouveau gaz fluoré à faible pouvoir de réchauffement global (GWP) est égal à 4 et le potentiel de destruction de la couche d'ozone (ODP) est nul [15-17].

	HFO R1234yf	HFC 134a
Formule chimique	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	CH_2FCF_3
classe de sécurité	A2L	A1
GWP	4	1430
ODP	0	0
Pression critique [MPa]	3,382	4,0593
Température critique [°C]	95	102
Point d'ébullition normale [°C]	-29	-26
Durée de vie atmosphérique [an]	<0,05 (jours)	14
Limite inférieure d'inflammabilité [vol.% in air 23°C]	6,2	-
Limite supérieure d'inflammabilité [vol.% in air 23°C]	12,3	-
Masse molaire [kg/kmol]	114,04	102,3
Chaleur de combustion [kJ/g]		
Densité de vapeur à 25°C [kg/m ³]	4,7508	4,2439
Vapeur C _p à 25°C [kJ/kgK]	0,92811	0,85118

Tableau 1.7. Propriétés de HFO 1234yf et HFCF 134a [15] et [16].

Le Tableau 1.7 résume les propriétés du R1234yf et R134a. Le réfrigérant développé à des propriétés thermodynamique similaire au R134a. De plus, R1234yf est plus écologique que son prédécesseur mais reste hautement inflammable et doit donc être utilisé selon des règles de sécurité extrêmes [15-17].

La Figure 1.8 présente le diagramme de la pression de vapeur en fonction de la température pour certains fluides frigorigènes tel que : HCFC et CFC. De plus, la figure comprend le R1234yf et R134a et les températures critiques pour chaque isomère avec propriétés thermodynamiques bien établies.

Selon les chercheurs, le réfrigérant de nouvelle génération serait potentiellement dangereux et il n'y a pas une date limite fixée pour maintenir la possibilité de passage de R134a au R1234yf. Jusqu'à présent, les systèmes conserve l'ancien réfrigérant [15-17].

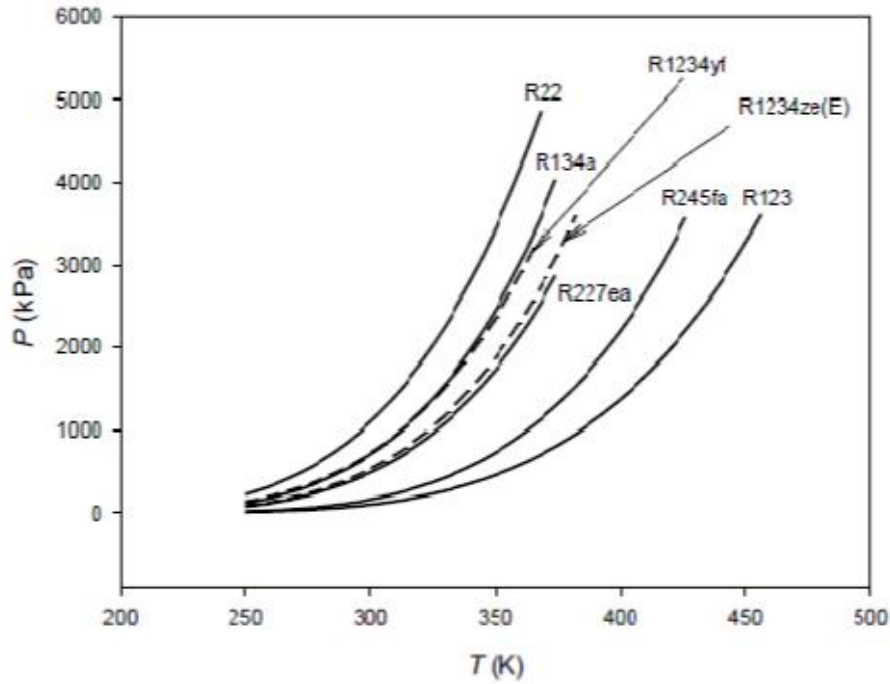


Figure 1.8. Pressions de vapeur d'isomères de propène fluorés [16].

1. 12. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté un bref aperçus sur les méthodes de réfrigérations et on a essayé de maintenir la possibilité de choix du fluide frigorigène (pur ou mélange) pour optimiser les performances en termes d'efficacité et d'impact sur l'environnement, mais aussi de sécurité et de coût. Par l'association des réfrigérants halogénés avec les réfrigérants naturels. Nous l'étudierons en mélange avec un autre HFC, un hydrocarbure et un réfrigérant naturel. Les propriétés thermodynamique des fluides frigorigènes sont des facteurs clés dans la sélection de réfrigérant, car elles déterminent les performances du système. Le prochain chapitre est consacré à une description des diagrammes de phase et de la classification de van Konynenburg et Scott.

- [1] A. R. Trott, T. Welch. Refrigeration and air-conditioning. Third edition by Butterworth-Heinemann, 2000.
- [2] Y. A. Çengel, M. A. Boles. Thermodynamics: an engineering approach. 5th edition. McGraw-Hill College, 2006.
- [3] C. Coquelet. Etude des fluides frigorigènes, mesures et modélisation. Thèse Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2003.
- [4] V. L. Le. Etude de la faisabilité des cycles sous-critiques et supercritiques de Rankine pour la valorisation de rejets thermiques. Thèse Doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [5] G. Venkatarathnam, S. Srinivasa Murthy. Refrigerants for vapour compression refrigeration systems. Resonance, 17(2012)139-162.
- [6] F. Meunier, D. Colbourne. Les fluides frigorigènes, composé halogénés et fluide. Revue Pratique du Froid (RPF), 2014. larpf.fr
- [7] J. M. Calm traduction M. Youbi-Idrissi. La future génération des frigorigènes, Revue Générale du Froid & du Conditionnement d'Air, 2008.
- [8] H. Madani. Modélisation des systèmes de production de froid. Thèse Doctorat, Université de Batna, 2010.
- [9] C. Toubanc. Amélioration du cycle frigorifique trans-critique au CO₂ par une compression refroidie: évaluations numérique et expérimentale. Thèse Doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers, 2009.
- [10] Communiqué de presse PNUE/312, la journée internationale de l'ozone pour commémorer la signature du protocole de Montréal le 16 septembre, la convention de Vienne, célébrer, deux décennies de protection de la couche d'ozone le 21 Septembre, 14 Septembre 2005. www.un.org/press/fr/2005/PNUE312.doc.htm.
- [11] D. Clodic, Y.S. Chang, A.M. Pougin. Evaluation des fluides frigorigènes à faible GWP pour le froid domestique et commercial, les transports réfrigérés et la climatisation automobile. Rapport final pour le ministère français de l'environnement, Centre d'Energétique de l'Ecole des Mines de Paris, 1999.
- [12] Propriétés thermophysiques des frigorigènes : R134a, Institut International du Froid (IIF), www.iifiir.org.
- [13] Safety data sheet refrigerant R134a, National Refrigerants (NRL), version 2, 20.02.2012, www.nationalref.com.
- [14] M. McLinden. Property data for low-GWP Refrigerants: What do we know and what don't we know? , thermophysical properties division (National Institute of Standards and Technology, NIST), 2011.
- [15] P. Reasor, A. Vikrant, R. Radermacher. Refrigerant R1234yf performance comparison investigation, International Refrigeration and Air Conditioning Conference, paper 1085, 2010. <http://docs.lib.purdue.edu/iracc/1085>.
- [16] J. S. Brown, F. Polonara, G. D. Nicola, L. Fedele, S. Bobbo. Vapor pressure of hydrofluoroolefins: critical review of experimental data and models, International Refrigeration and Air Conditioning Conference, paper 1316, 2012 <http://docs.lib.purdue.edu/iracc/1316>.
- [17] M. Jarahnejad. New low GWP synthetic refrigerants, master of science thesis, KTH School of Industrial Engineering and Management, 2012.

Chapitre 2. Classification des diagrammes phases des systèmes binaires

La classification de van Konynenburg et Scott

Mieux comprendre et donc mieux répondre

SOMMAIRE

2.1. Introduction	22
2.2. Equilibre liquide-vapeur	22
2.2.1. Corps pur	23
2.2.2. Mélange	25
2.2.3. Variance	26
2.3. Etat azéotrope	27
2.3.1. Point azéotrope	28
2.3.2. Lieu du point azéotrope	28
2.4. Etat critique	30
2.4.1. Point critique	30
2.4.2. Lieu du point critique	30
2.5. Classification de van Konynenburg et Scott	31
2.5.1. Classification de van Konynenburg et Scott pour l'azéotrope	32
2.5.2. Classification de van Konynenburg et Scott pour le point critique	35
2.6. Conclusion	40
Bibliographie du chapitre	41

Le but principal de ce travail est la prédiction des propriétés thermodynamiques de mélanges binaires concernant les équilibres de phases et particulièrement les équilibres liquide-vapeur (VLE). Dans ce chapitre, nous nous intéresserons essentiellement à la description des comportements de phases des systèmes binaires sous basse et haute pression; cela nous conduira essentiellement à voir comment représenter les diagrammes de phase et de la classification de van Konynenburg et Scott des points azéotropique et critique.

2.1. Introduction

Le domaine de la thermodynamique exige des connaissances détaillées concernant les équilibres de phases. La meilleure représentation des propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges, en particulier les équilibres des phases, dans des intervalles de température et de pression très larges est nécessaire pour optimiser et développer les procédés des industries chimiques, biochimiques et environnementaux.

Nombreuses recherches sont considérées comme essentielles pour comprendre et prédire les équilibres de phases de systèmes plus complexes. Parmi les données d'équilibre de phases des fluides disponibles dans la littérature, les points azéotropiques et les points critiques d'équilibre liquide – vapeur de mélanges binaires sont relativement peu présents.

Au cours de ce chapitre nous aborderons quelques notions théoriques liées aux équilibres liquide-vapeur des mélanges qui seront suivies par une présentation des diagrammes de phase.

L'intérêt de ce chapitre concerne les équilibres de phase et plus particulièrement les équilibres liquide-vapeur (VLE) et l'étude de comportement de phases de mélanges binaires à basse et haute pression. Ce chapitre est une étude qui s'appuie sur les documents de [1-13].

2.2. Equilibre liquide-vapeur

L'étude de tel système de base sur la connaissance d'un certain nombre de propriétés de corps purs et de mélanges binaires. Ces propriétés nous permettent de comprendre les phénomènes mis en jeu et déterminer les propriétés thermodynamiques à l'équilibre (Figure 2.1).

Où P désigne la pression des deux phases, T , la température des deux phases, x_i est la fraction molaire du constituant i dans la phase liquide et y_i est la fraction molaire du constituant i dans la phase vapeur.

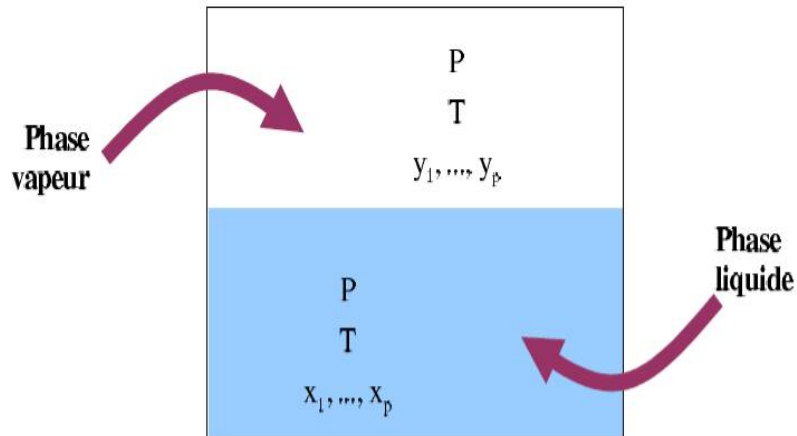


Figure 2.1. Équilibre liquide-vapeur [4].

La compréhension de la relation entre les trois variables suivant : pression P , température T et la fraction molaire (x, y) d'un seul constituant est la base fondamentale pour mieux interpréter le comportement des mélanges binaires ; afin d'illustrer graphiquement les changements de phase.

2.2.1. Corps pur

Le composant pur présente des changements de pression et du volume comme le montre dans la Figure 2.2. La Figure 2.2 illustre le diagramme pression-volume (P-V).

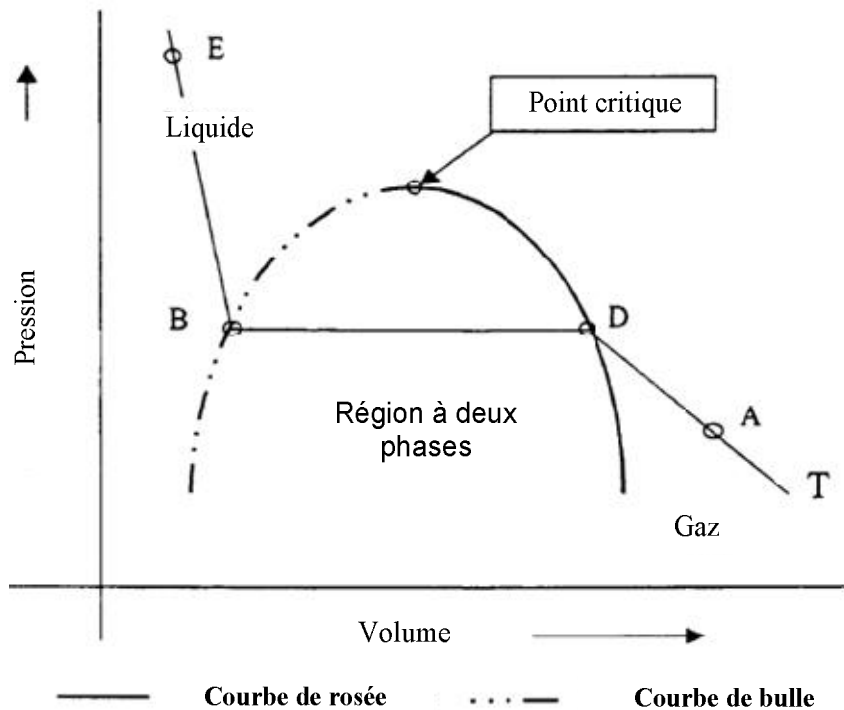


Figure 2.2. Relation pression-volume pour un corps pur [7].

Le diagramme pression-volume (P-V) subvenir des informations clés sur le comportement de phase du composant pur. On peut voir sur ce diagramme le point A représente le corps pur

à une seule phase, on parle d'état gazeux et la pression augmente à une température constante, le volume diminue et l'état de corps purs se rapproche du point de rosée (point D).

On peut donc, savoir qu'il y a un changement d'état par condensation à pression constante. Par conséquent, la ligne DB présente un pallier horizontal. A la phase finale de condensation l'état du corps pur se rapproche du point B : c'est le point de bulle. Lorsque la pression augmente l'état de fluide passe en monophasé (représenté par la ligne BE). On parle alors d'état fluide.

De même, il est possible de présenter la relation entre la pression et la température pour un corps pur comme le montre dans la Figure 2.3. Le point triple A est le seul point pour lequel les trois phases peuvent coexister.

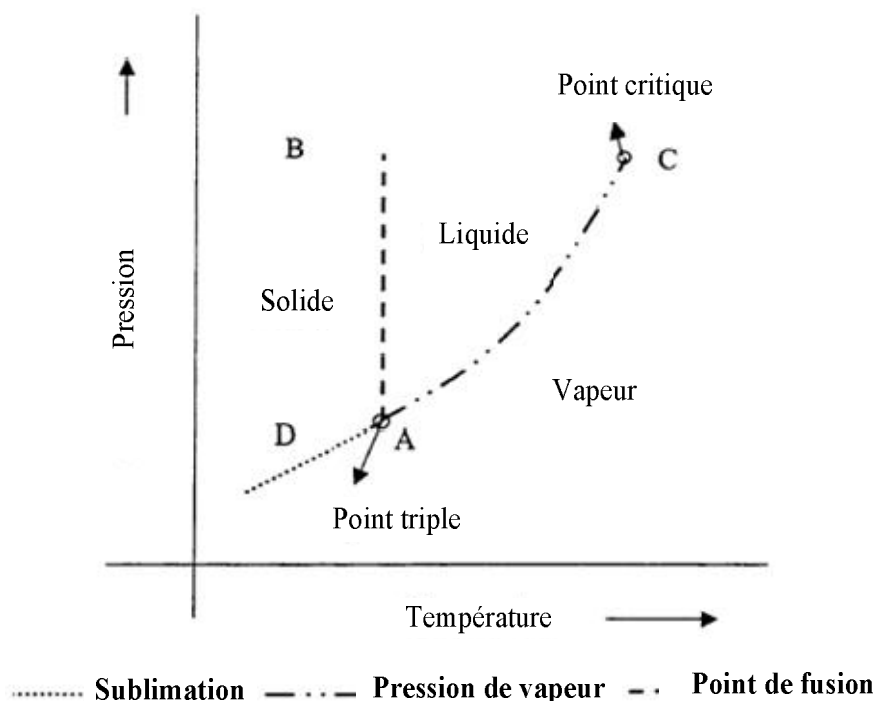


Figure 2.3. Relation pression-température pour un corps purs [7].

La ligne AC est appelée la courbe de pression de vapeur qui sépare la vapeur et le liquide. Le point C est le point critique et représente la plus haute température à laquelle le liquide peut exister. Au delà du point C, on parle d'état supercritique. La température critique et la pression d'un composant pur représentant les conditions maximales auxquelles les deux phases peuvent coexister. La ligne AB est appelée courbe de point de fusion et représente l'équilibre entre les phases solide et liquide.

2.2.2. Mélange

Il y a trois caractéristiques importantes pour ce type de systèmes. Contrairement au corps pur, les systèmes binaires présentent une composition variable supplémentaire du mélange, comme il est montré sur la Figure 2.4.

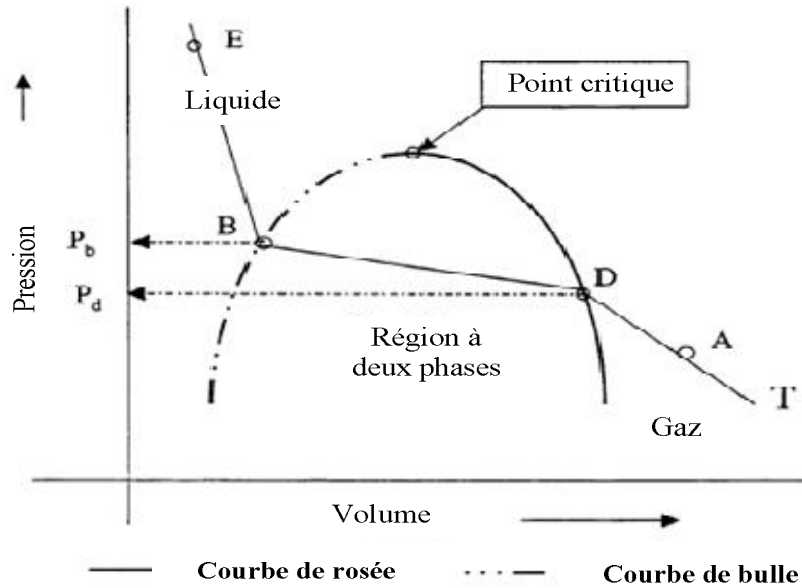


Figure 2.4. Relation pression-volume pour un mélange binaire [7].

Deuxièmement, la composition du mélange binaire est un facteur important dans la détermination des propriétés thermodynamiques et physiques du mélange. La composition du mélange est généralement exprimée en moles ou fraction massique. La troisième caractéristique des systèmes binaires est observée dans la relation pression-température de la Figure 2.5.

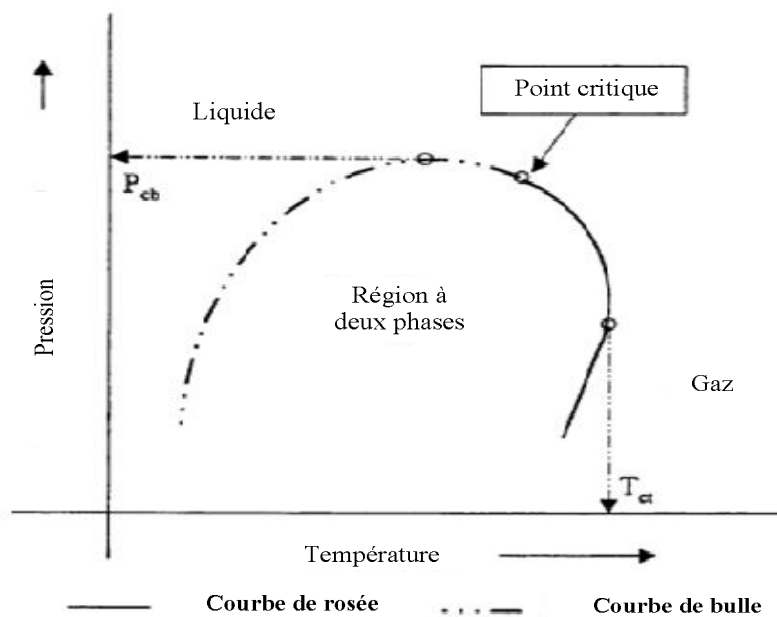


Figure 2.5. Relation pression-température pour un mélange binaire [7].

Les points à pression et température maximale de l'enveloppe d'un mélange binaire sont appelés cricondenbar et cricondentherm, respectivement. Ils sont, respectivement, désignés dans la Figure 2.5 par les symboles P_{cb} et T_{ct} .

2.2.3. Variance

On peut numéroter les constituants par ordre de volatilité décroissante. Le composé le plus volatil à l'état de corps pur est celui qui a le plus tendance à passer en phase vapeur, c'est celui qui a :

- température donnée, à la pression de saturation la plus élevée.
- ou celui qui à pression donnée, la température évaporation la plus basse.

Pour comprendre le mode de représentation des 4 variables, il est nécessaire d'expliquer d'abord la règle des phases de Gibbs et d'introduire le concept de la variance.

On définit la variance (ou nombre de degré de liberté) d'un système comme étant le nombre de variables intensives indépendant décrivant le système.

C'est la règle de phase de Gibbs qui permet de calculer la variance (v) d'un système connaissant le nombre de constituants (C) du mélange et le nombre de phase (φ). Cette règle est donnée par :

$$v = C + 2 - \varphi \quad (2.1)$$

Dans le cas d'un système binaire en équilibre liquide-vapeur. On a $C = 2$ et $\varphi = 2$. En conséquence :

- Pour un système monophasique ($\varphi = 1$), $v = 3$: la variance du système est égale à 3 (on parle de système trivariant). Il faut fixer 3 variables intensives indépendantes des phases pour que le système soit déterminé. Les domaines monophasiques sont représentés par des volumes.
- Pour un système diphasique ($\varphi = 2$), $v = 2$: la variance du système est égale à 2 (système divariant). 2 variables intensives des phases doivent être fixées. Les domaines diphasiques sont des surfaces.
- Pour un système triphasique ($\varphi = 3$), $v = 1$: la variance du système est égale à 1 (système monovariant). Il suffit qu'une seule variable intensive des phases soit fixée pour que l'ensemble du système soit déterminé. Les domaines triphasiques sont représentés par des courbes.

Du point de vue des diagrammes de phase, la variance correspond au nombre de paramètres qu'il est nécessaire d'utiliser pour représenter l'ensemble des caractéristiques du système étudié. Ainsi, dans le cas d'un système binaire, la règle des phases de Gibbs montre

que des diagrammes de dimension 3 sont requis. Cependant, les diagrammes portent le nom de diagrammes d'équilibres de phases globaux. Ces diagrammes peuvent être représentés dans plusieurs plans différents, par exemple :

- Pression-température (P-T) ;
- Pression-composition (P- x_1, y_1) ;
- Température-composition (T- x_1, y_1).

2.3. Etat azéotropique

La description d'un mélange nécessite la connaissance de la température, de la pression et de la composition.

Le comportement azéotropique est un phénomène peut être provoquée par deux types de propriétés : volatilités voisines des constituants du mélange, et/ou déviations à l'idéalité. Un azéotrope est un mélange liquide qui se comporte comme un corps purs : il convient de noter que la température d'ébullition reste fixe en cours de vaporisation du mélange. De même les phases liquides et vapeur en présence ont la même composition. La Figure 2.6 représente ce phénomène et la forme du diagramme Pxy indique la déviation par rapport au comportement de mélange idéal.

L'utilisation de mélanges azéotropiques comme frigorigènes est intéressant parce que leur comportement est très proche de celui des corps purs.

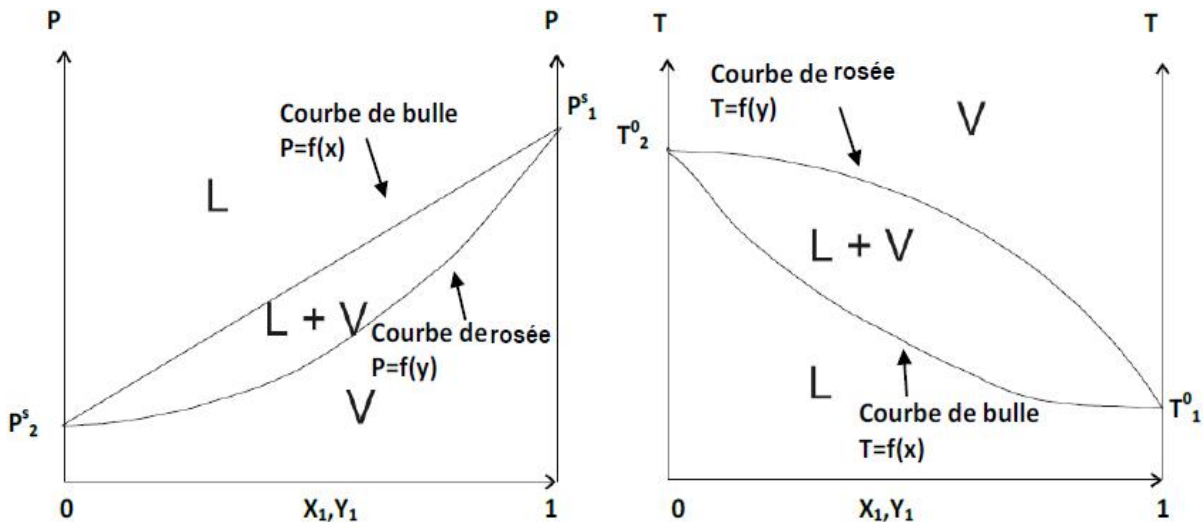


Figure 2.6. Diagramme isotherme et isobare pour un mélange binaire idéal [3].

La Figure 2.6 présente un diagramme d'équilibre liquide-vapeur isotherme et isobare respectivement. Dans le diagramme isotherme les pressions sont en ordonnées et sur les axes sont représentés les corps purs, on porte les tensions de vapeurs des deux constituants du système.

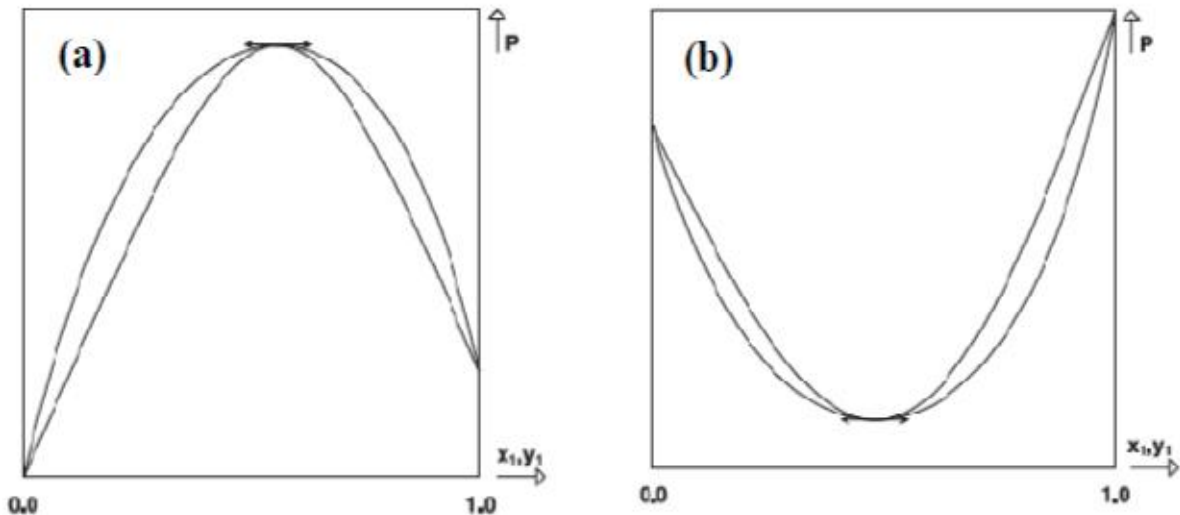
2.3.1. Point azéotrope

Azéotrope est un point de rencontre entre la courbe de bulle et de rosée. On obtient un point azéotrope dans un diagramme binaire (la courbe de bulle reste toujours au dessus de la courbe de rosée dans un diagramme isotherme). En ce point, la composition du mélange est égale à la composition azéotropique, la phase vapeur et la phase liquide ont la même composition.

2.3.2. Lieu du point azéotrope

Il s'agit de déterminer la position d'un point où la courbe de bulle et de rosée sont tangentes l'une à l'autre et ces deux courbes ne se croisent pas. Le point azéotrope en diagramme isobare et isotherme est indiqué par une flèche sur la Figure 2.7.

Dans le diagramme isobare, la température de bulle et la température de rosée sont identiques tandis que dans le diagramme isotherme, la pression de bulle et la pression de rosée sont identiques. La Figure 2.7.a illustre un point de réunion de la courbe de bulle et de la courbe de rosée qui donne lieu à un maximum en pression dans le plan Pxy , on parle d'azéotrope à maximum ou d'azéotrope positif. Ce cas des déviations positives à l'idéalité ($g^E > 0$). Dans la situation contraire, les systèmes présentent des déviations négatives à l'idéalité ($g^E < 0$), l'extremum est un minimum des pressions de bulle et de rosée, on parle alors d'azéotrope à minimum ou d'azéotrope négatif dans le plan Pxy (Figure 2.7.b). Certains systèmes peuvent donner lieu à une double azéotropie par une combinaison de deux azéotropes, l'un positif et l'autre négatif (Figure 2.7.c). La Figure 2.7.d présente l'existence d'un point d'inflexion à tangente horizontale appelé azéotrope point de selle. Ces cas restent très rares et seuls une douzaine de systèmes binaires ont montré cette caractéristique. L'azéotrope perdure jusqu'à ce qu'il devienne critique.



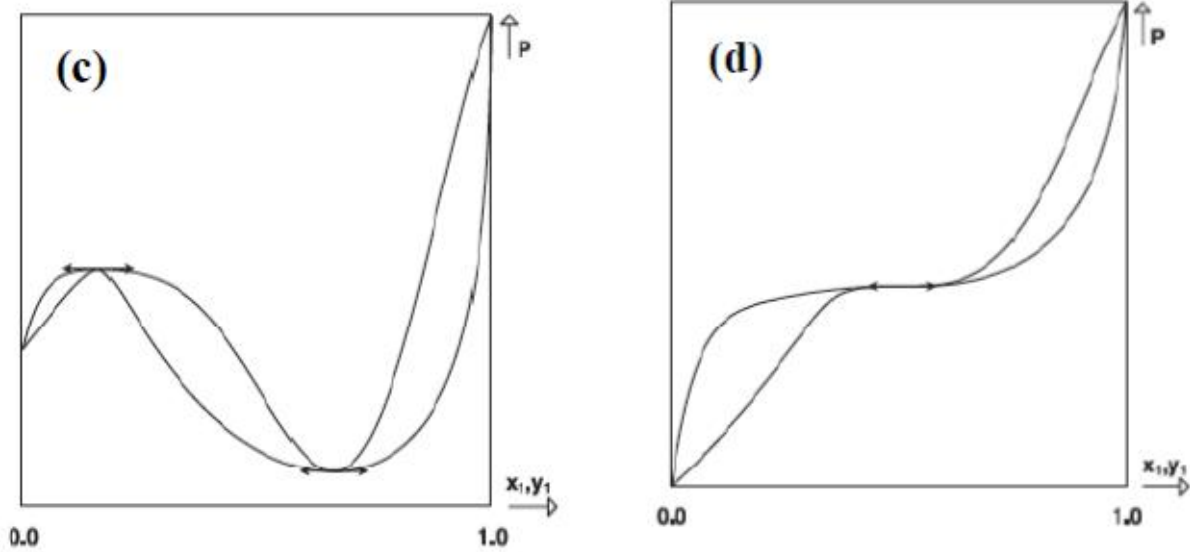
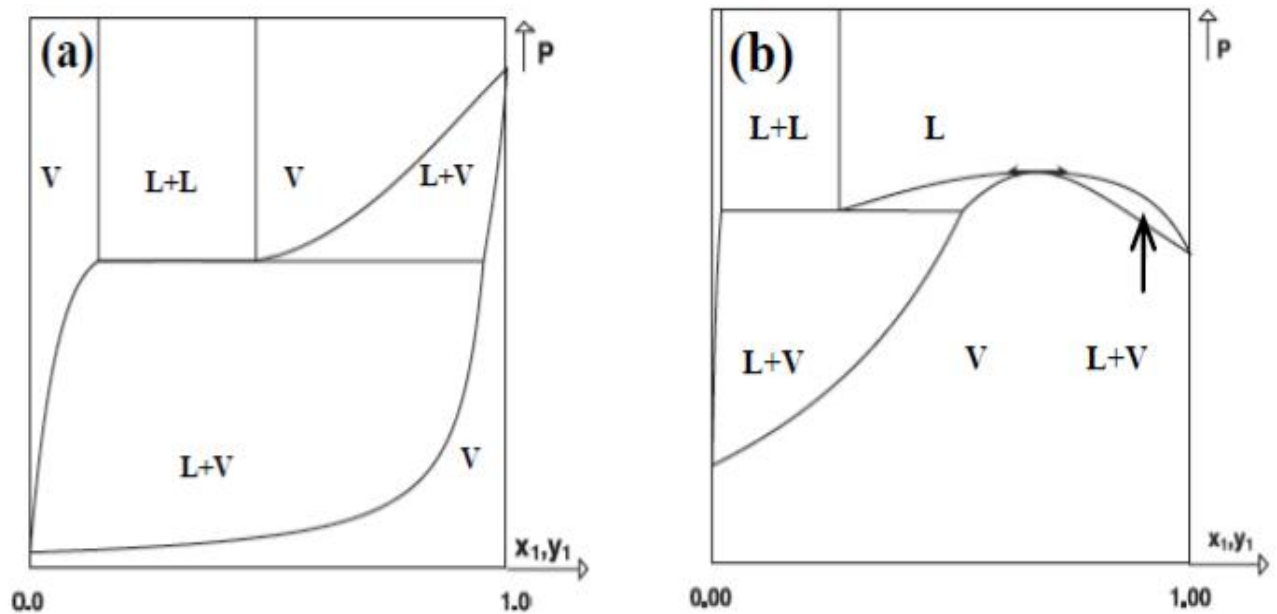


Figure 2.7. Les configurations du comportement azéotropique de mélanges binaires [1].

La Figure 2.8 présente la superposition des régions d'équilibre liquide - liquide et liquide - vapeur dans les diagrammes de phases des mélanges binaires. Si le domaine liquide-liquide intercepte à un domaine liquide-vapeur tel que celui représenté par la Figure 2.8, on observe le diagramme de phases de la Figure 2.8.a. Par ailleurs, la rencontre entre un diagramme d'équilibre liquide-vapeur présentant un phénomène d'azéotrope positive et d'un diagramme d'équilibre liquide-liquide peut conduire aux configurations 8b et 8c. Enfin, la combinaison d'un comportement azéotropique négatif et d'un équilibre liquide-liquide est illustrée par la Figure 2.8.d. Cette dernière est extrêmement rare.



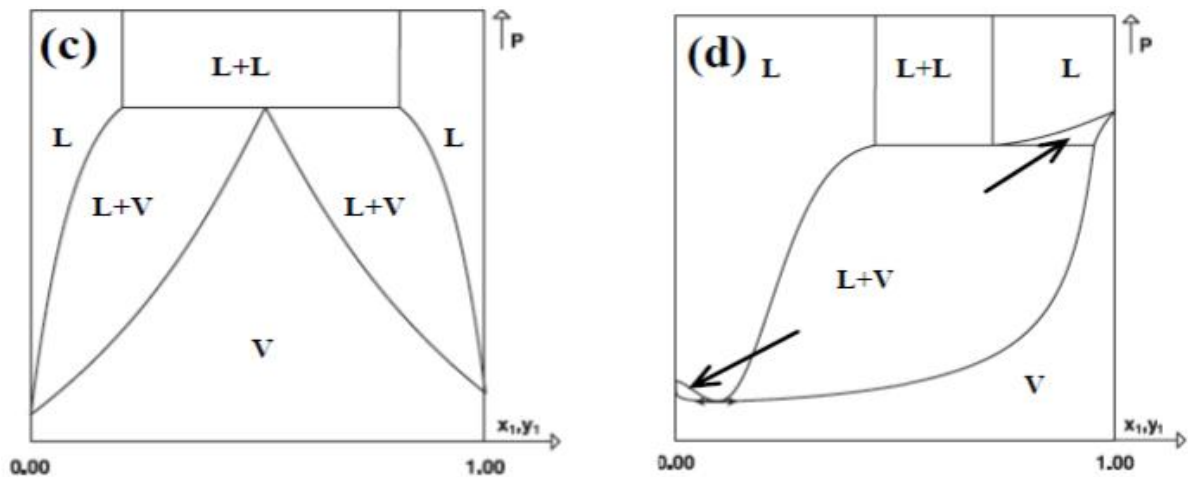


Figure 2.8. Les configurations de comportements de phases lorsque des domaines ELV et ELL s'interceptent [1].

2.4. Etat critique

2.4.1. Point critique

Le point critique est la limite supérieure du comportement de deux phases fluides ou le point de raccordement des deux branches, la courbe de bulle et la courbe de rosée. Au point critique, les compositions des deux phases sont identiques et leurs propriétés les sont également (Propriétés du Liquide = Propriétés de la Vapeur).

2.4.2. Lieu du point critique

Lorsque la température du mélange est élevée, plus le fuseau d'équilibre liquide-vapeur se rétrécit et se rapproche de l'axe correspondant au corps pur le moins volatil. Il est possible de figurer le lieu du point critique dans le plan : température- composition ($T-x_1, y_1$), pression-composition ($P-x_1, y_1$) ou pression- température ($P-T$). En ce point, les courbes de bulle et de rosée possèdent une tangente horizontale commune (Figure 2.9).

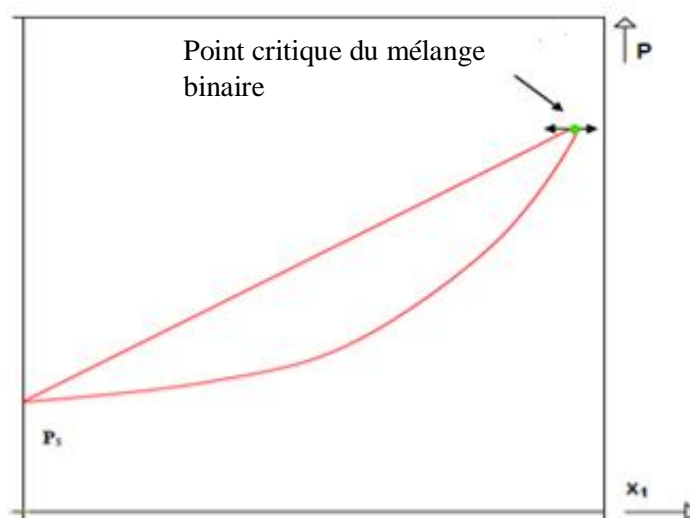


Figure 2.9. Le point critique dans un diagramme de phases binaire [1].

Dans un mélange binaire, la présence de la phase critique se manifeste dans le plan (P,T) par la présence d'un ou plusieurs lieux des points critiques (LPC). Dans sa forme la plus simple, ce LPC peut prendre la forme que l'on voit sur la Figure 2.10.

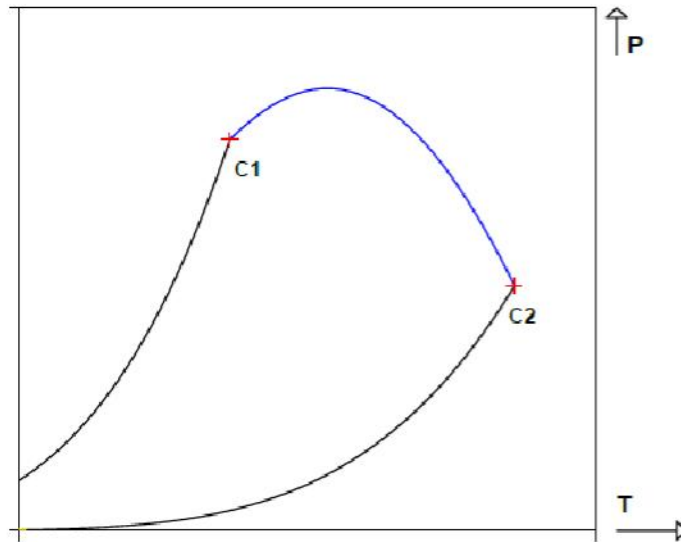


Figure 2.10. Illustration du lieu des points critiques reliant les points critiques des corps purs 1 et 2 dans un mélange binaire [1].

2.5. Classification de van Konynenburg et Scott

La transition critique d'un fluide est atteinte lorsqu'il n'y a aucune différence des propriétés physiques entre les phases coexistantes. Dans le cas des binaires, le point critique se caractérise par l'équivalence des compositions dans les deux phases (liquide et gaz). La plus importante illustration du rôle de l'état critique et la classification des équilibres entre les phases qui ont été proposées par van Konynenburg et Scott (1980). Ce schéma de classification est basé principalement sur l'allure de la ligne critique entre les points critiques des deux composés purs.

A la base de projections P-T des courbes critiques et l'équation d'état de van der Waals, van Konynenburg & Scott (1980) proposent six classes de comportement de phase de courbes critiques dans les mélanges binaires tel que le montre la Figure 2.11.

A la base de cette classification, deux grandes tendances se dégagent :

- **Groupe A** englobant les types I et II où la ligne critique est continue sauf que, pour le type II, une séparation liquide-liquide a lieu aux basses températures. Les diagrammes de phase type I et II sont les diagrammes les plus simples; leurs comportement est très similaires. Dans les deux cas, on observe une ligne vapeur-liquide continue reliant les points critiques des deux corps purs.

La différence entre le type I et de type II est obscurcie par solidification à basse température où les mélanges de type II présentent une ligne critique liquide-liquide.

- **Groupe B** concernant les types III à VI qui se caractérise par une discontinuité de la ligne critique, c'est à dire la courbe critique est séparée en deux ou plusieurs parties. Ces branches de la ligne critique ne peuvent plus être clairement identifiées comme étant vapeur-liquide ou liquide-liquide.

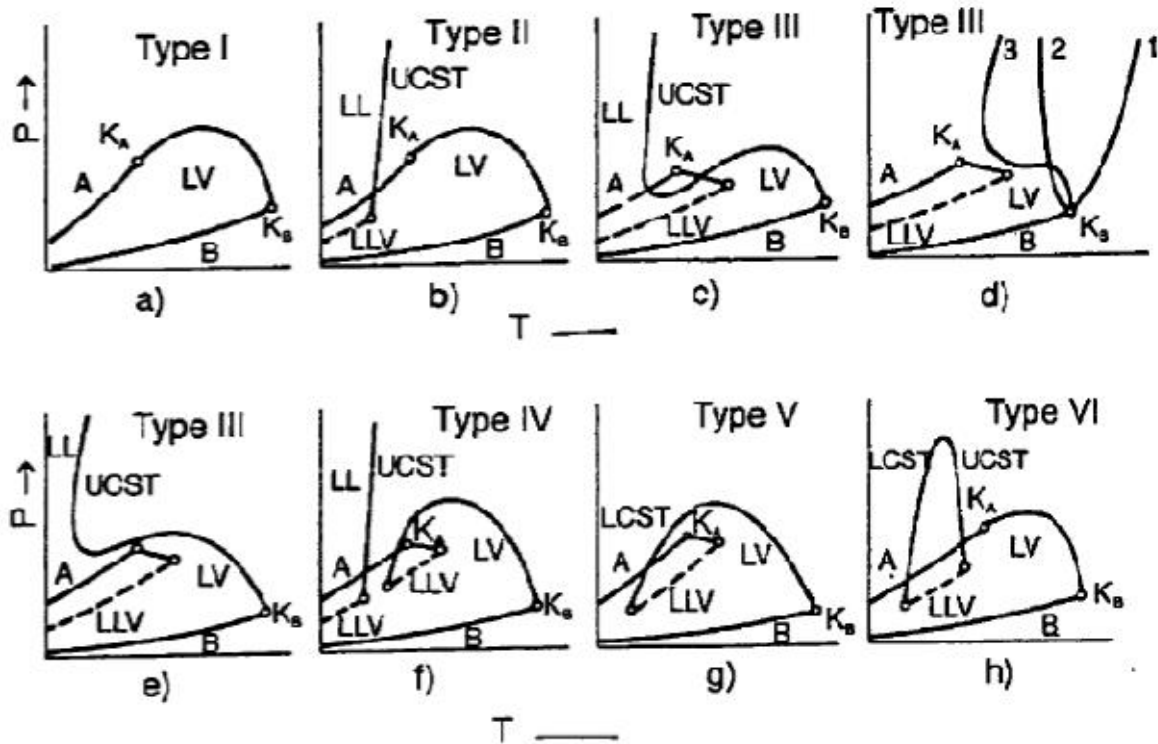


Figure 2.11. Différentes classes des systèmes binaires [6].

2.5.1. Classification de van Konynenburg et Scott pour l'azéotrope

Les diagrammes de type I et II peuvent posséder des comportements azéotropiques. Dans le plan (P,T) , les lignes azéotropiques peuvent présenter plusieurs caractéristiques possibles selon leur point de départ et d'arrivée.

L'existence d'un point de Bancroft est donc une condition suffisante pour l'apparition d'un azéotrope. Le point de Bancroft représente l'intersection de deux courbes de pression de vapeur saturante des deux corps purs dans le plan $(P-T)$, comme il est indiqué sur la Figure 2.12. Cette particularité apparaît surtout à basse pression et basse température.

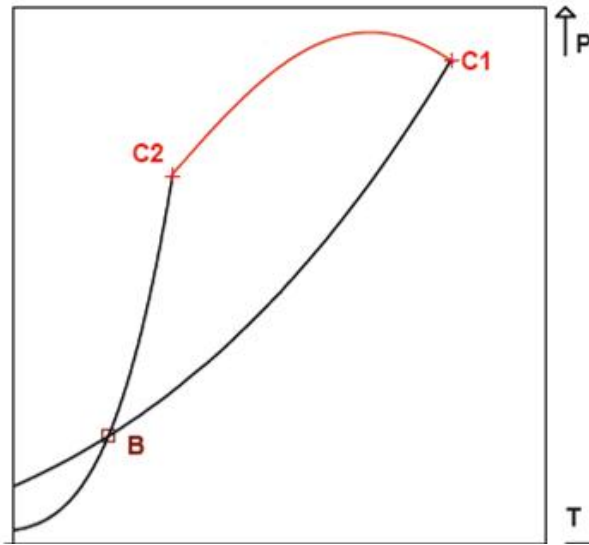


Figure 2.12. Diagramme (P,T) de type I montrant un point de Bancroft (B) [2].

➤ **Diagrammes de type I**

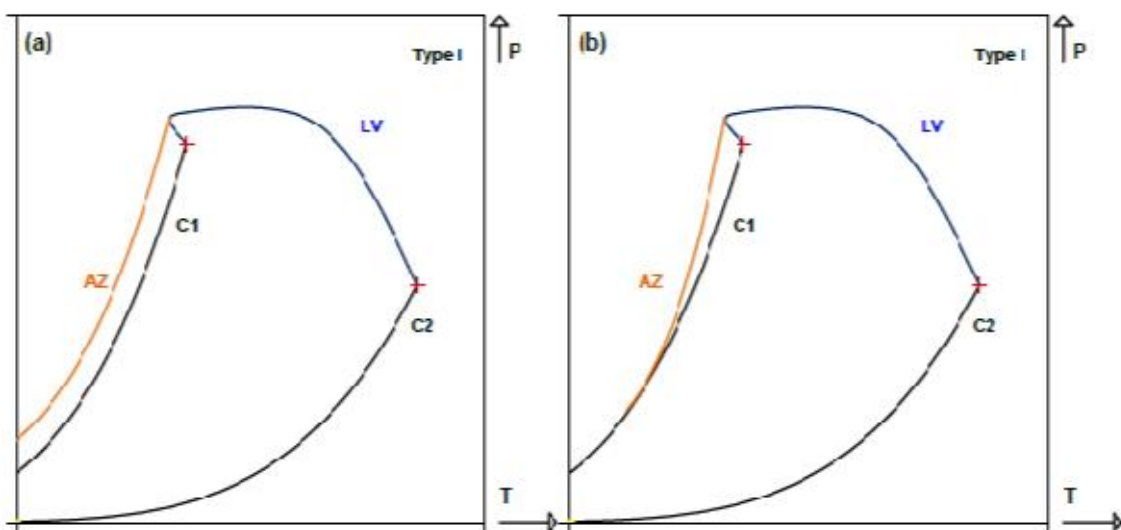
Les diagrammes de type I présentent plusieurs configurations possibles, indépendantes du signe de l'azéotrope (négatif ou positif).

Figure 2.13a, azéotropie absolue : si la ligne azéotropique est présente quelle que soit la température et intercepte le lieu des points critiques en un point de tangence.

Figure 2.13b, azéotropie bornée : elle démarre d'une courbe de pression de vapeur saturante et se termine sur un lieu des points critiques.

Figure 2.13c : elle est limitée par une valeur supérieure si elle est présente aux faibles températures et se termine sur une courbe de pression de vapeur saturante

Figure 2.13d: la ligne azéotropique peut démarrer et s'arrêter sur une courbe de pression de vapeur saturante.



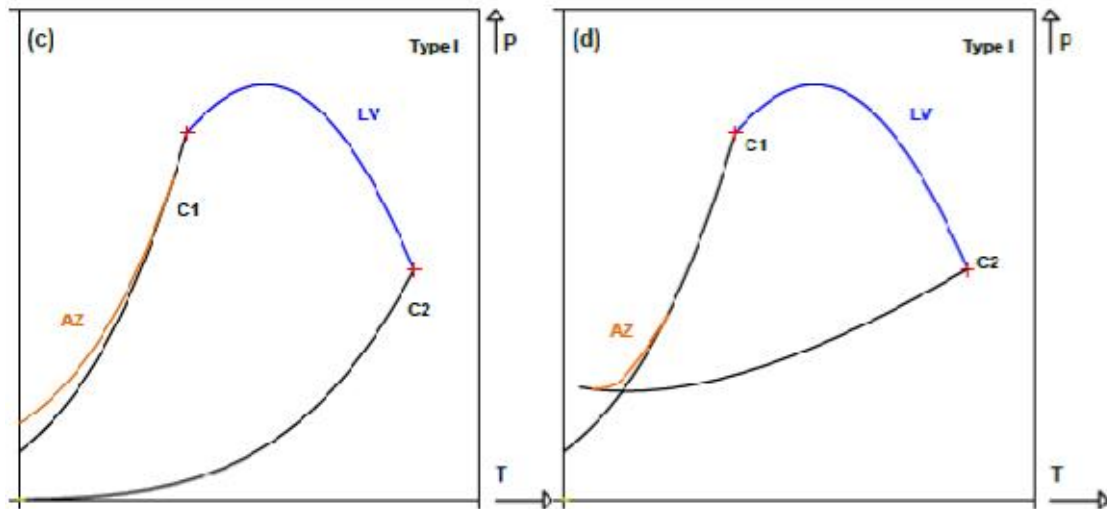


Figure 2.13. Azéotrope positif dans le diagramme de type I [1].

Certains systèmes peuvent donner un autre cas de la ligne azéotropique qui commence sur une ligne triphasique. On parle d'un biazéotrope, ce que nous trouvons dans le diagramme de type II.

➤ **Diagrammes de type II**

Les mélanges binaires de type II peuvent présenter des comportements azéotropiques très similaires à ceux rencontrés dans les diagrammes de type I. De plus, les diagrammes de type II peuvent posséder un biazéotrope AZ' qui est le point de rencontre dans le plan P-T de la ligne azéotropique et de la ligne triphasique (Figure 2.14).

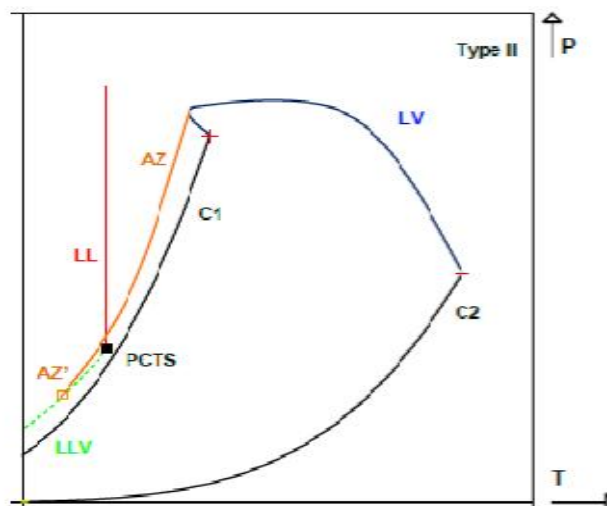


Figure 2.14. Comportements d'un biazéotrope dans un diagramme (P,T) de type II [1].
AZ : ligne azéotropique.

2.5.2. Classification de van Konynenburg et Scott pour le point critique

Les diagrammes de phase de type I et II sont les diagrammes les plus simples. Le lieu des points critiques liquide-vapeur (LV) est continu, borné et relie le point critique du corps pur le plus volatil au point critique du corps pur le moins volatil, délimité par les deux courbes de tension de vapeur. Ce cas de configuration est très courant, particulièrement lorsque les deux constituants du mélange ont une volatilité similaire. L'ensemble des points critiques déterminent le lieu des points critiques liquide-vapeur comme il est représenté sur la Figure 2.14, qui sont en fait des cas particuliers.

➤ Diagrammes de type I

Dans un système de type I seulement une ligne critique est trouvée, c'est la ligne critique d'équilibre liquide-vapeur. Le lieu des points critiques peut aussi passer par un minimum de température et un maximum de pression ou encore être monotone entre les points critiques des deux corps purs dans la plan (P,T).

On retrouve 3 catégories de diagrammes, qui se caractérisent par les emplacements relatifs des points critiques l'un par rapport à l'autre comme il est illustré sur la Figure 2.15. La position des courbes de vapeur saturante sont donnés par trois types : A, B et C, Tableau 2.1.

Type A, le point critique du corps pur le plus volatil a une pression et une température supérieure au point critique du corps pur le moins volatil. Le lieu des points critiques (LPC) est croissant entre C_2 et C_1 .

Type B, le point critique du corps pur le plus volatil a une pression supérieure à celle du corps pur le moins volatil. En revanche, sa température critique est inférieure. Ce cas est le plus fréquemment observé.

Type C, le point critique du corps pur le plus volatil a une pression et une température inférieure au corps pur le moins volatil.

Type	Diagramme de phase (%)
A	6
B	67
C	27

Tableau 2.1. Représentation en pourcentage de chaque configuration des diagrammes (P,T) [2].

Ce type de diagramme est caractéristique du comportement de phases d'un mélange binaire dont les deux constituants sont de même nature chimique et le lieu des points critiques est continu et attaché aux points critiques des deux corps purs.

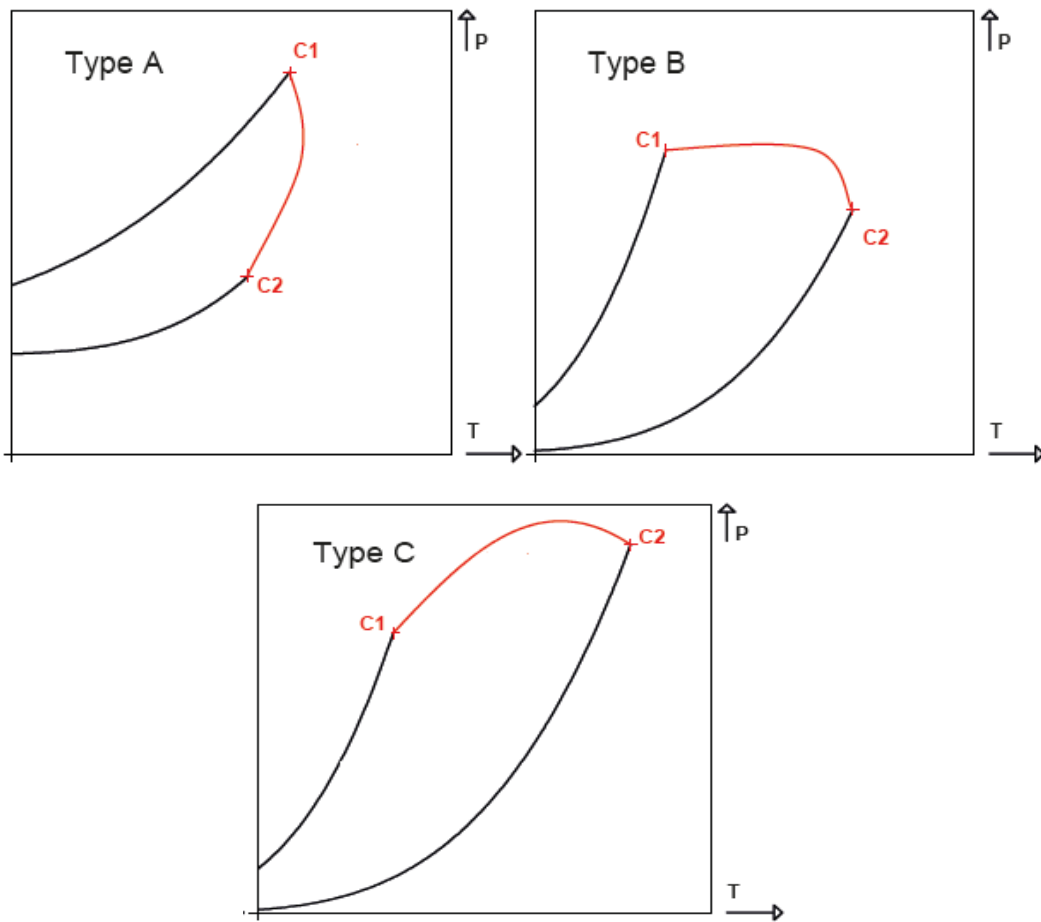


Figure 2.15. Diagramme de type I dans le plan P-T [1].

Le lieu des points critiques continu c'est une courbe qui relie les divers points critiques du mélange binaires, c'est la ligne pointillée de la Figure 2.16.

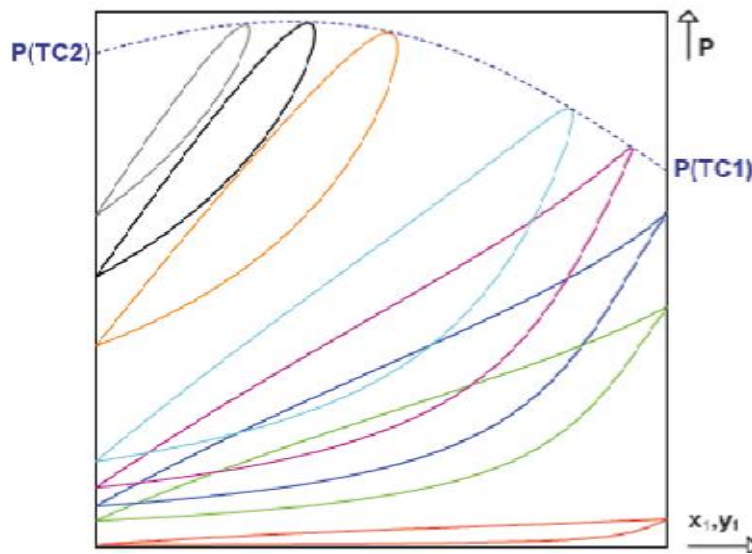


Figure 2.16. Diagramme de type I dans le plan PTxy [2].

➤ **Diagrammes de type II**

Le comportement de type II est similaire à celui de type I. Les diagrammes de type II présentent un lieu des points critiques liquide-vapeur (LV) continu entre les deux corps purs 1 et 2 mais ils présentent également une ligne triphasique liquide- liquide-vapeur (LLV) et une ligne critique liquide-liquide (LL). Cela signifie que dans certaine gamme de température et de pression, la phase liquide se sépare en deux phases liquides. Le point correspondant à l'intersection entre la ligne triphasique et la ligne liquide-liquide est appelé point critique terminal supérieur (PCTS), symbolisé par un carré noir. Sur la Figure 2.17, la pente de la ligne critique liquide-liquide (LL) est négative mais elle peut être positive ou même présenter un minimum en température. De plus, la ligne critique liquide-liquide (LL) s'étend jusqu'à une pression infinie et la pente de cette courbe est très élevée.

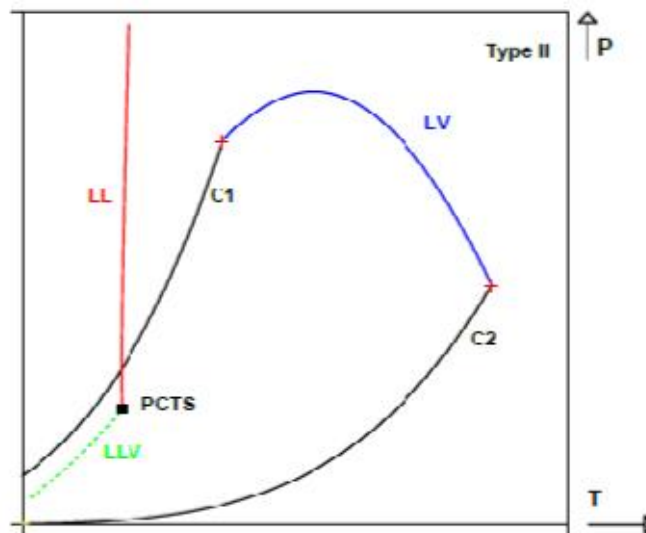


Figure 2.17. Diagramme de type II dans le plan P-T, en bleu le LPC [1].

➤ **Diagrammes de type III**

Le diagramme de type III a été découvert expérimentalement par J.P. Kuenen en 1903. Il se caractérise par deux branches, la ligne triphasique qui se termine par un point critique supérieur, le point critique du corps le plus volatil et le point critique supérieur sont reliés par une branche critique dont l'écart de température est généralement faible. La courbe critique démarre du point critique du corps pur le moins volatil qui ne rejoint pas la ligne triphasique. Dans la Figure 2.18, on peut voir que le lieu des points critiques (P,T) possède un maximum en pression puis un minimum avant de monter brusquement vers une pression infinie.

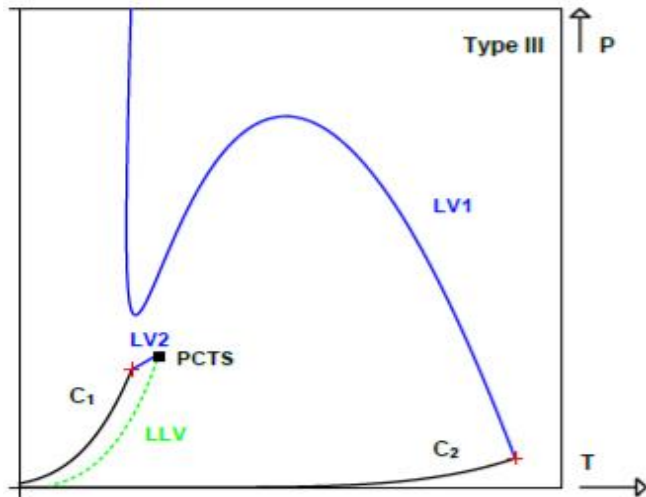


Figure 2.18. Diagramme de type III dans le plan P-T [1].

➤ **Diagrammes de type IV**

Les diagrammes de type IV sont caractérisés par trois lieux des points critiques et deux lignes triphasiques liquide-liquide-vapeur (LLV).

Le premier lieu des points critiques liquide-vapeur (LV1) est relié au point critique du corps pur le plus lourd (C_2) et intercepte une ligne triphasique (LLV1) au niveau d'un point critique terminal inférieur (PCTI) : une phase gaz en équilibre avec une phase critique liquide-liquide (LL). Cette ligne triphasique, en général très courte, débute en ce PCTI et se termine au point critique terminal supérieur (PCTS1) : une phase liquide en équilibre avec une phase critique liquide-vapeur.

Un second lieu des points critiques débute sur le point critique du corps pur le plus léger (C_1) et rejoint le point critique PCTS1. Enfin, un troisième lieu des points critiques liquide-liquide (LL) débute sur le PCTS2 : une phase vapeur en équilibre avec une phase critique liquide-liquide et se prolonge à pression infinie. La seconde ligne triphasique (LLV2) démarre à très basse température et se termine au PCTS2. La Figure 2.19 illustre le type IV.

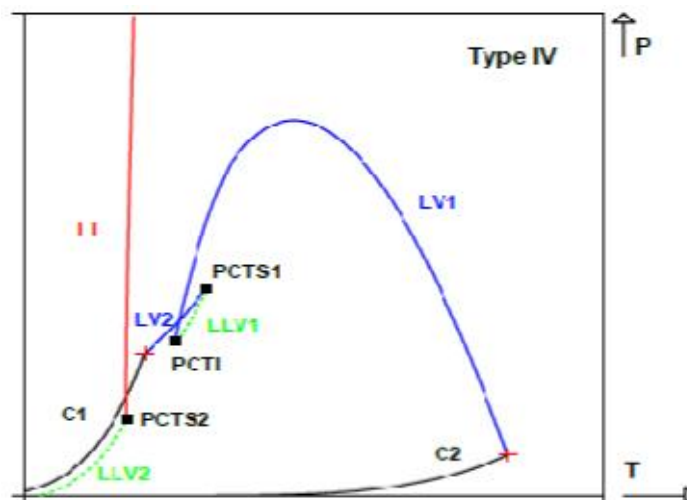


Figure 2.19. Diagramme de type IV dans le plan P-T, en bleu le LPC [1].

Les diagrammes de type IV n'ont pas été découverts expérimentalement mais par calcul en réalité ce type est un cas intermédiaire entre les types II et III.

➤ **Diagrammes de type V**

Ces diagrammes ont été expérimentalement découverts par Kuenen et Robinson en 1899. Les diagrammes de type V sont identiques aux diagrammes de type IV, sauf que les diagrammes de type V ne possèdent pas le lieu des points critiques liquide-liquide (LL).

Par conséquent, il ne possède pas le point critique terminal supérieur (liquide-liquide) ni de ligne triphasique liquide-liquide-vapeur (Figure 2.20).

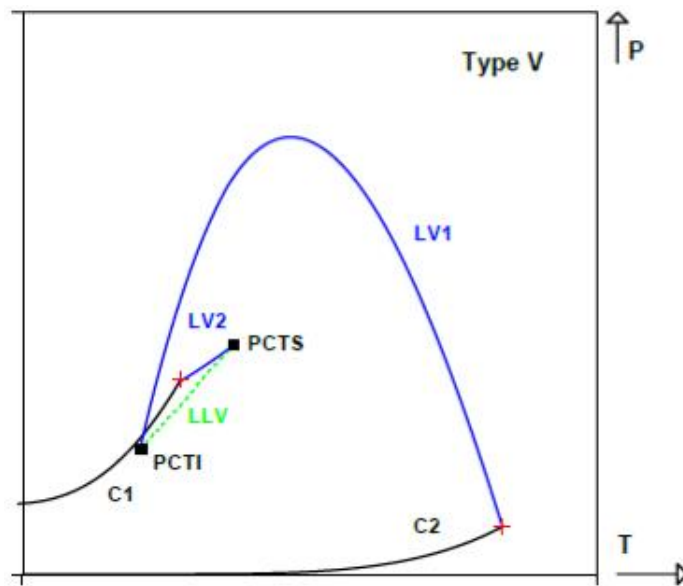


Figure 2.20. Diagramme de type V dans le plan P-T [1].

➤ **Diagrammes de type VI**

Les diagrammes de types VI furent découverts par van Laar en 1905, sont identiques aux type I concernant le lieu des points critiques liquide- vapeur (LV). Ce dernier est attaché aux points critiques des deux constituants purs. En revanche, les diagrammes de type VI possèdent, à basse température, un lieu des points critiques liquide-liquide (LL) dont la pression ne tend pas vers l'infinie : cette ligne critique liquide - liquide débute sur un point critique terminal inférieur (PCTI) et se termine sur un point critique terminal supérieur (PCTS). La zone délimitée par le lieu des points critiques liquide - liquide (LL) forme une boucle d'immiscibilité liquide - liquide (Figure 2.21).

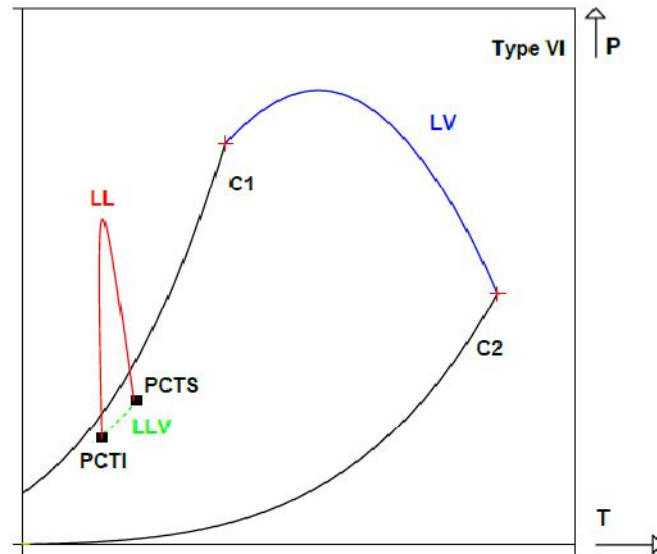


Figure 2.21. Diagramme de type VI dans le plan P-T [1].

2.6. Conclusion

Dans ce chapitre on a essayé de projeter la lumière sur les diagrammes de phases des mélanges binaires sous basse et haute pression.

De plus, on a cité les diagrammes de phase suivant la classification de van Konyenburg et Scott dont la connaissance est indispensable pour la suite de notre étude (présentation des équations ainsi que du modèle et l'interprétation des résultats).

- [1] N. Juntarachat. Utilisation de mesures de points critiques pour la caractérisation de nouveaux réfrigérants et la modélisation d'un procédé de synthèse de biodiesel. Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [2] V. Plee. Prédiction du comportement de phases et des enthalpies de mélange de gaz naturels atypiques contenant de l'argon, du monoxyde de carbone et de l'hélium. Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [3] S. Vitu. Développement d'une méthode de contribution de groupes pour le calcul du coefficient d'interaction binaire de l'équation d'état de Peng-Robinson et mesures d'équilibres liquide-vapeur de systèmes contenant du CO₂. Thèse de Doctorat, Université de Nancy, 2007.
- [4] R. Privat. Développement du modèle PPR78 pour décrire, comprendre et prédire les diagrammes de phases hautes et basses pressions des systèmes binaires et des fluides pétrolières, Thèse de Doctorat, Université de Nancy, 2008.
- [5] L. Oprisiu. Modélisation QSPR des mélanges binaires non-additifs. Application au comportement azéotropique, Thèse de Doctorat, Université de STRASBOURG, 2012.
- [6] M. Y. Boumgahf. Dépolymérisation de la cellulose dans des mélanges fluides binaires et ternaires riches en CO₂ à hautes pressions, Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, 1996.
- [7] A. Ortiz, B.S.P.E. Prediction of critical properties for mixtures of carbon dioxide and reservoir fluids. Master science en génie pétrolier. Université de Texas, 2001.
- [8] Y. S. Wei. Prediction of the fluid phase equilibria of binary and ternary mixtures. Thèse de Doctorat, Université de Technologie Swinburne, 1998.
- [9] J. Vidal. Thermodynamique, application au génie chimique et à l'industrie pétrolière. Livre, éditions Technip, Paris, 1997.
- [10] C. Coquelet. Etude des fluides Frigorigènes, mesures et modélisation. Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2003.
- [11] J. M. M. Mendonça. Phase equilibria in binary mixtures of carbon tetrafluoride and N-alkanes at high pressures. Thèse de Doctorat, Impériale Université de la Science et de la Technologie, London, 1979.
- [12] E. Brignole, S. Pereda. Phase equilibrium engineering. Livre, Supercritical Fluid Science and Technology Serie volume 3, 2013.
- [13] U. K. Deiters, T. Kraska. High pressure fluid phase equilibria: phenomenology and computation. Livre, Supercritical Fluid Science and Technology Serie volume 2, 2012.

Chapitre 3. Méthodologie de prédiction de point azéotrope et détermination du point critique

Description du modèle

SOMMAIRE

3.1. Introduction	44
3.2. Prédiction du point azéotropique et détermination du point critique	44
3.2.1. A partir des données expérimentales	44
3.2.2. A partir d'un modèle thermodynamique	47
3.3. Les techniques expérimentales utilisées pour déterminer les points critiques des mélanges binaires de réfrigérants	50
3.3.1. Objectifs	51
3.3.2. Méthode statique/Méthode analytique	51
3.3.3. Méthode dynamique/ Méthode synthétique	51
3.3.4. Description de l'appareil utilisant la méthode statique-analytique	52
3.3.5. Description de l'appareil utilisant la méthode dynamique-synthétique	54
3.4. Conclusion	60
Bibliographie du chapitre	61

Dans ce chapitre, nous allons présenter deux méthodes de prédiction du point azéotrope et la détermination du point critique dans les mélanges binaires. Le modèle se base sur deux approches :

- A partir des données expérimentales.
- A partir d'un modèle thermodynamique qui permet de confirmer la fiabilité (les résultats) de la première approche.

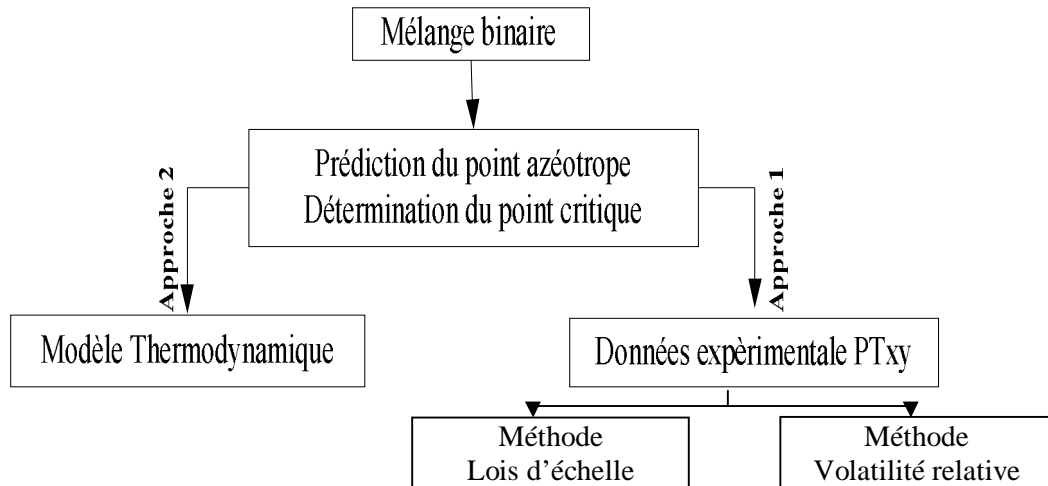


Figure 3.1. Diagramme de résolution.

Dans la dernière partie, deux techniques expérimentales seront présentées. La première technique utilise la méthode statique-analytique qui consiste à étudier les mélanges de réfrigérants (mélange binaire) à l'équilibre liquide-vapeur. La deuxième technique utilise la méthode synthétique-dynamique pour la détermination des points critiques du mélange.

3.1. Introduction

Pour prévenir le problème du manque des mélanges binaires à l'échelle industrielle, les chercheurs proposent l'application de méthodes numériques avec des modèles thermodynamiques développés qui sont très fiables dans la résolution de nombreux problèmes dans des conditions de température et de pression. Le choix de la méthode appropriée pour estimer les différentes propriétés est l'une des étapes les plus importantes qui guide la simulation. La nécessité d'une connaissance précise du comportement de points azéotropique et critique est essentielle pour les mélanges binaires, ternaires et les équipements de réfrigération.

Dans le but de continuer la recherche, la prédiction des propriétés et des comportements azéotropiques et critiques a été étudié. Au lieu du travail expérimental qui ne conduit pas à des valeurs précises, oriente la recherche à utiliser des méthodes théoriques pour la prédiction et la détermination de ces deux points azéotropique et critique.

L'étude effectuée au cours de ce chapitre a pour but de proposer une méthode qui permettra la prédiction avec la plus grande précision possible, le lieu des points azéotropes et la détermination des points critiques dans un mélange binaire. De plus, d'expliquer les méthodes expérimentales utilisées : la méthode statique-analytique et la méthode dynamique-synthétique.

3.2. Prédiction du point azéotropique et détermination du point critique

La détermination expérimentale des propriétés et le comportement azéotropiques et critiques n'est pas toujours aisée ou possible. Pour cela plusieurs corrélations ont été proposées pour approcher aux valeurs des propriétés azéotropiques et critiques.

3.2.1. A partir des données expérimentales

A travers des données expérimentales PT_{xy} , on peut déterminer les locations des points en utilisant deux méthodes : méthode d'échelle, [1] et l'autre en servant de l'équation de la volatilité relative, [2] puis on trace la ligne critique en utilisant la corrélation de Van Poolen, [2]. L'innovation dans cette étude est l'association des données expérimentales avec un modèle thermodynamique. Cette association a permis la facilitation de détermination des points critiques des mélanges binaires avec une grande précision.

3.2.1.1. Méthode de la volatilité relative

Lors d'un équilibre liquide-vapeur, le rapport entre la composition d'un corps purs i , en phase vapeur (y_i) et en phase liquide (x_i) est appelé le coefficient de partage ($K_i = \frac{y_i}{x_i}$). Il est fonction de la température et de la pression, et nous renseigne sur la volatilité de corps pur.

On définit aussi la volatilité relative, qui est le rapport du coefficient de partage entre deux corps purs ($\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j}$), [2].

La méthode de la volatilité relative est basée sur un ensemble d'étapes définies en vue d'obtenir un résultat déterminé, voir l'algorithme ci-dessous :

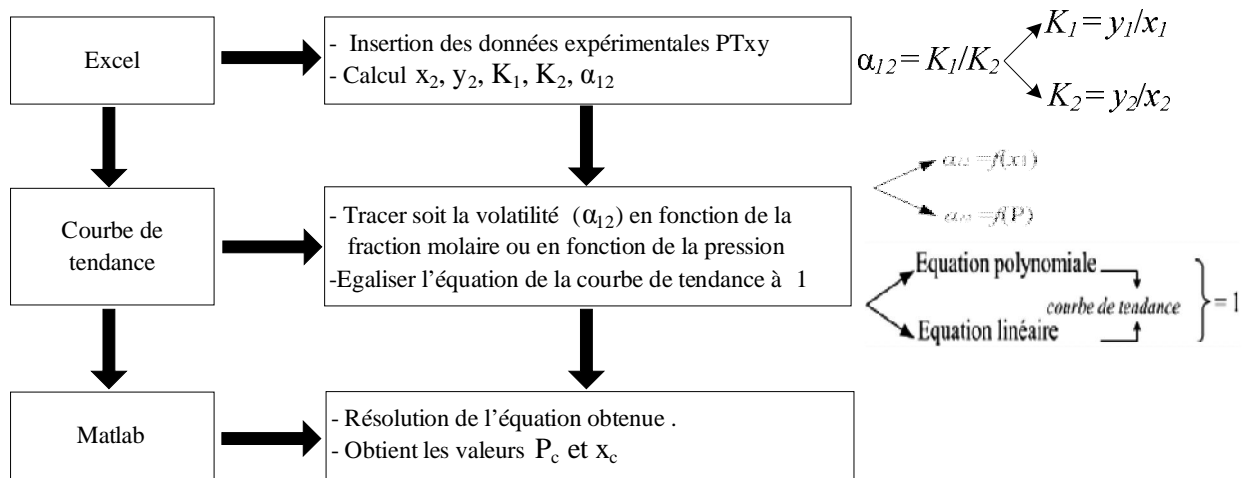


Figure 3.2. Organigramme de la méthode de la volatilité relative.

3.2.1.2. Méthode de lois d'échelle

On peut obtenir un point critique dans un système binaire, lorsque les températures sont supérieures à la température critique du corps pur le plus volatil.

La méthode de lois d'échelle fait part des méthodes théoriques existantes permettant de déterminer le comportement de la phase critique et le lieu du point critique pour les mélanges binaires, [1].

Pour cette méthode, l'état critique (quasi-critique) du diagramme pression-composition ($P-x, y$) est présenté par la loi d'échelle avec un terme linéaire, en utilisant les équations suivantes :

$$y - x = \lambda_1(P_C - P) + \mu(P_C - P)^\beta \tag{3.1}$$

$$\frac{y+x}{2} - x_c = \lambda_2(P_C - P) \tag{3.2}$$

Note : Pour une température donnée, x_c et P_c peuvent être calculées en servant des données expérimentales.

avec

$\beta = 0,325$: c'est une caractéristique numérique universelle.

λ_1, λ_2 et μ sont des paramètres ajustables de données expérimentales (P - x,y) au-dessous du point critique.

- L'équation (3.1) présente l'évolution de la composition (x,y) entre la phase vapeur et la phase liquide avec la pression.
- L'équation (3.2) exprime les équations de la méthode d'échelle et l'évolution de (x,y) avec la pression.

La Figure 3.2 ci-dessous consiste à la méthodologie de calcul pour la méthode de lois d'échelle.

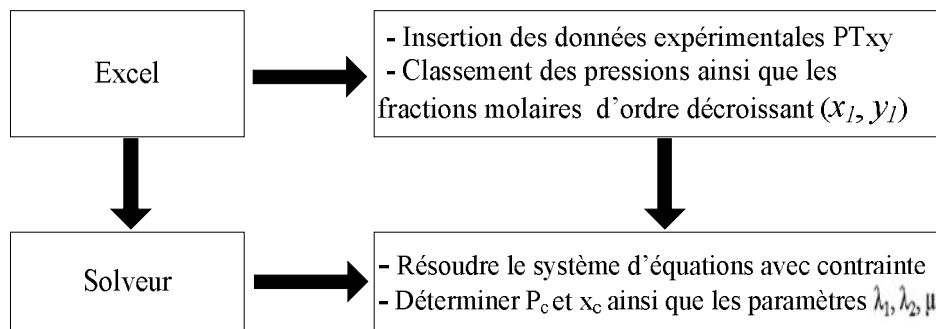


Figure 3.3. Organigramme de la méthode de lois d'échelle.

3.2.1.3. Détermination de la ligne critique

L'équation de Van Poolen et al [2], est une corrélation qui permette de représenter la ligne des points critiques. Pour cela ils ont effectué des mesures expérimentales de quelques points critiques (au moins trois points (P_c, x_c), puis ils ont ajusté les coefficients des corrélations suivantes :

$$T_{C_mélange} = x_1 T_{C1} + (1-x_1) T_{C2} + G_{T1} x_1 (1-x_1) + \sum_{i=2}^3 G_{Ti} x_1 (1-x_1) (2x_1 - 1)^{i-1} \quad (3.3)$$

$$P_{C_mélange} = x_1 P_{C1} + (1-x_1) P_{C2} + G_{P1} x_1 (1-x_1) + \sum_{i=2}^3 G_{Pi} x_1 (1-x_1) (2x_1 - 1)^{i-1} \quad (3.4)$$

avec

i : nombre des points critiques mesurés.

G_{Ti} et G_{Pi} : coefficients des corrélations de calcul des coordonnées critiques (pour $i=1..2$).

T_{C1} et P_{C1} : température et pression de corps pur le plus volatil.

T_{C2} et P_{C2} : température et pression de corps pur le moins volatil.

La Figure 3.4 montre les étapes à suivre pour tracer la ligne critique.

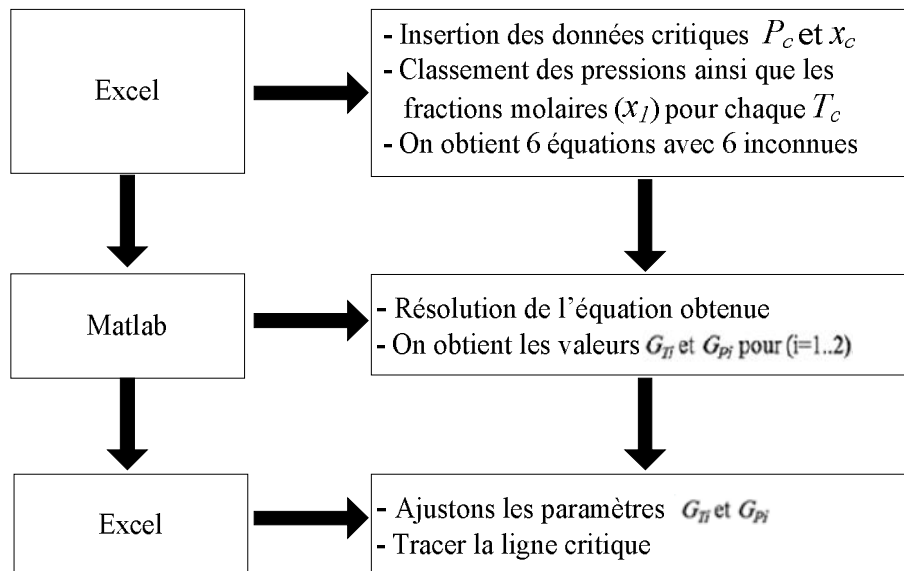


Figure 3.4. Organigramme de la corrélation de Van Poolen.

Dans notre étude, au début on a utilisé la méthode de la volatilité relative ensuite la méthode d'échelle pour le calcul et la prédiction des azéotropes et la détermination des points critiques, puis on a comparé les deux méthodes par le biais d'un modèle thermodynamique. La connaissance des propriétés de l'équilibre liquide-vapeur était nécessaire pour calculer les propriétés thermodynamiques de mélange binaire.

La partie qui suit a pour objective le développement d'un modèle thermodynamique visant à prédire le lieu du point azéotrope et déterminer la position du point critique pour les systèmes binaires. Pour cela, nous allons présenter un modèle théorique dont les équations doivent répondre aux problèmes et connaître avec une précision suffisante le comportement azéotropique et critique.

3.2.2. A partir du modèle thermodynamique

La conception d'un modèle fiable et précis est de pouvoir étudier rapidement et à moindre coût les systèmes binaires pour lesquels les données expérimentales ne permettent pas de

connaître avec une précision suffisante les comportements dans différentes configurations de température, de pression et de composition.

Pour parvenir à notre objectif, il est indispensable d'être capable non seulement de connaître les propriétés des systèmes que l'on étudie, mais surtout de les prédire et de les déterminer. Pour présenter ces propriétés à l'équilibre par une équation d'état il faut:

- Les données de la composition molaire du mélange.
- Le choix de la combinaison d'une équation d'état et de règles de mélange la plus adéquate.

Il est important d'examiner attentivement le choix de la méthode pour estimer les différentes propriétés.

Dans notre étude, nous allons plus loin, où en utilisant le modèle thermodynamique pour confirmer la fiabilité des résultats obtenus par l'approche basée sur les données expérimentale. Il est proposé d'utiliser l'équation d'état de Peng-Robinson (PR) associée à la fonction alpha de Mathias-Copeman, la règle le mélange de Wong-Sandler (WS) et l'énergie de Gibbs en excès du mélange en utilisant le modèle NRTL (approche ϕ - ϕ).

A. Equation d'état de Peng et Robinson (PR1976)

Cette équation donne une meilleure prédiction de la pression de vapeur et une très bonne représentation des équilibres de phases, en particulier près de la région critique. De plus, elle est généralement utilisée pour des composés polaires (utilisée aussi pour les hydrocarbures et les fluides pétroliers et donne des résultats satisfaisants), plus proches des résultats expérimentaux (principalement pour les propriétés volumétriques) [4]. Nous désignons l'équation par l'abréviation PR76.

L'expression de l'équation de Peng et Robinson [3] est :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v^2 + 2bv - b^2)} \tag{3.5}$$

$a(T)$	a	b	Ω_a	Ω_b
$a_c \alpha(T_r)$	$\Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$	$\Omega_b \frac{RT_c}{P_c}$	0,457240	0,07780

Tableau3.1. Paramètres de l'équation (3.5) [4].

B. Fonction alpha de Mathias-Copeman

Mathias et Copeman [5], ont proposé une fonction avec trois paramètres ajustables (C_1 , C_2 et C_3) sur des données expérimentales:

$$\alpha(T) = \left[1 + c_1(1 - T_r^{0,5}) + c_2(1 - T_r^{0,5})^2 + c_3(1 - T_r^{0,5})^3 \right]^2 \quad (3.6)$$

Lorsque $T_r > 1$, on n'utilise que le premier terme de la fonction alpha :

$$\alpha(T) = \left[1 + c_1(1 - T_r^{0,5}) \right]^2 \quad (3.7)$$

avec $T_r = \frac{T}{T_c}$, T_r est la température réduite.

Elle permet d'avoir une représentation beaucoup plus précise des tensions de vapeur que les autres fonctions alpha.

C. Modèle NRTL (Non Random Two Liquids)

Proposée par Renon et Prausnitz en 1968 [7], ce modèle repose sur l'expression de l'énergie interne de mélange en fonction du concept de compositions locales. Le coefficient d'activité (γ_i) est exprimé comme suit:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^n x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} \right) \quad (3.8)$$

Les paramètres C_{ij} et G_{ij} sont défini comme suit :

$$C_{ji} = \frac{\tau_{ij}}{RT} \quad (3.9)$$

$$G_{ij} = \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{\tau_{ji}}{RT}\right) \quad (3.10)$$

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0 \quad (3.11)$$

L'expression de l'enthalpie libre d'excès est :

$$g^E = \sum_i x_i \sum_j \frac{x_j \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{\tau_{ji}}{RT}\right)}{\sum_k x_k \exp\left(-\alpha_{ki} \frac{\tau_{ki}}{RT}\right)} \tau_{ji} \quad (3.12)$$

Nous pouvons constater que nous disposons de paramètres d'interaction binaire pour un mélange binaire (τ_{ij} et α_{ij}) qui pourront être ajustés à partir des données expérimentales. Il prend les valeurs de 0,2 ou 0,3 pour la plupart des mélanges.

D. Approche de calcul des équilibres entre phases

L'approche symétrique Φ - Φ [8], utilise une équation d'état identique pour la phase vapeur et la phase liquide. L'équilibre entre les phases liquide et vapeur se traduit par :

$$y_i \phi_i^V(T, P, y_i) P = x_i \phi_i^L(T, P, x_i) P \quad (3.13)$$

L'application d'une même équation d'état aux 2 phases liquide et vapeur garantit la cohérence totale des calculs.

E. Règle de mélange

La règle des mélanges de Wong et Sandler [6] pour l'équation d'état de Peng-Robinson est donnée par :

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)}{1 - \left(\frac{\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i}}{RT} + \frac{g_\gamma^E(T, P = \infty, x)}{CRT} \right)} \quad (3.14)$$

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad \text{avec} \quad \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[\left(b - \frac{a}{RT} \right)_i + \left(b - \frac{a}{RT} \right)_j \right] (1 - k_{ij}) \quad (3.15)$$

Cette règle se base sur l'énergie libre et utilise une pression de référence infinie.

3.3. Les techniques expérimentales utilisées pour déterminer les points critiques des mélanges binaires de réfrigérants

Il existe différentes méthodes expérimentales permettant de mesurer les propriétés critiques de composés purs et mélanges. Dans ce travail, on présente deux types d'appareillage la première est la méthode statique-analytique et la deuxième est la méthode dynamique-synthétique. Cette partie s'appuie sur les documents de [1], [2], [8] à [11].

3.3.1. Objectifs

La connaissance des données du mélange est importante pour des raisons pratiques et théoriques. Les appareils que nous allons décrire nous ont permis de mesurer des points d'équilibre liquide-vapeur et points critiques d'équilibre liquide-vapeur pour des mélanges binaires. Ces appareils appartiennent à la famille des appareils à méthode statique-analytique avec échantillonnage des phases à méthode dynamique-synthétique. Les raisons qui nous amènent à choisir ces deux méthodes sont :

- Détermination complète d'un équilibre, implique la connaissance de la température, de la pression et de la composition de chacune des phases (P, T, x, y).
- Détermination de points critiques pour les substances pures et les mélanges.
- Obtention des données expérimentales précises.

3.3.2. Méthode statique/Méthode analytique

Dans la méthode statique, le fluide étudié est introduit dans une cellule d'équilibre fermée. On obtient l'équilibre thermodynamique par agitation des phases de la cellule, à l'aide d'un système d'agitation approprié. La méthode analytique permet de mesurer la pression totale et analyser directement la composition des phases d'un fluide porté sous les conditions de mesures souhaitées (température, pression et fractions molaires (x_i, y_i)).

3.3.3. Méthode dynamique/ Méthode synthétique

Cette méthode repose sur l'observation directe du phénomène de la disparition et la réapparition ménisque. Le fluide traverse une cellule de mesure dans une enceinte thermostatée avec un débit variable. Il est à noter que le fluide est introduit en continu à pression constante où se produit un flash liquide – vapeur dont le niveau de l'interface est maintenu à hauteur constante par extraction contrôlée des deux phases. Une pompe relie à la cellule pour assurer l'homogénéisation du mélange. De plus, cette méthode permet de minimiser le temps de résidence du fluide dans la cellule et donc d'éviter la décomposition à haute température. Cependant, elle consomme une grande quantité du fluide. Le principe de la méthode synthétique réside à la préparation d'un mélange de composition donnée puis à observer une transition de phases en faisant varier la pression, la température ou le volume. Les constituants sont introduits l'un après l'autre, la masse de chacun d'eux est déterminé par pesées différentielles.

Dans ce travail, on présente la méthode utilisée pour déterminer expérimentalement les équilibres liquide – vapeur et les propriétés critiques des mélanges binaires à l’aide d’un appareil statique – analytique et l’appareil synthétique - dynamique respectivement.

3.3.4. Description de l'appareil utilisant la méthode statique-analytique

L'appareil, représenté schématiquement sur la Figure 3.5, est basé sur la méthode statique-analytique (voir paragraphe 3.3.2). Cet appareil comporte, une cellule d'équilibre qui comprend un tube en saphir et deux échantillonneurs fixes l'un pour la phase liquide et l'autre pour la phase vapeur.

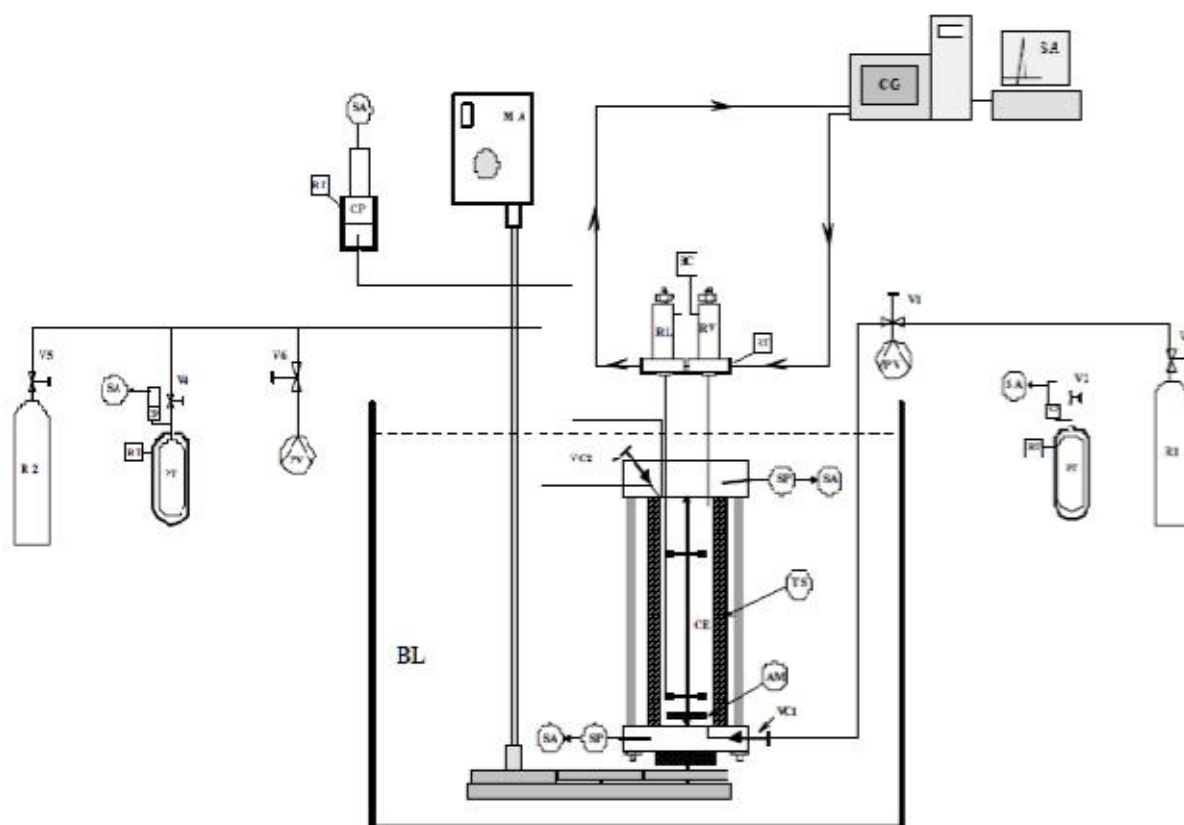


Figure 3.5. Schéma de l'appareillage basé sur la méthode statique-analytique [10].

Légende : **AM**: Agitateur magnétique ; **BC** : Boîtier de commande des ROLSI™ ; **BL** : Bain Liquide ; **CE** : Cellule d'Equilibre ; **CG** : Chromatographe en phase Gazeuse ; **CP** : Capteur de Pression ; **MA** : Moteur d'Agitation ; **PT** : Presse Thermique ; **PV** : Pompe à vide ; **R1** : Réserve de composé 1 ; **R2** : Réserve de composé 2 ; **RL** : Echantillonneur ROLSI™ pour la phase liquide ; **RT** : régulateur Thermique ; **RV** : Echantillonneur ROLSI™ pour la phase vapeur ; **SA** : Système d'acquisition ; **SP** : Sonde de température (PT 100 Ohms) ; **TS** : Tube Saphir ; **Vci** : Vanne de chargement ; **Vi**: Vanne.

Le mélange est introduit dans une cellule en titane et porté à l'équilibre rapidement par des agitateurs magnétiques tournant de l'extérieure par un moteur (**MA**). La cellule d'équilibre est immergée dans un bain liquide (**BL**) qui permet de contrôler avec précision la température du fluide. La Cellule d'équilibre (**CE**) est constituée d'un tube en saphir (**TS**) maintenu entre

deux brides en Hastelloy par le biais de trois colonnes. Sur la bride supérieure (voir Figure 3.6) sont installés deux échantillonneurs fixes de types ROLSI™, **RL** pour la phase liquide et **RV** pour la phase vapeur. L'échantillonneur est fixé sur le dessus du corps de la cellule. L'un est muni d'un capillaire descendant dans le fond de la cellule permettant l'échantillonnage de la phase liquide, l'autre d'un capillaire plus court permettant l'échantillonnage de la phase vapeur. Une résistance chauffante munie d'un thermocouple assure à la bride supérieure une température très légèrement supérieure (quelques dixième de K) à la bride inférieure. Un orifice recevant une sonde de platine 100 Ω (**SP**) et un autre recevant un thermocouple sont également présents sur la bride supérieure pour permettre la mesure de température, une connexion 1/16" relie les capteurs de pression à la cellule d'équilibre et une vanne à faible volume mort permet l'introduction des composés dans la cellule. La bride inférieure est munie d'un orifice équipé également d'une sonde de platine 100 Ω (**SP**).

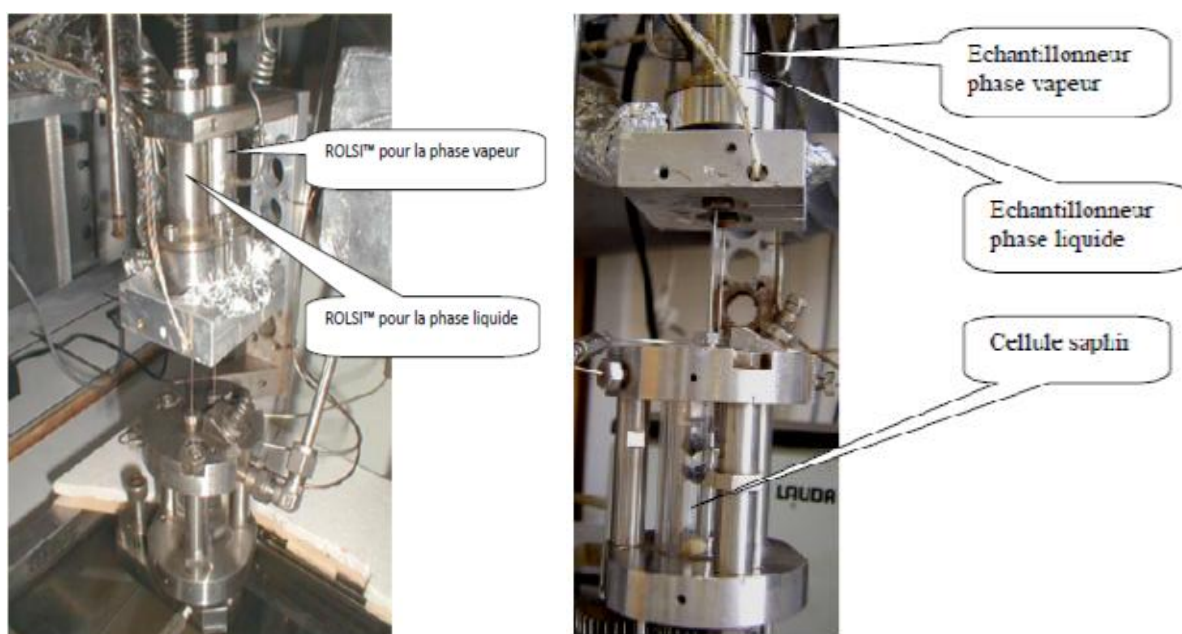


Figure 3.6. Cellule d'équilibre (avec deux échantillonneurs fixes) [2] et [10].

La pression de la cellule est mesurée par un capteur de pression **CP** (DRUCK, de type PTX 611) couvre un domaine 0-20 MPa. Les sondes de type PT 100 et capteur de pression sont reliés à l'unité d'acquisition de données (Aglisent, modèle HP34972A) transmettent les signaux des capteurs de température et de pression.

Le fluide étudié est introduit initialement dans une cellule de chargement à volume constant. D'abord la cellule est chargée avec le composant plus lourd (plus volatile). La température d'équilibre est supposée atteinte lorsque les deux sondes de température (Pt100) sont stabilisées (aux environs de 10 minutes). Puis, on introduit le corps pur moins volatile étape

par étape, conduisant à l'équilibre du mélange avec l'augmentation de la teneur du deuxième composant. Après chaque nouvelle addition du corps purs moins volatile, l'équilibre est présumé lorsque la pression totale reste inchangée. Pour chaque condition d'équilibre, au moins cinq échantillons de deux phases vapeur et liquide sont retirés à l'aide des échantillonneurs ROLSI^M (voir Figure 3.7), et analysé afin de vérifier la répétition de cette mesure.



Figure 3.7. Echantillonneur ROLSI^M [2].

3.3.5. Description de l'appareil utilisant la méthode dynamique-synthétique

La Figure 3.8 présente le schéma de l'appareillage basé sur la méthode dynamique-synthétique. L'appareillage se compose de trois sections différentes, une pour le chargement, une pour la mesure, et une dernière pour le contrôle de débit.

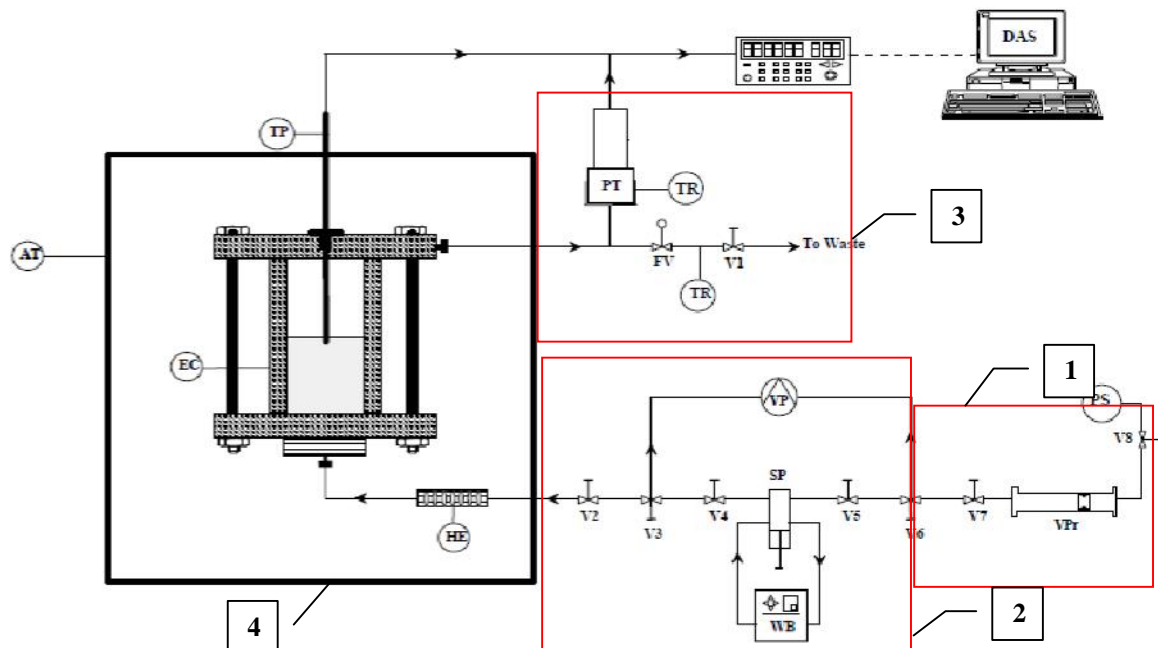


Figure 3.8. Schéma de l'appareillage "dynamique-synthétique" [11].

Légende : **AT** : Enceinte thermostaté; **DAS**: Système d'acquisition; **EC**: Cellule d'équilibre; **FV**: Vanne de régulation; **HE**: Echangeur de chaleur; **PS**: Source de pression (Azote); **PT**: Capteur de pression; **SP**: Pompe syringe; **TP**: Sonde de température (PT 100 Ohms); **TR**: Régulateur de température; **Vi**: Vanne; **VP**: Pompe à vide; **VPr**: Cellule à volume variable.; **WB**: Bain eau.



Figure 3.9. Photo de l'installation "dynamique-synthétique".

La procédure expérimentale peut être divisée en trois parties:

- (1) préparation de l'échantillon ;
- (2) chargement ;
- (3) acquisitions.

1- Chargement de la presse volumétrique

Au début, on pèse la presse volumétrique vide. Ensuite, le composé est transféré dans la presse volumétrique en utilisant un circuit de transfert, jusqu'à l'obtention d'une masse souhaitée. Dans le cas d'un mélange, sa composition est déterminée par pesées différentielles sur une balance avant et après ajout de chacun des composés.

La balance de marque Mettler Toledo et de type XP2004S. L'incertitude sur les pesées de la cellule est estimée (erreur maximale) $\pm 0,1$ mg (voir la Figure 3.10).

Maintenant on présente la procédure de chargement : dans un premier temps, il est important d'effectuer le vide dans la cellule. Puis par pesées successive, nous déterminons précisément la composition du mélange à analyser.



Figure 3.10. Photo de la balance analytique.

Dans le cas de la préparation d'un mélange à partir de plusieurs corps purs, il convient de charger les composés en fonction de leur volatilité. Le fluide étudié (R1234yf et R23) est introduit initialement dans une cellule de chargement à volume variable.



Figure 3.11. Chargement du mélange : R1234yf et R23.

La composition exacte du mélange a été calculée en connaissant la masse des deux composés.

2- Transfert du mélange

La presse volumétrique est reliée à un cylindre d'azote gazeux sous pression (Figure 3.12). Par conséquent, il est intéressant d'exercer une pression sur la presse de façon d'obtenir un mélange homogène (liquide monophasique) avant de le transférer dans la pompe syringe.



Figure 3.12. Transfert du mélange à partir de la presse volumétrique vers la pompe syringe.

Les vannes V_1 et V_2 sont ouvertes pour le transfert du mélange à la pompe syringe **SP**. L'opération de transfert est arrêtée avant la chute de pression dans la pompe ISCO. Plus tard, La vanne V_3 est installée pour rediriger le mélange vers la vanne d'alimentation V_4 , après le passage vers la vanne de contrôle du débit d'entrée V_5 à la cellule en Saphir. L'expérience commence par l'ouverture de la vanne V_5 pour le remplissage d'une moitié de la cellule par le mélange (liquide).

La pompe syringe **SP** (ISCO, modèle 100DM) est apte à délivrer son contenu à débit ou pression constant.

3- Mesure de pression et température

La Figure 3.13 regroupe les outils de mesures. La pression de la cellule est mesurée par un capteur de pression (**PT**, Druck, Type PTX 611) **C**. Il est maintenu à température constante (100°C), supérieure à la plus haute température des essais, dans une enceinte isolée. **B**, unité d'acquisition de données (Aglisent, modèle HP34972A) transmet les signaux des capteurs de température et de pression. Il est relié à un système d'acquisition DAS (**TR**, de WEST, modèle 6100).

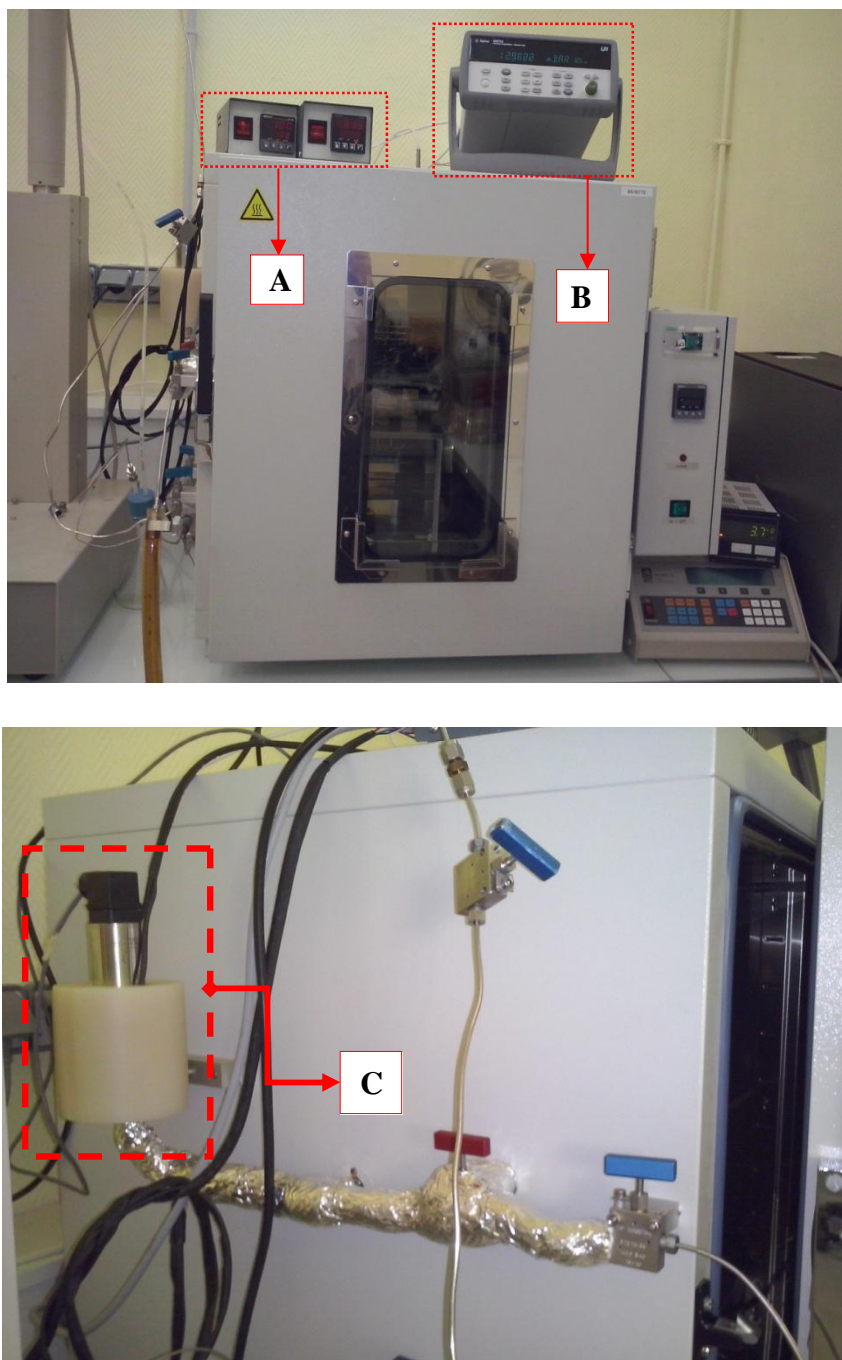


Figure 3.13. Photo des appareils de mesures.

Les mesures de température sont réalisées par des sondes à résistance de platine (Pt100).

4- Enceinte thermostaté

La Figure 3.14 présente une enceinte thermostaté à bain d'air (France Etuves, model XU 125) - 543 K. La température à l'intérieur est contrôlée par un régulateur cité à coté droite de l'enceinte. De plus, des résistances chauffantes et un système de ventilation et de brassage pour l'homogénéisation de la température.

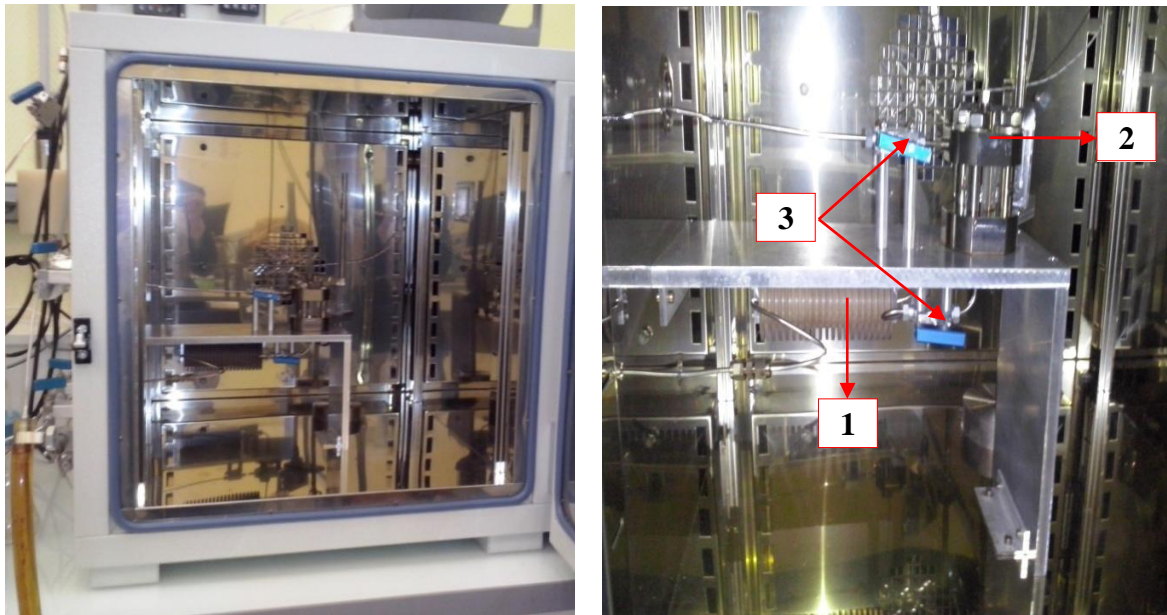


Figure 3.14. Photo de l'enceinte thermostaté à l'intérieure. 1 : Echangeur de chaleur ;
2 : Cellule en tube Saphir ; 3 : vannes.

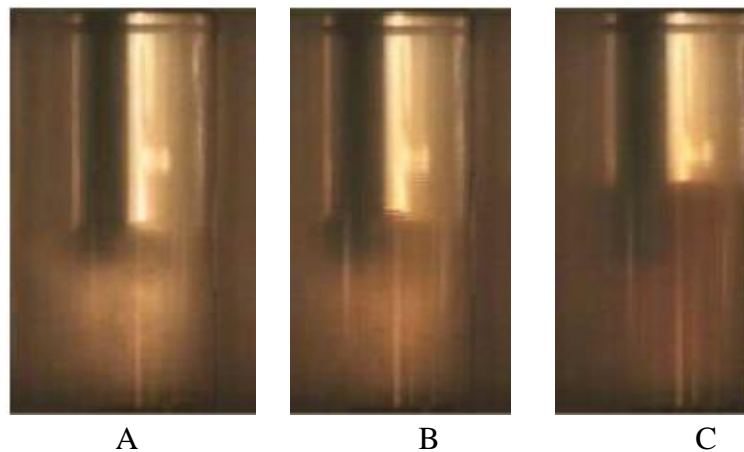


Figure 3.15. Photo de transition d'un fluide de l'état sous-critique à l'état critique [11].

A : Début de tremblement.

B : interface liquide-vapeur trouble plus changement de couleur (la couleur du liquide vire au rouge).

C : Disparition de l'interface liquide - vapeur (cellule vide).

La Figure 3.15, présente la transition du liquide de l'état sous-critique à l'état critique. Au début on le mélange à l'état liquide, avec l'augmentation de la température, la pression augmente le contenu de la cellule approche de son état critique, l'interface vapeur-liquide devenaient épaisse et trouble, puis sombre et enfin une couleur rouge, marquant la disparition de l'interface de séparation (nous sommes au point critique). La température critique (T_c) et la pression (P_c) sont enregistrées au moment où la couleur rouge apparaît.

3.4. Conclusion

Ce chapitre est dédié à la description des méthodes de la prédiction du point azéotrope et la détermination du point critique dans les mélanges binaires ainsi la procédure utilise un modèle thermodynamique pour confirmer les résultats obtenus. Un modèle thermodynamique fut ensuite utilisée pour confirmer les résultats obtenus.

Le modèle retenu pour l'étude des données est :

- L'équation d'état de Peng Robinson associées à la fonction alpha de Mathias Copeman.
- La règle de mélange de Wong Sandler.
- Le modèle choisie pour la phase vapeur est : NRTL.

De plus, nous avons montré un bref aperçu sur deux méthodes expérimentales du type synthétique/dynamique et statique/ analytique dans le cadre de l'étude des systèmes binaires. Dans le chapitre suivant, nous allons présenter les résultats obtenus. La méthode dynamique-synthétique, est capable de mesurer les propriétés critiques des substances purs et les systèmes binaires. Les données de la méthode statique-analytique est de type PTxy (pression, température, composition de la phase liquide et composition de la phase vapeur).

- [1] N. Juntarachat, A.Valtz, C. Coquelet, R. privat, J. N. Jaubert. Experimental measurements and correlation of vapor liquid equilibrium and critical data for the CO₂ + R1234yf and CO₂ + R1234ze (E) binary mixtures. *International Journal of Refrigeration*, 47(2014)141-152.
- [2] C. Coquelet. Etude des fluides frigorigènes, mesures et modélisation, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2003.
- [3] D.Y. Peng, D.B. Robinson. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 15(1976)59-64.
- [4] R. Zehioua. Etude de l'influence de la fonction d'excès de gibbs sur la performance d'un transformateur de chaleur à absorption (A.H.T). Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2010.
- [5] P.M. Mathias, T.W. Copeman. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: evaluation of various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilibria*, 13(1983)91-108.
- [6] D.S.H. Wong, S.I. Sandler. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state, *AIChE J*, 38(1992)671-680.
- [7] H. Renon, J.M. Prausnitz, Local composition in thermodynamic excess function for liquid mixtures. *AIChE J*, 14(1968)135-144.
- [8] S. Mokraoui. Mesures et modélisation des solubilités mutuelles dans les systèmes aqueux hydrocarbures-alcanolamines. Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2007.
- [9] F. Rivollet. Etude des propriétés volumétriques (pvt) d'hydrocarbures légers (c1-c4), du dioxyde de carbone et de l'hydrogène sulfure-mesures par densimétrie à tube vibrant et modélisation. Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2005.
- [10] H. Madani. Modélisation des systèmes de production de froid, Thèse de Doctorat, Université de Batna, 2010.
- [11] C. B. Soo. Experimental thermodynamic measurements of biofuel-related associating compounds and modeling using the PC-SAFT equation of state. Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2012.

Chapitre 4. Résultats et discussions

SOMMAIRE

4.1. Introduction	64
4.2. Propriétés des corps purs	64
4.3. Présentation de l'étude	65
4.4. Illustration graphique des résultats	66
4.4.1. Calcul d'azéotrope	66
4.4.2. Calcul du Point critique	77
4.5. Comparaison entre les deux méthodes (Volatilité Relative et Méthode de lois d'échelle)	82
4.6. Comparaison avec les données de la littérature	83
4.7. Application du modèle sur d'autres mélanges	84
4.8. Remplacement du R134a par un fluide HFO à GWP réduit, le R1234yf	86
4.9. Comparaisons de performances des mélanges étudiés	89
4.9.1. Exemple de calcul pour le système R134a+R290	89
4.10. Conclusion	93
Référence du chapitre	94

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats de la modélisation des données expérimentales. Nous présenterons en détail la méthode de prédiction des azéotropes. Puis, nous verrons l'application du même modèle pour déterminer les points critiques. Après, une comparaison consacrée aux résultats de la modélisation des points azéotropes ainsi que les points critiques tirées de la littérature.

Dans un premier temps, le modèle a été testé sur des résultats expérimentaux des travaux publiés pour les mélanges à base de R134a :

- R32 + R134a • R290 + R134a • R134a + R12
- R143a + R134a • R1270 + R134a • R744 + R134a
- R134a + R22 • RC270+R134a • R116 + R134a

Puis nous nous intéressons au remplacement de R134a (GWP 1430) par le R1234yf (GWP 4), en raison de ses propriétés thermodynamiques proches de celles du R134a. Les systèmes suivants ont été étudiés :

- R32 + R1234yf • R744 + R1234yf
- R125 + R1234yf • R134a + R1234yf

Enfin, nous présenterons une comparaison de performances des mélanges étudiés.

Pour la modélisation il existe deux approches:

- La première approche utilise les données expérimentales pour prédire l'existence d'un azéotrope et la détermination du point critique.

Dans la deuxième approche on a utilisé un modèle thermodynamique qui permet de confirmer la fiabilité de la première approche (voir l'organigramme ci-dessous) : équation d'état (Peng Robinson) + fonction Alpha (Mathias Copeman) + règle de mélange (Wong Sandler) + NRTL.

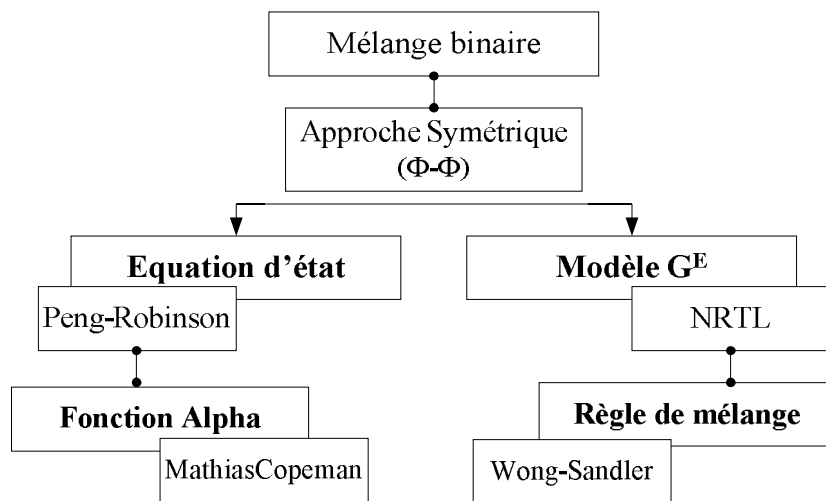


Figure 4.1. Organigramme du modèle thermodynamique.

4.1. Introduction

Dans les chapitres précédents, on a étudié les fluides frigorigènes, diagrammes de phases et leurs classifications suivant van Konynenburg et Scott [1-2], précisément le point azéotrope et le point critique. Ces classifications ont concerné les mélanges binaires qui sera suivie par une méthodologie de prédiction du point azéotropique et la détermination du point critique. Dans ce chapitre, on va vous donner les résultats obtenus en utilisant un code des propriétés thermodynamiques basé sur les résultats expérimentaux des travaux publiés. Ces résultats concernent essentiellement la variation des différentes températures, pression et composition au cours de la phase équilibre liquide-vapeur, la prédiction du point azéotrope et détermination du point critique et enfin une comparaison avec la littérature. On a utilisé deux formes de présentation des résultats : sous forme des tableaux ou sous forme des figures.

4.2. Propriétés des corps purs

Pour le calcul des diverses propriétés thermodynamiques à l'équilibre, les propriétés critiques des corps purs, utilisées comme paramètres des équations d'état, sont nécessaires. Le Tableau 4.1 résume les différentes propriétés utilisées dans notre travail de chaque corps purs.

Corps purs	Formule brut	T _c (K)	P _c (MPa)
R32 ^a (Difluorométhane)	CH ₂ F ₂	351,25	5,78
R22 ^b (Chlorodifluorométhane)	CHClF ₂	369,30	4,90
R12 ^c (Dichlorodifluorométhane)	CCl ₂ F ₂	384,95	4,07
R290 ^d (Propane)	C ₃ H ₈	369,89	4,25
R744 ^e (Dioxyde de carbone)	CO ₂	304,10	7,38
R116 ^f (Hexafluoroéthane)	C ₂ F ₆	293,03	3,04
R1270 ^l (Propylène)	C ₃ H ₆	365,57	4,66
RC270 ^m (Cyclopropane)	C ₃ H ₆	397,91	5,42
R143a ⁿ (1,1,1-Trifluoroéthane)	C ₂ H ₃ F ₃	346,25	3,76
R134a ^k (1,1,1,2-Tétrafluoroéthane)	C ₂ H ₂ F ₄	374,25	4,06

Tableau 4.1. Propriétés des différents corps purs.

a [3],b [5,15],c [15],d[6],e[10],f [11],l [7],m [8],n [4],k [11]

Il existe des points (pression température et compositions) où la composition de la phase liquide et la composition de la phase vapeur est identique. La détermination précise de ce point particulier est importante en réfrigération.

Pour cela, il convient d'analyser la sélectivité des produits les uns par rapport aux autres. La sélectivité d'une espèce i par rapport à une espèce j s'exprime comme le rapport des constantes d'équilibre respective $\alpha_{ij} = K_i/K_j$. Il convient de noter que ce rapport n'est pas constant mais qu'il évolue avec les concentrations des espèces en phase gazeuse et liquide, ainsi qu'avec la température et la pression.

4.3. Présentation de l'étude

Nous allons étudier le réfrigérant 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (R134a) comme base des mélanges avec : R32, R143a, R22, R290, R1270, RC270, R12, R744 et R116. Le R134a est un liquide incolore, ininflammable et non explosif, très stable aux températures d'utilisation et peut se décomposer dans un circuit frigorifique pour des conditions anormales d'utilisation.

Nous allons dans un premier temps prédire l'existence d'un azéotrope et d'un état critique. Puis, nous allons déterminer la position des azéotropes (x_{az} : fraction molaire, P_{az} : pression en MPa) et des points critiques (x_c : fraction molaire, P_c : pression en MPa) et le confirmer par un modèle thermodynamique pour chaque système. Deux types d'approches existent pour le calcul :

- A partir des données expérimentales : en traçant les valeurs de la volatilité relative (α) en fonction de la fraction molaire du corps pur le plus volatil, et puis égalisant l'équation de la courbe obtenue (α) à 1 (le même principe pour la pression).
- A partir d'un modèle thermodynamique: qui est constitué d'une équation d'état de Peng-Robinson associée à la fonction alpha de Mathias-Copeman et la règle de mélange de Wong-Sandler avec NRTL (approche ϕ - ϕ). La fonction objectif utilisée porte à la fois sur les compositions de la phase vapeur et la phase liquide :

$$F_{obj} = \frac{100}{N} \left[\sum \frac{(x_{exp} - x_{cal})^2}{x_{exp}} + \sum \frac{(y_{exp} - y_{cal})^2}{y_{exp}} \right] \quad (4.1)$$

Le BIASU et le MRDU de la grandeur U sont donnés définis par (voir annexe 2) :

$$BIASU = \frac{100}{N_{exp}} \sum \frac{(U_{cal} - U_{exp})}{U_{exp}} \quad (4.2)$$

$$MRDU = \frac{100}{N_{exp}} \sum \frac{(U_{cal} - U_{exp})}{U_{exp}} \quad (4.3)$$

Puis on calcule les erreurs relatives des valeurs expérimentales à ceux des valeurs calculées par les relations suivantes :

- Pour la fraction molaire x

$$x\% = \frac{(x_{(Exp)} - x_{(Cal)})}{x_{(Exp)}} * 100 \quad (4.4)$$

- Pour la pression P

$$P\% = \frac{(P_{(Exp)} - P_{(Cal)})}{P_{(Exp)}} * 100 \quad (4.5)$$

Cette partie sera achevée par la présentation et la comparaison de résultats obtenus pour les systèmes binaires avec la littérature.

4.4. Illustration graphique des résultats

Le tracé des diagrammes de phase permet de se faire une idée plus concrète de la qualité des résultats obtenus. Dans un premier temps, nous allons illustrer les résultats obtenus pour les ELV puis nous aborderons dans un second temps la représentation du lieu des points azéotropiques et des points critiques de plusieurs systèmes sélectionnés.

4.4.1. Calcul d'azéotrope

Les données expérimentales sont nécessaires pour la prédiction de l'existence d'un azéotrope. Par conséquent, on a calculé la valeur du coefficient de partage K_1 du corps pur le plus volatil pour chaque isotherme des mélanges sélectionné :

T(K)	x_i	K_1	x_f	K_1	Possibilité d'avoir un azéotrope
253,15	0,1150	4,3805	0,9710	0,9310	Oui
273,15	0,0580	2,6552	0,9780	0,9550	Oui
293,15	0,0670	2,2687	0,9660	0,9420	Oui

Tableau 4.2. Prédiction d'azéotrope pour RC270 + R134a.

T(K)	x_i	K_1	x_f	K_1	Possibilité d'avoir un azéotrope
273,15	0,128	2,680	0,923	0,978	Oui
283,15	0,120	2,492	0,903	0,978	Oui
293,15	0,114	2,412	0,926	0,978	Oui
303,15	0,089	2,348	0,905	0,977	Oui
313,15	0,106	2,076	0,896	0,977	Oui

Tableau 4.3. Prédiction d'azéotrope pour R1270 + R134a.

T(K)	x_i	K_1	x_f	K_1	Possibilité d'avoir un azéotrope
273,15	0,099	3,629	0,915	0,892	Oui
283,15	0,115	3,023	0,944	0,917	Oui
293,15	0,049	3,698	0,989	0,978	Oui
303,15	0,085	2,725	0,971	0,956	Oui
313,15	0,050	2,954	0,919	0,930	Oui
323,15	0,058	2,4623	0,881	0,922	Oui

Tableau 4.4. Prédiction d'azéotrope pour R290 + R134a.

A travers les trois tableaux ci-dessus (Tableaux 4.2-4.4), on peut conclure que les systèmes RC270 + R134a, R1270 + R134a et R290 + R134a possèdent des azéotropes.

4.4.1.a. Détermination des azéotropes à partir des données expérimentales

Nous allons déterminer la position des azéotropes (x_{az} : fraction molaire, P_{az} : pression en MPa) pour chaque système. La volatilité relative α_{12} de 2 composés est le rapport du coefficient de partage du composé le plus volatil à la volatilité absolue du constituant le moins volatil ($\alpha > 1$).

$$\alpha_{12} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} \quad (4.6)$$

Il convient de noter que ce rapport n'est pas constant mais qu'il évolue avec les concentrations des espèces en vapeur et liquide (1,2), ainsi qu'avec la température et la pression. L'algorithme est déjà mentionné dans le chapitre précédent (chapitre 3).

Un exemple de calcul de la volatilité relative est donné dans les Tableaux 4.5-4.6.

x_1	y_1	x_2	y_2	K_1	K_2	α_{12}
0,000	0,000					
0,128	0,343	0,872	0,657	2,680	0,753	3,557
0,213	0,452	0,787	0,548	2,122	0,696	3,048
0,301	0,525	0,699	0,475	1,744	0,679	2,567
0,380	0,578	0,620	0,422	1,521	0,681	2,235
0,445	0,614	0,555	0,386	1,380	0,695	1,984
0,508	0,646	0,492	0,354	1,272	0,719	1,767
0,564	0,674	0,436	0,326	1,195	0,748	1,598
0,618	0,706	0,382	0,294	1,142	0,770	1,484
0,665	0,730	0,335	0,270	1,098	0,806	1,362
0,721	0,755	0,279	0,245	1,047	0,878	1,192
0,814	0,813	0,186	0,187	0,999	1,005	0,993
0,847	0,838	0,153	0,162	0,989	1,059	0,934
0,895	0,877	0,105	0,123	0,980	1,171	0,836
0,923	0,903	0,077	0,097	0,978	1,260	0,777
1,000	1,000					

Tableau 4.5. Exemple de calcul de la volatilité relative pour le système RC270 + R134a à la température 273,15 K.

x_1	y_1	x_2	y_2	K_1	K_2	α_{12}
0,000	0,000					
0,115	0,308	0,885	0,692	2,678	0,782	3,425
0,189	0,406	0,811	0,594	2,148	0,732	2,933
0,299	0,488	0,701	0,512	1,632	0,730	2,235
0,388	0,533	0,612	0,467	1,374	0,763	1,800
0,504	0,579	0,496	0,421	1,149	0,849	1,353
0,617	0,616	0,383	0,384	0,998	1,003	0,996
0,674	0,638	0,326	0,362	0,947	1,110	0,852
0,730	0,660	0,270	0,340	0,904	1,259	0,718
0,870	0,745	0,130	0,255	0,856	1,961	0,437
0,971	0,904	0,029	0,096	0,931	3,310	0,281
1,000	1,000					

Tableau 4.6. Exemple de calcul de la volatilité relative pour le système R1270 + R134a à la température 253,15 K.

Note : De la même manière, on va compléter le calcul pour le système R290 + R134a.

Les résultats calculés de la volatilité relative pour les deux mélanges binaires sont représentées dans les Figures 4.2-4.3. On trace les valeurs obtenues de la volatilité en fonction de la fraction molaire (x_1). En outre avec une équation de la volatilité relative, les positions des azéotropes dans des mélanges binaires peuvent être déterminées.

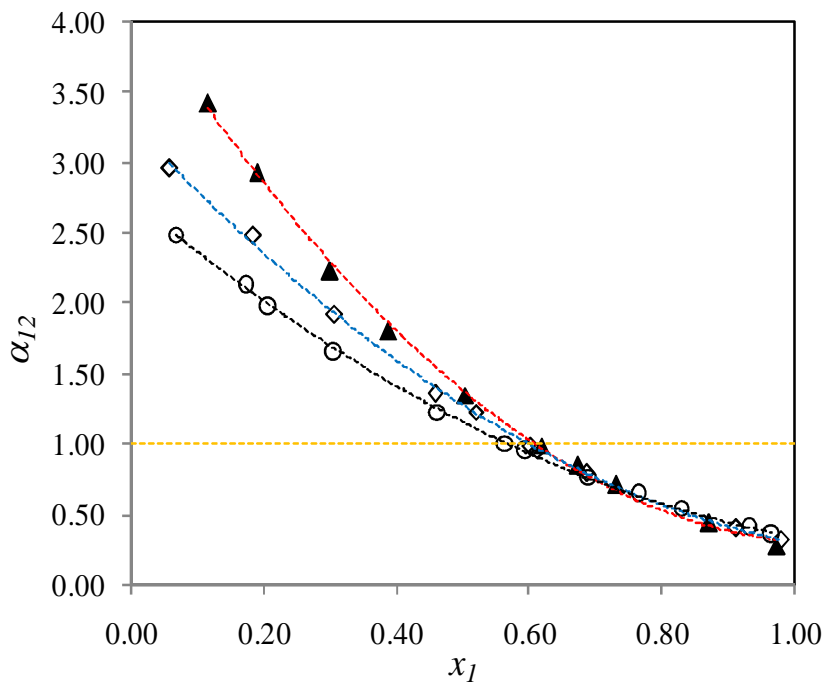


Figure 4.2. Volatilité relative (α_{12}) du mélange RC270 + R134a en fonction de la fraction molaire du composé le plus volatil (x_1). (▲) 253,15 K ; (◇) 273,15 K et (○) 293,15 K.

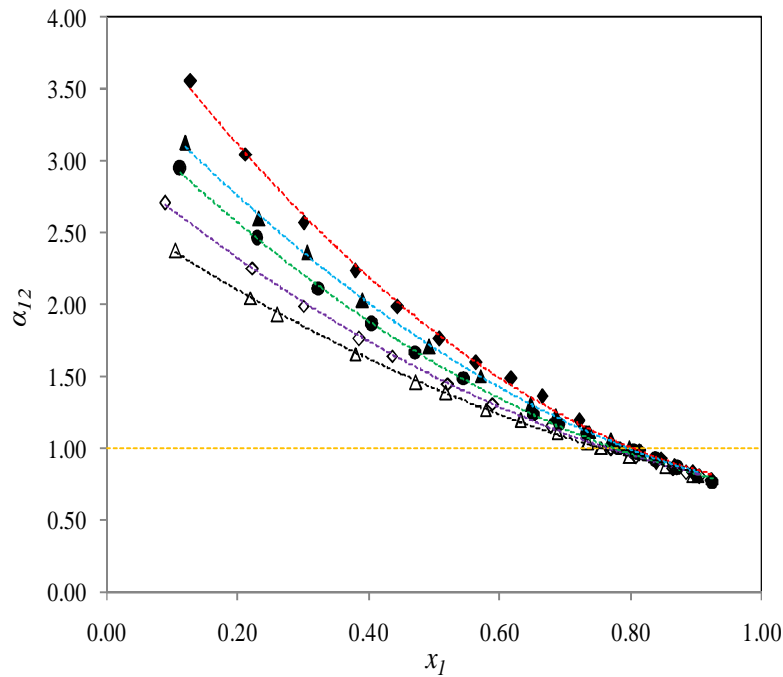


Figure 4.3. Volatilité relative (α_{12}) du mélange R1270 + R134a en fonction de la fraction molaire du composé le plus volatil (x_1). (♦) 273,15 K ; (▲) 283,15 K ; (●) 293,15 K ; (◇) 303,15 K et (△) 313,15 K.

Les Figures 4.2-4.3, illustrent un comportement azéotropique des mélanges RC270 + R134a et R1270 + R134a. Il est intéressant d'observer que le modèle prédit correctement les points azéotropiques à $\alpha_{12} = 1$.

Les valeurs de la fraction molaire ainsi que la pression d'azéotrope calculées de données expérimentales, et celles obtenues du modèle sont illustrés dans les tableaux suivants :

T(K)	$x_{az(Exp)}$	$x_{az(Cal)}$	$P_{az(Exp)}$	$P_{az(Cal)}$
253,15	0,617	0,620	0,221	0,222
273,15	0,596	0,599	0,450	0,449
293,15	0,572	0,573	0,821	0,822

Tableau 4.7. Positions d'azéotropes expérimentales et calculés du système RC270 + R134a pour différents isothermes.

T(K)	$x_{az(Exp)}$	$x_{az(Cal)}$	$P_{az(Exp)}$	$P_{az(Cal)}$
273,15	0,809	0,813	0,632	0,623
283,15	0,803	0,798	0,837	0,832
293,15	0,800	0,802	1,086	1,087
303,15	0,797	0,799	1,392	1,394
313,15	0,796	0,790	1,769	1,776

Tableau 4.8. Positions d'azéotropes expérimentales et calculés du système R1270 + R134a pour différents isothermes.

T(K)	$x_{az(Exp)}$	$x_{az(Cal)}$	$P_{az(Exp)}$	$P_{az(Cal)}$
273,15	0,646	0,662	0,595	0,595
283,15	0,641	0,649	0,795	0,798
293,15	0,631	0,648	1,058	1,052
303,15	0,621	0,645	1,357	1,356
313,15	0,606	0,621	1,724	1,726
323,15	0,596	0,602	2,129	2,123

Tableau 4.9. Positions d'azéotropes expérimentales et calculés du système R290 + R134a pour différents isothermes.

Cette étude est suivie calcul de l'erreur relative des valeurs expérimentales et celles des valeurs calculées. Les valeurs obtenues de l'erreur relative de la fraction molaire ainsi que de la pression pour ces deux systèmes sont présentées dans les figures ci-dessous :

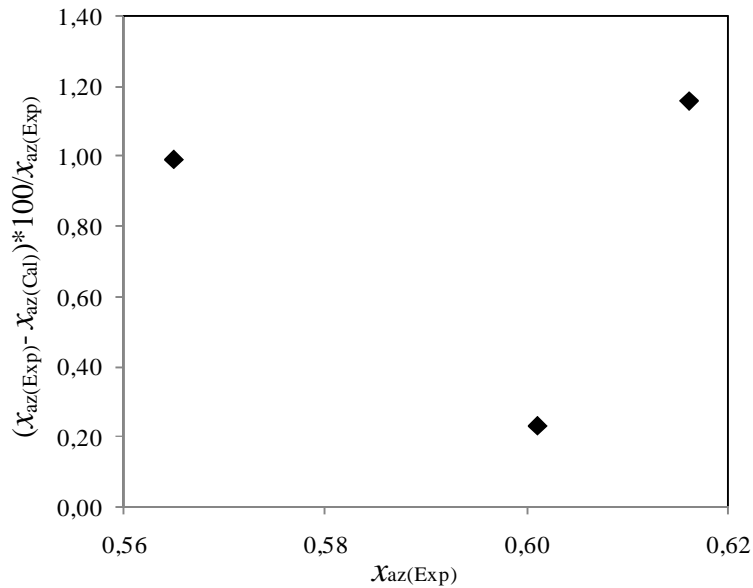


Figure 4.4. Erreur relative pour la fraction molaire x_{az} (RC270+R134a).

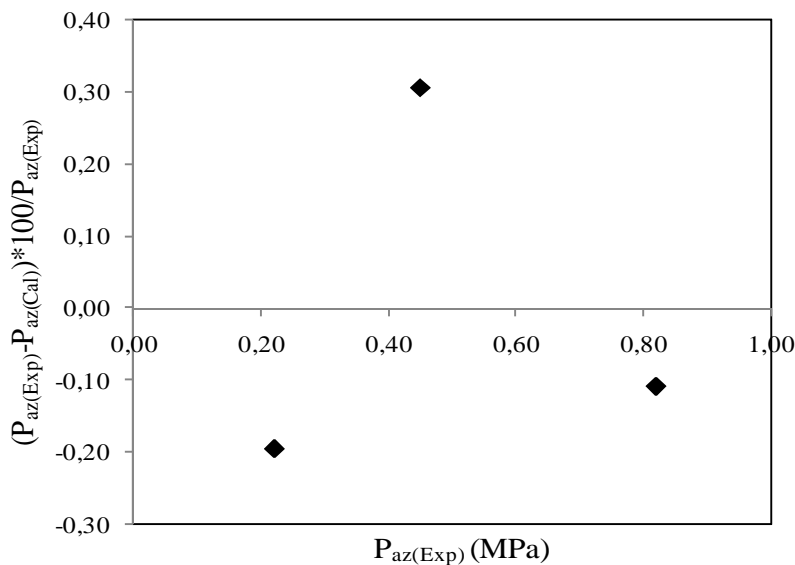


Figure 4.5. Erreur relative pour la pression P_{az} (RC270+R134a).

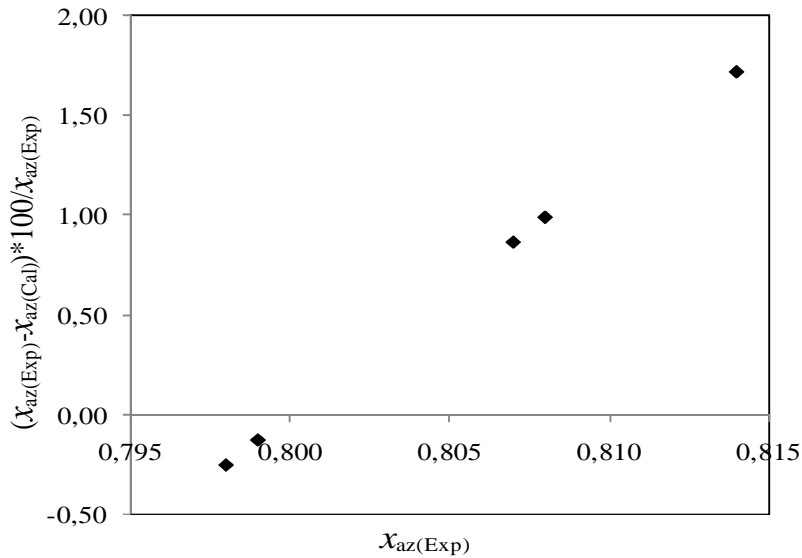


Figure 4.6. Erreur relative pour la fraction molaire x_{az} (R1270+R134a).

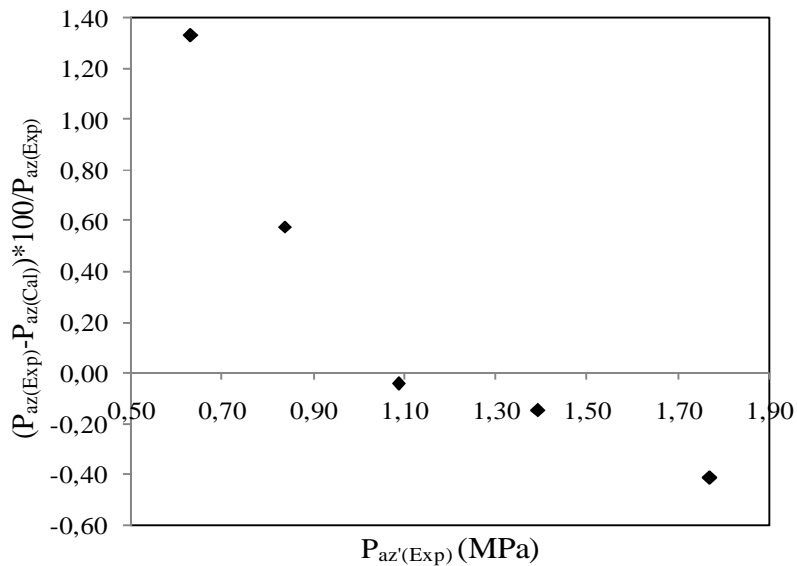


Figure 4.7. Erreur relative pour la pression P_{az} (R1270+R134a).

D'après les calculs obtenus sur l'erreur relative, on remarque que l'erreur relative ne dépasse pas 2% sur le calcul de la valeur de la fraction molaire et 1,5% sur celle de la pression. D'où l'efficacité et la précision de cette méthode malgré sa simplicité et sans utilisation d'un modèle thermodynamique, où d'autres modèles mathématiques plus complexes.

- Pour compléter notre étude dans une large gamme de température, on a tracé les fractions molaires d'azéotropes et celles des pressions en fonction de températures :

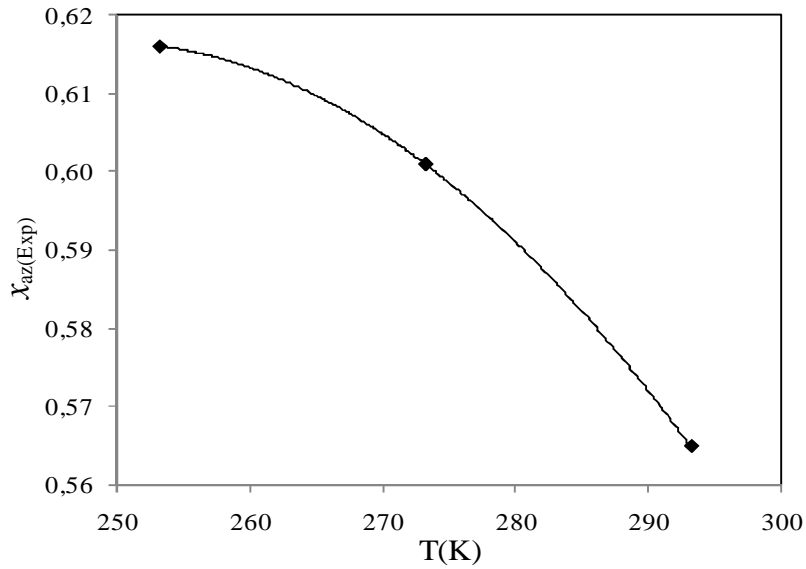


Figure 4.8. Fraction molaire d'azéotrope en fonction de la température x_{az} (RC270+R134a).

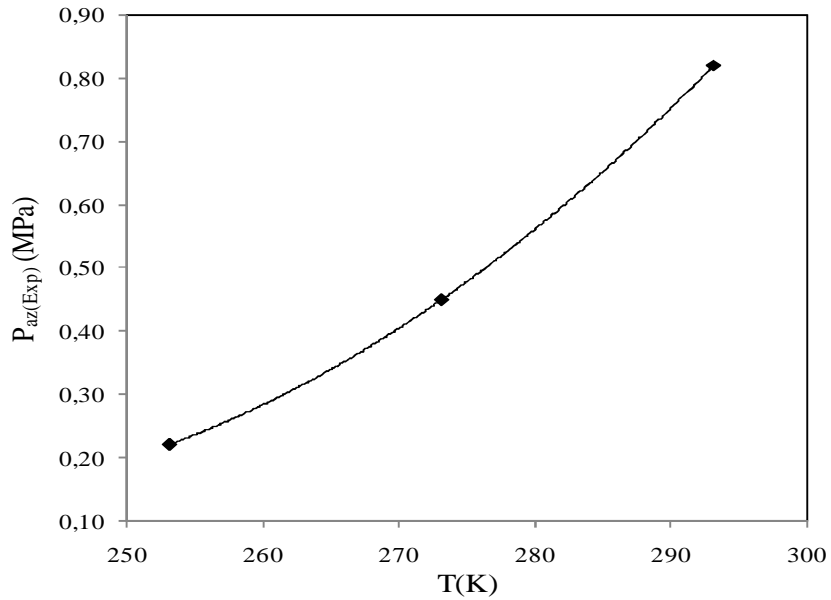


Figure 4.9. Pression d'azéotrope en fonction de la température P_{az} (RC270+R134a).

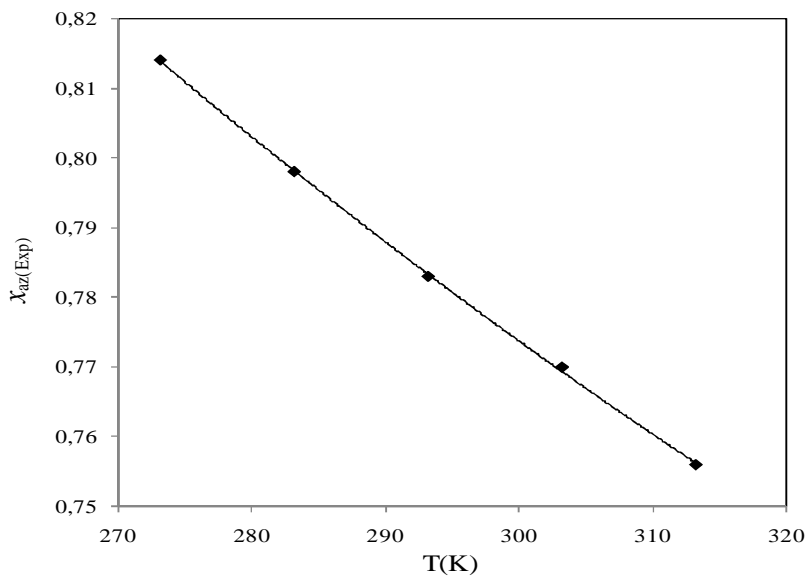


Figure 4.10. Fraction molaire d'azéotrope en fonction de la température x_{az} (R1270+R134a).

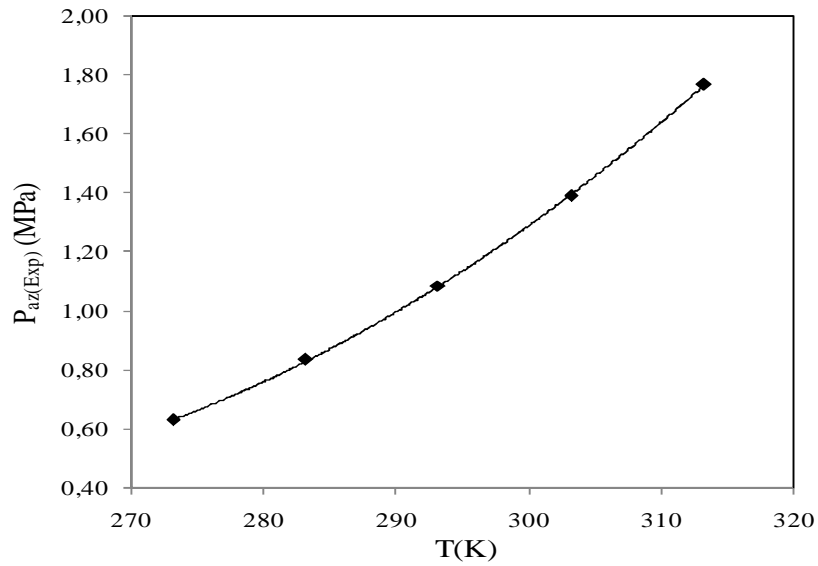


Figure 4.11. Pression d'azéotrope en fonction de la température P_{az} (R1270+R134a).

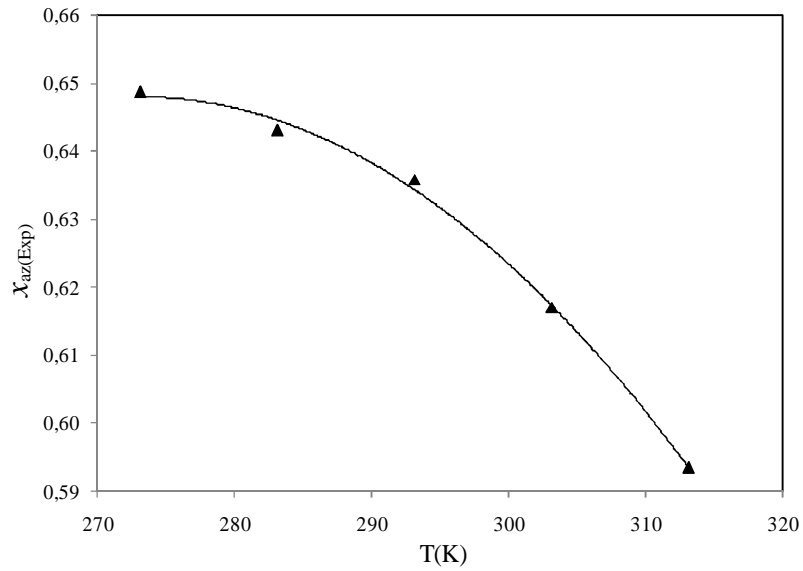


Figure 4.12. Fraction molaire d'azéotrope en fonction de la température x_{az} (R290+R134a).

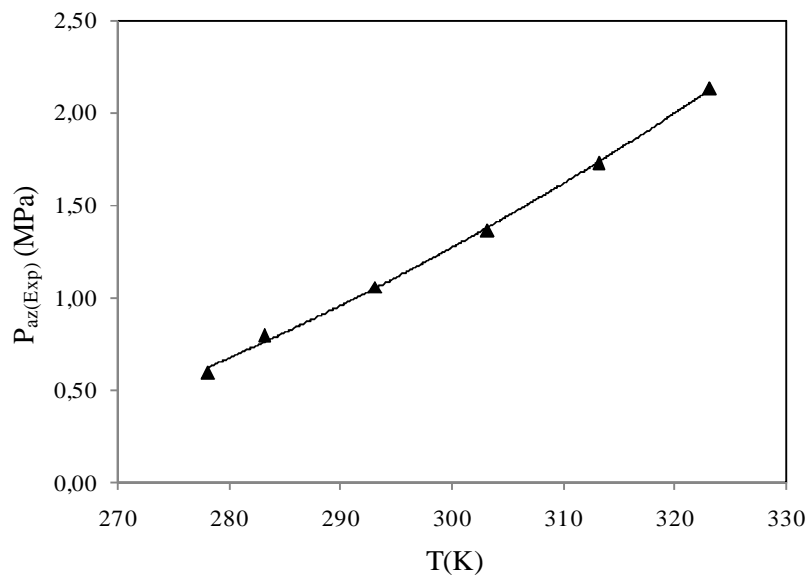


Figure 4.13. Pression d'azéotrope en fonction de la température P_{az} (R290+R134a).

On peut ajuster les valeurs de la fraction molaire et de la pression (azéotropes) en fonction de la température des mélanges RC270+R134a, R1270+R134a et R290 + R134a par les équations suivantes :

	$P_{az}=f(T)$	$x_{az}=f(T)$
RC270+R134a	$0,001T^2 - 0,081 T + 9,552$	$-0,00001T^2 + 0,013 T - 1,009$
R1270+ R134a	$0,001 T^2 - 0,139 T + 17,33$	$0,000006 T^2 - 0,004T + 1,573$
R290 + R134a	$0,0002 T^2 - 0,0638 T + 5,8777$	$- 0,00003 T^2 + 0,018 T - 1,882$

Tableau 4.10. Les équations de la courbe de tendance des mélanges binaires $P_{az} = f(T)$ et $x_{az} = f(T)$.

4.4.1.b. Détermination des azéotropes à partir d'un modèle thermodynamique

Les résultats obtenus par cette méthode (prédiction d'azéotrope à partir des données expérimentales) prédisent correctement l'existence et le lieu d'un azéotrope. Pour justifier l'efficacité de notre méthode, on utilise un modèle thermodynamique (voir chapitre 3).

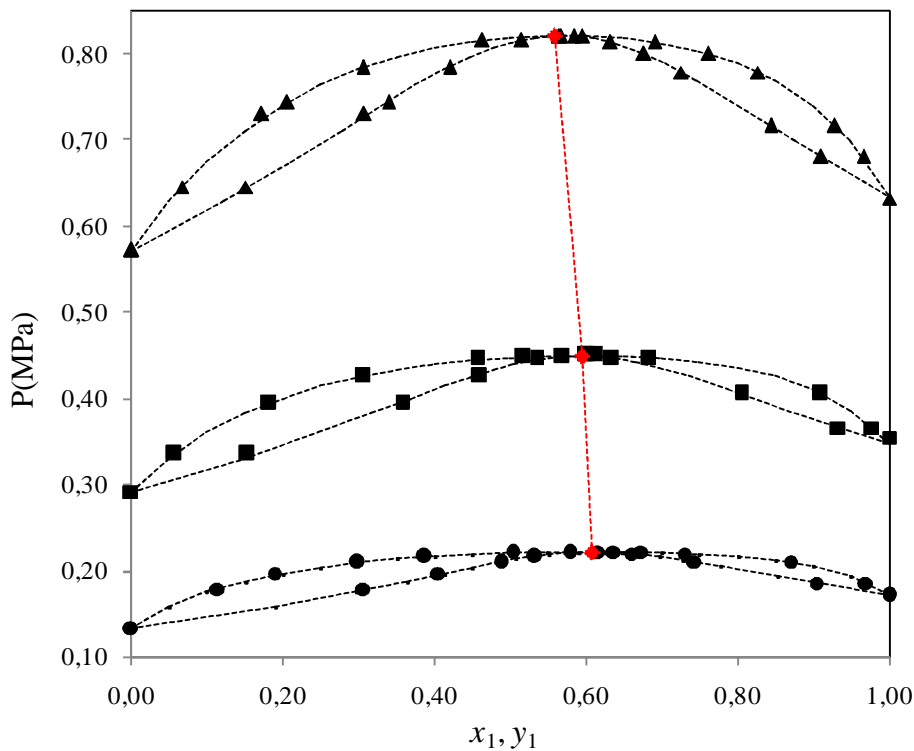


Figure 4.14. Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système RC270+R134a. (●) 253,15 K ; (■) 273,15 K ; (▲) 293,15 K et (◆) point azéotrope.

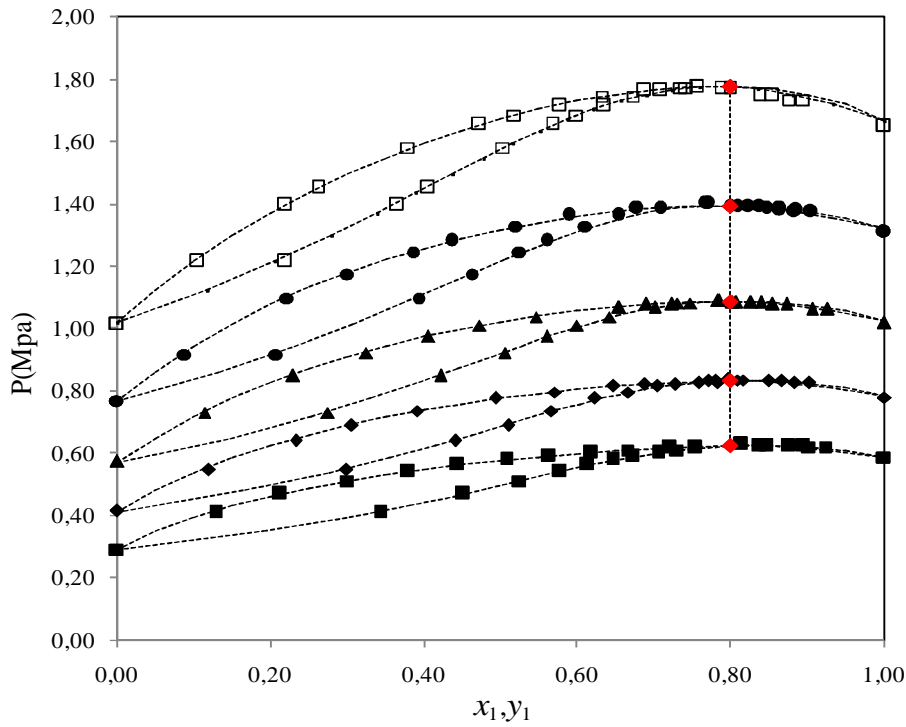


Figure 4.15. Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système R1270 + R134a. (■) 273,15 K ; (◆) 283,15 K ; (▲) 293,15 K ; (●) 303,15 K ; (□) 313,15 K et (◆) point azéotrope.

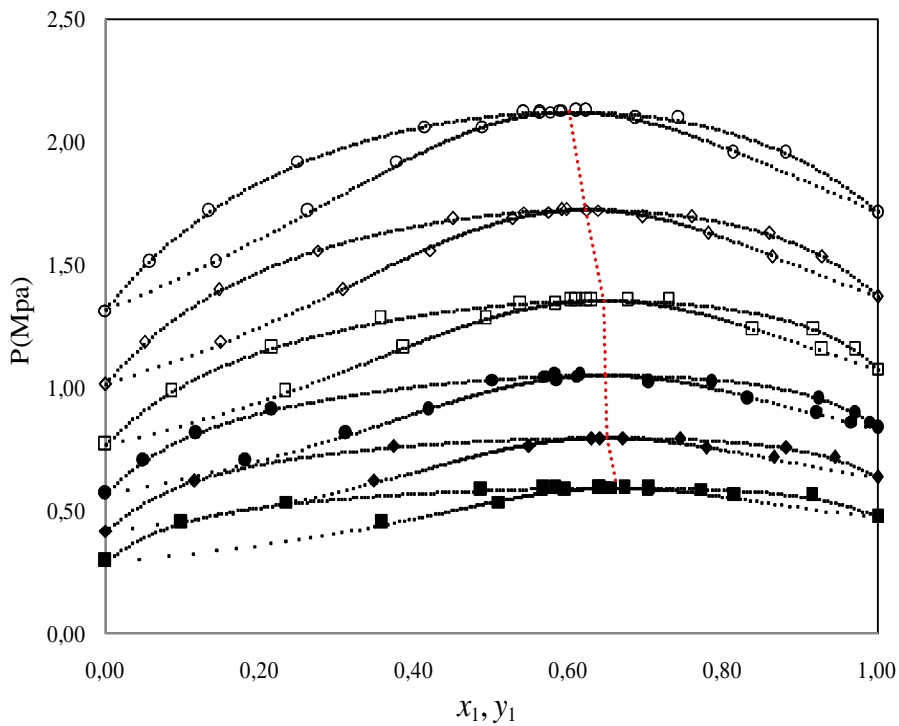


Figure 4.16. Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système R290 + R134a. (■) 273,15 K ; (◆) 283,15 K ; (●) 293,15 K ; (□) 303,15 K ; (⊙) 313,15 K ; (○) 323,15 K et (◆) point azéotrope.

Pour les systèmes RC270+R134a, R1270 + R134a et R290 + R134a présentant des azéotropes sont bien représentés par notre modèle, comme l'indique sur les Figures 4.14 à 4.16. On n'observe que le phénomène d'azéotrope entre 0,5 à 0,7 dans le système RC270+R134a et entre 0,6 à 0,8 dans les systèmes R1270 + R134a et R290 + R134a.

4.4.1. c. Comparaison avec la littérature

Nous avons ajusté les données de Fedele et al. [12] et Jong Sung Lim et al. [4] avec l'équation d'état de Peng-Robinson associé à la fonction alpha de Mathias-Copman, les règles de mélange de Wong-Sandler et le modèle de coefficient d'activité NRTL. Les résultats obtenus avec notre modèle sont indiquées dans le Tableau 4.11 pour RC270 + R134a et R290 + R134a. On peut voir d'après le Tableau 4.11, que les écarts entre les deux modèles sont négligeables.

La Figure 4.17 et le Tableau 4.11 montrent une bonne concordance entre leurs travaux ([4] et [12]) et le notre.

Mélange	T/K	x_{az}	P_{az} (MPa)	x_{az}	P_{az} (MPa)	$\Delta x_{az}\%$	$\Delta P_{az}\%$
		Fedele et al [12]		Notre travail			
RC270 + R134a	253,15	0,620	0,221	0,617	0,222	-0,486	-0,375
	273,15	0,599	0,450	0,596	0,449	-0,503	0,196
	293,15	0,573	0,821	0,572	0,822	-0,112	-0,119
		Jong Sung Lim et al [4]		Notre travail			
R290 + R134a	273,15	0,646	0,595	0,663	0,595	1,650	0,000
	283,15	0,641	0,795	0,649	0,798	0,790	0,350
	293,15	0,631	1,058	0,648	1,052	1,760	0,620
	303,15	0,621	1,357	0,645	1,356	2,400	0,150
	313,15	0,606	1,724	0,622	1,726	1,590	0,130
	323,15	0,596	2,129	0,602	2,123	0,530	0,610

Tableau 4.11. Comparaisons entre les valeurs x_{az} et P_{az} de notre travail et les résultats de la littérature [4] et [12].

Ces résultats présentent que ce modèle est capable de prédire avec précision le point azéotrope.

La Figure 4.17 illustre la différence entre notre modèle et celui de Jong Sung Lim et al [4]. Les valeurs de x_{az} et P_{az} , du mélange R290+ R134a qui sont données par le modèle de Jong Sung Lim et al [4] sont proches des valeurs de notre modèle.

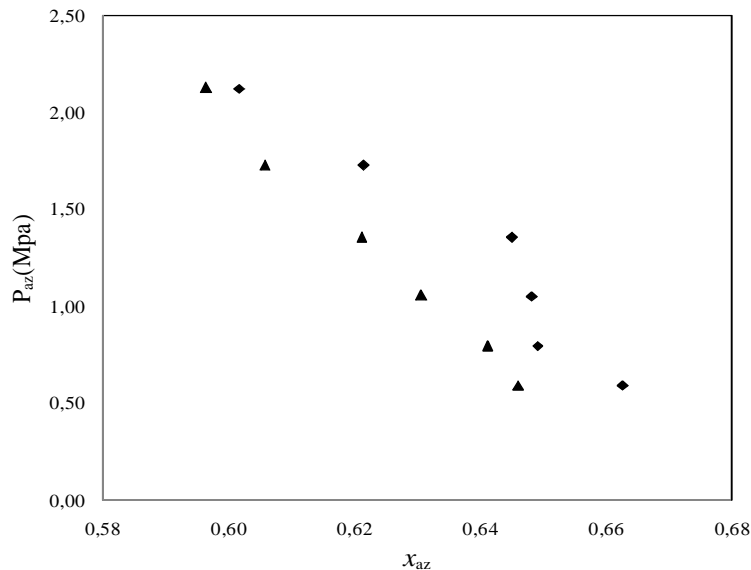


Figure 4.17. Comparaison de notre modèle avec le modèle de Jong Sung Lim et al [4] pour le R290 + R134a. ♦: Notre travail. ▲: Jong Sung Lim et al.

4.4.2. Calcul du Point critique

On peut juger l'existence d'un point critique dans un système binaire, lorsque les températures sont supérieures à la température critique du corps pur le plus volatil.

A partir des données expérimentales PT_{xy} , on peut déterminer aussi les locations des points critiques (P_c, x_c) en appliquant la même méthode que l'azéotrope : méthode de la volatilité relative.

4.4.2. a. Détermination des points critiques à partir des données expérimentales

En tenant compte de l'algorithme, les valeurs de points critiques (x_c : fraction molaire, P_c : pression critique en MPa) du système R744 + R134a et R116 + R134a sont dressés dans les tableaux ci-dessous :

T(K)	$x_{c(\text{exp})}$	$P_{c(\text{exp})}$	$x_{c(\text{cal})}$	$P_{c(\text{cal})}$
329,60	0,745	7,369	0,740	7,394
339,10	0,627	7,098	0,635	7,137
354,00	0,392	6,043	0,430	6,268

Tableau 4.12. Déterminations des positions de points critiques pour le système R744+R134a.

T(K)	$x_{c(\text{exp})}$	$P_{c(\text{exp})}$	$x_{c(\text{cal})}$	$P_{c(\text{cal})}$
293,29	0,895	2,832	0,975	3,107
313,31	0,674	3,430	0,692	3,715
333,32	0,461	3,995	0,459	4,219
353,20	0,256	4,161	0,247	4,488

Tableau 4.13. Déterminations des positions de points critiques pour le système R116+R134a.

Les écarts obtenus par la méthode de volatilité relative et les données expérimentales aux différentes températures pour le dioxyde de carbone + 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et le Hexafluoroéthane + 1,1,2-tétrafluoroéthane sont présentés dans les Tableaux 4.12-4.13. D'après ces résultats il peut être constaté qu'en général les résultats issus des calculs sont du même ordre de grandeur que celle des valeurs expérimentales pour les trois systèmes.

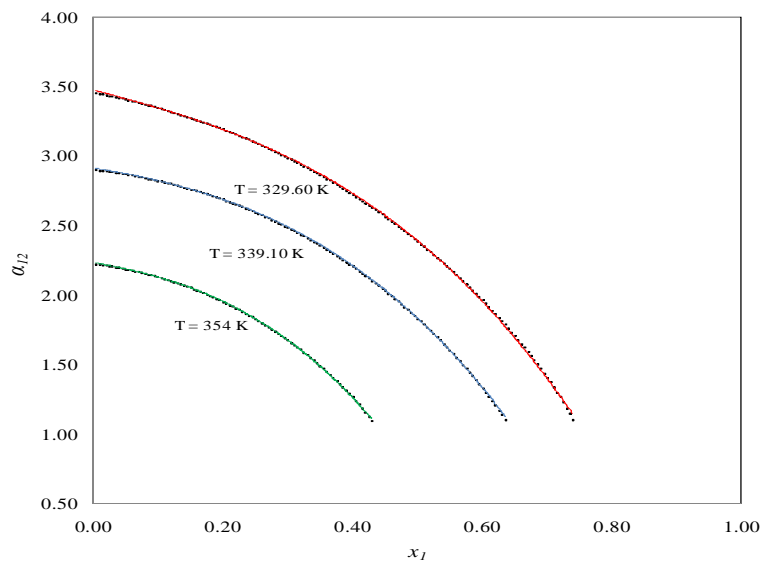


Figure 4.18. Volatilité relative (α_{12}) du mélange R744 + R134a en fonction de la fraction molaire du composé le plus volatil (x_1).

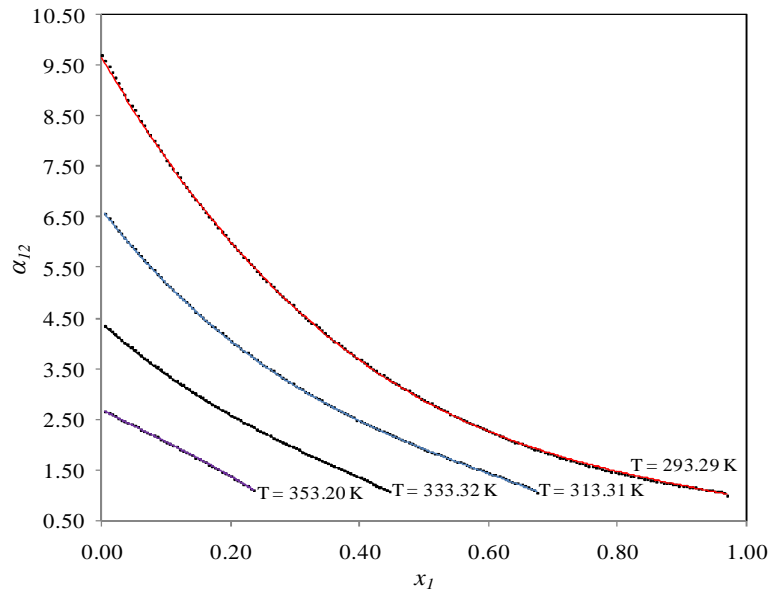


Figure 4.19. Volatilité relative (α_{12}) du mélange R116 + R134a en fonction de la fraction molaire du composé le plus volatil (x_1).

Les Figures 4.18 et 4.19 illustrent très bien la variation de la volatilité relative en fonction de la fraction molaire différente. Le graphique de la volatilité relative, présente des courbes avec une degré élevé de précision. Il est remarquable de constater que le modèle prédit correctement les points critiques et donc la limite du domaine phase d'instabilité.

4.4.2.b. Détermination des points critiques à partir du modèle thermodynamique

Le modèle thermodynamique montre la position du point critique dans le plan pression par rapport à la fraction molaire. Pour illustrer notre méthode, nous avons utilisé un modèle thermodynamique pour tracer dans le même graphique PTxy, les points critiques trouvés par le modèle (PR-MC-WS-NRTL) et notre méthode. Les Figures 4.20-4.21 montrent un bon accord entre les deux résultats.

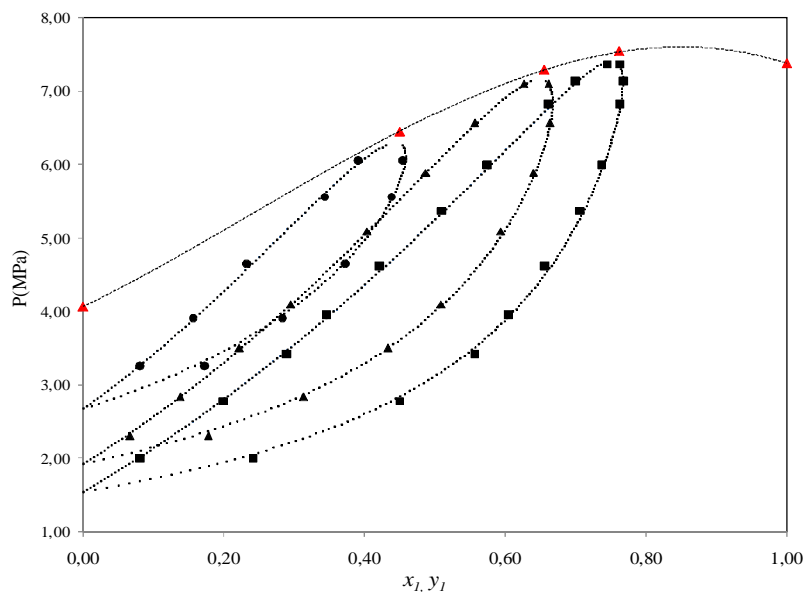


Figure 4.20. Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système R744 + R134a. (■) 329,60 K ; (◆) 339,10 K ; (●) 354 K et (▲) points critique.

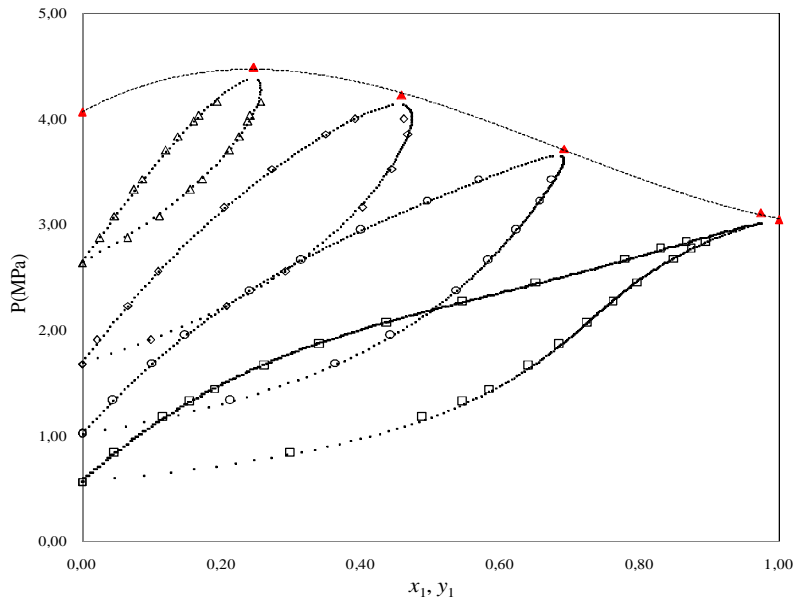


Figure 4.21. Isothermes d'équilibre liquide-vapeur du système R116 + R134a. (□) 293,29 K ; (○) 313,31 K ; (◇) 333,32 K ; (Δ) 353,20 K et (▲) points critique.

Nous avons déterminé la position des azéotropes et les lieux des points critiques. Ensuite, ces valeurs ont été confirmées en utilisant un modèle thermodynamique (PR-MC-WS-NRTL).

4.4.2.c. Le point critique avec la méthode de la volatilité relative, modèle thermodynamique et la corrélation de Van Poolen

Pour plus élargir notre étude, on a tracé la ligne critique de Van Poolen qui est basée sur les résultats de la méthode volatilité relative.

R116 + R134a

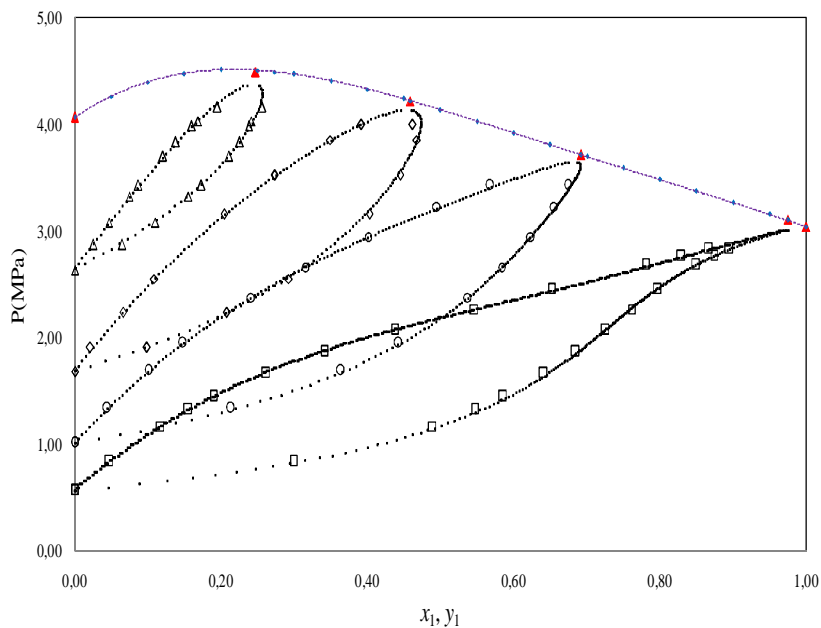


Figure 4.22. Isothermes d'équilibre liquide-vapeur du système binaire R116 + R134a. (□) 293,29 K ; (○) 313,31 K ; (◇) 333,32 K ; (Δ) 353,20 K et (▲) point critique par la méthode de la volatilité relative et (....) ligne critique de corrélation de Van Poolen.

R744 + R134a

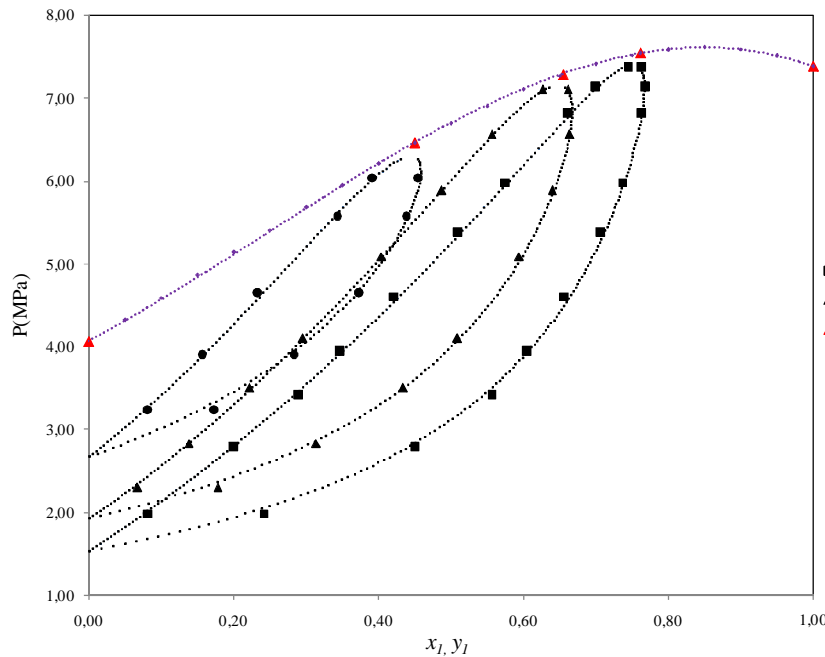


Figure 4.23. Isothermes d'équilibre liquide-vapeur du système binaire R744 + R134a. (■) 329,60 K ; (▲) 339,10 K ; (●) 354 K et (▲) point critique par la méthode de la volatilité relative et (....) ligne critique de corrélation de Van Poolen.

Nous avons ajusté les données expérimentales des littératures avec les modèles PR associé à la fonction alpha Mathias-Copeman, les règles de mélanges Wong-Sandler et le modèle de coefficient d'activité NRTL, puis on a tracé sur le même graphe PTxy la ligne critique de Van Poolen d'après les points critiques calculés par la méthode de la volatilité relative.

Les Figures 4.22 et 4.23 montrent une bonne concordance entre les données expérimentales, les points critiques calculés et la ligne critique tracée. De plus, le modèle thermodynamique donne des résultats assez proches des valeurs expérimentales.

4.4.2.d. Le point critique avec la méthode de lois d'échelles, le modèle thermodynamique et la corrélation de Van Poolen

Il existe une autre méthode qui repose sur les données expérimentales permettant l'obtention d'informations sur le lieu du point critique des mélanges binaires. Dans ce qui suit nous passerons à l'étude des mélanges par la méthode de lois d'échelle.

A l'aide de solveur (Excel), la résolution de système d'équations avec contrainte, nous permettre de déterminer la position des points critiques pour chaque système, ainsi que les paramètres ajustés (λ_1, λ_2 et μ) pour les différentes isothermes.

Les résultats obtenus sont énumérées dans les Tableaux 4.14 et 4.15. Les isothermes d'équilibre liquide-vapeur sont présentés dans les Figures 4.24 et 4.25. De plus, nous représentent le lieu des points critiques avec la ligne critique de Van Poolen pour les systèmes étudiés.

4.4.2.d.1 . A partir des données expérimentales

x_c : fraction molaire, P_c : pression critique en MPa

R116 + R134a

T_c (K)	$x_{c(exp)}$	$P_{c(exp)}$	$x_{c(cal)}$	$P_{c(cal)}$
293,29	0,895	2,832	0,966	3,089
313,31	0,674	3,430	0,687	3,650
333,32	0,461	3,995	0,460	4,134
353,20	0,256	4,161	0,250	4,371

Tableau 4.14. Les points critiques expérimentaux et calculés par la méthode de lois d'échelle du système R116 + R134a pour différentes isothermes.

R744 + R134a

T_c (K)	$x_{c(exp)}$	$P_{c(exp)}$	$x_{c(cal)}$	$P_{c(cal)}$
329,60	0,764	7,369	0,759	7,394
339,10	0,661	7,098	0,657	7,137
354,00	0,456	6,043	0,453	6,268

Tableau 4.15. Les points critiques expérimentaux et calculés la méthode de lois d'échelle du système R744 + R134a pour différentes isothermes.

Les Tableaux 4.14 et 4.15 présentent les résultats obtenues par la méthode de lois d'échelle et les données expérimentales aux différentes températures. Cependant, nous constatons que les résultats des calculs sont proches des valeurs expérimentales pour les deux systèmes.

4.4.2.c. A partir du modèle thermodynamique

R116 + R134a

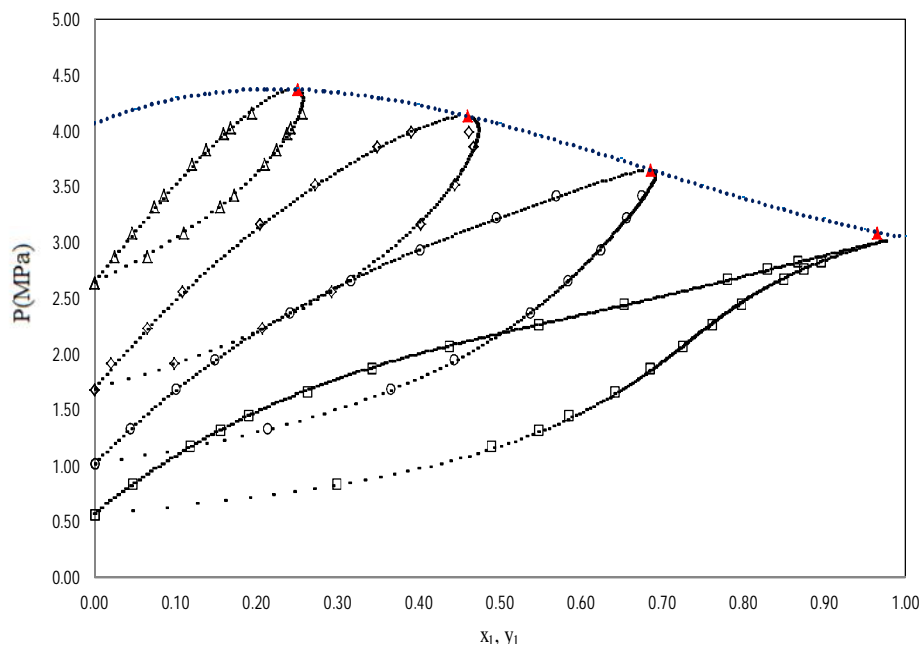


Figure 4.24. Isothermes d'équilibre liquide-vapeur du système binaire R116 + R134a. (□) 293,29K ; (○) 313,31K ; (◇) 333,32 K ; (Δ) 353,20K ; (▲) point critique par la méthode de loi d'échelle et (....) ligne critique de corrélation de Van Poolen.

R744 + R134a

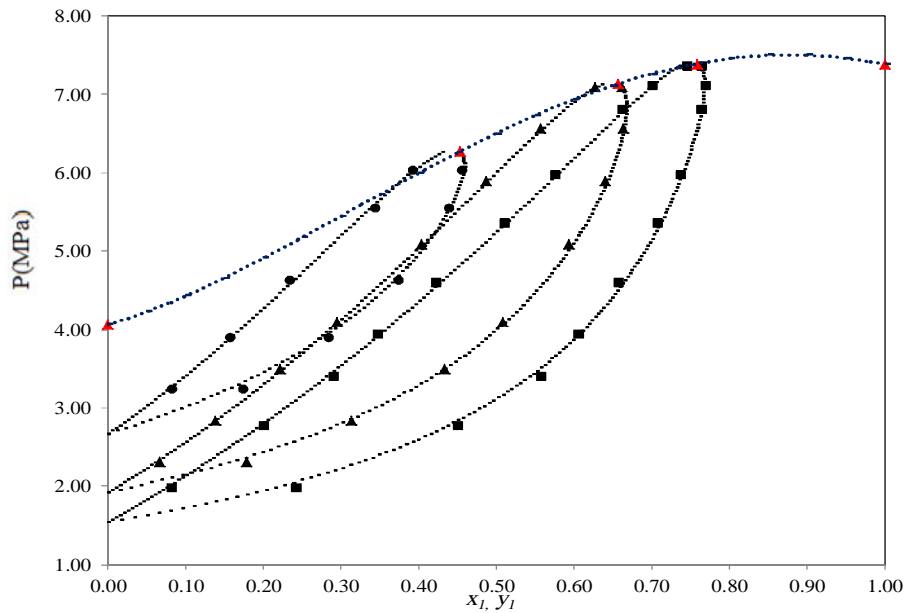


Figure 4.25. Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système binaire R744 + R134a. (■) 329,60 K; (▲) 339,10 K; (●) 354 K; (▲) point critique par la méthode de lois d'échelle et (...) ligne critique par corrélation de Van Poolen.

On remarque qu'il y a une bonne représentation des points critiques ce qui confirme l'efficacité de cette méthode pour déterminer et prédire ces points et la corrélation de Van Poolen est en très bon accord avec nos valeurs obtenues.

4.5. Comparaison entre les deux méthodes (Volatilité Relative et Méthode lois d'échelle)

Une comparaison entre les deux méthodes est donnée pour chaque mélange. Dans les figures ci-dessous, nous présentons les points critiques obtenus par les 2 méthodes avec les points critiques expérimentaux.

R116 + R134a

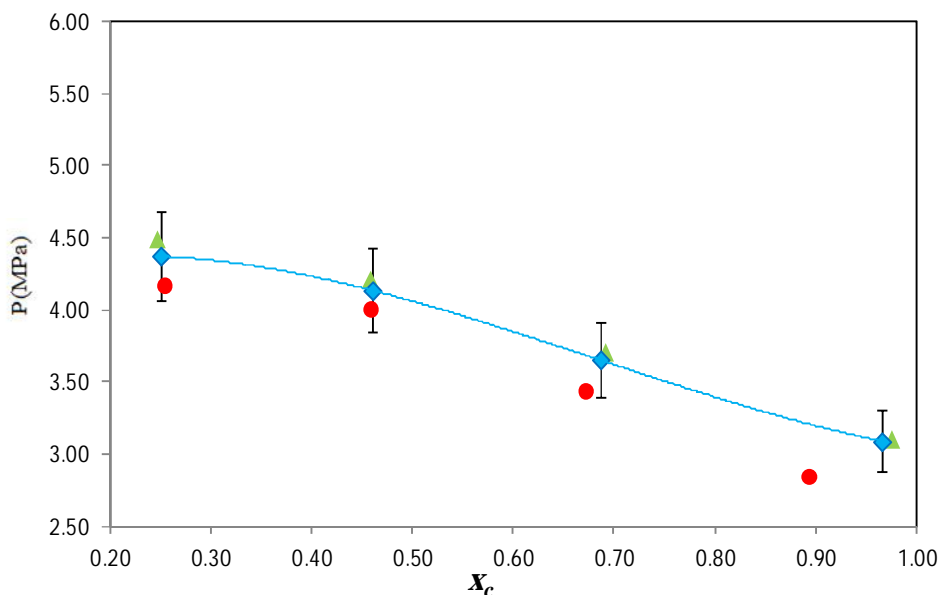


Figure 4.26. Représentation des points critiques pour le système R116 + R134a. (●) points expérimentaux ; (◆) méthode de lois d'échelle et (▲) méthode de volatilité relative (pour l'erreur de position $\pm 5\%$).

R744+ R134a

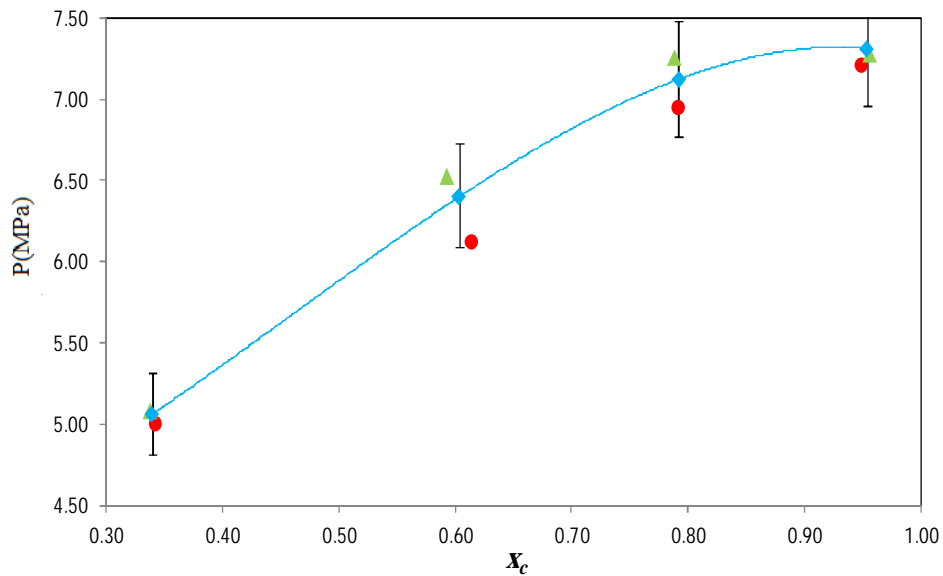


Figure 4.27. Représentation des points critiques pour le système R744 + R134a. (●) points expérimentaux ; (◆) méthode de lois d'échelle et (▲) méthode de volatilité relative (pour l'erreur de position $\pm 5\%$).

Les résultats obtenus sont représentés les Figures 4.26 et 4.27. On constate que les résultats des deux méthodes ont un très bon accord avec les données expérimentales et l'erreur ne dépasse pas 5%.

4.6. Comparaison avec les données de la littérature

Cette comparaison est d'un grand intérêt pour la prédiction des propriétés d'équilibre dans l'industrie du froid. Les résultats obtenus avec notre modèle sont comparés dans la Figure 4.28 pour le R116 + R134a.

Dans ce cas, nous présentons la différence entre les résultats de prédiction de ce modèle et les valeurs prédites de point critique obtenu par Madani et al. [11], Figure 4.28. La ligne prédite par notre modèle est en bon accord avec Madani et al [11].

Cette étude a démontré l'aptitude de ce modèle pour prédire également le comportement de point critique.

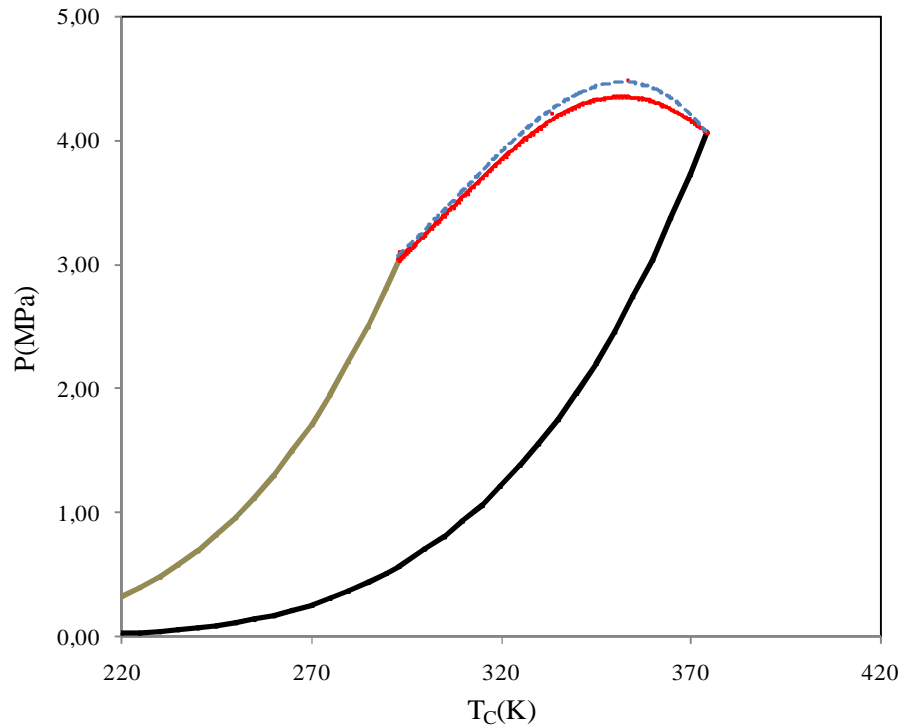


Figure 4.28. Diagramme PT de système binaire R116 +R134a.

— : pression de vapeur de R116, — : pression de vapeur de R134a, : ligne critique de Madani et al. [9], : ligne critique de notre modèle.

4.7. Application du modèle sur d'autres mélanges

Dans le cadre de plus élargir le domaine d'application de ce modèle, on étudié d'autres mélanges : R32 +R134a [3], R143a + R134a [4] et R22 + R134a [5]. Contrairement aux mélanges précédents, le Tableau 4.16 montre l'absence des états azéotropiques et critiques à tous les isothermes.

T(K)	x_i	K_1	x_f	K_1	Possibilité d'avoir un Azéotrope
R32+R134a					
273,15	0,233	1,858	0,7104	1,193	Non
283,15	0,241	1,737	0,7447	1,166	Non
293,15	0,238	1,698	0,7599	1,127	Non
303,15	0,227	1,656	0,7541	1,127	Non
313,15	0,214	1,593	0,6709	1,164	Non
323,15	0,208	1,543	0,6742	1,143	Non
R143a+R134a					
273,15	0,095	1,747	0,888	1,062	Non
293,15	0,147	1,503	0,919	1,029	Non
303,15	0,137	1,474	0,887	1,038	Non
313,15	0,101	1,455	0,897	1,038	Non

Tableau 4.16. Prédiction d'azéotrope ou d'état critique pour R32 + R134a et R143a + R134a.

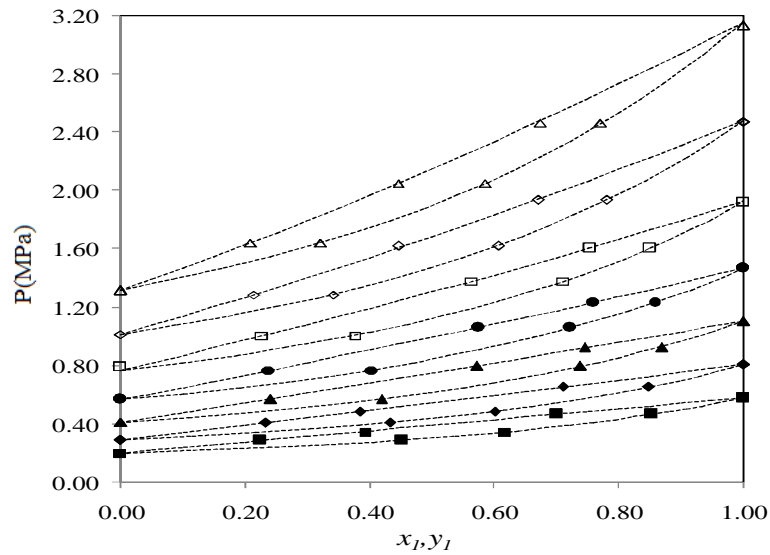


Figure 4.29. Isothermes d'équilibre liquide-vapeur du système R32 + R134a.
 (■) 263,15 K ; (◊) 273,15 K ; (▲) 283,15 K ; (●), (□) 303,15 K ; (◇) 313,15 K ; (Δ) 323,15 K.

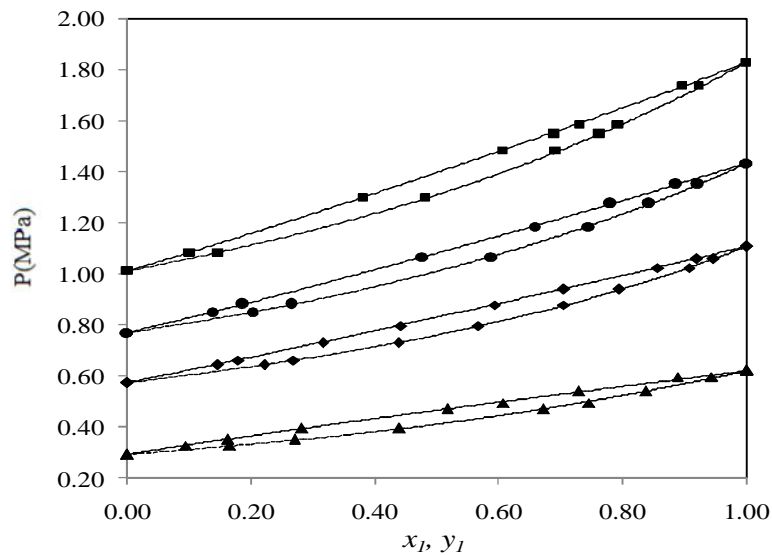


Figure 4.30. Isothermes d'équilibre liquide-vapeur du système R143a + R134a.
 (▲) 273,15 K ; (◇) 293,15 K ; (●) 303,15 K ; (■) 313,15 K.

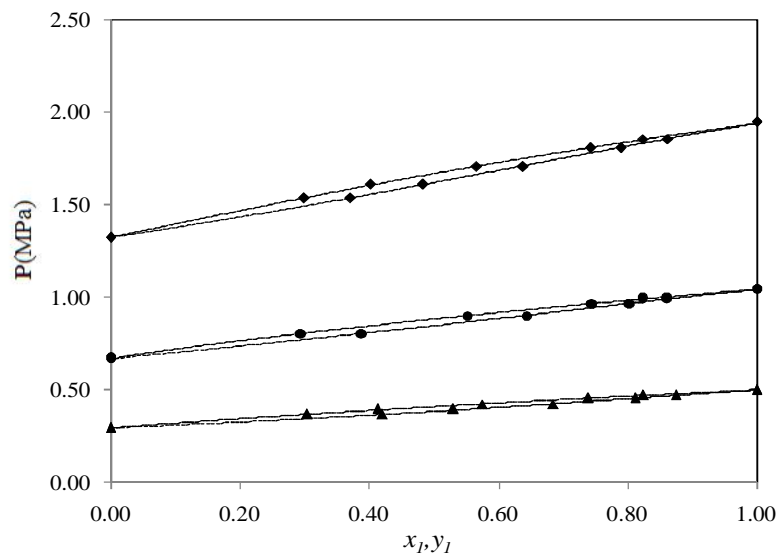


Figure 4.31. Isothermes d'équilibre liquide-vapeur du système R22 + R134a.
 (▲) 273,16 K ; (●) 298,16 K ; (◇) 323,16 K.

Les Figures 4.29-4.30 et 4.31 présentent des diagrammes de phases des systèmes binaires dont les deux constituants ont des volatilités similaires.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'étude de neuf systèmes binaires choisis de la littérature. Dans un premier temps, on a utilisé la méthode de la volatilité relative (Figure 4.31) qui permettant de déterminer le lieu du point critique de fluides frigorigènes. Puis, nous avons confirmé par le modèle thermodynamique : PR-MC-NRTL-WS (Figure 4.32). Dans un second temps, nous avons appliqué la corrélation de Van Poolen pour tracer la ligne critique des systèmes binaires étudiés. Ainsi, on a suivi cette méthode par une comparaison entre les deux méthodes : volatilité relative et lois d'échelle.

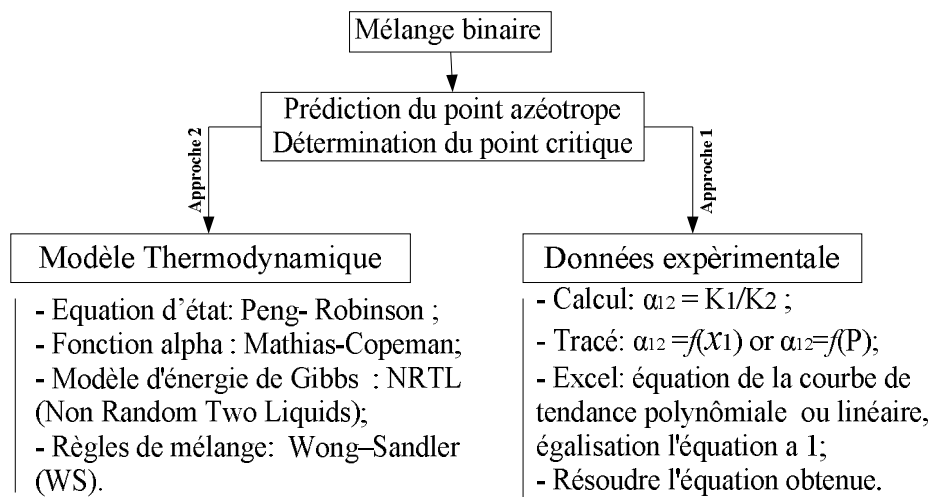


Figure 4.32. Diagramme du modèle.

L'originalité du travail effectué durant cette thèse consiste à coupler les données expérimentales avec un modèle thermodynamique. Cette association a permis la facilitation de détermination des points critiques des mélanges binaires avec une grande précision.

4.8. Remplacement du R134a par un fluide HFO à GWP réduit, le R1234yf

Comme présenté dans le chapitre, le R1234yf a été proposé comme une alternative prometteuse. De nouveaux mélanges de fluide à base de R1234yf (HFO) sont également en cours d'évaluation. Ces mélanges sont conçus pour un remplacement direct du R134a. Parmi ces mélanges, quatre sont étudiés: R32 + R1234yf [12], R125 + R1234yf [13], R744 + R1234yf [14] et R134a + R1234yf [15] et R23 + R1234yf (en cours d'étude).

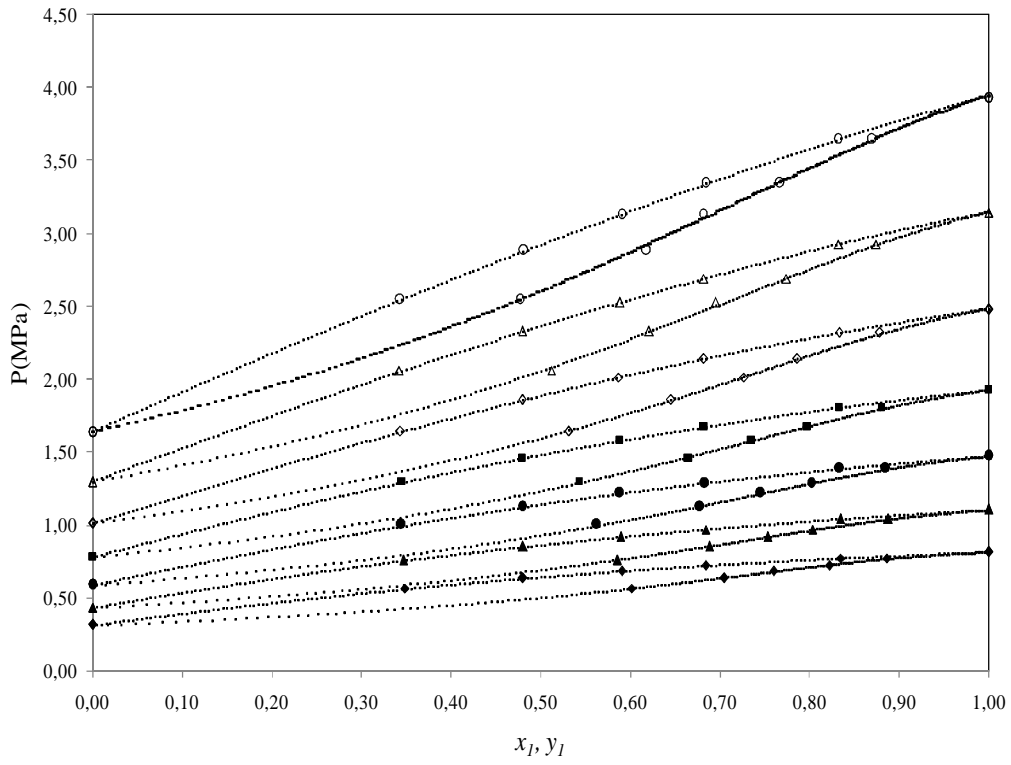


Figure 4.33. Isothermes d'équilibre liquide-vapeur du système R32 + R1234yf.
 (◊) 273,33 K ; (▲) 283,15 K ; (●) 293,15 K ; (■) 303,15 K ; (◇) 313,18 K ; (Δ) 323,12 K ; (○) 333,12 K.

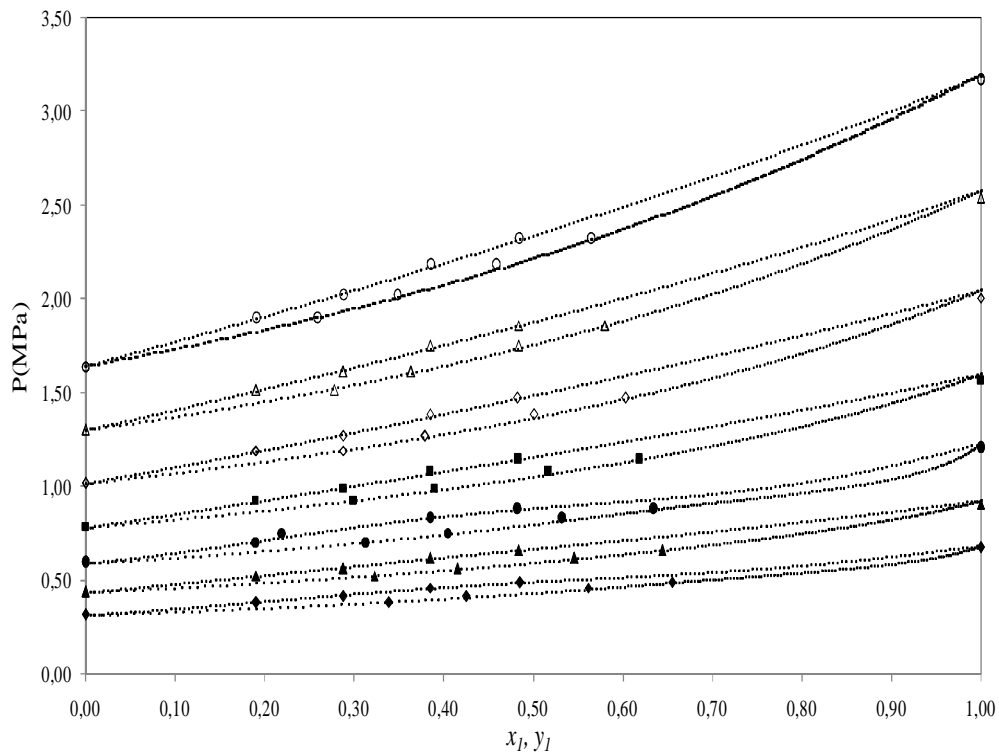


Figure 4.34. Isothermes d'équilibre liquide-vapeur du système R125 + R1234yf.
 (◊) 273,35 K ; (▲) 283,13 K ; (●) 293,15 K ; (■) 303,14 K ; (◇) 313,13 K ; (Δ) 323,14 K ; (○) 333,13 K.

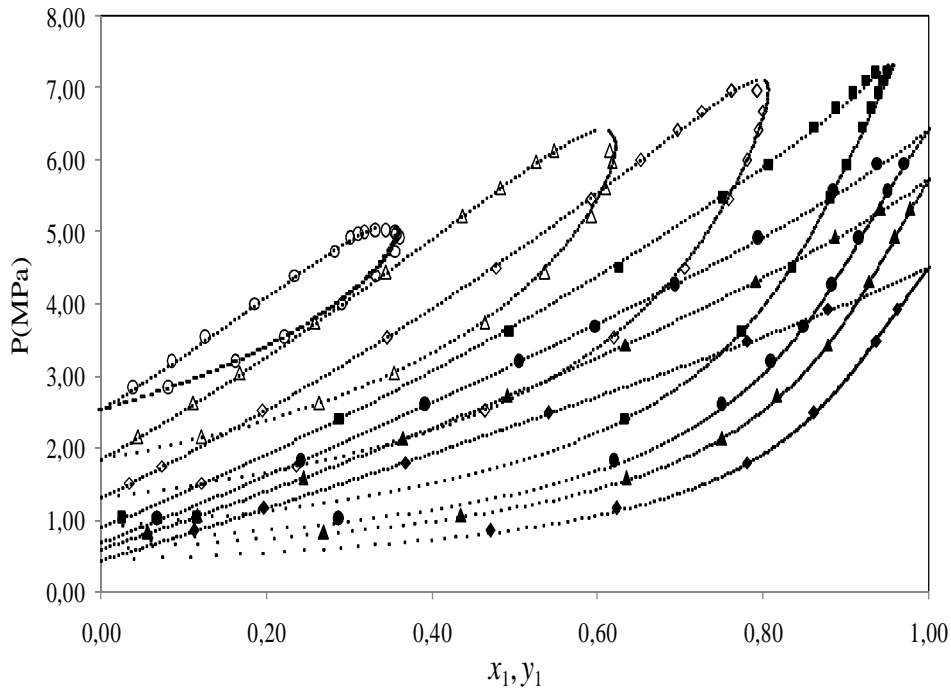


Figure 4.35. Isothermes d'équilibre liquide-vapeur du système R744 + R1234yf.
 ◆) 283,321 K ; (▲) 293,19 K ; (●) 298,11 K ; (■) 303,20 K ; (◊) 323,18 K ; (Δ) 338,24 K ; (○) 353,25 K.

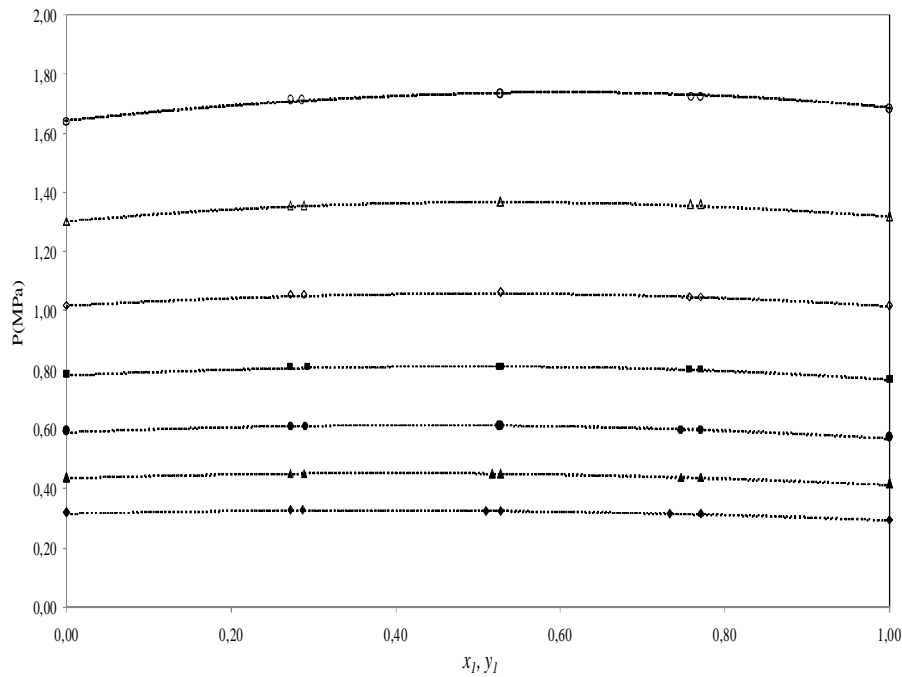


Figure 4.36. Isothermes d'équilibre liquide-vapeur du système R134a + R1234yf.
 ◆) 273,32 K ; (▲) 283,16 K ; (●) 293,15 K ; (■) 303,16 K ; (◊) 313,19 K ; (Δ) 323,17 K ; (○) 333,17 K.

Les Figures 4-33 et 4-34 présentent l'allure de l'évolution de la pression des systèmes binaires en fonction de leur fraction molaire et elles sont bien représentées par le modèle PR-MC-WS-NRTL. Les deux constituants ont des volatilités similaires.

La Figure 4-35 présente les différentes isothermes pour les deux cas (en dessous/au dessus du point critique de CO₂ (R744)).

Le système R134a + R1234yf présente un azéotrope. L'azéotrope est bien représenté par le modèle PR-MC-WS-NRTL, comme il est illustré dans la Figure 4-36.

En général, l'équilibre liquide-vapeur des mélanges constitués par le R1234yf est très bien représenté par notre modèle.

4.9. Comparaisons de performances des mélanges étudiés

L'objectif de cette partie est de comparer les mélanges étudiés. La première partie de l'étude consiste à comparer la performance du R134a mélangé avec certains fluides frigorigènes, nous allons utiliser le cycle à compression de vapeur idéal nommé cycle Evans-Perkins constitué d'un évaporateur, d'un condenseur, d'une vanne de détente et d'un compresseur.

Le calcul du coefficient de performance (COP) nécessite la connaissance des enthalpies molaires en chaque point du cycle, qu'elle que soit la nature de la phase, vapeur ou liquide (chapitre 1). Pour calculer le COP on a utilisé un outil de calcul REFPROP 7.1 [17].

4.9.1. Exemple de calcul pour le système R134a+R290

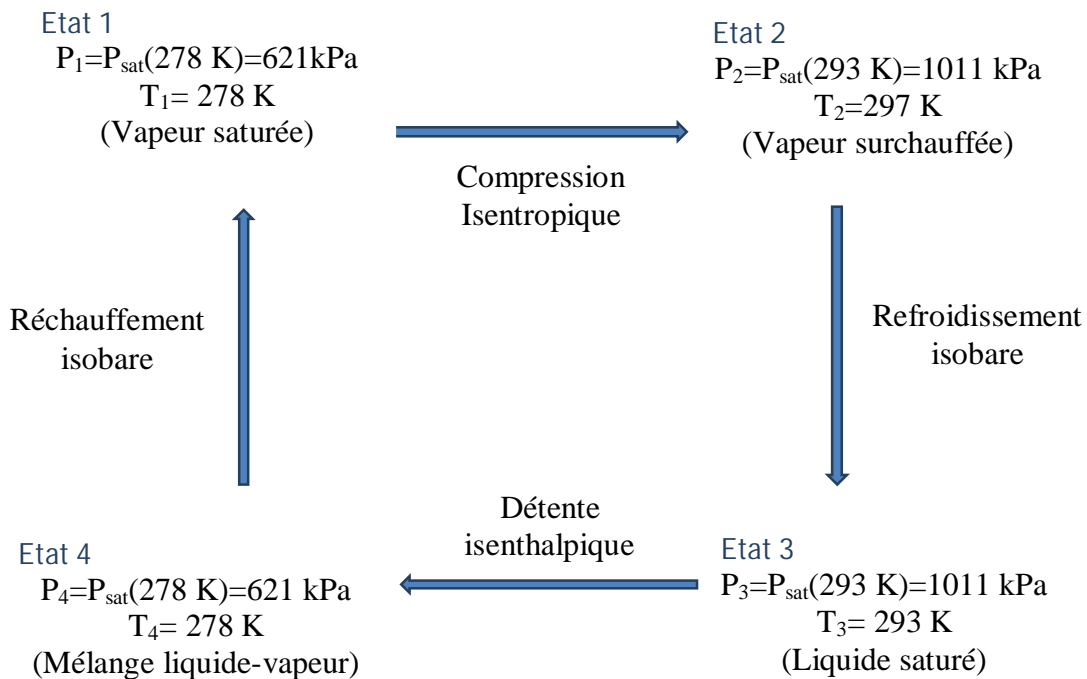


Figure 4.37. Exemple d'application pour le système R134a+R290 (50/50).

4.9.1.1. Calcul des enthalpies dans chaque état avec un ecomposition molaire (50/50)

Etat 1

$x_1 = 1$ (vapeur saturée), $T_1 = 278 \text{ K}$

$S_1 = S_{1(T_1=278\text{k})} = 133,51 \text{ kJ/kmol.K}$, $h_1 = h_{v(T_1=278\text{k})} = 31329,15 \text{ kJ/kmol}$

Etat 2

$$S_1 = S_2, P_2 = P_3 = 1011 \text{ kPa}$$

$$T_2 = T_{(S_2 \text{ et } P_2)} = 297,27 \text{ K}, \quad h_2 = h_{(T_2 \text{ et } P_2)} = 32302,33 \text{ kJ/kmol}$$

Etat 3

$$x_3 = 0 \text{ (liquide saturé)}, T_3 = 293 \text{ K}$$

$$P_3 = 1010,7 \text{ kPa}, \quad h_3 = h_l(T_3) = 17213,77 \text{ kJ/kmol}$$

Etat 4

$$h_3 = h_4$$

La valeur du COP est de 14,50

En utilisant la même méthode, on calcule le COP aux différentes compositions de mélange.

Composition molaire de R134a \ Enthalpie (kJ/kmol)	(0%)	(25%)	(50%)	(75%)	(100%)
h₁	25581,91	28016,64	31329,15	35741,73	40965,06
h₂	26437,25	28897,78	32302,33	37232,68	42000,05
h₃	11111,06	14175,30	17213,77	20217,49	23208,99
h₄	11111,06	14175,30	17213,77	20217,49	23208,99
COP	16,92	15,71	14,50	10,41	17,16

Tableau 4.17. Résultats de calcul de COP pour le mélange R134a et R290 obtenus par REFPROP 7.1.

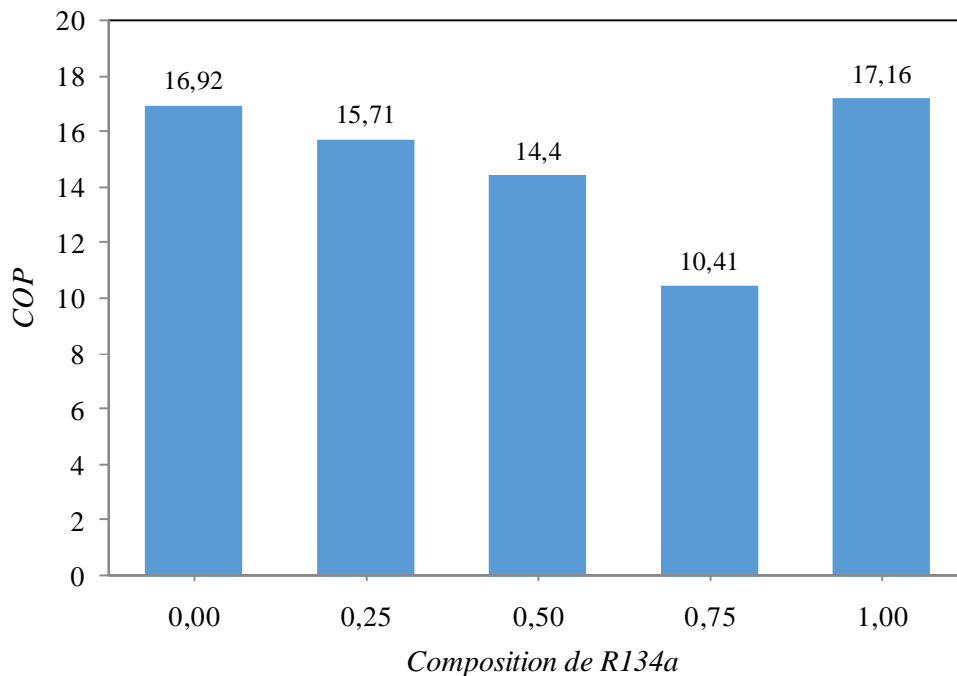


Figure 4.38. Variation de COP en fonction de la composition molaire de R134a.

Sur la Figure 4.38, nous présentons la valeur de COP maximale du système R134a + R290, il contient 25% de R134a et 75% de R290.

Les valeurs obtenues sont dressées dans le Tableau 4.18 et elles sont implantées dans la Figure 4.39:

composition molaire de R134a	R134a+R290	R134a+R143a	R134a+R152a	R134a+R32	R134a+R125	R134a+R116
0,00	16,92	16,49	17,36	16,77	16,10	6,26
0,25	15,71	14,28	17,29	12,70	13,68	7,75
0,50	14,50	13,82	17,16	11,84	13,08	5,46
0,75	10,41	14,63	17,11	12,84	13,91	5,78
1.00	17,16	17,16	17,16	17,16	17,16	17,16

Tableau 4.18. Valeur de COP pour les mélanges étudiés.

Maintenant, nous représentons graphiquement les valeurs du COP en fonction des valeurs de fractions de R134a.

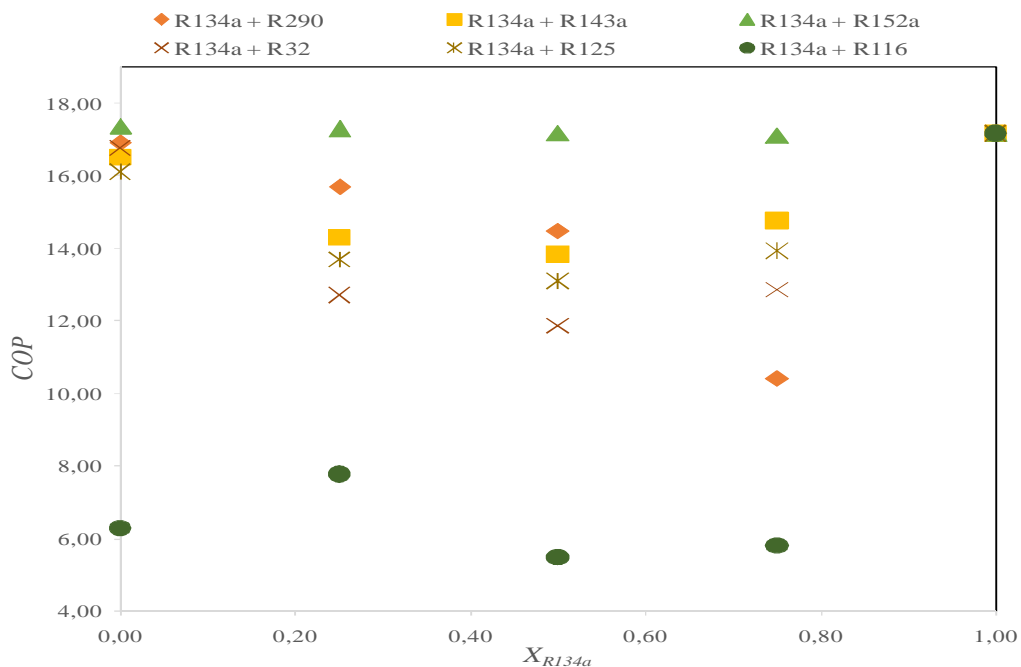


Figure 4.39. Comparaison de COP des mélanges binaires étudiés à base R134a.

La Figure 4.39 représente les différentes valeurs de COP en fonction de la composition molaire de R134a pour chaque mélange. Dans la première partie, R134a + R152a est plus performant (COP = 17,29).

Dans la seconde partie de cette étude, nous avons calculé le COP du R1234yf mélangé avec certains fluides frigorigènes, suivant la même démarche que R134a on calcule le COP pour le reste des mélanges.

De la même manière, on représente graphiquement le COP en fonction des valeurs de fractions de R1234yf.

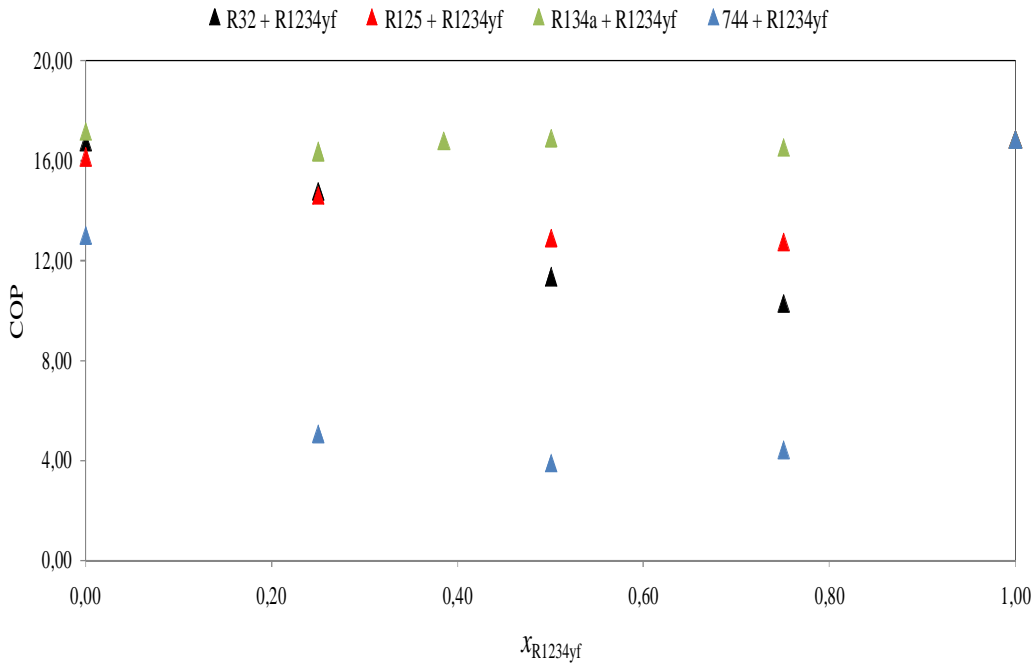


Figure 4.40. Comparaison de COP des mélanges binaires étudiés a base R1234yf.

La Figure 4.40 représente les différentes valeurs de COP en fonction de la composition molaire de R1234yf pour chaque mélange. Dans cette partie, R134a + R1234yf est plus performant (COP = 16,90).

Pour élargir notre étude de la première partie et mieux comprendre pourquoi le système R134a + R152a ayant la meilleure valeur de COP ? Nous avons trouvé dans la littérature les données PTxy de ce système et nous avons tracé son diagramme en utilisant le modèle suivant : équation d'état de Peng-Robinson associée à la fonction alpha de Mathias-Copeman et la règle de mélange de Wong-Sandler avec le coefficient d'activité de NRTL.

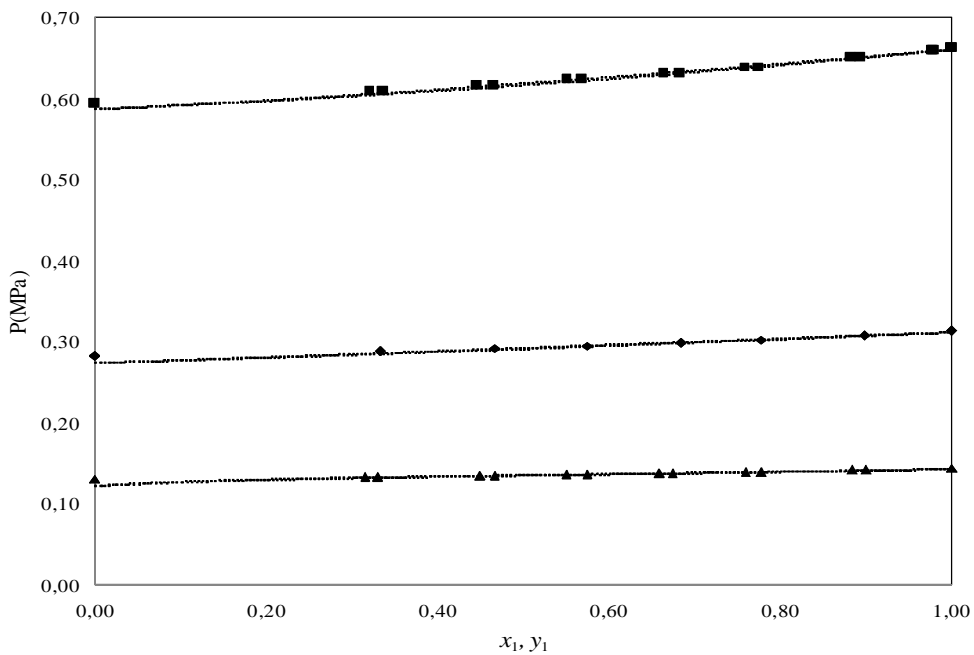


Figure 4.41. Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système R134a + R152a. (▲) 255 K ; (◆) 275 K ; (■) 298 K.

Le système R134a+R152a (Figure 4.41) présente le phénomène d'azéotrope ($x_i = y_i$), c'est à dire le mélange est considéré comme un corps pur et la valeur de COP est maximum.

On remarque que les mélanges qui présentent le phénomène azéotrope donne les meilleures performances en général.

4.10. Conclusion

La prédiction des points azéotropiques et la détermination des points critiques des mélanges binaires sélectionnés dans ce chapitre ont été étudiées avec une seule méthode.

Deux approches sont présentées, dans la première, nous avons utilisé des résultats expérimentaux pour prédire l'existence d'azéotropes et déterminer les points critiques. Dans la seconde, nous évalué (confirmer) la fiabilité de la première approche avec le modèle thermodynamique.

Nous avons étudié différents systèmes de réfrigération incluant le R134a et le R1234yf (HFO). Deux systèmes possède l'azéotrope. R134a + R152a et R134a + R1234yf présentent les meilleures performances c'est-à-dire ayant un COP maximum.

D'après les résultats obtenus, les principales conclusions sont les suivantes :

- Méthodologie robuste pour différents mélanges binaires;
- Bonne prédictions dans les mélanges binaires;
- Capacité à prédire les points azéotropiques ainsi que la détermination des points critiques.

- [1] N. Juntarachat. Utilisation de mesures de points critiques pour la caractérisation de nouveaux réfrigérants et la modélisation d'un procédé de synthèse de biodiesel. Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [2] V. Plée. Prédiction du comportement de phases et des enthalpies de mélange de gaz naturels atypiques contenant de l'argon, du monoxyde de carbone et de l'hélium. Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [3] E. Y. Chung, M. S. Kim. Vapor-liquid equilibria for the Difluoromethane (HFC-32) + 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a) system, *J. Chem. Eng.*, 42(1997)1126-1128.
- [4] J.S. Lim, J.Y. Park, B.G. Lee, Y.W. Lee. Phase equilibria of 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a) + 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a), and + 1,1-difluoroethane (HFC-152a) at 273.15, 293.15, 303.15, and 313.15 K, *Fluid Phase Equilibria*, 193(2002)29-39.
- [5] I.G. Economou, C.J. Peters, L.J. Florusse, J. De Swaan Arons. Phase behavior of the binary refrigerant mixture chlorodifluoro-ethane (R22)-1,1,2-tetrafluoro-ethane (R134a)" experimental investigation and theoretical modelling using the perturbed-anisotropic-chain theory (PACT), *Fluid Phase Equilibria*, 111(1995)239-252.
- [6] J.S. Lim, J.Y. Park, J.W. Kang, B.G. Lee. Measurement of vapor-liquid equilibria for the binary systems of propane + 1,1,1,2-tetrafluoroethane and 1,1,1-trifluoroethane + propane at various temperatures, *Fluid Phase Equilibria*, 243(2006) 57-63.
- [7] Q.N. Ho, B.G. Lee, J.Y. Park, J.D. Kim, J. S. Lim. Measurement of vapor-liquid equilibria for the binary mixture of propylene (R-1270) + 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a), *Fluid Phase Equilibria*, 225(2004)125-132.
- [8] L. Fedele, S. Bobbo, R. Camporese, M. Scattolini. Isothermal vapour + liquid equilibrium measurements and correlation for the pentafluoroethane + cyclopropane and the cyclopropane + 1,1,1,2-tetrafluoroethane binary systems, *Fluid Phase Equilibria*, 251(2007)4-46.
- [9] M. Kleiber. Vapor-liquid equilibria of binary refrigerant mixtures containing propylene or R134a, *Fluid Phase Equilibria*, 92(1994)149-194.
- [10] G. Silva-Oliver, L.A. Galicia-Luna. Vapor-liquid equilibria for carbon dioxide + 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R-134a) systems at temperatures from 329 to 354 K and pressures upto 7.37 MPa, *Fluid Phase Equilibria*, 199(2002)213-222.
- [11] H. Madani, A. Valtz, C. Coquelet, A. H. Meniai, D. Richon. Vapor-liquid equilibria of the (hexafluoroethane +1,1,1-trifluoroethane) binary system from 258 to 343 K up to 3.89 MPa, *International Journal of Refrigeration*, 32(2009)1396-1402.
- [12] D. Clodic, X. Pan, E. Devin, T. Michineau, S. Barrault. Alternatives aux HFC à fort GWP dans les applications de réfrigération et de climatisation, Etude financée par l'ADEME, l'AFCE et Uniclimate, rapport final, 25 novembre 2013.

- [14] ChERIC. Chemical Engineering research Information centre, <http://www.cheric.org/research/kdb/>.
- [15] T. kamiaka, C. dang, E. hihara. Vapor-liquid equilibrium measurements for binary mixtures of r1234yf with R32, R125, and R134a, International Journal of Refrigeration, 2012, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2012.08.016.
- [16] N. Juntarachat, A. Valtz, C. Coquelet, R. Privat, J.N. Jauber. Experimental measurements and correlation of vapor liquid equilibrium and critical data for the CO₂ + R1234yf and CO₂ + R1234ze (E) binary Mixtures, International Journal of Refrigeration, 47(2014)141-152.

Conclusion générale

Cette étude a permis d'améliorer nos connaissances sur les fluides frigorigènes et leurs effets nocifs sur l'environnement.

Sur le plan expérimental, on a exploité deux techniques expérimentales. La technique expérimentale de type statique-analytique pour l'obtention des données PTxy et la technique expérimentale de type synthétique-dynamique pour l'obtention des données de l'état critique (P_C , T_C et les compositions des phases vapeur-liquide).

Sur le plan modélisation, nous avons trouvé un modèle capable de prédire les propriétés thermodynamiques (point azéotrope et point critique). Le modèle est basé sur deux types d'approches :

- La première approche utilise la méthode de la volatilité relative pour prédire les lieux des azéotropes et déterminer les points critiques en comparant avec la méthode de lois d'échelle et la ligne critique de van Poolen. Ces trois méthodes sont basées sur les résultats expérimentaux.
- Dans la deuxième approche on a utilisé un modèle thermodynamique qui permet de confirmer la fiabilité de la première approche.

Notre modèle thermodynamique combine l'équation d'état de Peng-Robinson avec la fonction alpha de Mathias-Copeman et le modèle d'activité Non Random Two Liquids (NRTL), en utilisant la règle de mélange de Wong Sandler.

Concernant le point azéotrope, on constate que les résultats des deux approches ont un très bon accord avec les résultats expérimentaux de la littérature. L'erreur relative ne dépasse pas 0,48% pour la fraction molaire et 0,26% pour la pression. Le point critique est déterminé avec une erreur relative ne dépassant pas 1,80% pour la pression et environ 5% pour la fraction molaire.

Concernant le point critique, on constate que les résultats des deux méthodes sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux de la littérature. L'erreur relative en utilisant la méthode de la volatilité relative ne dépasse pas 8,92% pour la fraction molaire et 9,72% pour la pression. Cette erreur relative en utilisant la méthode de lois d'échelle ne dépasse pas 7,86% pour la fraction molaire et 9,07% pour la pression.

On conclut que les deux approches étudiées ont une capacité très élevée à prédire le point azéotropique et la détermination du point critique.

Comme perspectives, il serait intéressant de :

1. Continuer l'étude des systèmes de fluides frigorigènes incluant le R134a avec d'autres réfrigérants en vérifiant la possibilité d'avoir le phénomène d'azéotrope.
2. Etudier des modèles spécifiques pour l'étude des systèmes thermodynamiques au voisinage des points critiques.
3. Développer des modèles basés sur des équations thermodynamiques décrivant le comportement des mélanges.
4. Etudier des systèmes ternaires en particulier près de la zone critique.
5. Utiliser des cycles réels de réfrigération.
6. etc.

Annexes

Sommaire

Annexe 1 : Travaux réalisées au cours de la thèse	99
Annexe 2 : Propriétés de quelques mélanges	101
Annexe 3 : Etalonnages des capteurs de pression et de température	104
Annexe 4 : Calcul de BIAU et MRDU	105

Annexe 1 : Travaux réalisées au cours de la thèse

Publications internationales	Titre :	Modeling of the Thermodynamic Properties of the Mixtures: Prediction of the Position of Azeotropes for Binary Mixtures	
	Auteurs	Nom : FEDALI	Prénom : Saida
		Nom : MADANI	Prénom : Hakim
		Nom : BOUGRIOU	Prénom : Cherif
	Année :	2014	
Revue	Fluid Phase Equilibria (379 (2014) 120-127)		

Communications Internationales	Titre :	Recherche de nouveaux réfrigérants : Prédiction et détermination des azéotropes	
	Auteurs	Nom : FEDALI	Prénom : Saida
		Nom : MADANI	Prénom : Hakim
		Nom : BOUGRIOU	Prénom : Cherif
	Séminaire :	ICIME	
	Année	2014	
	Lieu	Hammamet, Tunisie	
	Titre :	Research of new refrigerants: prediction of the position of azeotropes for binary mixtures	
	Auteurs	Nom : MADANI	Prénom : Hakim
		Nom : FEDALI	Prénom : Saida
		Nom : BOUGRIOU	Prénom : Cherif
		Nom : RAHAL	Prénom : Samir
		Nom : MEBARKI	Prénom : Ghazali
	Séminaire :	SASEC 2015	
	Année	2015	
Lieu	Skukuza, Kruger National Park, South Africa		

Communications nationales	Titre :	Equilibre liquide-vapeur des mélanges azéotropes	
	Auteurs	Nom : FEDALI	Prénom : Saida
		Nom : MADANI	Prénom : Hakim
		Nom : BOUGRIOU	Prénom : Cherif
	Année :	2014	
	Séminaire	JSNEDD8	
	lieu	Institut d'Hygiène et Sécurité Industrielle, Université de Batna	
	Titre :	Modélisation des systèmes de réfrigérants: R116 + R134a; R290 + R134a et R744 + 134a	
	Auteurs :	Nom : FEDALI	Prénom : Saida
		Nom : MADANI	Prénom : Hakim
		Nom : BOUGRIOU	Prénom : Cherif
	Année	2013	
	Séminaire	5 ^{ème} Journées de Chimie (JCh5)	
Lieu	École Militaire Polytechnique (EMP), Alger		

Annexe 2 : Propriétés thermodynamiques de quelques mélanges

Nom	Formule	Masse molaire (g/mole)	T normale d'ébullition (°C)	T critique (°C)	P critique (MPa)	ODP	GWP (Kg de CO ₂)
CFC							
R11	CCl ₃ F	137,37	23,8	198,0	4,41	1,00	4 000
R12	CCl ₂ F ₂	120,91	-29,8	111,8	4,11	0,90	8 500
R13	CClF ₃	140,46	-81,4	28,0	3,87	1,00	14000
R113	CClF ₂ CCl ₂ F	187,38	47,6	214,4	2,46	0,80	4800
R114	CClF ₂ CClF ₂	170,92	3,8	145,7	3,25	1,00	9800
R115	CClF ₂ CF ₃	154,47	-39,3	79,9	3,15	0,40	9 300
R502	R22/R115 (48,8/51,2)		-45,4	82,2		0,33	5 590
HCFC							
R22	CHClF ₂	86,47	-40,8	96,2	4,99	0,05	1 700
R123	CHCl ₂ CF ₃	152,93	27,9	183,7	3,67	0,02	93
R124	CHClFCF ₃	136,48	-12,0	122,5	3,64	0,02	470
R141b	CH ₃ CCl ₂ F	116,95	32,2	204,4	4,25	0,10	630
R142b	CH ₃ CClF ₂	100,50	-9,8	137,2	4,12	0,066	2 000
HFC							
R32	CH ₂ F ₂	52,02	-51,7	78,2	5,78	0	650
R125	HF ₂ FCF ₃	120,02	-48,1	66,3	3,63	0	3600
R134a	CH ₂ FCF ₃	102,03	-26,1	101,1	4,06	0	1500
R143a	CH ₃ CF ₃	84,04	-47,2	72,9	3,78	0	4700
R152a	CH ₃ CHF ₂	66,05	-24	113,3	4,52	0	160
Mélanges de HFC							
R404A	R125/143a/134a (44/52/4)	97,6	-46,5	72,1	3,74	0	3260
R407A	R32/125/134a (20/40/40)	86,2	-43,8	87,3	4,63	0	1530
R407B	R32/125/134a (10/70/20)	102,94	-46,8	74,4	4,08	0	2290
R407C	R32/125/134a (23/25/52)	86,2	-43,6	87,3	4,63	0	1530
R407D	R32/125/134a (5/15/80)	90,96	-39,4	91,6	4,48	0	1360
R407E	R32/125/134a (25/15/60)	83,78	-42,8	88,8	4,73	0	1360
R410A	R32/125 (50/50)	72,58	-51,6	72,5	4,95	0	1730
R507A	R125/143a (50/50)	98,86	-47,1	70,9	3,79	0	3300
R508A	R23/126 (39/61)	100,10	-87,4	11,0	3,70	0	10200
Hydrocarbures							
Rc270	CH ₂ CH ₂ CH ₂	42,08	-33,5	125,2	5,58	0	-----
R290	CH ₃ CH ₂ CH ₃	44,1	-42,1	96,8	4,25	0	20
R600	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	58,12	-0,5	152	3,8	0	20
R600a	CH(CH ₃) ₂ -CH ₃	58,12	-11,8	135	3,64	0	20
R170	CH ₃ CH ₃	30,07	-88,6	32,2	4,87	0	20
R1270	CH ₃ CHCH ₂	42,08	47,7	92,4	4,57	0	-----
Composés inorganiques							
R717	NH ₃	17,03	-13,3	133	11,3	0	<1
R718	H ₂ O	18,02	100	374,2	22,1	0	<1
R744	CO ₂	44,01	-78,4	31,1	7,38	0	1

Tableau A2.1. Caractéristiques des principaux fluides frigorigènes (réf [3]_chapI).

Fluide frigorigène	Nomenclature d'après le système standard international	Formule chimique	Fluide frigorigène	Nomenclature d'après le système standard international	Formule chimique
Mélange azéotropique	R401A	R22 (53%) + R152 (13 %) + R124 (34 %)	Mélange azéotropique	R402A	R22 (38%) + R125 (60%) + R290 (2%)
	R401B	R22 (61 %) + R152 (11 %) + R124 (28 %)		R402B	R22 (60%) + R125 (38%) + R290 (2%)
	R401C	R22 (33%) + R152 (15%) + R124 (52%)		R408A	R22 (44 %) + R134a (4%) + R125 (52%)
	R409A	R22 (60 %) + R124 (25 %) + R124b (15 %)		R403B	R22 (56%) + R218 (39%) + R290 (5%)
	C10M1	R22 (65 %) + R21 (5%) + R142b (30 %)			
	R404A	R125 (44%) + R143a (52%) + R134a (4%)		R407A	R32 (20%) + R125 (40%) + R134a (40%)
	R407C	R32 (23 %) + R125 (25 %) + R134a (52 %)			

Tableau .A2.2. Nom, nomenclature et formule chimique des dérivés halogénés à la composition de l'azéotrope (réf [3]_chapI).

Fluide frigorigène	Nomenclature d'après le système standard international	Formule chimique	Fluide frigorigène	Nomenclature d'après le système standard international	Formule chimique
Air	R729	-	Argon	R740	Ar
Eau	R718	H ₂ O	Hexafluorure sulfuré	R846	SF ₆
Dioxyde de carbone	R744	CO ₂	Méthane	R50	CH ₄
Ammoniac	R717	NH ₃	Ethane	R170	C ₂ H ₆
Dioxyde de Soufre	R764	SO ₂	Propane	R290	C ₃ H ₈
Hélium	R704	He	Isobutane	R600a	CH(CH ₃) ₃
Néon	R720	Ne	Ethylène	R1150	C ₂ H ₄
Azote	R728	N ₂	Propylène	R1270	C ₃ H ₆
Oxygène	R732	O ₂			

Tableau A2.3. Nom, nomenclature et formule chimique de réfrigérants naturels (réf [3]_chapI).

Fluide frigorigène	Nomenclature d'après le système standard international	Formule chimique	Fluide frigorigène	Nomenclature d'après le système standard international	Formule chimique
	R10	CCl ₄		R114a	CCl ₂ FCF ₃
	R11	CCl ₃ F		R114B2	CBrF ₂ CBrF ₂
	R12	CCl ₂ F ₂		R115	CCl ₂ F ₂ CF ₃
	R13	CF ₃ Cl		R116	C ₂ F ₆
	R14	CF ₄		R120	C ₂ HCl ₅
	R13B1	CF ₃ Br		R123	C ₂ HCl ₂ F ₃
	R20	CHCl ₃		R124	C ₂ HClF ₄
	R21	CHCl ₂ F		R124a	CHF ₂ CCl ₂ F ₂
	R22	CHClF ₂		R125	CHF ₂ CF ₃
	R23	CHF ₃		R133a	CH ₂ ClCF ₃
	R30	CH ₂ Cl ₂		R134a	CF ₃ CFH ₂
	R31	CH ₂ ClF ₂		R140a	CH ₃ CCl ₃
	R32	CH ₂ F ₂		R142b	CH ₃ CClF ₂
	R40	CH ₃ Cl		R143a	CH ₃ CF ₃
	R41	CH ₃ F		R150a	CH ₃ CHCl ₂
	R110	C ₂ Cl ₆		R152a	CH ₃ CHF ₂
	R111	C ₂ FCl ₅		R160	CH ₃ CH ₂ Cl
	R112	C ₂ F ₂ Cl ₄		R218	C ₃ F ₈
	R112a	CCl ₃ CClF ₂		RC316	C ₄ Cl ₂ F ₆
	R113	CCl ₂ FCClF ₂		RC317	C ₄ ClF ₇
	R113a	CCl ₃ CF ₃		RC318	C ₄ F ₈
	R114	CClF ₂ CClF ₂			
	R500	R112 (73,8%) + R152a (26,2%)		R505	R12 (78,0 %) + R31 (22,0 %)
	R501	R22 (75%) + R12 (25%)		R506	R31 (55,1 %) + R114 (44,9 %)
	R502	R22 (48,8%) + R115 (51,2%)		R507	R125 (50 %) + R143 (50 %)
	R503	R23 (40,1%) + R13 (59,9%)		R508	R23 (46 %) + R116b (54 %)
	R504	R32 (48,2%) + R115 (51,8%)			

Tableau A2.4. Nom, nomenclature et formule chimique des dérivés halogénés (réf [3]_chapI).

Annexe 3 : Etalonnages des capteurs de pression et de température

Etalonnage du capteur DRUCK 0 – 160 bar

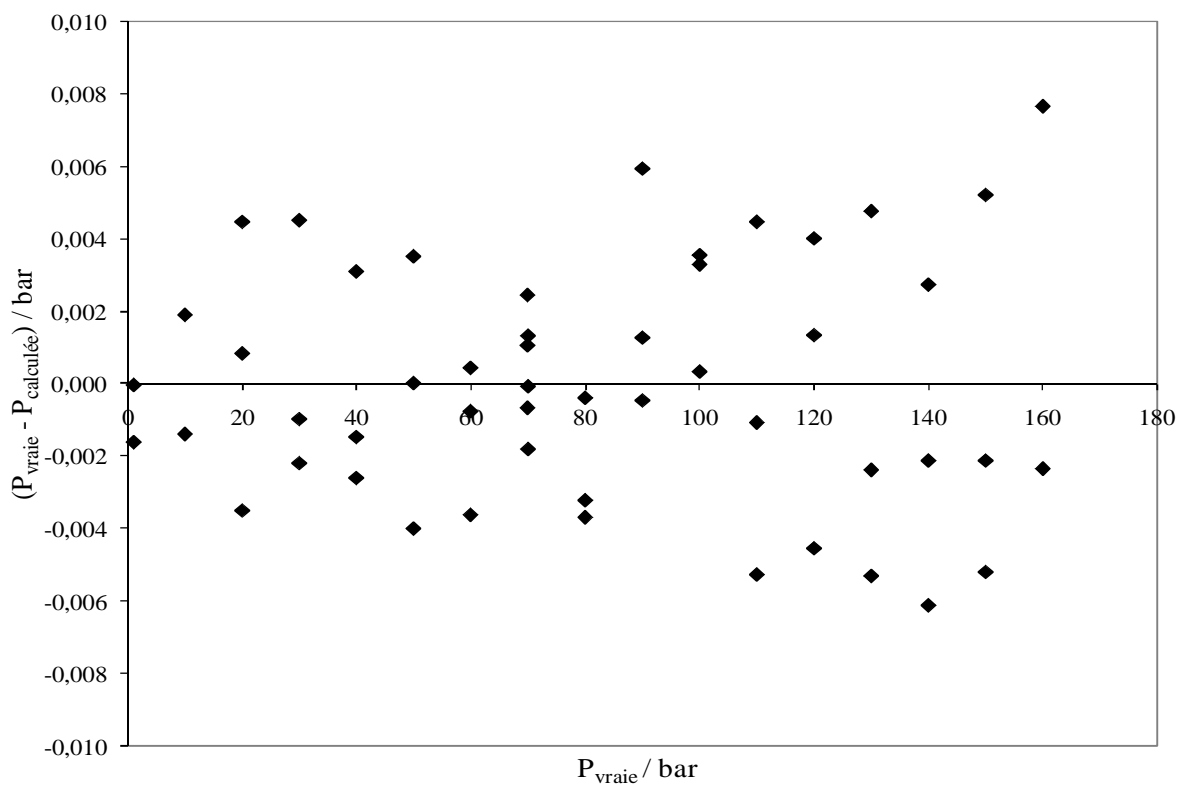


Figure A3.1. Résultats d'étalonnage du capteur de pression.

Etalonnage de la sonde de Platine

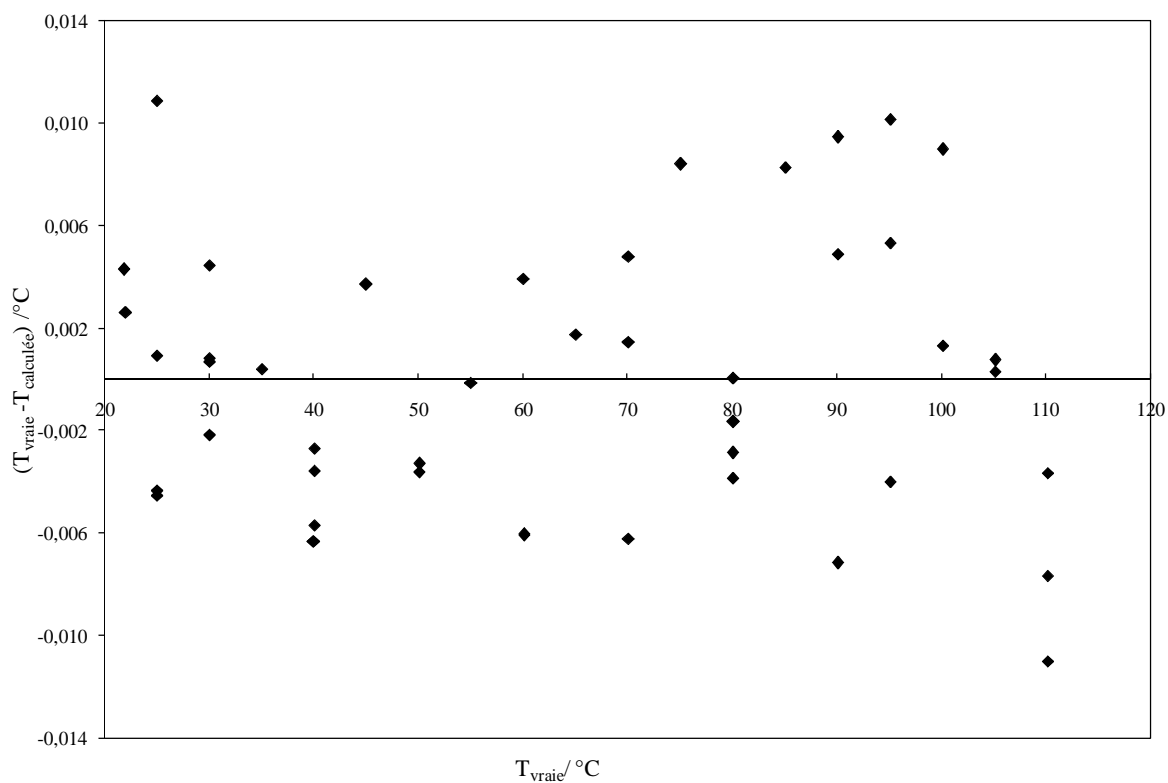


Figure A3.2. Résultats d'étalonnage du capteur de température.

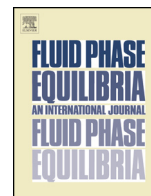
Annexe 4 : Présentation des fractions molaires expérimentales et calculées d'après notre modèle pour le mélange CO₂ + R134a

T/ [K]	X _{1(exp)}	X _{1(cal)}	Y _{1(exp)}	Y _{1(cal)}	Δx	Δy
252,95	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
252,95	0,0990	0,0978	0,5720	0,5852	0,0012	-0,0132
252,95	0,2230	0,2225	0,7720	0,7754	0,0005	-0,0034
252,95	0,3260	0,3260	0,8480	0,8480	0,0000	0,0000
252,95	0,3930	0,3930	0,8780	0,8794	0,0000	-0,0014
252,95	0,5060	0,5055	0,9190	0,9172	0,0005	0,0018
252,95	0,6110	0,6123	0,9430	0,9427	-0,0013	0,0003
252,95	0,6970	0,7038	0,9540	0,9594	-0,0068	-0,0054
252,95	0,8100	0,8094	0,9740	0,9752	0,0006	-0,0012
252,95	0,8670	0,8660	0,9830	0,9827	0,0010	0,0003

Tableau A4.1. Compositions des phases vapeur et liquide en équilibre pour le système CO₂ + R134a à 252,95 K.

Bias x%	MRD x%	Bias y%	MRD y%
0,06	0,32	-0,37	0,43

Tableau A4.2. Valeurs calculées de MRDU et BIAU pour le CO₂ + R134a à 252,95 K.



Modeling of the thermodynamic properties of the mixtures: Prediction of the position of azeotropes for binary mixtures



Saida Fedali*, Hakim Madani, Cherif Bougriou

Laboratoire d'étude des systèmes Energétiques Industriels, Département de Mécanique, Faculté de Technologie, Université Hadj Lakhdar Batna, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 February 2014

Received in revised form 6 July 2014

Accepted 16 July 2014

Available online 24 July 2014

Keywords:

Azeotrope

Binary mixture

Vapor–liquid equilibrium

Equation of state

ABSTRACT

In this paper, we present a novel approach to predict the location of azeotropes for binary mixtures by two methods: from the experimental data and the thermodynamic model. The model composed of the Peng–Robinson equation of state, the Mathias–Copeman alpha function, the Wong–Sandler mixing rules involving the NRTL model. The binary mixtures of refrigerants selected are: propane (R290)+1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) [1], propane (R290)+difluoromethane (R32) [2] and hexafluoroethane (R116)+ethane (R170) [3], hexafluoroethane (R116)+carbon dioxide (R744) [4] and hexafluoroethane (R116)+propane (R290) [5], to be favorable to the environment with a null ODP (ozone depletion potential) and a low GWP (global warming).

The results prove that there is an agreement between the predicted values and the experimental data and the relative error does not exceed 2.76% for the molar fraction and 3.23% for the pressure. The presented methods are able to predict the azeotropic position and the performances of the models change from one mixture to another.

© 2014 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Our world is always changing; we need to preserve the global environment. The phenomenon of the impoverishment of the ozone layer and the climatic reheating are the two problems very discussed of these last years. To solve these problems, various protocols, of with those Montreal Protocol 1987 (ozone depletion) and Kyoto Protocol 1997 (Global Warming: (effective on Feb. 16, 2005)/EU F-gas Regulation (Directive 2006/40/EC)) specified the refrigerant regulation. In the field of the refrigeration, many researches are undertaken to find new refrigeration mixtures with minimal environmental impact (ozone depletion and global warming).

In industry, the presence of azeotropes in mixtures has value is interesting because they behave very nearly as pure materials and when it is a mixture of chemicals in solution and not a compound where those chemicals exhibit strong molecular bonds that are not easily broken. The mixtures show azeotropic behavior and calculation of such property is particularly important in designing of azeotropic distillation.

Many numbers of researches in our group [6–14] have been studied. Our main objective is to develop a new and sample method for the prediction of the position of azeotrope in the binary mixtures. In this study, we presented a new approach for determination of azeotropy directly from the experimental data and theoretically from the thermodynamic model. We studied five binary systems of refrigerants: propane + R134a, propane + R32, R116 + R170, R116 + R744 and R116 + propane.

2. Mathematical modeling

Recently, many methods and approaches have been used to predict the location of azeotropes for vapor–liquid equilibrium of binary mixtures.

We have developed a model for the position of azeotropic mixture refrigerant. We applied the method which is based on experimental data for calculation and prediction of azeotropes and then we confirmed our method by using a thermodynamic model.

2.1. From the experimental data

The azeotropic position is determined for each system (x_{az} : azeotropic composition, P_{az} : azeotropic pressure). With the experimental values, plotting the value of relative volatility (α) according to the molar fraction of the most volatile pure substance, and then

* Corresponding author.

E-mail addresses: saida.fedali@yahoo.fr (S. Fedali), madani.hakim@yahoo.fr (H. Madani).

Table 1
Critical parameters from data^a

Compound	P_c (MPa)	T_c (K)
R290	4.192	369.83
R134a	4.064	374.30
R32	5.753	351.60
R116	2.941	292.80
R170	4.872	305.32
R744	7.286	304.21

^a From [21].**Table 2**
Mathias–Copeman coefficients.

Coefficients	C_1	C_2	C_3
R290 ^a	0.892	−1.936	8.815
R134a ^b	0.849	0.006	−0.053
R32 ^c	1.034	−1.454	4.038
R116 ^d	0.875	−3.243	0.254
R170 ^e	0.531	−0.062	0.214
R744 ^f	0.704	−0.314	1.890

^a Adjusted.^b [15].^c [2].^d [16].^e [21].^f [15].

we equalizing the obtained curve (α) to 1 (the same principle for the pressure).

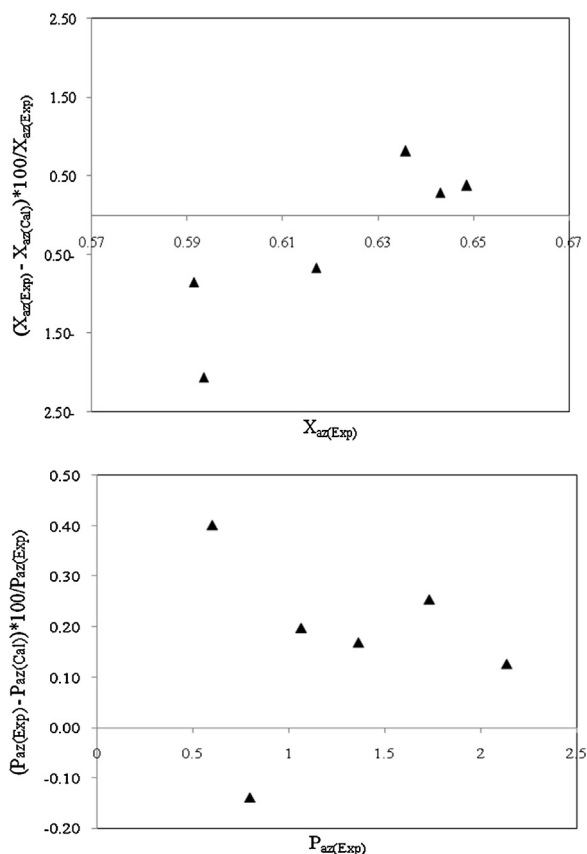
2.1.1. Algorithm

- For each isotherm, we trace either the relative volatility (α) according to the molar fraction of the most volatile pure substance x_1 , or according to the pressure.
- Using the Excel, plotted points either to a curve (trendline) of a second-degree polynomial (or linear) is adjusted.

Table 3
Azeotropes preaching.

T (K)	X_0	K_1	X_e	K_1	Possibility of having an azeotrope
R290 + R134a					
273.15	0.0991	3.63	0.9149	0.89	Yes
283.15	0.1153	3.02	0.9445	0.92	Yes
293.15	0.0490	3.70	0.9897	0.98	Yes
303.15	0.0850	2.72	0.9707	0.96	Yes
313.15	0.0505	2.95	0.9293	0.94	Yes
R290 + R32					
278.10	0.0430	5.49	0.9750	0.94	Yes
294.83	0.0080	6.13	0.9570	0.94	Yes
303.23	0.0270	4.67	0.9530	0.96	Yes
R116 + R170					
183.31	0.2547	2.21	0.7874	0.93	Yes
192.63	0.2352	2.28	0.7518	0.95	Yes
247.63	0.1572	1.81	0.7340	0.96	Yes
252.80	0.1264	1.88	0.7432	0.96	Yes
R116 + R744					
253.29	0.0284	1.78	0.9477	0.92	Yes
273.27	0.0281	1.37	0.9327	0.94	Yes
283.24	0.0592	1.16	0.9732	0.98	Yes
R116 + R290					
263.30	0.019	11.470	0.961	1.002	No
283.25	0.020	8.400	0.946	1.003	No
291.22	0.020	7.450	0.941	1.004	No
296.23	0.018	7.060	0.808	1.010	No
308.21	0.029	5.241	0.569	1.056	No
323.10	0.030	4.167	0.392	1.074	No

X_0, X_e : the experimental molar fractions of initial and final azeotropes, respectively.

**Fig. 1.** Deviation of pressure and vapor-phase composition for R290 + R134a system.

- Equalizing the equation of the curve of tendency to 1.
- Solving the obtained equation, where values are obtained x_{az} and P_{az} .

2.2. From the thermodynamic model

Our thermodynamic model based on a simple correlative scheme that allows one to judge if can be obtained or not

Table 4
Experimental and calculated compositions and pressures of the azeotrope at each temperature of R290 + R134a, R290 + R32, R116 + R170 and R116 + R744.

T (K)	$X_{az}(exp)$	$X_{az}(cal)$	$P_{az}(exp)$	$P_{az}(cal)$
R290 + R134a				
273.15	0.6486	0.6461	0.5972	0.5948
283.15	0.6430	0.6411	0.7939	0.7950
293.15	0.6358	0.6306	1.0603	1.0582
303.15	0.6171	0.6211	1.3595	1.3572
313.15	0.5935	0.6057	1.7289	1.7245
323.15	0.5914	0.5964	2.1318	2.1291
R290 + R32				
278.10	0.6610	0.6593	1.2193	1.2217
294.83	0.6746	0.6748	1.9211	1.9006
303.23	0.6838	0.6827	2.3498	2.3517
313.26	0.6964	0.6903	2.9903	2.9603
R116 + R170				
189.31	0.7027	0.6979	0.1688	0.1634
192.63	0.6958	0.6986	0.1937	0.1926
247.63	0.6662	0.6674	1.4652	1.4636
252.80	0.6630	0.6634	1.7160	1.6902
R116 + R744				
253.29	0.2051	0.1996	2.1640	2.1796
273.27	0.1822	0.1821	3.7280	3.7458
283.24	0.1790	0.1735	4.7740	4.8050

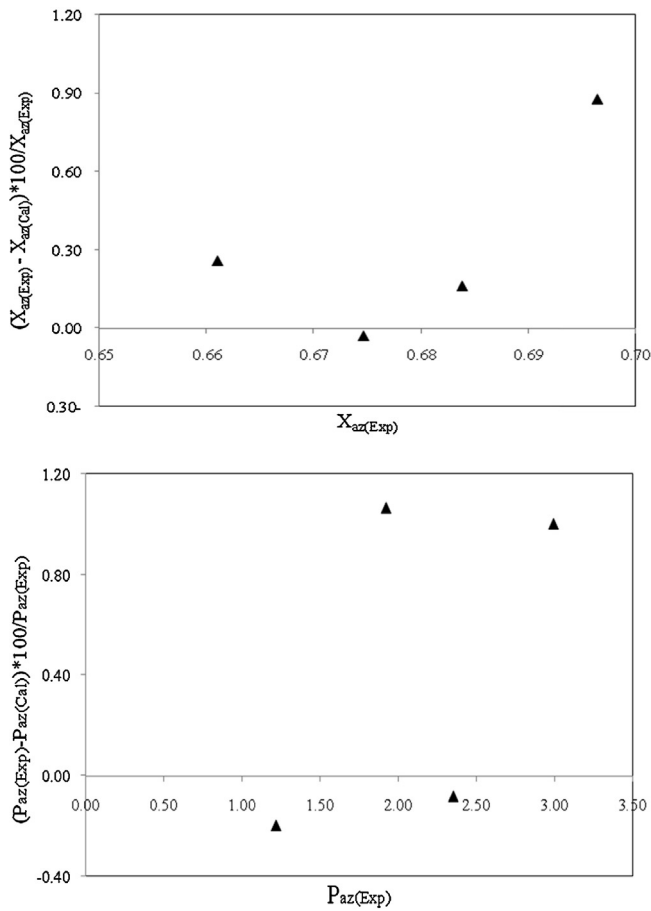


Fig. 2. Deviation of pressure and vapor-phase composition for R290+R32 system.

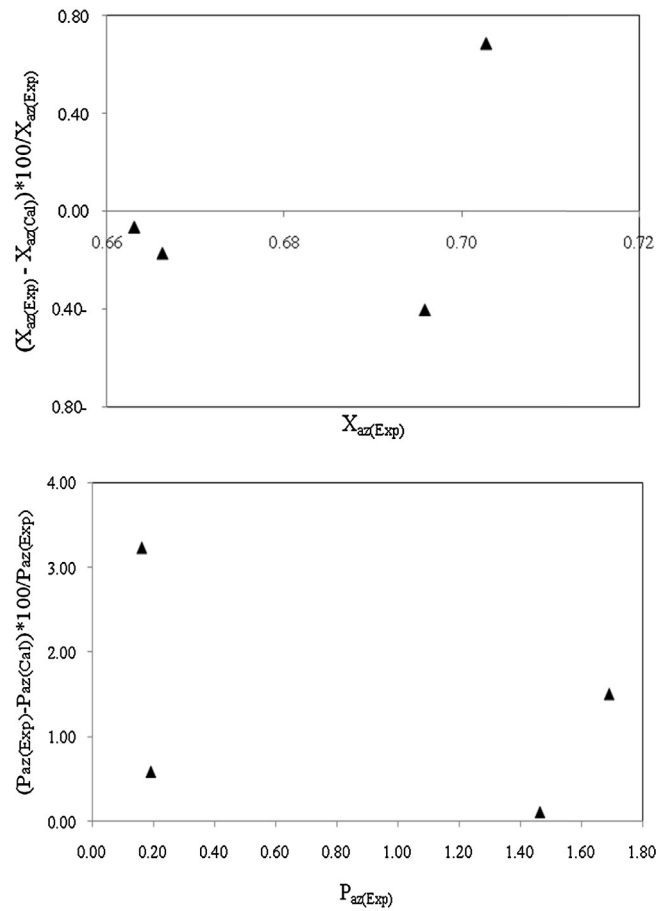


Fig. 3. Deviation of pressure and vapor-phase composition for R116+R170 system.

an azeotrope is probable in binary refrigerant mixtures. We have used the Peng Robinson (PR) EoS [17] together with the Mathias–Copeman alpha function (Eqs. (4) and (5)) [18] for accurate representation of the pure component vapor pressures. The critical temperature (T_c) and critical pressure (P_c) for each pure component is given in Table 1.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v^2 + 2vb - v^2)} \quad (1)$$

with

$$a = 0.457240 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

Mathias–Copeman alpha function

$$\alpha(T) = [1 + c_1(1 - T_r^{0.5}) + c_2(1 - T_r^{0.5})^2 + c_3(1 - T_r^{0.5})^3]^2 \quad (4)$$

If $T > T_c$

$$\alpha(T) = [1 + c_1(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (5)$$

where c_1 , c_2 and c_3 are adjustable parameters (see Table 2).– The Wong–Sandler (WS) mixing rules are chosen here from the good representation of vapor–liquid equilibria [19]

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j (b - a/RT)}{1 - (\sum_i x_i (a_i/b_i)/RT + g_\gamma^E(T, P = \infty, x)/CRT)} \quad (6)$$

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (7)$$

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[\left(b - \frac{a}{RT} \right)_i + \left(b - \frac{a}{RT} \right)_j \right] (1 - k_{ij}) \quad (8)$$

where k_{ij} is an adjustable binary interaction parameter and C is a numerical constant which depends on the EoS.– The component activity parameters of binary mixture system are calculated with model NRTL (non-random two liquids) [20]

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^n x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} \right) \quad (9)$$

Table 5

The equations of the curve of tendency of the binary mixtures $P_{az} = f(T)$ and $X_{az} = f(T)$.

	$P_{az} = f(T)$	$X_{az} = f(T)$
R134a + R290	$P_{az} = 0.0002T^2 - 0.0638T + 5.8777$	$X_{az} = -0.00003T^2 + 0.018T - 1.882$
R290 + R32	$P_{az} = 0.0005T^2 - 0.2358T + 29.3971$	$X_{az} = 0.00001T^2 - 0.005T + 1.279$
R116 + R170	$P_{az} = 0.0004T^2 - 0.1420T + 13.5902$	$X_{az} = 0.000007T^2 - 0.003T + 1.145$
R116 + R744	$P_{az} = 0.0009T^2 - 0.4113T + 46.6887$	$X_{az} = 0.0000004T^2 - 0.001T + 0.452$

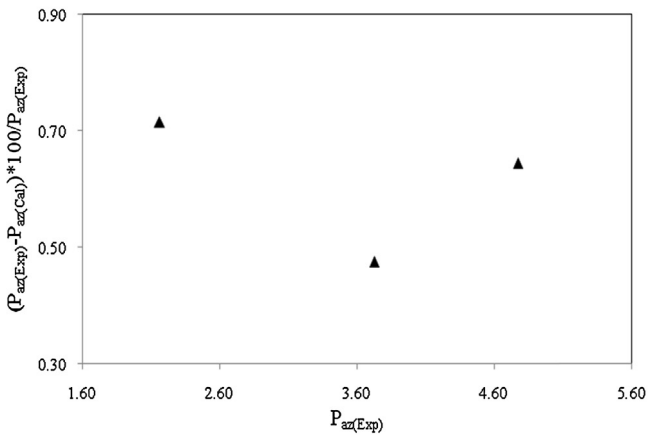
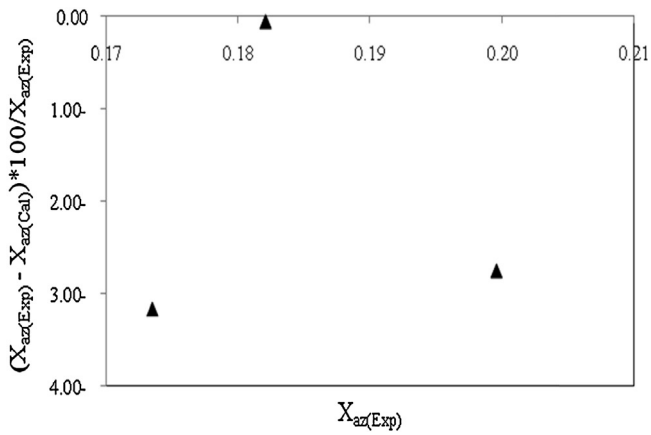


Fig. 4. Deviation of pressure and vapor-phase composition for R116 + R744 system.

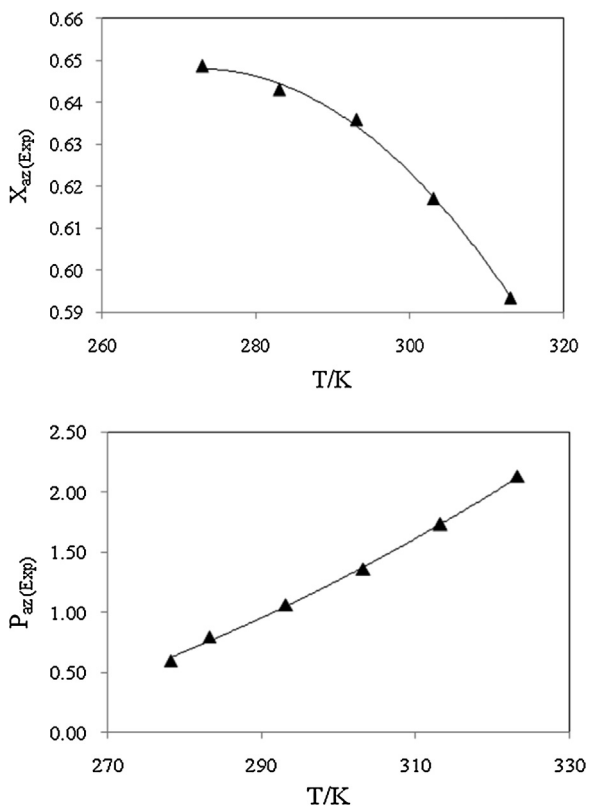


Fig. 5. Azeotropic composition and pressure versus temperature for R290 + R134a system.

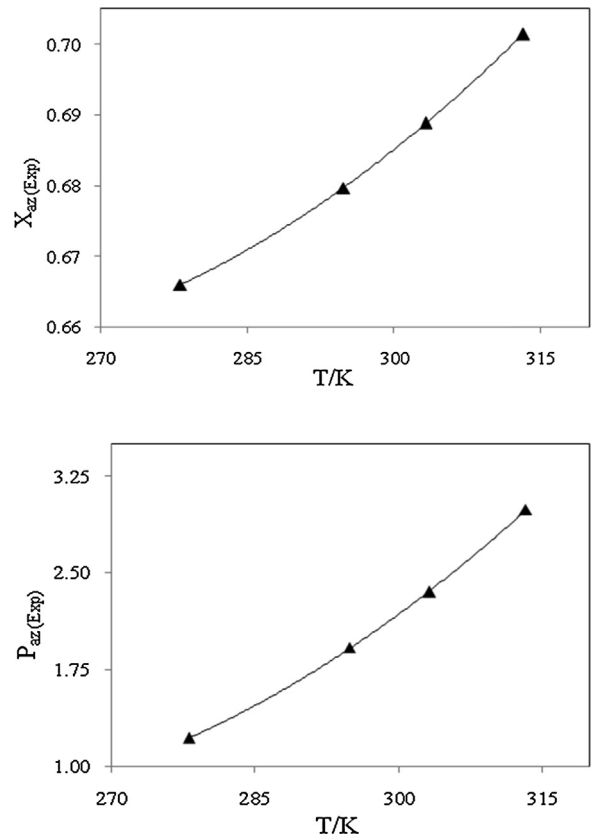


Fig. 6. Azeotropic composition and pressure versus temperature for R290 + R32 system.

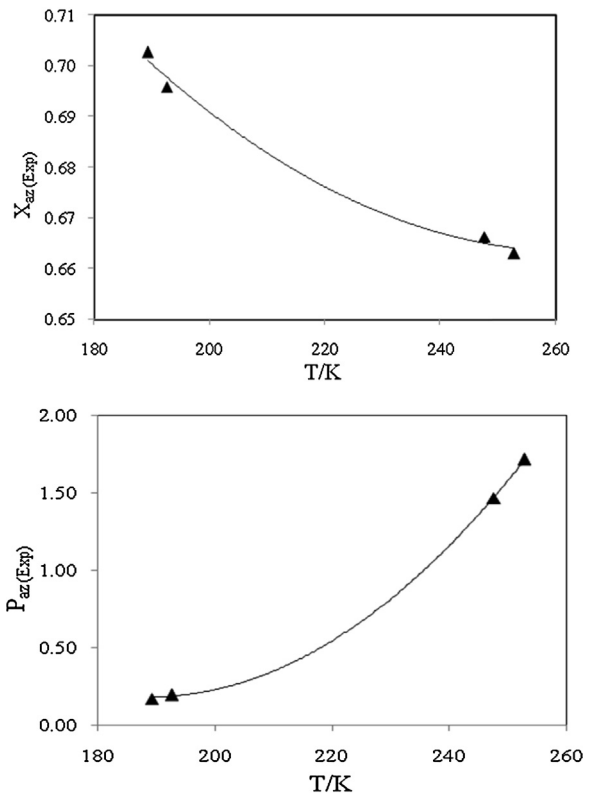


Fig. 7. Azeotropic composition and pressure versus temperature for R116 + R170 system.

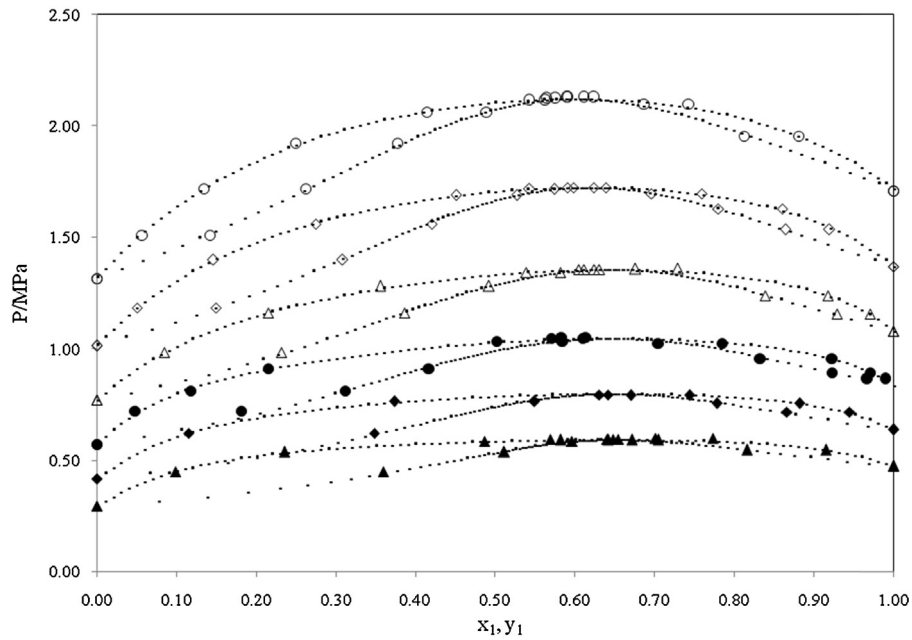


Fig. 8. VLE for the system R290+R134a at different temperatures: (▲) 273.15 K, (◆) 283.15 K, (●) 293.15 K, (△) 303.15 K, (◇) 313.15 K, (○) 323.15 K.

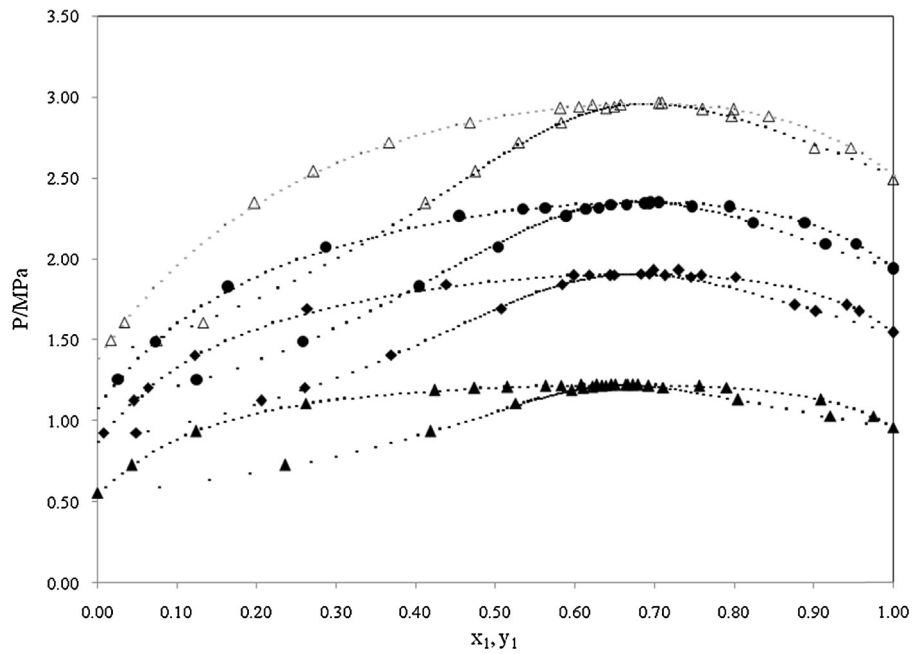


Fig. 9. VLE for the system R290+R32 at different temperatures: (▲) 278.10 K, (◆) 294.83 K, (●) 303.23 K, (△) 313.66 K.

where the model parameters C_{ij} and G_{ij} are defined as follows:

$$C_{ji} = \frac{\tau_{ij}}{RT} \quad (10)$$

$$G_{ij} = \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{\tau_{ji}}{RT}\right) \quad (11)$$

The excess Gibbs energy model chosen is the NRTL [17]

$$g^E = \sum_i x_i \sum_j \frac{x_j \exp(-\alpha_{ji}(\tau_{ji}/RT))}{\sum_k x_k \exp(-\alpha_{ki}(\tau_{ki}/RT))} \tau_{ji} \quad (12)$$

where α_{ji} , τ_{ji} and τ_{ij} are adjustable parameters. It is recommended [15] to use $\alpha_{ij} = 0.3$ for systems like the current one. Where $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$ and $\alpha_{ii} = 0$.

Table 6

Values of the binary parameters at each temperature for R290+R134a.

T (K)	τ_{12}	τ_{21}	K_{12}
273.15	4144	3953	-0.0001
283.15	5305	4553	-0.1146
293.15	6332	5500	-0.2322
303.15	5858	3874	-0.1164
313.15	3948	2999	0.0626
323.15	2113	2563	0.1903

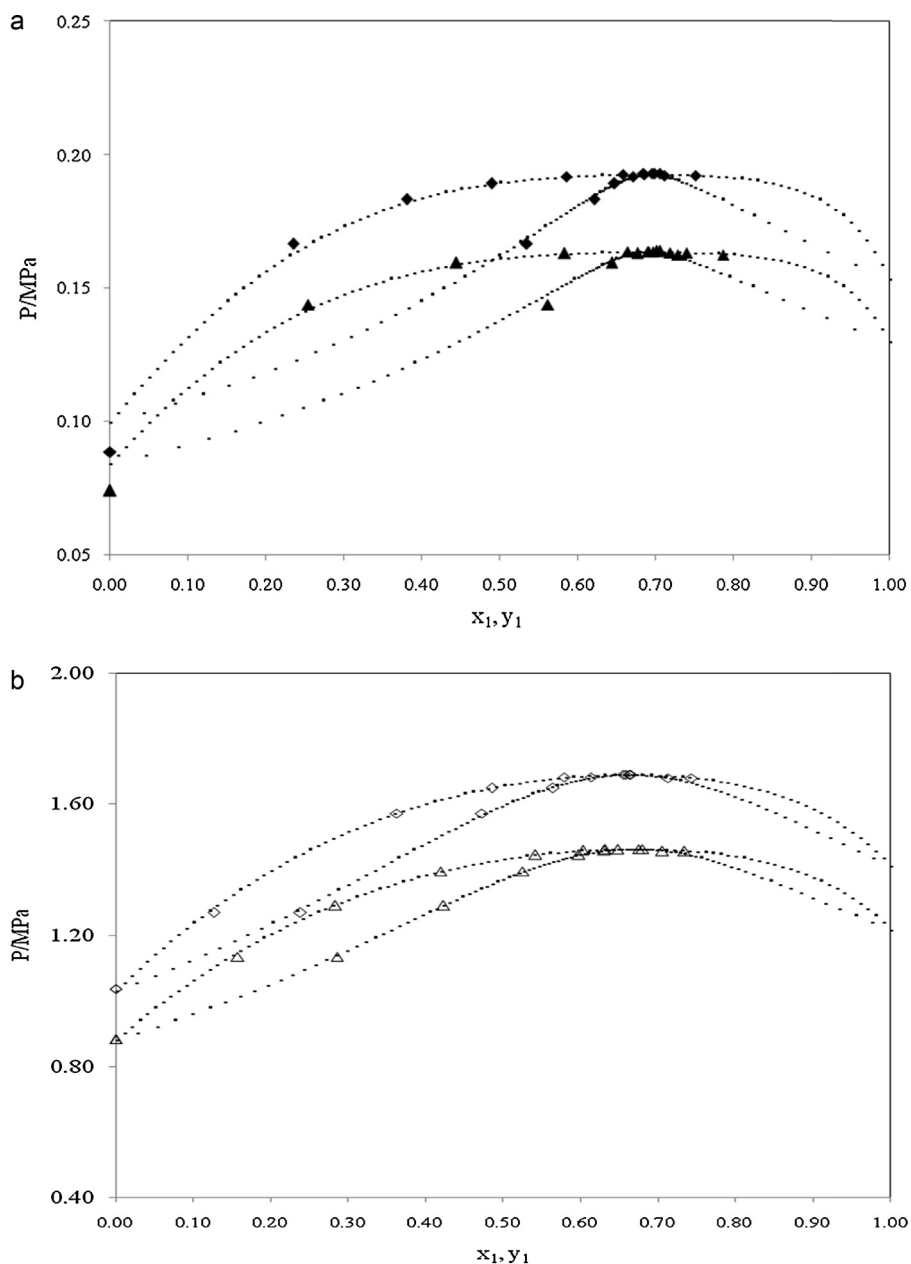


Fig. 10. VLE for the system R116+R170 at different temperatures: (a) (▲) 189.31 K, (◆) 192.63 K, (b) (△) 247.63 K, (◇) 252.80 K.

3. Results and discussions

Predicting the composition for an azeotropic is of key importance in fluid-phase equilibrium of the refrigerant mixture is very important before it can be tested for its refrigeration characteristics.

3.1. Prediction of azeotropes

First the value of the partition coefficient $K_1 = x_1/y_1$ of the most volatile pure substance is calculated for each isotherm. Azeotropic behavior of the mixture is predicted using the mole fractions and not pressure.

Table 7

Values of the binary parameters at each temperature for R290+R32.

T (K)	τ_{12}	τ_{21}	K_{12}
278.10	4019	3731	0.1827
294.83	4160	4045	0.1394
303.23	3951	3793	0.1657
313.66	1566	3341	0.3325

Table 8

Values of the binary parameters at each temperature for R116+R170.

T (K)	τ_{12}	τ_{21}	K_{12}
189.31	3385	237	0.2301
192.63	3396	-110	0.2915
247.63	3401	794	0.1500
252.80	3000	786	0.1800

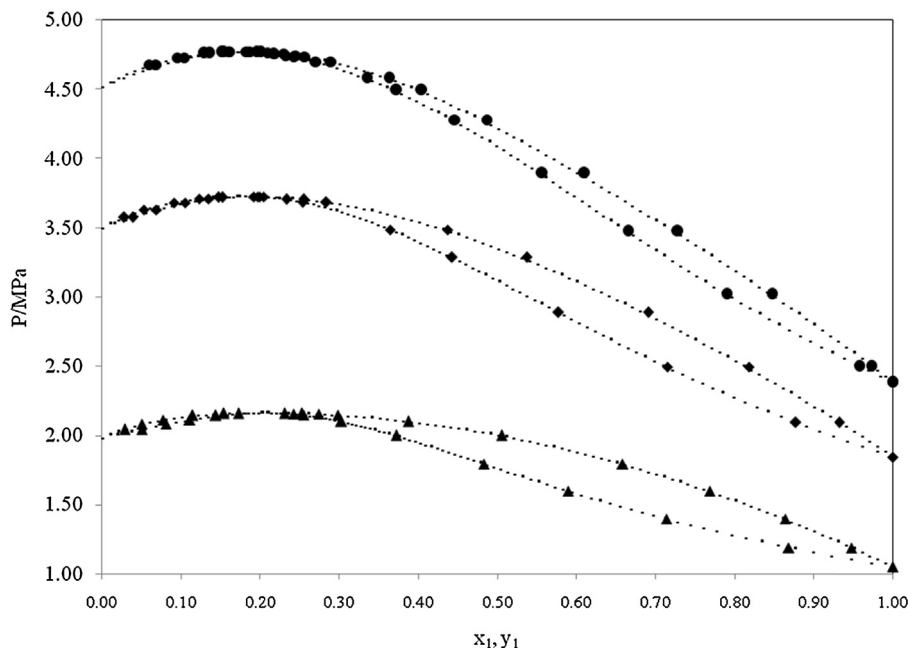


Fig. 11. VLE for the system R116+R744 at different temperatures: (▲) 253.29 K, (◆) 273.27 K, (●) 283.24 K.

Table 3 shows the first four mixtures which have azeotropic mixture except the last mixture (R116+R290).

The compositions of the vapor and liquid phases are the same when we are in the presence of an azeotrope.

3.2. Determination of azeotropes from the experimental data

From the experimental data, we will determine the position of the azeotropes (x_{az} : molar fraction, P_{az} : pressure in MPa) for each mixture, the algorithm is clarified before.

The values of the molar fraction and the azeotrope pressure calculated of the data experimental ones, and those obtained from the model are illustrated in Table 4.

Comparison between the experimental values measured to those of the values computed of azeotropic compositions and pressures by the following relations: Molar fraction x_{az}

$$\Delta x_{az}^{c/o} = \frac{x_{az}^{(exp)} - x_{az}^{(cal)}}{x_{az}^{(exp)}} * 100 \quad (13)$$

Pressure P_{azeo}

$$\Delta P_{az}^{c/o} = \frac{P_{az}^{(exp)} - P_{az}^{(cal)}}{P_{az}^{(exp)}} * 100 \quad (14)$$

The relative error values plotted in Figs. 1–4 indicate that this method gives good predictions of the azeotrope location and the relative error does not exceed 2.76% for the molar fraction and 3.23% for the pressure.

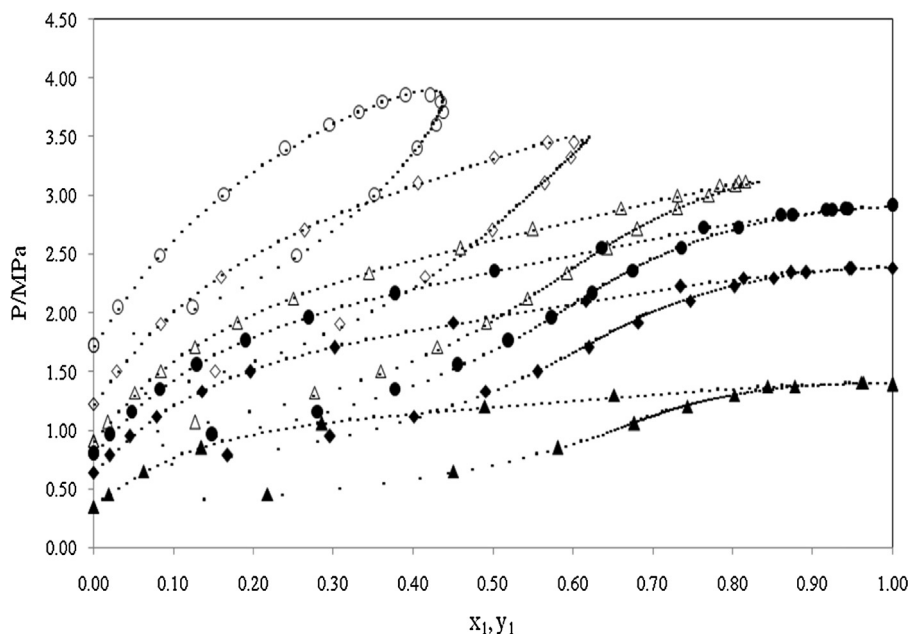


Fig. 12. VLE for the system R116+R290 at different temperatures: (▲) 263.30 K, (◆) 283.20 K, (●) 291.22 K, (△) 296.23 K, (◇) 308.21 K, (○) 323.19 K.

Table 9

Values of the binary parameters at each temperature for R116 + R744.

T (K)	τ_{12}	τ_{21}	K_{12}
253.29	362	3977	0.2171
273.27	324	4073	0.1917
283.24	287	3650	0.2177

Table 10

Values of the binary parameters at each temperature for R116 + R290.

T (K)	τ_{12}	τ_{21}	K_{12}
263.30	1891	3292	0.1301
283.25	1783	3194	0.1383
291.22	921	3497	0.1910
296.23	596	3691	0.2073
308.21	608	3806	0.1930
323.19	795	3749	0.1756

Collected figures.

To widening our study more in a range of temperature (see Table 4), the molar fractions of azeotropes and those pressures in function to temperature have been traced (Figs. 5–7).

We can have the value of the molar fraction of azeotrope where the pressure according to the temperature of the systems quoted in Table 5.

3.3. Determination of the azeotropes from a thermodynamic model

The vapor pressures of the binary mixtures are presented in the publications [1–5].

The effectiveness of our method, we will justify further, where by using a very robust thermodynamic model which gave its consistency in a large number of articles published (paragraph 2). The experimental and calculated data PTxy are illustrated in Figs. 8–12 according to the system studied.

Figs. 8 to 10 present an azeotrope between 0.6 and 0.8 for the systems (R290 + R134a, R290 + R32 and R116 + R170) and between 0.0 and 0.3 in the system R116 + R290 (Fig. 11). This azeotrope is a homogeneous azeotrope at maximum pressure (for isothermal). Where the composition of the liquid phase and the composition of the vapor phase are identical, the mixture is the same process as a pure substance. R116 + R290 (Fig. 12) does not present an azeotrope, the system presents a quasi-azeotrope, then disappeared above the critical point of R116, which in maid agreements with the experimental values.

The adjusted NRTL (τ_{12} and τ_{21}) parameters for the Wong–Sandler mixing rules (K_{12}) obtained at each temperature are given in Tables 6–10.

4. Conclusion

In this study, isothermal VLE data have been determined for propane + 1,1,1,2-tetrafluoroethane at $T=278.15$ – 313.15 K and propane + difluoromethane at $T=278.10$ – 303.23 K and hexafluoroethane + ethane at $T=189.31$ – 252.80 K and hexafluoroethane + carbone at $T=253.29$ – 283.24 K and hexafluoroethane + propane at $T=263.20$ – 223.19 K using two methods. The results have been correlated with the Peng–Robinson equation of state using the Mathias–Copeman alpha function and Wong–Sandler mixing rules with the NRTL G^E model.

The approach provided reasonably good fits to the values measured. The obtained results of the present model for the binary mixtures prove that the present model works well for these binary mixtures. Therefore, this model can be applicable to the other binary refrigerant mixtures.

List of symbols

a	parameter of the equation of state [energy parameter ($\text{J m}^3 \text{ mol}^{-2}$)]
b	parameter of the equation of state [molar co-volume parameter ($\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$)]
c	Mathias–Copeman coefficient
C	numerical constant equal to -0.62323
g	molar Gibbs energy (J mol^{-1})
k_{ij}	binary interaction parameter
K_1	partition coefficient
N	number of experimental points
P	pressure (MPa)
R	gas constant ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
T	temperature (K)
x	liquid mole fraction
y	vapor mole fraction

Greek letters

α	alpha function (Eqs. (4) and (5))
α_{ji}	non-randomness NRTL model parameter (Eq. (8))
τ_{ij}	NRTL model binary interaction parameter (Eq. (9)) (J mol^{-1})
τ_{ji}	NRTL model binary interaction parameter (Eqs. (8)–(11)) (J mol^{-1})
∞	infinite pressure reference state

Superscript

E	excess property
-----	-----------------

Subscripts

az	azeotropic property
C	critical property
cal	calculated property
e	end
exp	experimental property
i, j	molecular species
r	reduced
1	most volatile pure substance
2	less volatile pure substance

References

- [1] J.S. Lim, J.Y. Park, J.W. Kang, B.G. Lee, Fluid Phase Equilibria 243 (2006) 57–63.
- [2] C. Coquelet, A. Chareton, A. Valtz, A.B. Ahmed, D. Richon, J. Chem. Eng. Data 48 (2003) 317–323.
- [3] C. Coquelet, A. Valtz, D. Richon, Fluid Phase Equilibria 232 (2005) 44–49.
- [4] A. Valtz, C. Coquelet, D. Richon, Fluid Phase Equilibria 258 (2007) 179–185.
- [5] D. Ramjugernath, A. Valtz, C. Coquelet, D. Richon, J. Chem. Eng. Data 54 (2009) 1292–1296.
- [6] A.S. Telat, J.S. Rowlinson, Chem. Eng. Sci. 28 (1973) 529–538.
- [7] J. Gmehling, J. Menke, J. Krafczyk, K. Fischer, Fluid Phase Equilibria 103 (1995) 51–76.
- [8] A.V. Trotsenko, Fluid Phase Equilibria 127 (1997) 123–127.
- [9] H. Segura, J. Wisniak, P.G. Toledo, A. Mejia, Fluid Phase Equilibria 166 (1999) 141–162.
- [10] R.M.B. Alves, F.H. Quina, C.A.O. Nascimento, Comput. Chem. Eng. 27 (2003) 1755–1759.
- [11] N. Aslam, A.K. Sunol, Fluid Phase Equilibria 224 (2004) 97–109.
- [12] S. Artemenko, V. Mazur, Int. J. Refrig. 30 (2007) 831–839.
- [13] X. Yingjie, Y. Jia, Y. Ping, L. Haoran, H. Shijun, Thermodynamics and chemical engineering data, Chin. J. Chem. Eng. 18 (2010) 455–461.
- [14] V.Z. Shahabadi, M. Lotfizadeh, A.R.A. Gandomani, M.M. Papari, J. Mol. Liquids 188 (2013) 222–229.
- [15] H. Madani, A. Valtz, C. Coquelet, A.H. Meniai, D. Richon, Int. J. Refrig. 32 (2009) 1396–1402.
- [16] H. Madani, Doctoral Thesis, University of Batna, 2010.
- [17] D.Y. Peng, D.B. Robinson, Ind. Eng. Chem. Fundam. 15 (1976) 59–64.
- [18] P.M. Mathias, T.W. Copeman, Fluid Phase Equilibria 13 (1983) 91–108.
- [19] D.S.H. Wong, S.I. Sandler, AIChE J. 38 (1992) 671–680.
- [20] H. Renon, J.M. Prausnitz, AIChE J. 14 (1968) 135–144.
- [21] Dortmund Data Bank (DDB) version 2009, DDBST Software and Separation Technology GmbH, Oldenburg, Germany.

لمعالجة مشكلة انعدام البيانات الثنائية للخلائط في النطاق الصناعي، قدم باحثون اساليب لحساب نماذج مع الديناميكا الحرارية التي يعتمد عليها الى حد كبير في حل عدد كبير من المشاكل حسب درجة الحرارة والضغط. اختيار طريقة مناسبة لتقدير مختلف الخصائص من اهم مراحل لتوجيه المحاكاة. ضرورة معرفة بتحديد بعض تصرفات نقطة الازيوتروب وبالغة الاهمية للخلائط ومعدات التبريد. في هذه المرحلة، طريقة بسيطة تنبؤ وتحدد نقطة الازيوتروب و النقطة الحرجة. اسلوبنا يستخدم نتائج التجارب و نموذج الديناميكا الحرارية (PR-MC-WS-NRTL). في الجزء الاول من الدراسة، درسنا قدرات تنبؤية ومشروعنا النموذجي للخلائط ب R134a. وفي الجزء الثاني طبقنا هذا النموذج الى مجموعة واسعة من خلطات ثنائيا. النتيجة الهامة قدم في الجزء الثالث من هذه الدراسة. وادركنا ايضا الدراسة نفسها الى خلطات الثنائية على اساس R1234yf. استخدمنا برنامج REFPROP 7.1 لحساب COP في دورة التبريد لمقارنة اداء و درس الخلائط. النتائج اثبتت ان هناك اتفاق بين القيم المتوقعة للنتائج التجريبية. الدراسة لمقدمة قادرة على التنبؤ بالازيوتروب وتحديد المواقع الحساسة من خللائط السوائل المبردة. تبين الدراسات ان اداء النظم تتغير من مزيج الى اخر.

كلمات مفتاحية: المبردات، توازن سائل بخار، معادلة الحالة، النقطة الأزوتروبيه، النقطة الحرجة، COP, R1234yf, R134a.

Search of New Refrigerants: Modeling and Experimentation

Abstract

To overcome the problem of lack of the given binary mixtures on an industrial scale, the researchers propose the use of numerical methods with thermodynamic developed models which are very reliable in solving many problems under temperature and pressure conditions. The choice of the appropriate method for estimating the different properties is one of the most important steps that guide the simulation. The need for a precise knowledge of azeotropic and critical point's behavior is essential for mixtures and refrigerating equipments. In this task, a simple method is presented in order to predict and determine both azeotropic point and critical point. Our method employs experimental data and a thermodynamic model (PR-MC-WS-NRTL). In the first part of our study we examine the predictive abilities of our model for vapor-liquid equilibria of binary mixtures based of R134a. In the second part we applied the model to a wide range of binary mixtures. The important result of the refrigerants binary mixtures was modeled in the third part of this study. We continue with the binary mixtures based of R1234yf. The COP was introduced for comparing the mixtures, based on the different enthalpy in refrigeration machine (Perkins-Evans cycle). COPs are calculated with the software REFPROP 7.1. The results proved that there is a good agreement between the predicted values and the experimental data. The presented methods are able to predict the azeotropic and determine critical positions in a wide variety of mixtures. The studies of systems showed that the performances change from one mixer to another.

Key words: Refrigerant, Vapor-liquid equilibrium,, Equation of state, Azeotropic point, Critical point, R134a, R1234yf, COP.

Recherche de Nouveaux Réfrigérants : Modélisation et Expérimentation

Résumé

Pour remédier au problème de manque de données des mélanges binaires à l'échelle industrielle, les chercheurs proposent des méthodes de calcul numérique avec les modèles thermodynamiques développés qui sont très fiables et permettent la résolution d'un grand nombre de problèmes posés en fonction de température et de pression. Le choix de la méthode appropriée pour estimer les différentes propriétés est l'une des étapes la plus importante pour guider la simulation. La nécessité d'une connaissance précise du comportement du point azéotrope et du point critique est essentielle pour les mélanges et les équipements de réfrigération. Dans ce stade, une méthode simple est présentée dans le but de prédire et de déterminer le point azéotrope et le point critique. Notre méthode utilise des résultats expérimentaux et un modèle thermodynamique (PR-MC-WS-NRTL). Dans la première partie de notre étude, nous avons examiné les capacités prédictives de notre modèle pour les mélanges à base de R134a. Dans la deuxième partie nous avons appliqué le modèle sur une large gamme de mélanges binaires. Le résultat important a été présenté dans la troisième partie de cette étude. Nous avons aussi réalisé la même étude avec les mélanges binaires basés sur le R1234yf. On a utilisé le logiciel REFPROP 7.1 pour calculer le COP de la machine frigorifique (cycle de Perkins-Evans) pour comparer les performances des mélanges étudiés. Les résultats ont prouvé qu'il y a un bon accord entre les valeurs prédites et les résultats expérimentaux. Les méthodes présentées sont en mesure de prédire l'azéotrope et déterminer les positions critiques des mélanges des fluides frigorifiques. Les études ont montré que les performances des systèmes changent d'un mélange à un autre.

Mots clés : fluide frigorigène, équilibre liquide-vapeur, équation d'état, point azéotrope, point critique, R134a, R1234yf, COP.