

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

UNIVERSITE DE BATNA

T H E S E

Pour obtenir le grade de

Docteur en Sciences en Energétique

Présentée et soutenue Publiquement par

Hakim MADANI

Le 08 Avril 2010

**Modélisation des Systèmes de Production
de Froid**

Devant la commission d'examen:

Mohamed Si-Ameur	Prof Université de Batna	Président
Abdeslam Hassen Meniai	Prof Université de Constantine	Rapporteur
Dominique Richon	Prof Ecole des Mines de Paris	Co-Rapporteur
Hocine Benmoussa	Prof Université de Batna	Examineur
Mohamed Bouhelassa	M.C Université de Constantine	Examineur
Nora Boukhalifa	M.C Université de Biskra	Examinatrice

Dédicace

A mes Parents de m'avoir permis de suivre les études de mon choix et de m'avoir encouragé.

A ma chère femme Nedjoua, qui par sa compréhension, sa tendresse et ses encouragements, a soutenu sans cesse mes efforts durant la réalisation de ce travail.

A mes chers fils: Fadi et Ali

A mes chers frères et Sœurs ainsi que tous les membres de la famille pour leurs encouragements.

Mes remerciements vont tout d'abord au Professeur Abdelsalam Hassen Meniai mon encadreur de Magister d'abord puis de thèse de doctorat en sciences pour tout ce qu'il m'a donné et apporté pour ma formation postgraduée et de recherche.

Je remercie aussi le Professeur Dominique Richon pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire TEP (Thermodynamique et équilibre entre Phases) de l'école des Mines de Paris et accepté d'être mon co-encadreur pour réaliser ce travail.

C'est avec plaisir que j'ai eu à travailler avec le Dr Christophe Coquelet du laboratoire TEP (Thermodynamique et équilibre entre Phases) de l'école des Mines de Paris. Qu'il trouve l'expression de mes remerciements les plus vifs pour son assistance.

Je tiens également à remercier Monsieur Alain Valtz pour son aide sur le plan expérimental, ainsi que tous les membres du laboratoire de TEP.

Je remercie aussi Professeur M. S. LAUGIER pour son aide pour le traitement de HFP par la méthode des réseaux de neurones.

J'exprime toute ma gratitude aux membres de Jury, en commençant par le Professeur Mohamed Si-Ameur pour avoir accepté de présider ce jury et juger ce travail.

Je remercie également le Professeur Hocine Benmoussa, Dr Mohamed Bouhelassa, Dr Nora Boukhalifa pour avoir accepté de faire partie de ce jury et examiner ce travail.

Je garderai également un très bon souvenir de différents membres du laboratoire: Pascal, David, Hervé, Xavier, Waheed, Albert, Salim, Amir, Dominique, Eric, Jeffy, Elise, Javeed, à la mémoire de Frédéric...

Un grand merci aux amis en particulier : Abdelhafid, Said, Djamel, Hassina, Fatima, Adel, Ghazali, Othmane, Abdelali, Salim, et à la famille qui m'a toujours encouragé durant mon absence. Sans oublier tous mes collègues du département de Pharmacie.

SOMMAIRE

Nomenclature	5
Introduction générale	8
Chapitre I	
Les fluides frigorigènes	
1.1 Introduction	11
1.2 Généralités	12
1.3 Fluides frigorigènes employés dans les installations frigorifiques	13
1.3.1 Familles de fluides frigorigènes	13
1.3.2 Dates d'introduction des principaux fluides	15
1.3.3 Formules chimiques de différents fluides frigorigènes	16
1.3.4 Description de quelques fluides frigorigènes	16
1.3.4.1 R12	16
1.3.4.2 R22	17
1.3.4.3 R502	17
1.3.4.4 R11	18
1.3.4.5 R23	18
1.3.4.6 R134a	19
1.3.4.7 R404	19
1.3.4.8 FX10	20
1.3.4.9 FX56	20
1.4 Les fluides frigorigènes et l'environnement	21
1.4.1 Le GWP et l'ODP	21
1.4.2 L'effet de serre	21
1.4.3 Les frigorigènes et la couche d'ozone	22
1.4.4 Réglementation et évolution	28

1.4.5 Les mélanges de réfrigérants	30
Chapitre II	31
Les techniques expérimentales utilisées pour les mesures des équilibres liquide-vapeur des mélanges de réfrigérants	
2.1 Conditions de travail et systèmes étudiés	32
2.2 Les méthodes analytiques	32
2.3 Les méthodes synthétiques	34
2.4 L'appareil expérimental « statique-analytique » sélectionné	36
2.4.1 Objectifs	36
2.4.2 Description générale de montage	37
2.4.3 Cellule d'équilibre avec deux échantillonneurs fixes	37
2.4.4 Le système d'échantillonnage	38
2.4.5 Etalonnage des organes de mesure de grandeurs physiques	39
2.4.6 Mesure de pression	40
2.4.7 Mesure des températures	41
2.4.8 Mesure des compositions	43
2.4.9 Protocole expérimental	46
2.5 Le densimètre à tube vibrant	46
2.5.1 Procédure de mesure	47
2.5.2 Procédure d'étalonnage du tube vibrant	49
2.5.3 Description de la cellule de mesure	49
2.5.4 La structure périphérique	49
2.5.4.1 Système de chargement	49
2.5.4.2 Mesure de pression	50
2.5.4.3 Régulation de température	50
2.5.4.4 Acquisition de données	50
2.5.4.5 Principe d'étalonnage du densimètre à tube vibrant	51

Chapitre III	55
Modélisation des équilibres thermodynamiques	
3.1 Le Corps pur	56
3.1.1 Modèle de van der Waals	56
3.1.2 Les équations d'état	57
3.1.3 Les fonctions alpha	59
3.1.3 Les translations de volume	61
3.1.4 Le calcul de tension de vapeur	61
3.2 Les mélanges	63
3.2.1 Définition et généralités	63
3.2.2 Equilibres entre phases	65
3.2.2.1 Calcul de l'enthalpie libre de Gibbs	65
3.2.2.2 Calcul de l'équilibre thermodynamique	65
3.2.2.3 L'approche dissymétrique	66
3.2.2.4 L'approche symétrique	66
3.2.2.5 Les règles de mélanges	66
3.3 Critères de stabilité et calcul des points critiques	68
3.3.1 Le corps pur	68
3.3.2 Les mélanges	70
3.3.3 Calcul du point critique	71
3.3.4 Calcul du point critique pour la règle de mélange classique	73
3.3.5 Méthode Numérique	75
Chapitre IV	77
Résultats et Discussions	
4.1 Le système R116 + R134a	78
4.1.1 Etude de système R116 + R134a	79
4.1.2 Comparaison avec la littérature	85

4.2 Le système CO ₂ + R152a	88
4.2.1 Etude du mélange CO ₂ + R152a	89
4.2.2 Comparaison avec la littérature	93
4.3 Le système R116 + R143a	95
4.3.1 Etude Expérimentale	96
4.4 Calcul des points critiques pour les trois différents systèmes de réfrigérant	103
4.5 Cohérences des données expérimentales	108
Conclusion Générale	117
Publications réalisées au cours de la thèse	119
Perspectives et études futures	121
Bibliographie	123
Annexe	127

Nomenclature

Abréviations

HCFC	Hydrochlorofluorocarbone
BIASU	Biais
CFC	Chlorofluorocarbures
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
DPA	Durée de présence atmosphérique

DTV	Densimètre à tube vibrant
FID	Flame ionization detector
FX	Désignation Arkema
GWP	Potentiel de réchauffement d'un gaz
HFC	Hydrofluorocarbure
HFP	Hexafluoropropène
IR	Infra rouge
MP	Désignation du Pont de Nemours
MRDU	Déviatation relative de valeurs absolues
NRTL	Non random two liquids
ODS	Ozone depleting substances
ppm	Partie par million
PR	Equation de Peng-Robinson
ROLSI	Rapid on line sampler injector
SRK	Equation Saove Redlich kwong
TCD	Thermal conductivity detector

Lettres Latines

a	Paramètre énergétique
A	Energie libre d'Helmholtz
b	Covolume molaire
C_v	Capacité calorifique
f	fugacité
g	Enthalpie libre molaire de Gibbs
K	Raideur effective
k_{ij}	Paramètre d'interaction binaire
L	Longueur du tube

M_0	Masse propre du système vibrant
N	Nombre de moles
P	Pression [Pa]
R	Constante universelle des gaz parfait [J/(mole.k)]
S_i	Surface droite de la cavité interne
T	Température [K]
V	Volume [m ³]
V_i	Volume intérieur du tube
x	Fraction molaire de la phase liquide
y	Fraction molaire de la phase vapeur

Lettres grecques

ρ	Masse volumique [kg/m ³]
χ_T	Facteur de compressibilité isotherme
γ_T	Coefficient d'expansion linéaire
μ	Potentiel chimique
ϕ	Coefficient de fugacité
ω	Facteur acentrique de Pitzer
$\alpha(T)$	Coefficient de la dilatation linéaire

Exposants

*	Gaz parfait
°	Corps pur
id	Mélange idéal
rep	Répulsif
att	Attractif

L	Liquide
V	Vapeur
sat	Etat de saturation
∞	Dilution infinie

Indices

C	Propriété à l'état critique
cal	Propriété calculée
exp	Propriété expérimentale
i,j	Espèces
r	Propriété réduite

Introduction

Introduction

Les chlorofluorocarbures (CFC) et les hydro chlorofluorocarbures (HCFC) sont en voie de bannissement total en raison de leurs conséquences néfastes envers l'environnement, reconnues par la communauté internationale et ce depuis la conférence de Montréal de 1987.

Cependant la production de froid est indispensable et nul ne peut s'en passer. Différentes applications y font appel, dans les industries alimentaires, pharmaceutiques, la climatisation industrielle et domestique, etc. Par conséquent des alternatives doivent impérativement être proposées en développant de nouveaux fluides frigorigènes de substitution pouvant satisfaire les besoins en réfrigération tout en ménageant l'environnement.

Initialement, la première action était d'éliminer le chlore des fluides frigorigènes pour aboutir aux hydro fluorocarbures (HFC) qui étaient considérés comme une solution, du fait de leur non agressivité envers la couche d'ozone et de par leur compatibilité avec les machines déjà existantes, évitant de changer les installations de production. Seulement, les faibles performances des HFC, comparativement à celles de leurs précurseurs, les CFC et les HCFC, avaient encouragé leurs utilisations en mélanges.

Cependant, les hydro fluorocarbures (HFC) sont des gaz à effet de serre. L'Union Européenne a ainsi décidé d'interdire les frigorigènes ayant un potentiel de réchauffement planétaire, GWP supérieur à 150, par exemple pour le conditionnement d'air automobile, obligeant ce secteur à trouver une solution alternative. Ce type de mesure est appelé impérativement à s'étendre à d'autres régions du monde et à d'autres secteurs, où actuellement, tous les pays reconnaissent la nécessité de lutter contre le réchauffement planétaire et ses contraintes assez pesantes sur beaucoup de domaines. Par conséquent il est important de développer des technologies permettant de contrôler d'éventuelles fuites de ces gaz ou aussi de réduire la charge en frigorigène.

Tous ces facteurs ont motivé un grand nombre de travaux de recherche avec comme stratégie commune le développement et test de mélanges de fluides frigorigènes partant du fait que certains composés lorsque pris individuellement présentent certains effets néfastes, bien que respectant l'environnement, mais n'ont pas les propriétés physiques requises d'où la nécessité des mélanges binaires et même ternaires.

La connaissance de certaines propriétés, particulièrement thermodynamiques, des composés impliqués dans le système est essentielle du fait que dans la majorité des systèmes production de froid des changements d'état des fluides frigorigènes ont lieu dans des éléments tels que l'évaporateur ou le condenseur et la performance de l'unité de réfrigération dépend dans une large mesure des équilibres de phases vapeur- liquide qui s'y établissent. Ceci nécessite la connaissance des données d'équilibre de phases "liquide-vapeur" concernant les systèmes chimiques intervenant dans les machines frigorifiques. Ces dernières sont généralement obtenues expérimentalement, ce qui n'est pas toujours une tâche aisée à réaliser, d'où aussi l'importance et l'utilité de la modélisation. En effet un grand nombre de travaux de

recherche ont pour objectif le développement ou l'amélioration des méthodes de mesures expérimentales des données d'équilibre de phases "liquide- vapeur" et leur modélisation par le biais de modèles thermodynamiques.

Dans le cadre de cette thèse, les systèmes binaires : R116 + R134a, CO₂+R152a et R116+R143 a sont étudiés à différentes conditions opératoires par le biais d'une technique statique-analytique avec échantillonneur ROLSITM. Par contre pour le corps pur HFP, il est étudié par le biais de la méthode "synthétique-dynamique". La modélisation des données d'équilibre a été réalisée par le biais du modèle de l'équation de Peng-Robinson associée à la fonction alpha de Mathias-Copeman, respectivement. La règle de mélange utilisée est celle de Wong-Sandler, et le modèle d'activité est NRTL..

Finalement, le manuscrit sanctionnant ce travail est organisé comme suit :

- Le chapitre 1 consiste en une introduction générale qui introduit le thème de recherche ainsi que des généralités sur les composés frigorigènes et leurs actions négatives envers l'environnement, d'où l'intérêt du présent travail ;
- Le chapitre 2 présente une description de différentes méthodes de mesures des équilibres de phases "liquide-vapeur" tout en insistant sur la méthode analytique avec échantillonnage adoptée dans cette étude. L'équipement ainsi que les différentes étapes du protocole expérimental suivi sont aussi décrits en détail ;
- Le chapitre 3 présente les aspects théoriques de ce travail, particulièrement, thermodynamiques, pour les corps purs, puis les mélanges, en insistant sur les équations d'état, les règles de mélange et le modèle de calcul du coefficient d'activité NRTL ;
- Le chapitre 4 présente tous les résultats issus des mesures expérimentales et de la modélisation, pour les trois systèmes : R116 + R134a, R152a + CO₂ et R116 + R143a, sont présentés et discutés.

Une conclusion générale et des suggestions avec des recommandations sont données en dernier.

Chapitre I

Les Fluides Frigorigènes

1.1 Introduction

Avant d'entreprendre l'étude des fluides frigorigènes actuellement en service dans les installations frigorifiques de moyennes et petites puissances, il est nécessaire de rappeler les éléments suivants qui vont dans un proche avenir apporter de grands changements dans la nature de ces composés et poser, par la même occasion, le problème de leur remplacement par des fluides de substitution pour des installations nouvelles et compatibles.

Cependant afin d'assurer une continuité de service pour les installations existantes, les producteurs de fluides frigorigènes ont élaboré des mélanges dit de transition, à base de HCFC (R22, 142b, 124) ayant une durée de vie d'environ une vingtaine d'années et parfois de HFC (23, 32, 125, 134a, 143a, 152a). Ces produits permettent une conversion du fluide d'origine par un produit à faible action sur la couche d'ozone. La mise en œuvre de ces produits nécessite en général peu de modifications sur les installations.

En effet, des études de laboratoire ont confirmé les constatations faites en 1972/1974 concernant la destruction de la couche d'ozone protégeant la planète terrestre des rayonnements ultra-violet dangereux pour notre environnement, due aux CFC (Chlorofluorocarbures), et BrFC (Bromofluorocarbures) ex : R13B1, R12B1, appelés aussi Halon 1301 et 1211 lorsqu'ils sont utilisés comme agents d'extinction.

Le groupe intergouvernemental d'experts sur l'évolution du climat (GIEC) conclut à l'existence d'un nombre d'indices témoignant d'un réchauffement de la planète et d'autres modifications du système climatique :

- La température moyenne de surface (moyenne de la température de l'air au dessus des terres et de la température à la surface de la mer) a augmenté de 0.6°C (avec une marge d'erreur de $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$) au cours du 20^{ème} siècle.
- Le réchauffement s'est notamment produit durant deux périodes, de 1910 à 1945 et depuis 1976. Depuis 1861, la décennie 90 a très probablement été la plus chaude, particulièrement 1998 [1].

A la suite de ces constatations, les aérosols dont les propulseurs étaient des CFC (ou des mélanges de CFC) ont été interdits aux Etats-Unis.

En 1987, le Protocole de Montréal révisé en juin 1990 lors d'une réunion des Nations Unies tenue à Londres, a gelé pour quelques années l'utilisation des CFC avant leur interdiction définitive.

Enfin, lors d'une rencontre organisée sous l'égide des Nations Unies à Copenhague les 23-25 novembre 1992, les délais d'utilisations des CFC, programmés à Londres en 1990, ont été réduits [2].

1.2 Généralités

Un système de réfrigération constitué par l'évaporateur, le détendeur, le compresseur, le condenseur, le moteur, etc., est seulement une unité mécanique dont le rôle est de faciliter le changement d'état du fluide frigorigène, ce qui a pour effet d'absorber de la chaleur à l'évaporateur et d'en rejeter au condenseur. Le transfert de chaleur est assuré par le fluide frigorigène. Par conséquent, l'étude des caractéristiques physiques de ces fluides frigorigènes actuellement utilisés en réfrigération commerciale et ménagère aidera à mieux comprendre ces opérations.

En général, un fluide frigorigène parfait devrait présenter les qualités suivantes :

- 1- Chaleur latente de vaporisation très élevée ;
- 2- Point d'ébullition, sous pression atmosphérique, suffisamment bas compte tenu des conditions de fonctionnement désirées (température d'évaporation) ;
- 3- Faible rapport de compression, c'est-à-dire faible rapport entre les pressions de refoulement et d'aspiration ;
- 4- Faible volume massique de la vapeur saturée, rendant possible l'utilisation d'un compresseur et de tuyauteries de dimensions réduites ;
- 5- Température critique très élevée ;
- 6- Pas d'action sur le lubrifiant employé conjointement avec le fluide ;
- 7- Composition chimique stable dans les conditions de fonctionnement de la machine frigorifique ;
- 8- Pas d'action sur les métaux composant le circuit (ainsi par exemple l'ammoniac attaque le cuivre). Pas d'action sur les joints ;
- 9- Non inflammable et non explosif en mélange avec l'air ;
- 10- Sans effet sur la santé du personnel ;
- 11- Sans action sur les denrées à conserver ;
- 12- Sans odeur ou n'ayant qu'une faible odeur non désagréable ;
- 13- Fuites faciles à détecter et à localiser par méthode visuelle ;
- 14- Pas d'affinité pour les constituants de l'atmosphère ;
- 15- Etre d'un coût peu élevé et d'un approvisionnement facile.
- 16- Pas d'action sur la couche d'ozone.

Cependant aucun des fluides employés ne possède l'ensemble de ces qualités [2].

1.3 Fluides frigorigènes employés dans les installations frigorifiques

1.3.1 Familles de fluides frigorigènes

Il serait peut être utile de rappeler les règles qui sont utilisées pour déterminer la nomenclature R_{XYZ} des réfrigérants et qui sont comme suit :

X : nombre d'atomes de carbones - 1 ($X = (nC-1)$, si $x=0$ ($nC=1$)- non indiqué).

Y : nombre d'atomes d'hydrogène + 1 ($Y = (nH + 1)$).

Z : nombre d'atomes de fluor ($Z = (nF)$).

Le nombre d'atomes de chlore ($nCl = (2*nC+2)-(nH+nF)$).

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 attachés au premier carbone et la somme des atomes attachés 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.

La série 600 est attribuée aux composés organiques divers (Exemple : R600 : butane)

La série 700 est attribuée aux composés inorganiques. Pour obtenir le numéro d'identification, on ajoute la masse molaire à 700. (Exemple CO_2 , masse molaire 44g/mol donne 744).

La série 400 est attribuée aux mélanges non azéotropiques et la série 500 est attribuée aux mélanges azéotropiques.

- *CFC* (chlorofluorocarbure, entièrement halogéné, arrêt de production le 31/12/1994)

Le dichlorodifluorométhane ou R12 (CCl_2F_2).

Le mélange azéotrope de R22 et de R115 (pentafluoromonochloroéthane),
 C_2ClF_5 connu sous la référence R502.

Le monochlorotrifluorométhane ou R13 ($CClF_3$).

Le trichloromonofluorométhane ou R11 (CCl_3F).

Le tétrafluorodichloroéthane ou R114 ($C_2Cl_2F_4$).

- HCFC (hydrochlorofluorocarbure qui contient du chlore mais qui n'est pas entièrement halogéné, arrêt de production : 2014).

Le monochlorodifluorométhane ou R22 ($CHClF_2$).

Le dichlorotrifluoroéthane ou R123 ($CHCl_2CF_3$).

Le monochlorotétrafluoroéthane ou R124 ($CHClF_2CF_3$).

Le dichlorofluoroéthane ou R141b (CH_3CCl_2F).

Le chlorodifluoroéthane ou R142a (CH_3CClF_2).

*.Mélanges de transition : R408A (FX10) mélange de R125, R143a, R22 (R22 (44%) + R143a (4%) + R125 (52%)) remplace le R502.

R409A (FX56) mélange de R142b, R124-R22 (R22 (60%) + R124 (25%) + R124b (15%)), remplace le R12.

(FX57) mélange de R142b, R124-R22 remplace le R500.

R401A (MP39) mélange de R124-R152a-R22 (R22 (53%) + R152 (13%) + R124 (34%)) remplace le R12.

R401B (MP66) mélange de R124, R152a, R22 (R22 (61%) + R152 (11%) + R124 (28%)) remplace le R500.

R401C (MP52) mélange de R124, R152a, R22 (R22 (33%) + R152 (15%) + R124 (28%)) remplace le R12.

R402 (HP80) mélange de propane, R125, R22 remplace le R502.

- HFC : fluides définitifs
 - Corps purs.

Le trifluorométhane R23 (CHF_3) substitut du R13.

Le difluoroéthane R32 (CH_2F_2).

Le pentafluoroéthane R125 ($\text{CHF}_2\text{-CF}_3$) substitut à R502.

Le tétrafluoroéthane R134a ($\text{CH}_2\text{F-CF}_3$) substitut du R12.

Le trifluoroéthane R143a ($\text{CH}_3\text{-CF}_3$)

- Mélange .R404A est un mélange de R134a, R143a, R125 substitut du R502.

1.3.2 Dates d'introduction des principaux fluides [2]

Fluide	Date d'introduction
Eau	Antiquité
chlorure d'éthyle.	1717
Ether éthylique.	1856
Ether méthylique (Tellier).	1864
Anhydride sulfureux (Pictet).	1874
Ammoniac (Linde)	1876
Chlorure de méthyle (Vincent).	1878
Anhydride carbonique (Linde).	1878
R12-R114.	1930
R11-R113.	1932
R22.	1935
R502.	1963 en France
R503.	1967

1.3.3 Formules chimiques de différents fluides frigorigènes [2]

Nom	Code	Formule	ODP	GWP
Ammoniac	R717	NH ₃	0	0
Dichlorodifluorométhane	R12	CCl ₂ F ₂	1	8500
Acide carbonique	R744	CO ₂	0	1
Monochlorodifluorométhane	R22	CHClF ₂	0.055	1700
Trichloromonofluoroéthane	R11	CCl ₃ F	1	1400
Monochlorotrifluorométhane	R13	CClF ₃	1	11700
Trifluorométhane	R23	CHF ₃	0	12100
Difluorométhane	R32	CH ₂ F ₂	0	580
Pentafluoroéthane	R125	CHF ₂ -CF ₃	0	3200
Tétrafluoroéthane	R134a	CH ₂ F-CF ₃	0	1300
Trifluoroéthane	R143a	CH ₃ -CF ₃	0	4300
Difluoroéthane	R152a	CH ₃ -CHF ₂	0	140

1.3.4. Description de quelques fluides frigorigènes

1.3.4.1 R12 (CFC)

C'est le fluide frigorigène le plus répandu de la catégorie des fluorochlorocarbures. Il est incolore et est pratiquement inodore. Sa température normale d'ébullition est de -29.8°C. Il est assez stable et n'attaque ni les lubrifiants, ni les matières plastiques employées comme joints. Il est aussi miscible en toutes proportions avec les huiles minérales ou de synthèse et peut se décomposer, dans un circuit frigorifique à une température avoisinant 120°C.

Ses vapeurs, plus lourdes que l'air, peuvent avoir un effet d'extinction du type à action chimique, sur le feu même. Des vapeurs de R12 avec une concentration de 20% en volume, peuvent être supportées pendant plusieurs heures, sans causer de dommages à part quelques légers symptômes désagréables temporaires. D'ailleurs ce gaz étant environ quatre fois plus lourd que l'air, reste au sol.

La détection des fuites est facile avec la lampe haloïde. (Presque tous les fluides frigorigènes halogénés sont incolores et pratiquement non toxiques. Ils sont inodores dans l'air de l'atmosphère pour autant que leur concentration en volume n'atteint pas 20%. Pour les concentrations supérieures, leur odeur est légèrement douce sur les produits stockés dans les chambres froides. En outre, ils sont inflammables et n'engendrent aucune explosion, bien qu'une flamme ouverte ou un air électrique puisse les décomposer pour être utilisés pour la détection des fuites au moyen de la lampe haloïde, car en réagissant sur du cuivre chauffé au rouge par la flamme, les produits de décomposition provoquent la coloration de la flamme qui prend une teinte "vert-bleu").

Pas d'action sur les métaux constituant les systèmes frigorifiques.

Ce fluide n'est ni toxique, ni inflammable. Cependant, si des mélanges à fortes concentrations en R12 sont exposés à une flamme vive, il en résulte une décomposition avec production d'un gaz dangereux : le phosgène. (La production de R12 a été stoppée à partir de 1995 pour la CEE, (ODP = 1 et GWP = 8500)).

1.3.4.2 R22 (HCFC)

C'est un liquide incolore, à odeur très légèrement éthérée, inodore en mélange avec l'air, il est inflammable même sur le feu et inexposable. Il est très stable aux températures usuelles d'utilisation, non toxique et non corrosif. Il ne peut provoquer de troubles graves qu'après un séjour de 2 heures en atmosphère polluée pour une concentration de 10% en volume. Il est inerte vis-à-vis des métaux couramment utilisés dans l'industrie frigorifique. Sans action sur le Perbunan il attaque à la longue la Klingerite qui ne doit pas être utilisée pour la confection des joints. A température égale et à l'état liquide le R22 dissout 10 à 12 fois plus d'eau que le R12. Les risques de formation de bouchons de glace aux pointeaux des organes de détente sont rares.

La température des vapeurs refoulées est, pour des conditions de fonctionnement identiques, supérieure à celle du R12. Vis-à-vis des huiles minérales il présente la particularité d'être totalement ou partiellement soluble à haute et basse température, respectivement. La température de séparation des deux liquides dépend de la concentration et des caractéristiques des huiles du mélange. La miscibilité du R22 est plus élevée avec les huiles de synthèse. Il peut se décomposer à des températures de 150°C. Les fuites peuvent être détectées à la lampe haloïde.

1.3.4.3 R502 (HCFC)

Le réfrigérant 502 est un fluide frigorigène constitué par un mélange azéotrope de réfrigérant R22 et de réfrigérant R115, dans la proportion en masse de 48.8% de R22 et de 51.2% en R115.

C'est un liquide incolore, à odeur très légèrement étherée, inodore en mélange avec l'air. Il est ininflammable, non explosif et très stable à la chaleur, tout comme le R22.

Il est neutre vis-à-vis de tous les métaux usuels utilisés pour la réalisation des installations frigorifiques ainsi que les matières de joints, mais a cependant une très légère action sur le néoprène.

Il dissout moins d'eau que le R22 mais environ 5 fois plus que le R12. Par contre il est moins miscible que le R22 avec les huiles de graissage. A des températures dépendant de la concentration en huile du mélange il y a séparation en deux couches des deux liquides. Il permet d'obtenir une production frigorifique supérieure à celle du R22 et complète la gamme des fluides chlorofluorés. Il peut se décomposer à des températures voisines de 150°C. La détection des fuites est avec la lampe haloïde.

1.3.4.4 R11 (CFC)

C'est un fluide incolore à odeur très faiblement étherée, et est stable aux températures d'utilisation, mais libère par décomposition du phosgène, gaz très dangereux.

Il est neutre vis-à-vis des métaux usuels mais le magnésium et les alliages à plus de 2% sont à éviter. Il est aussi neutre vis-à-vis de l'amiante et du perbunan, de la klingérite, du polyéthylène, du rilsan et du nylon. Par contre il dissout le polystyrène.

Il est aussi utilisé dans les compresseurs centrifuges pour conditionnement d'air et est sélectif comme solvant d'atelier pour dégraisser des pièces mécaniques ou des petits appareillages frigorifiques. Il peut aussi remplacer le trichloréthylène, dont les vapeurs sont nocives pour le personnel, et peut être également utilisé pour la fabrication des mousses de résines synthétiques.

1.3.4.5 R23 (HFC)

C'est un liquide incolore, ininflammable et non explosif, très stable aux températures d'utilisation, et ne peut se décomposer dans un circuit frigorifique aux conditions normales d'utilisation. Sa température critique étant de +25°C, il est utilisé en cascade à très basses températures (-60 à -100°C).

Toxicologie : produit chimiquement inerte, non toxique. A des concentrations importantes, il y a possibilité de troubles respiratoires et cardiaques liés à l'insuffisance d'oxygène dans l'air (anoxie). En revanche, combiné avec un gaz inflammable, il peut donner des mélanges qui, enflammés, conduisent à sa décomposition en libérant des produits toxiques (acide fluorhydrique). Les effets sont identiques avec une flamme vive ou par contact avec des surfaces métalliques très chaudes.

Détection : ne se détecte pas à la lampe haloïde. Et donc il faut utiliser soit :

- Les détecteurs électroniques adaptés à la détection du fluor ;

- L'injection d'un traceur dans le circuit révélé par rayon ultra-violet.

Miscibilité : avec H₂O supérieure au R12 ; Non miscible avec les huiles minérales et akylbenzène, utilisation d'une huile polyol-ester.

1.3.4.6 R134a (HFC)

Liquide incolore, ininflammable et non explosif, très stable aux températures d'utilisation, peut se décomposer dans un circuit frigorifique pour des conditions anormales d'utilisation.

Toxicologie : produit chimiquement inerte, non toxique ; limite d'exposition 1000 ppm VME (Valeur moyenne d'exposition recommandée, exprimée en ppm volume/volume) ; à des concentrations importantes : possibilité de troubles respiratoires et cardiaques liés à l'insuffisance d'oxygène dans l'air. En revanche, combiné avec un gaz inflammable, il peut donner des mélanges qui, enflammés, conduisent à sa décomposition en libérant des produits toxiques. Les effets sont identiques avec une flamme vive ou par contact avec des surfaces métalliques très chaudes.

Détection : ne se détecte pas à la lampe haloïde. Utiliser soit :

- Les détecteurs électroniques adaptés à la détection du fluor ;
- L'injection d'un traceur dans le circuit révélé par rayon ultra-violet.

Miscibilité : avec H₂O supérieure au R12 ; Non miscible avec les huiles minérales et akylbenzène, utilisation d'une huile polyol ester.

1.3.4.7 R404 (HFC)

Mélange ternaire, liquide incolore, ininflammable et explosible, très stable aux températures d'utilisations, peut se décomposer dans un circuit frigorifique pour des conditions d'utilisation anormales.

Toxicologie : produit chimiquement inerte, non toxique ; limite d'exposition 1000 ppm VME ; à des concentrations importantes : possibilité de troubles respiratoires et cardiaques liés à l'insuffisance d'oxygène dans l'air. En revanche, combiné avec un gaz inflammable, il peut donner des mélanges qui, enflammés, conduisent à sa décomposition en libérant des produits toxiques. Les effets sont identiques avec une flamme vive ou par contact avec des surfaces métalliques très chaudes.

Détection : ne se détecte pas à la lampe haloïde. Utiliser soit :

- Les détecteurs électroniques adaptés à la détection du fluor ;
- L'injection d'un traceur dans le circuit révélé par rayon ultra-violet.

Miscibilité : avec H₂O supérieure au R12 ; Non miscible avec les huiles minérales et akylbenzène, utilisation d'une huile polyol-ester.

1.3.4.8 FX10 (HFC + HCFC)

Mélange ternaire, liquide incolore à odeur très légèrement étherée, ininflammable et non explosif, très stable aux températures d'utilisation, peut se décomposer dans un circuit frigorifique pour des conditions anormale d'utilisation.

Toxicologie : produit chimiquement inerte, non toxique. En revanche, combiné avec un gaz inflammable, il peut donner des mélanges qui, enflammés, conduisent à sa décomposition en libérant des produits toxiques (acide fluorhydrique, acide chlorhydrique, phosgène COCl₂). Les effets sont identiques avec une flamme vive ou par contact avec des surfaces métalliques très chaudes.

Détection : à la lampe haloïde ;

- Aux détecteurs électroniques ;
- Par injection d'un traceur dans le circuit révélé par rayon ultra-violet (procédé spectroline).

Miscibilité : avec H₂O supérieure au R12 ;

Utilisation d'une huile : minérale ou alkylbenzène ou semi-synthétique ou polyol-ester suivant le type d'installation.

1.3.4.9 FX56 (HCFC)

Mélange ternaire, liquide incolore à odeur très légèrement étherée, ininflammable et non explosif, très stable aux températures d'utilisation, peut se décomposer dans un circuit frigorifique pour des conditions anormale d'utilisation.

Toxicologie : produit chimiquement inerte, non toxique. En revanche, combiné avec un gaz inflammable, il peut donner des mélanges qui, enflammés, conduisent à sa décomposition en libérant des produits toxiques (acide fluorhydrique, acide chlorhydrique, phosgène COCl₂). Les effets sont identiques avec une flamme vive ou par contact avec des surfaces métalliques très chaudes.

Détection : à la lampe haloïde ;

- Aux détecteurs électroniques ;
- Par injection d'un traceur dans le circuit révélé par rayon ultra-violet (procédé spectroline).

Miscibilité : avec H₂O supérieure au R12 ;

Utilisation d'une huile : minérale ou alkylbenzène ou semi-synthétique ou polyol-ester suivant le type d'installation.

1.4. Les fluides frigorigènes et l'environnement

1.4.1 Le GWP

Le GWP (Global Warming Potentiel) exprime le potentiel de réchauffement d'un gaz à effet de serre comparé à celui du dioxyde de carbone. Le GWP est fonction de deux paramètres : la durée de présence atmosphérique (DPA) de la substance concernée et ses caractéristiques radiatives. Le GWP absolu s'exprime en Watt/an/m²/ppm. En général les industriels utilisent un GWP relatif par rapport au GWP du dioxyde de carbone fixe à 1.

Quelques valeurs de GWP relatifs :

CO ₂	1
CH ₄	21
N ₂ O	310
ODS	100 – 8000
HFC	140 – 11700
PFC	6500 – 9200
SF ₆	23900

Tableau 1.4.1 : Valeurs du GWP relatif extrait d'après l'European Partnership for Energy and Environnement [3]

ODS : Ozone Depleting substances ; PFC : perfluorocarbons.

1.4.2 L'effet de serre

L'effet de serre est le réchauffement de l'atmosphère sous l'effet des rayons solaires en présence de certains gaz. C'est le GWP qui permet de mesurer le potentiel d'un gaz à effet de serre. Cependant, il est important de prendre en considération la durée de vie du gaz dans l'atmosphère (DPA) et ses quantités produites.

Exemples de DPA : CO₂ : plus de 5 siècles ; Difluorométhane : 6 ans ;

1,1,1,2-tetrafluorométhane : 14 ans

Les quantités émises sont aussi un facteur très important. Le tableau 5.2 indique quelques valeurs des émissions de gaz à effet de serre.

CO ₂	30800000000
CH ₄	350000000
N ₂ O	11000000
ODS	600000
HFC	140000
PFC	20000
SF ₆	6000

Tableau 1.4.2 : Gaz à effet de serre : émission en 2000 (tonnes) d'après l'European Partnership for Energy and Environment [3]

Ainsi, le CO₂ s'avère être le principal responsable de l'effet de serre. En effet, pour mesurer l'impact d'un gaz sur le climat, il convient de prendre en considération l'indice GWP et de le multiplier par les quantités produites.

1.4.3. Les frigorigènes et la couche d'ozone

Comment se forme l'ozone au niveau de la stratosphère? Comment est-il détruit? Comment l'équilibre résultant des processus naturels de formation et de destruction de l'ozone est-il perturbé par les activités humaines ?

L'atmosphère terrestre est subdivisée en plusieurs couches dont le passage de l'une à l'autre est caractérisé par une inversion de température. Ainsi, du sol à 12 km environ d'altitude (à notre latitude) est définie la troposphère, séparée de la stratosphère (12-50 km d'altitude) par une zone d'inversion de température appelée tropopause Figure (1.1).

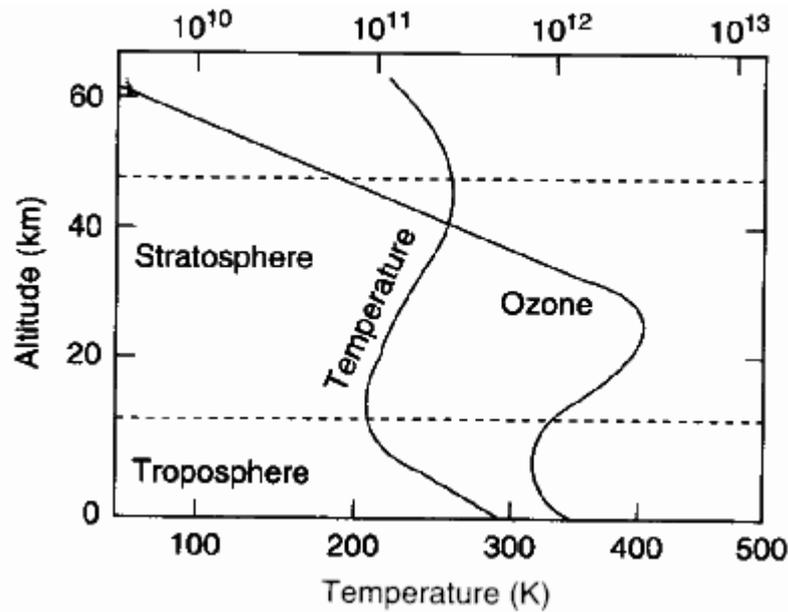


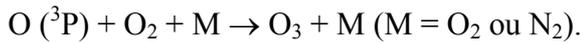
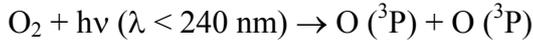
Figure 1.1 : Profil vertical de la concentration de l'ozone atmosphérique [4].

Quand on examine la répartition de l'ozone dans l'atmosphère, on constate que la concentration la plus élevée se situe entre 25 et 30 kilomètres d'altitude dans la stratosphère : c'est la couche d'ozone. En fait, la concentration de l'ozone dans l'atmosphère est soumise à une très grande variabilité spatio-temporelle aussi bien en fonction de l'altitude qu'en fonction de la latitude du point terrestre considéré. Ainsi, si l'on s'attend à une production photochimique maximale de l'ozone à l'équateur, les phénomènes de transport impliqués dans la distribution spatiale de l'ozone conduisent en fait à une augmentation de la concentration de l'ozone stratosphérique de l'équateur aux pôles. De fait, la concentration de l'ozone à un instant et à une coordonnée fixés résulte de couplages de phénomènes complexes de type radiatif, chimique, climatique et hydrodynamique.

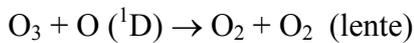
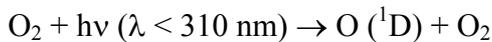
La concentration de l'ozone dans la colonne atmosphérique s'exprime en unités Dobson, du nom de G.M.B DOBSON qui fut l'un des premiers scientifiques à étudier (de 1920 à 1960) l'ozone stratosphérique [4]. Pour quantifier l'ozone à partir du sol, il conçut un spectromètre d'absorption permettant de mesurer les intensités des rayons UV solaires à quatre longueurs d'onde différentes, deux longueurs d'onde étant absorbées par l'ozone, deux ne l'étant pas. Le spectromètre « Dobson » continue à être une référence pour toutes les mesures de l'ozone total. Le principe de mesure est le suivant : il s'agit de définir une colonne d'air de section $5^\circ \times 10^\circ$ de latitude et longitude. Si l'on apporte la quantité d'ozone contenue dans cette section au sol, on définit alors une couche uniforme d'ozone d'une certaine épaisseur dans les conditions normales de température et de pression (0°C et 1013 hPa). Par définition, une unité Dobson représente la quantité d'ozone contenue dans une couche d'épaisseur de 0.01 mm. Ainsi, au niveau du Labrador, si l'épaisseur est de 3 mm, la concentration de l'ozone total sera de 300 unités Dobson.

Comment se forme l'ozone au niveau de la stratosphère ?

L'ozone (O_3) est formé dans la stratosphère par recombinaison des molécules de dioxygène avec les atomes d'oxygène résultant de la photolyse du dioxygène initiée par les rayons UV solaires :



A ces processus de formation s'opposent des processus de destruction par photolyse et attaque radicalaire de l'ozone lui-même :



Ces quatre réactions définissent le cycle proposé par S. CHAPMAN [4] en 1930.

Quels sont les autres phénomènes susceptibles de renforcer les processus de destruction de l'ozone dans la stratosphère ?

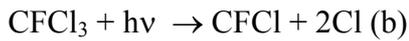
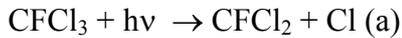
Pour rendre compte de la concentration réelle de l'ozone stratosphérique, il est nécessaire de supposer l'intervention d'autres processus chimiques de destruction que ceux imaginés par CHAPMAN. Ainsi, il existe des composés moléculaires minoritaires, d'origine naturelle et/ou anthropogénique, qui ont un temps de résidence dans la troposphère suffisamment long et qui contribuent à la destruction de la couche d'ozone (CH_4 , N_2O , RX [$X = Cl, Br$ ou I], CFC).

Le méthane, l'oxyde nitreux et les composés halogénés, CFC ont une durée de vie suffisamment longue dans la troposphère pour y subir un brassage important et, par un processus d'éjection, entrer dans la stratosphère où les rayons UV du soleil sont particulièrement énergétiques. Ces composés vont alors être photo-dissociés et libérer des espèces radicalaires très réactives telles que OH, NO et Cl qui vont à leur tour donner naissance à des nouveaux processus chimiques et de nouvelles espèces radicalaires (HO_2 , ClO ,..) ou moléculaires (NO_2 , HO_2NO_2 , $HOCl$,..). Molécules et radicaux peuvent interagir et former deux types d'espèces moléculaires :

- Des espèces dites « réservoirs » telles que (HO_2NO_2 , $ClONO_2$, $HOCl$,..), qui en stockant certains radicaux, limitent leurs capacités à détruire l'ozone,
- Des espèces dites « puits » telles que HCl, HNO_3 , H_2O_2 , très solubles dans l'eau, sont lessivées et retombent dans la troposphère (et disparaissent ainsi de la stratosphère).

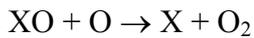
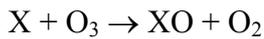
Quel est l'impact de cette nouvelle chimie radicalaire sur la couche d'ozone ?

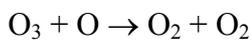
Prenons l'exemple d'un CFC (R11). Libéré dans la troposphère par les activités humaines, ce composé a une réactivité dans la troposphère avec les radicaux OH si faible que sa durée de vie moyenne dans la troposphère est évaluée à 60 ans. Le temps de séjour et les processus dynamiques agissant dans la troposphère lui permettent de parvenir à la stratosphère et y subir l'action des rayons UV. Deux réactions de photodissociation peuvent avoir lieu, avec des rendements quantiques relativement importants :



Le rendement quantique est défini comme étant le nombre d'atomes de chlores libérés par quantum d'énergie absorbé. A 214 nm, le rendement quantique de la réaction (a) est quasiment égal à 1. Cette capacité à libérer des atomes de chlores qui vont par la suite initier de nouveaux cycles de destruction de l'ozone est exploitée pour définir le potentiel de destruction de l'ozone ou ODP (Ozone Depletion Potential).

L'appauvrissement de la couche d'ozone observé aux latitudes moyennes est attribué aux cycles catalytiques de destruction de l'ozone suivants :





avec X = Cl, NO ou OH.

Ces réactions de catalyse homogène vont donc renforcer la destruction de l'ozone. En effet, les atomes de chlore impliqués dans ces cycles étant régénérés, peuvent détruire plusieurs centaines de milliers de molécules d'ozone tant qu'ils n'ont pas réagi avec une autre molécule pour donner un composé « puits » qui sera lessivé. Bien entendu, l'appauvrissement de la couche d'ozone ne peut être réduit qu'en limitant les émissions de polluants d'origine anthropogénique. C'est le cas des CFC qui sont les sources principales d'atomes de chlore. Par ailleurs, MOLINA [4] observa que la contribution relative des différents cycles sur la destruction de l'ozone variait en fonction de l'altitude.

Ainsi, le traitement des modèles chimiques correspondant aux différents cycles catalytiques impliquant les couples NO/NO₂ (NO_x), OH/HO₂ (HO_x) et Cl/CIO (ClO_x), montre une contribution plus importante des NO_x à basse altitude, des ClO_x aux altitudes moyennes (cycle d'oxydation), et des HO_x aux altitudes élevées (photolyse).

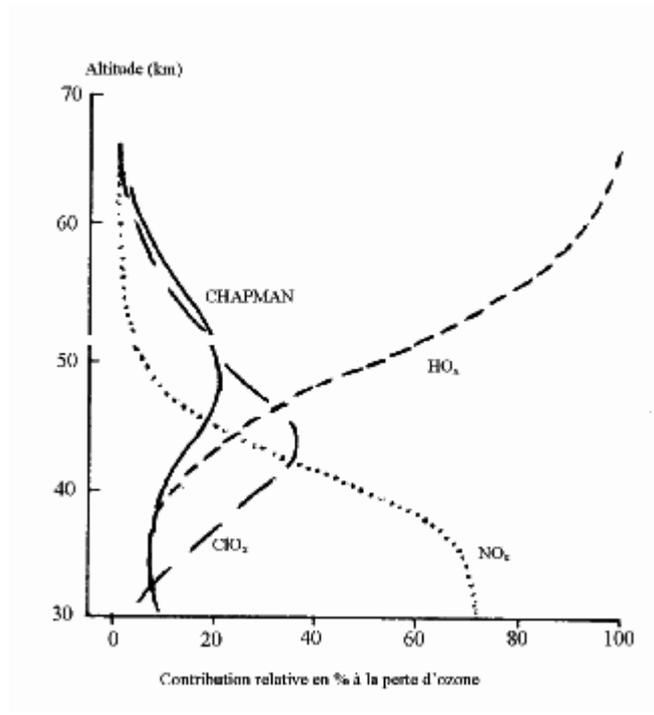


Figure 1.2 : Contribution relative des différents cycles catalytiques à la destruction de l'ozone stratosphérique [4].

Le trou d'ozone ?

Ce phénomène est observé périodiquement au-dessus de l'Antarctique, dès la réapparition du soleil annonçant le printemps austral. Il se traduit par une décroissance significative des valeurs moyennes de l'ozone total :

Ainsi, les valeurs moyennes mesurées au sol à la station HALLEY BAY au cours du mois d'octobre de 1955 à 1995 (Figure 1.3), passent d'un niveau équivalent de 300 à 100 unités Dobson. En septembre 2000, le trou d'ozone couvrait une surface trois fois plus importante que celle de 1998. Il s'étala sur un secteur important de l'atlantique et jusqu'à la pointe de l'Amérique du Sud.

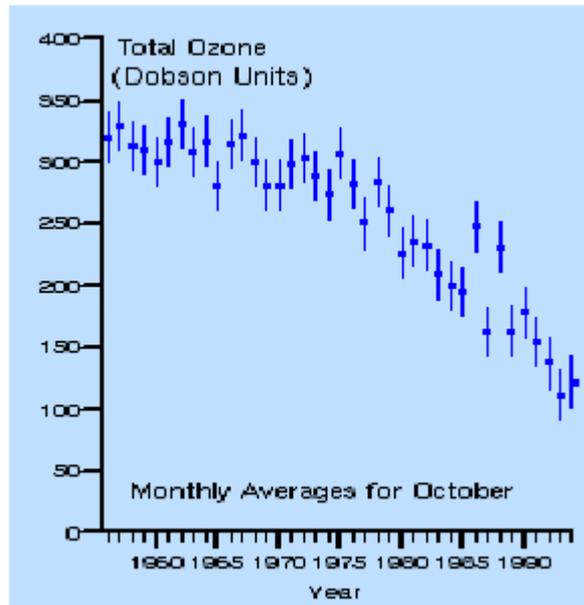


Figure 1.3 : Mesures de l'ozone total à Halley Bay de 1955 à 1995 [4].

L'apparition du trou d'ozone a permis de mettre en lumière le rôle particulièrement néfaste des émissions d'espèces chlorées telles que les CFC dans la troposphère. Sous la pression de la communauté scientifique internationale, amplifiée par les médias, des mesures réglementaires sont alors prises pour programmer à terme l'arrêt définitif de toute utilisation des CFC. Mais comment remplacer ces composés dont les utilisations comme agents gonflants (mousses plastiques isolantes), solvants (électroniques, industriels mécaniques, dégraissage-nettoyage), agent propulseurs d'aérosols dans les bombes (laque, parfum, déodorant, mousse à raser,...) et comme fluides frigorigènes (réfrigérateurs, congélateurs, chambre froides, climatiseurs) étaient si nombreuses et appréciées sur le plan industriel ?

Compte tenu de la très grande variété des utilisations des CFC, de nouveaux composés adaptés à chaque utilisation devaient être mis au point pour les remplacer. Afin d'évaluer les impacts potentiels des composés proposés comme substituts de CFC sur l'environnement, la santé humaine et la sécurité des utilisateurs, 17 sociétés chimiques productrices de CFC se sont alors regroupées pour promouvoir et financer sur le plan international deux programmes d'études et de recherche intitulés respectivement : « Alternative Fluorocarbon Environment Acceptability Study » (AFEAS) et « Programme for Alternative Fluorocarbon Toxicity Testing (PAFT) ». Ces deux programmes, lancés à partir de 1988, mobilisèrent de nombreux laboratoires de recherches universitaires et industriels pendant plusieurs années et l'objet de réunions internationales au sein desquelles les résultats furent confrontés et discutés.

Sur le plan scientifique, le choix des nouvelles molécules a été guidé d'une part, par la nécessité de réduire voire d'éliminer totalement les atomes de chlore de leur composition chimique et d'autre part, de favoriser leur transformation chimique dans la troposphère afin

qu'ils ne puissent pas atteindre la couche d'ozone. La durée de vie des polluants gazeux émis dans la troposphère étant déterminée par rapport à leur réactivité avec des radicaux OH, la solution la plus simple a consisté à fragiliser leur structure par rapport aux radicaux OH en remplaçant les atomes de chlore par des atomes d'hydrogène. Deux grandes familles de composés ont alors été proposées comme substituts des CFC : les HydroFluoroCarbures (HFC) et les HydroChloroFluoroCarbures (HCFC) [4].

1.4.4 Réglementation et évolution

Entré en vigueur le 1^{er} janvier 1989, le Protocole de Montréal a eu pour objectif de réduire de 50% à l'horizon 1999 la production et la consommation des cinq CFC les plus utilisés (R11, R12, R113, principalement) et de trois composés bromés (halons) par rapport au niveau de 1986. Cet accord constituait le premier accord de coopération internationale en matière de protection de l'environnement. Les mesures préconisées par cet accord s'étant avérées insuffisantes, le Protocole de Montréal fut ajusté et amendé par les réunions de Londres (1990), Copenhague (1992) et Vienne (1995). Sur le plan de la communauté Européenne, des textes réglementaires relatifs à la production et aux utilisations des CFC et HCFC sont promulgués en 2000. (Règlement n° 2037/2000 du Parlement Européen et du Conseil du 29 juin 2000, modifié par les règlements n° 2038/2000 et 2039/2000 du 28 septembre 2000. Le règlement communautaire n° 2037/2000 concernant les CFC utilisés comme fluides frigorigènes a fixé :

- Au 1^{er} octobre 2000, l'interdiction de production, de mise sur le marché et d'utilisation (sauf à des fins de maintenance), d'importation et de mise sur le marché d'équipements, d'exportation d'équipements contenant des CFC, ainsi que l'obligation de récupérer et de détruire les CFC contenus dans tout équipement de réfrigération, climatisation et pompes à chaleurs (sauf ménagers).
- Au 1^{er} janvier 2001, l'interdiction d'utilisation des CFC aux fins de maintenance et d'entretien (réfrigération et conditionnement d'air),
- Au 1^{er} janvier 2002, l'obligation de récupérer et de détruire les CFC contenus dans les réfrigérateurs et congélateurs ménagers.

Le règlement n° 2037/2000 a également fixé le devenir des HCFC. A titre d'information, citons quelques dates limites prévues, concernant :

- Leur production (gel basé sur la production de 1997 au 1^{er} janvier 2000, arrêt total au 1^{er} janvier 2026),
- Leur mise sur le marché par les producteurs et importateurs (gel sur la base de 1989 depuis 1995 ; interdiction de mise sur le marché.

- leur utilisation comme fluide frigorigènes (interdiction d'utilisation de HCFC dans les équipements de froid et de conditionnement d'air fabriqués après 1996 et récupération obligatoire des HCFC dans ces équipements au 1^{er} janvier 2000 ; interdiction d'utilisation de HCFC pour la production de tout équipement de froid ou de conditionnement d'air au 1^{er} janvier 2004 ; enfin interdiction d'utilisation de HCFC vierges pour la maintenance et l'entretien de tout équipement au 1^{er} janvier 2010).
- Leur utilisation comme solvants (interdiction d'utilisation des HCFC pour la production de toutes les mousses au 1^{er} janvier 2004),
- Leur utilisation comme solvants (interdiction d'utilisation des HCFC dans tous les usages de solvants sauf les applications aérospatiales et aéronautiques au 1^{er} janvier 2002, interdiction dans tous les usages de solvants au 1^{er} janvier 2009).

Toutes ces mesures réglementaires ont entraîné une diminution drastique de la production des CFC, au profit à court des termes des HCFC, et à long terme des HFC.

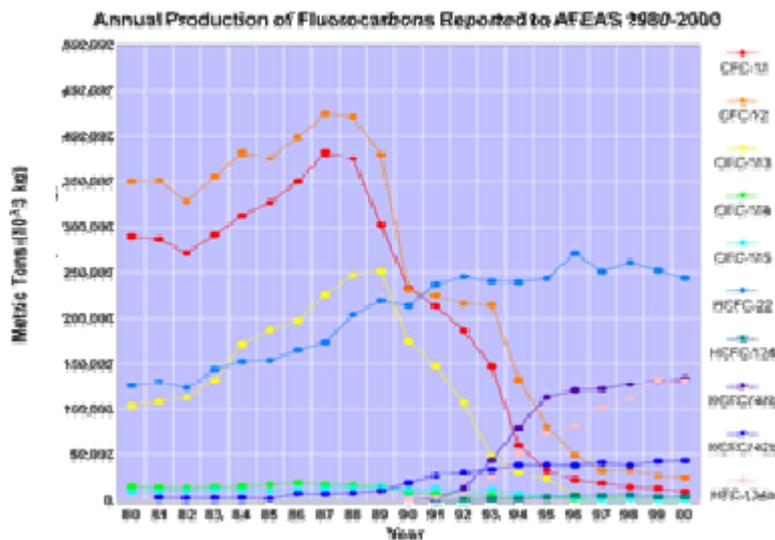


Figure 1.4 : Production annuelle de CFC, HCFC et HFC de 1980 à 2000 (AFEAS).

1.4.5 Les mélanges de réfrigérants

Il est peu probable qu'un corps pur, répondant à une certaine formule chimique, puisse satisfaire tous les critères d'un fluide frigorigène parfait à la fois. L'utilisation de mélanges de composés acceptables vis-à-vis de l'ozone donne un degré de liberté supplémentaire pour la recherche de substituts. Ainsi il y a des possibilités d'adapter les propriétés des fluides choisis pour chaque application particulière, sans remplacer l'équipement existant. Par exemple la combinaison d'un corps non-inflammable et d'un inflammable produit un mélange non-inflammable dans un certain domaine de compositions. Il faut toutefois que ce mélange ait un

comportement au changement de phases voisin de celui du corps pur. Les mélanges azéotropiques et ceux dits « quasi azéotropiques », présentant une courbe de bulle proche de la courbe de rosée, peuvent être utilisés directement sans nécessiter une quelconque modification des équipements existants.

Les propriétés thermodynamiques déterminent l'efficacité et la capacité du cycle de compression. Ces données sont de première importance lors de la conception de l'équipement de réfrigération et pour le choix du fluide de réfrigération.

Les propriétés de transport ont un impact majeur sur le dimensionnement de l'équipement et en particulier sur celui du condenseur et de l'évaporateur.

En résumé, la sélection des réfrigérants et le dimensionnement des équipements de réfrigération requièrent la connaissance de presque toutes les propriétés thermodynamiques et de transport : point d'ébullition, structure moléculaire, point critique, densité à saturation liquide, pression de vapeur, PVT de la phase vapeur et de la phase liquide, viscosité et conductivité thermique des liquides et vapeurs saturés, tension de surface, force diélectrique, capacité calorifique du liquide, moment dipolaire, PVT des phases super et quasi critiques, capacité calorifique en phase vapeur, viscosité et conductivité thermique hors saturation...

Chapitre II

Les Techniques expérimentales utilisées pour les Mesures des équilibres liquide-vapeur des mélanges De réfrigérants.

2.1 Conditions de travail et systèmes étudiés

Nous avons comparé les tensions de vapeur de plusieurs réfrigérants à l'aide du logiciel REFPROP [5]. Le tableau (2.1) montre que les valeurs de tensions de vapeur sont supérieures à la pression atmosphérique pour les plus volatils, et ce, même aux basses températures. Tous les réfrigérants sélectionnés ont des tensions de vapeurs supérieures à la pression atmosphérique à 273,15K.

	Pression de Vapeur de Saturante, MPa	
	223,15 K	273,15 K
R116	0,3713	1,8330
R134a	0,0295	0,2928
R152a	0,0274	0,2640
R143a	0,0887	0,6199
CO ₂	0,6826	3,4810

Tableau 2.1 Comparaison des tensions de vapeur des réfrigérants choisis dans notre travail à 223,15 et 273,15 K.

Pour des pressions assez supérieures à la pression atmosphérique, on peut utiliser soit des méthodes synthétiques soit des méthodes analytiques.

Dans ce travail, on a utilisé la méthode « analytique-statique » avec échantillonnage par échantillonneurs ROLSI™ pour étudier les équilibres de phases des systèmes binaires suivants :

R116 + R134a;

CO₂ + R152a;

R116 + R143a.

Puis on a utilisé la méthode « Synthétique-Dynamique » pour étudier les densités de l'hexafluoropène « HFP ».

2.2. Les méthodes analytiques

Les méthodes analytiques permettent la détermination de la composition des phases en présence en effectuant une analyse des différentes phases. Le principe repose sur l'analyse d'échantillons représentatifs de la phase à analyser. Les techniques d'analyse utilisées sont en général des techniques chromatographiques en phase gaz ou en phase liquide. Des techniques reposant sur la spectroscopie IR peuvent également être employées pour l'analyse des échantillons. La principale difficulté est qu'il ne faut pas que la prise d'échantillon modifie l'équilibre thermodynamique. Pour cela deux moyens peuvent être envisagés :

La première technique consiste à faire circuler hors de la cellule les phases à analyser (méthode statique à recirculation). C'est une technique en circuit fermé. Ce sont les

techniques à recirculation de phase. Dans les conditions de température, la phase vapeur et la phase liquide sont mises en mouvement au moyen de pompes. On peut également faire circuler qu'une seule phase (la phase liquide en générale). La prise d'échantillons s'effectue couramment au moyen d'une vanne à boucle six voies pour la phase vapeur (et la phase liquide). Bien souvent des échangeurs de chaleur sont utilisés pour chauffer la phase vapeur et refroidir la phase liquide afin d'éviter des problèmes de condensation pour la phase vapeur et d'ébullition pour la phase liquide. Le principe de la technique est présenté sur la figure (2.1). Cependant, il est important d'avoir une pompe en parfait état de fonctionnement et qui ne génère pas de pulsations de pression. De même, il est important de posséder un bon contrôle de température dans les circuits de recirculation pour éviter des condensations partielles (aval de la pompe) de la phase vapeur et de vaporisation (amont de la pompe) de la phase liquide. Cette technique ne peut pas être avantageuse si l'étude se situe dans des régions proches du point critique [6] et [7]. En effet, la moindre variation de température ou de pression dans les tubulures de circulation, nuit à une détermination précise des compositions. Enfin, le fait d'utiliser une vanne d'échantillonnage à boucle conduit à introduire de petites quantités de gaz vecteur dans la cellule d'équilibre (à moins d'utiliser un système complémentaire permettant de faire le vide dans la boucle avant de la remettre en série avec le fluide à échantillonner) entraînant une modification des conditions d'équilibre.

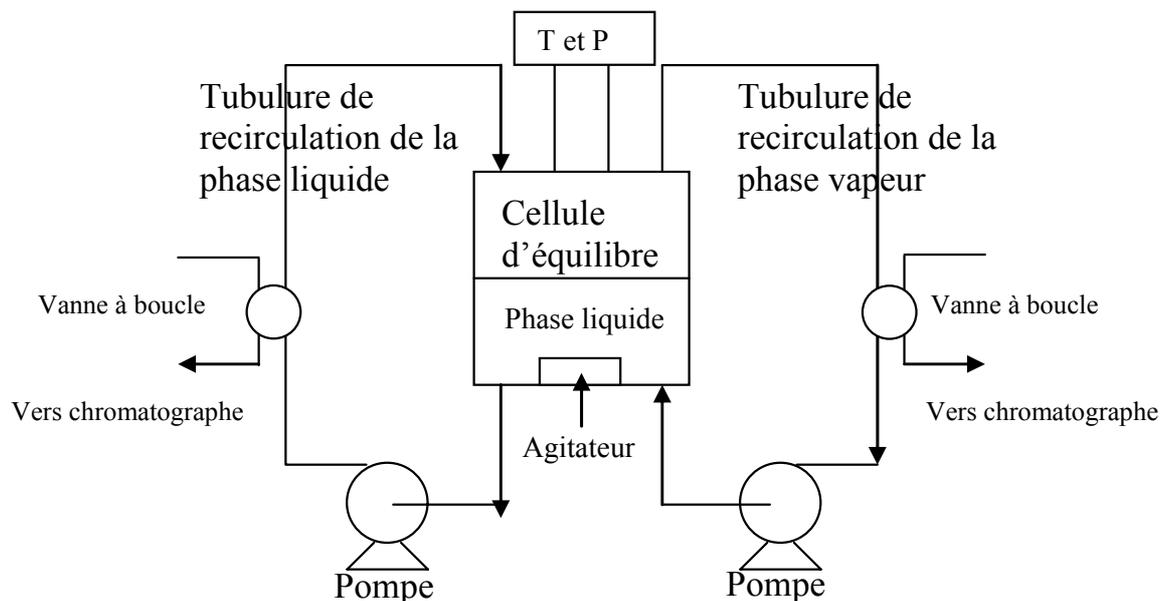


Figure 2.1 : Schéma d'un appareillage avec recirculation des phases vapeur et liquide.

La deuxième technique consiste à prélever directement l'échantillon à l'intérieur de la cellule dans la phase dont nous voulons connaître la composition. C'est une *méthode statique*. Sur l'appareillage, nous trouvons donc des dispositifs permettant de prélever les échantillons directement au cœur des phases concernées. Au sein de la cellule d'équilibre, nous avons un dispositif d'agitation afin d'améliorer le contact entre les phases et de diminuer le temps de mise en équilibre. Le principe de cette technique est présenté sur la figure (2.2).

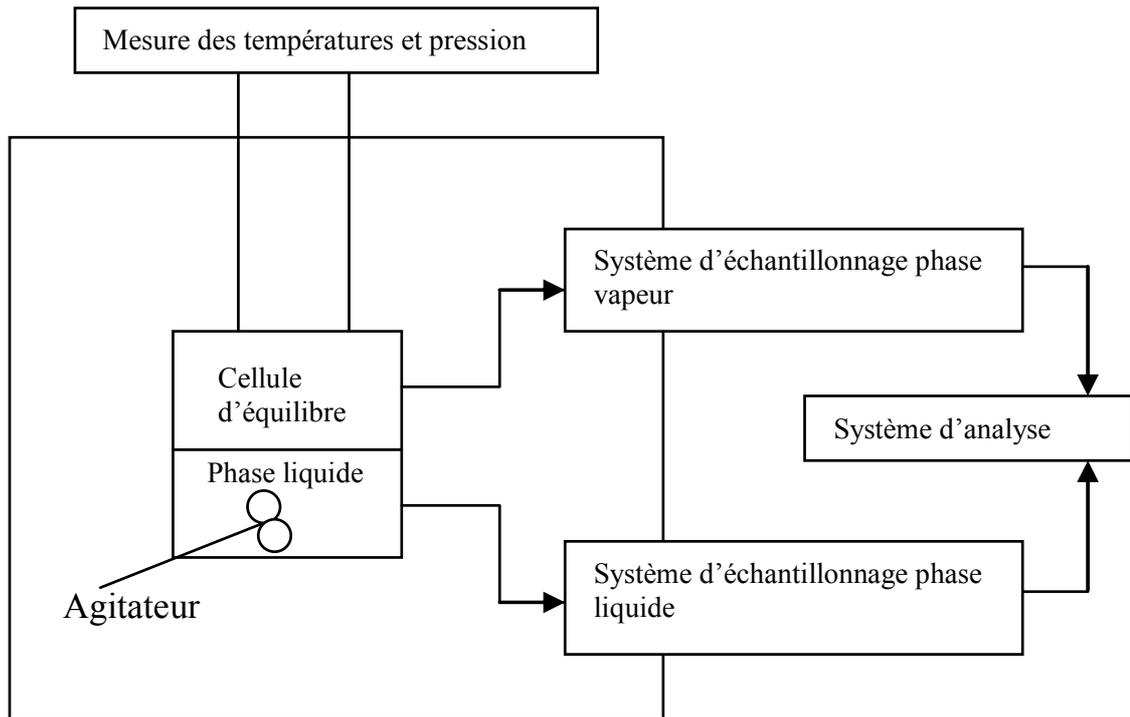


Figure 2.2 : Schéma d'un appareillage des phases vapeur et liquide.

2.3 Méthodes Synthétiques

Le principe de cette méthode réside dans la préparation d'un mélange de composition donnée [6]

- Méthode « Synthétique-Dynamique »

Bouchot et Richon [8] ont utilisé un tube vibrant pour mesurer les pressions, les densités liquide et vapeur le long d'une isotherme. Ainsi ils ont obtenu des données complètes P , T , x , y , ρ à saturation et en phases comprimées (liquide et vapeur). (le principe de cette méthode sera détaillée plus tard). (Voir Figure 2.3)

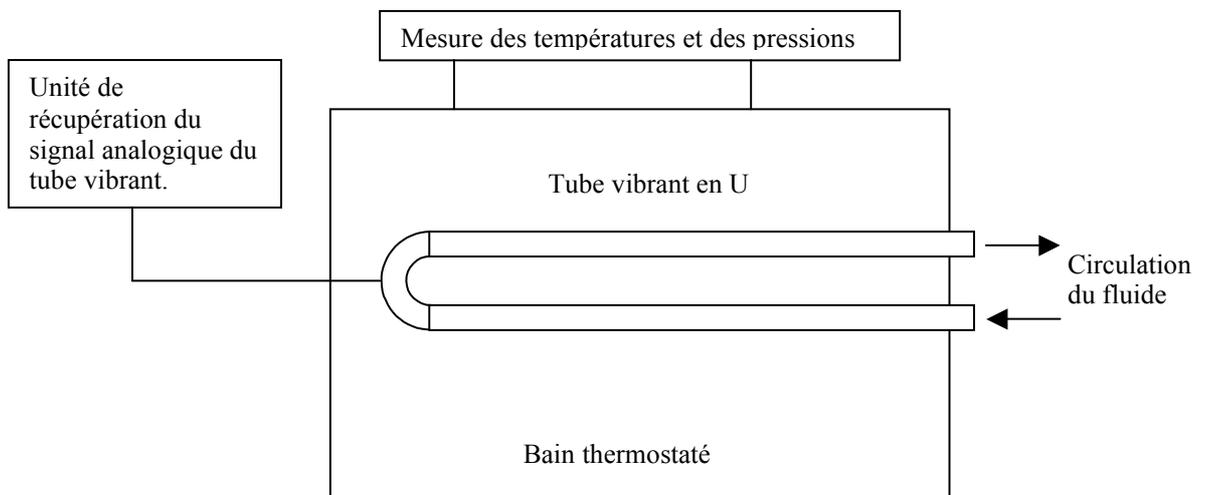


Figure 2.3 : Principe du densimètre à tube vibrant

- La technique dite de la cellule à volume variable (Lesavre et al. [9], Fontalba et al [10]) permet de déterminer le point de bulle des mélanges ainsi que les volumes molaires des liquides à saturation correspondants. Elle utilise les différences de propriétés de compressibilité des phases. Un piston permet, par exemple, de détendre un liquide jusqu'à l'apparition d'une bulle de vapeur (point de bulle) et donc de créer un équilibre liquide-vapeur. Cette cellule permet d'effectuer des mesures d'équilibres à haute pression (jusqu'à 450 bar) et haute température (433 K). le principe de la méthode est montré sur la figure (2.4). Il est à noter que cette technique est inadaptée si on est très proche du point critique.

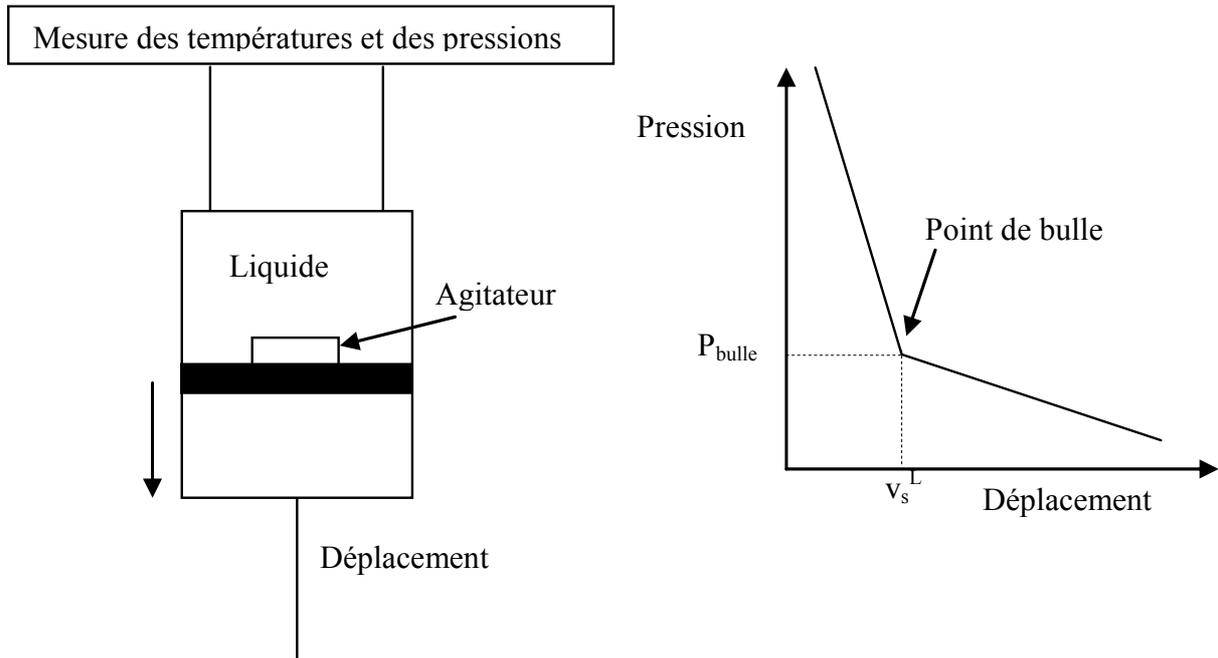


Figure 2.4 : Principe de la technique de la cellule à volume variable

- Méthode synthétique avec cellule à volume fixe
 Une autre technique (dite de la mesure de pression totale) utilisant une cellule à volume fixe connu consiste à déterminer à partir des bilans matières et équilibres thermodynamiques les compositions liquide et vapeur (ainsi que les densités liquide et vapeur à saturation). Le principe est décrit par Legret et al [11]). Le calcul des densités liquide et vapeur s'effectue par le biais de modèles thermodynamiques. Le système d'équations à résoudre est le suivant :

$$n^L + n^V = n_1 + n_2 \quad (2.1)$$

$$n^L x_1 + n^V y_1 = n_1 \quad (2.2)$$

$$n^L v^L + n^V v^V = V_T \quad (2.3)$$

$$\text{et à l'équilibre : } y_i = K_i x_i \quad (2.4)$$

Ces équations se résolvent par une méthode itérative où à chaque étape les volumes molaires liquide et vapeur sont calculés à partir des modèles thermodynamiques. Le principe est présenté sur la figure (2.5).

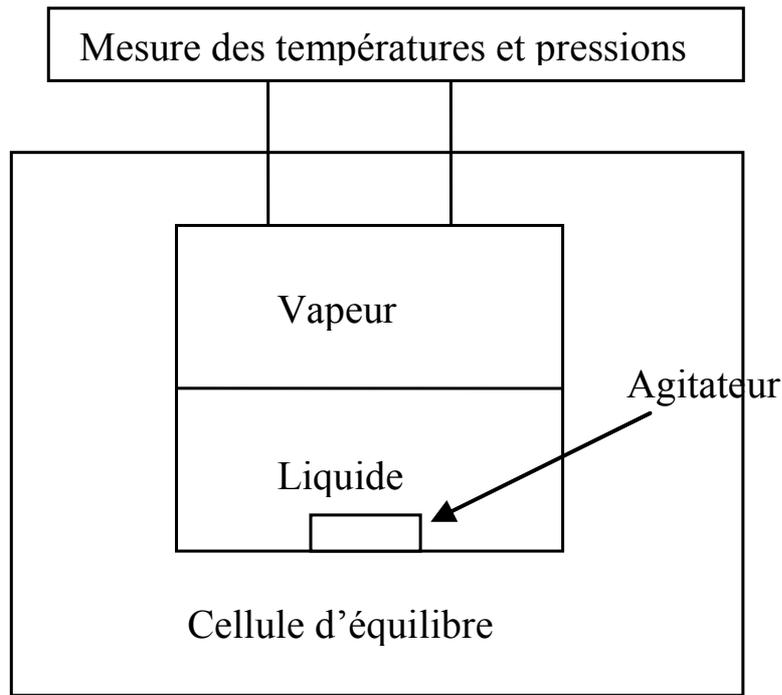


Figure 2.5 : Appareil avec cellule à volume constant : méthode synthétique

On peut utiliser ces techniques lorsque les pressions n'excèdent par une dizaine de bars. En revanche les techniques synthétiques sont rarement utilisées pour des systèmes comportant plus de 3 composés. Elles sont conseillées surtout aux basses pressions car le traitement itératif repose sur le calcul prédictif des volumes molaires à saturation et de la composition en phase vapeur par des modèles thermodynamiques.

Les inconvénients des méthodes synthétiques sont la préparation du mélange à étudier (lente), la « complexité » de la technique expérimentale (réalisation d'une bonne étanchéité dans le cas d'une cellule à volume variable) et le fait qu'il faille (cellule à volume fixe) déterminer les compositions des phases liquide et vapeur par un calcul thermodynamique.

2.4 L'appareil expérimental « statique-analytique » sélectionné

2.4.1. Objectifs

L'appareil que nous allons décrire nous a permis de mesurer des points d'équilibre « liquide-vapeur » pour des mélanges binaires. Cet appareil appartient à la famille des appareils à méthode "statique-analytique" avec échantillonnage des phases. Il permet d'atteindre l'équilibre en jouant sur le temps de contact totalement libre entre les phases. De plus l'échantillonneur va nous permettre d'analyser à la fois les phases liquides et vapeurs. Les raisons qui nous ont amenés à choisir cette technique sont :

- Obtention de données complètes P , T , x , y (x , y : fractions molaires liquide et vapeur respectivement).
- Détermination rapide des équilibres.

- Modification, aisée des compositions totales.
- Tests de l'équilibre.

L'analyse des échantillons prélevés s'effectue au moyen de la chromatographie en phase gazeuse.

2.4.2 Description générale de montage

Cet appareil comporte deux échantillonneurs fixes ROLSI™ (voir www.rolsi.com), l'un pour la phase liquide et l'autre pour la phase vapeur. (Voir Figure 2.6)

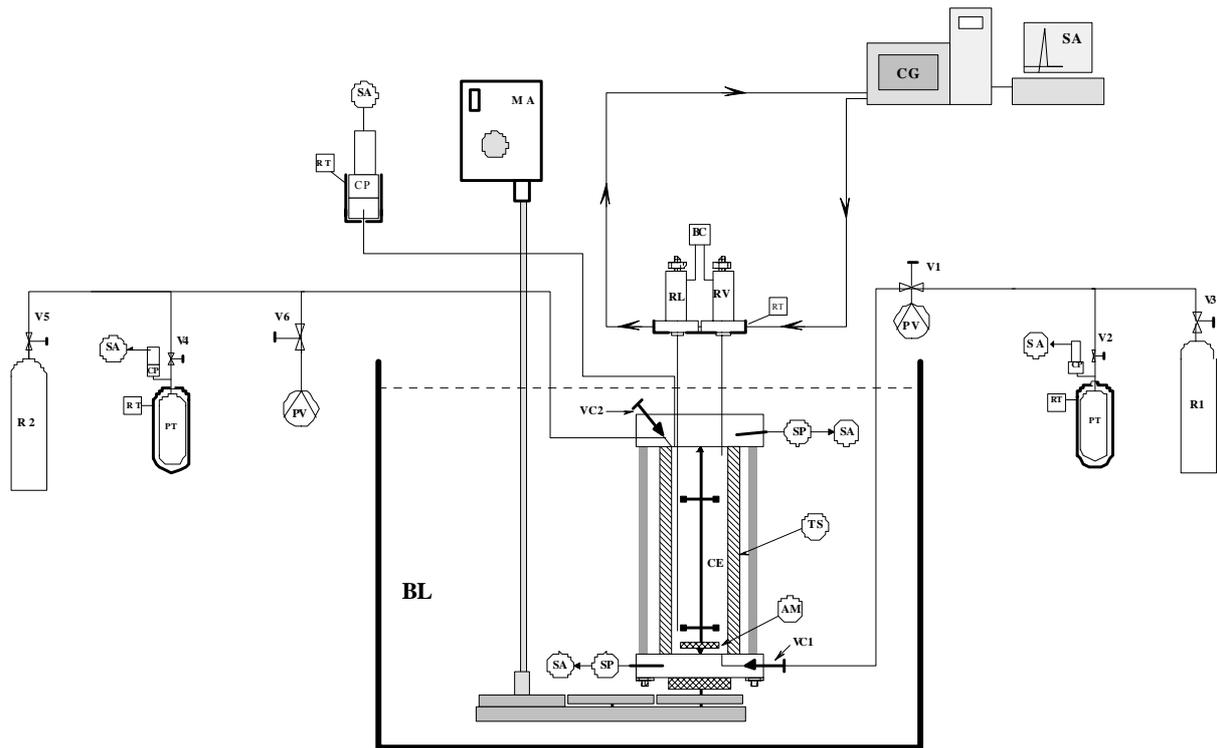


Figure 2.6 : Schéma de l'appareillage

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

2.4.3 Cellule d'équilibre avec deux échantillonneurs fixes

La cellule d'équilibre est constituée d'un tube en saphir maintenu entre deux brides en Hastelloy par le biais de trois colonnes. Sur la bride supérieure (Voir figure 2.7) sont installés deux échantillonneurs pneumatiques ROLSI™. 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 100Ω

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 100Ω.

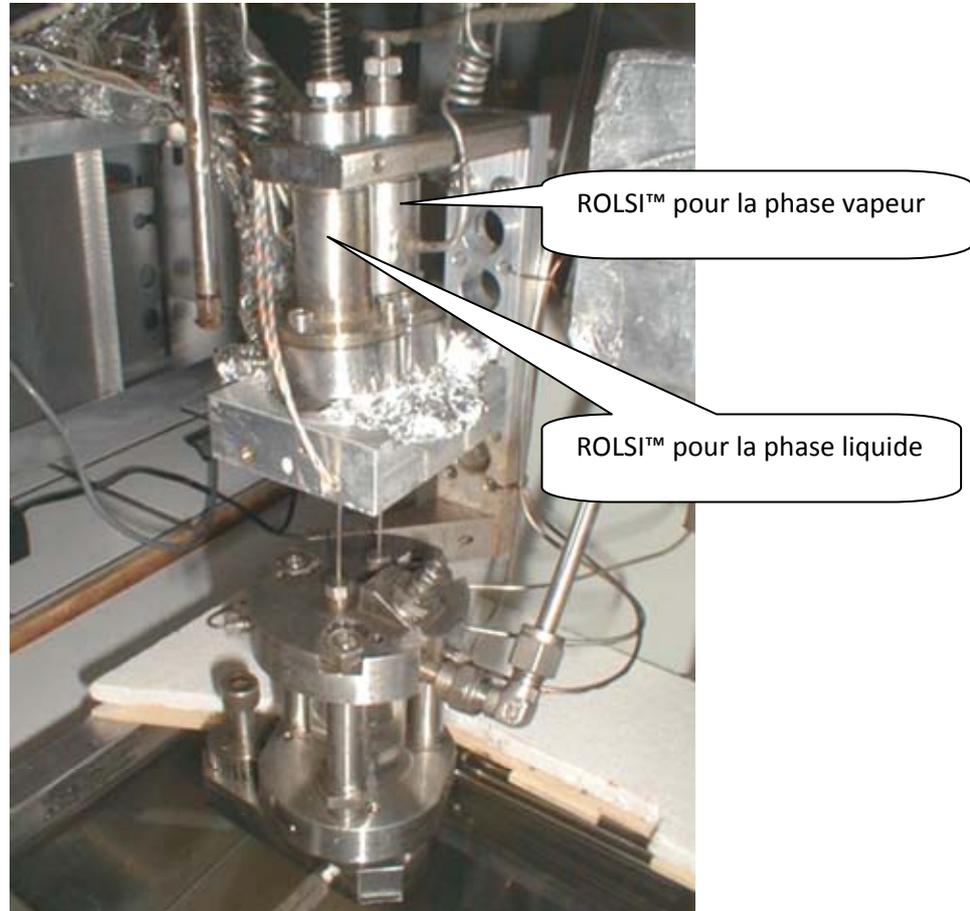


Figure 2.7 : Cellule d'équilibre (avec deux échantillonneurs fixes)

2.4.4 Le système d'échantillonnage

Chaque échantillonneur-injecteur (Voir figure 2.8) à commande pneumatique (ROLSI™) est fixé sur le dessus du corps de la cellule d'équilibre. Il est constitué d'un capillaire de 0,1 mm de diamètre intérieur, débouchant d'un côté dans la cellule d'équilibre et de l'autre dans une chambre traversée par le gaz vecteur du circuit chromatographique. Il permet de prélever, à volonté et à pression de travail, des échantillons de tailles ajustées entre 0,01 et quelques micro litres et de les envoyer en ligne vers le chromatographe. L'extrémité du capillaire débouchant dans l'échantillonneur est obturée par une pointe, solidaire d'un soufflet métallique, pressurisée par de l'air comprimé sous environ 4 bars. Cette faible pression qui s'applique sur la surface du soufflet, toutefois bien inférieure à celle à l'intérieur du capillaire, est largement suffisante pour maintenir la pointe en appui sur le capillaire même si la pression dans la cellule atteint 250 bars, en raison des différences

considérables de surfaces sur lesquelles agissent ces pressions. Une électrovanne permet de dépressuriser le soufflet et ainsi libérer la sortie du capillaire pour une prise d'échantillon dont la taille est ajustée par le temps de dépressurisation et donc le temps de recul du soufflet dont la course est commandée par la vis différentielle. Un système de chauffage incorporable dans le corps même de l'échantillonneur permet une vaporisation instantanée des échantillons liquides ou d'éviter la condensation de l'échantillon vapeur. Ainsi, grâce à cet échantillonneur, nous pouvons être certains que l'équilibre thermodynamique ne sera pas perturbé dans la cellule d'équilibre, en effet la masse des échantillons est de l'ordre de 1 à 5 mg comparée au volume des cellules > 20 000 mg.

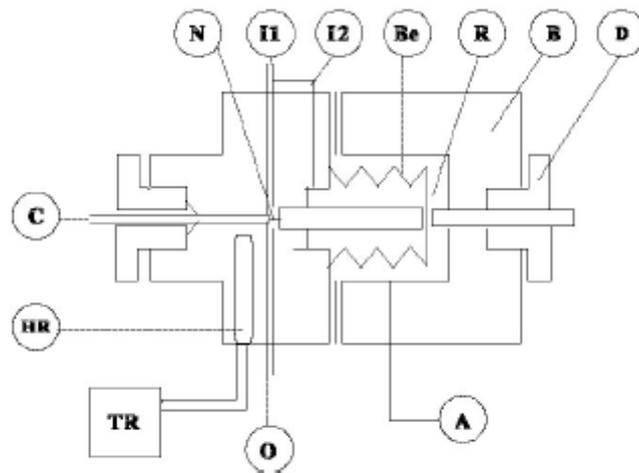


Figure 2.8 : Schéma de l'échantillonneur ROLSI™

A : entrée d'air ; B : corps ; Be : Soufflet ; C : capillaire ; D : vis différentielle ; HR : résistance chauffante ; I1 et I2 : entrées du gaz vecteur, N : micro pointeau, O : sortie du gaz vecteur, R : chambre d'expansion, TR : régulateur de température.

2.4.5 Etalonnage des organes de mesure des grandeurs physiques (cas du système R116 + R134a)

L'objectif des capteurs est de faire correspondre une grandeur électrique à une grandeur physique souvent non électrique que l'on désire mesurer ou contrôler. Le capteur ou transducteur est un dispositif qui fournit un équivalent électrique de la variable physique (T, P, pH, etc.). Le choix du capteur est primordiale car l'interprétation de la mesure est faite à partir du signal délivré par le capteur et non par l'information donnée au capteur. Il faut donc bien choisir son capteur et bien connaître ses caractéristiques et ses limites de fonctionnement. De plus, il est important d'étalonner le capteur afin de connaître précisément la valeur de la grandeur mesurée.

2.4.6 Mesure de la pression

Pour la mesure de la pression, nous utiliserons des capteurs DRUCKTM (de type PTX611, domaine : 0-20 MPa). Ce sont des capteurs de pressions absolues (la mesure de la pression est effectuée par rapport au vide). Grâce à ces capteurs, nous pouvons effectuer des mesures de pression allant jusqu'à 100 bars. Ce sont des capteurs piézorésistifs. La pression agit directement sur une membrane de silicium dont l'épaisseur dépend de la gamme de pression que l'on souhaite mesurer : cette épaisseur est de 40 μm pour un capteur « 160 kPa » et de 8,75 μm pour un capteur « 35 kPa ». Sous l'effet de la pression, la membrane se déforme et agit sur la partie sensible du capteur piézorésistif qui déséquilibre un pont de Wheatstone.

Le pont de Wheatstone est constitué de trois résistances, du capteur de pression, d'un générateur et d'un détecteur. La résistance électrique du capteur de pression varie selon la déformation de la membrane et par conséquent varie avec la pression. A l'équilibre du pont de Wheatstone, la tension entre A et B (figure 2.9) est nulle. Lorsque la pression varie, le pont de Wheatstone est déséquilibré car la résistance liée à la membrane varie. Ainsi, un signal apparaît entre A et B et l'on peut identifier une pression.



Figure 2.9 : Coupe d'un capteur de pression DRUCKTM

Les capteurs de pression sont des instruments sensibles à la température, et ce malgré la réalisation par le constructeur de compensations internes. Chaque fois que l'on désire effectuer des mesures les plus précises possibles, il faut étalonner les capteurs à toutes les températures d'utilisation. Dans notre montage, le capteur est placé dans un four isolé que l'on chauffe à l'aide d'une cartouche chauffante. Une fois que la température du système est stable, des cycles de montées et descentes en pression sont réalisés afin de libérer toutes les contraintes mécaniques du système.

Les capteurs de pression, reliés à la cellule de mesures à travers un orifice du chapeau, sont fixés au plus près de la cellule pour limiter les volumes morts. La qualité des résultats finaux dépend directement de la qualité des étalonnages. L'étalonnage des capteurs de pression est

effectué par le biais de la balance à poids morts de chez Desgranges & Huot (520322S, CP 0,3-40 MPa, Aubervilliers, France).

Sur la Figure (2.10), nous présentons les écarts entre la pression réelle et la pression calculée par la formule obtenue après étalonnage. Pour cette dernière nous avons choisi une relation polynomiale de degré 2 :

$$P_{calculée}(bar) = A * P_{lue}^2 + B * P_{lue} + C \quad (2.5)$$

A , B et C sont les coefficients obtenus par régression entre $P_{réelle}$ et P_{lue} à partir des résultats d'étalonnage, on estime l'incertitude sur la mesure de la pression à $\pm 0,0004$ MPa sur toute la gamme d'utilisation du capteur.

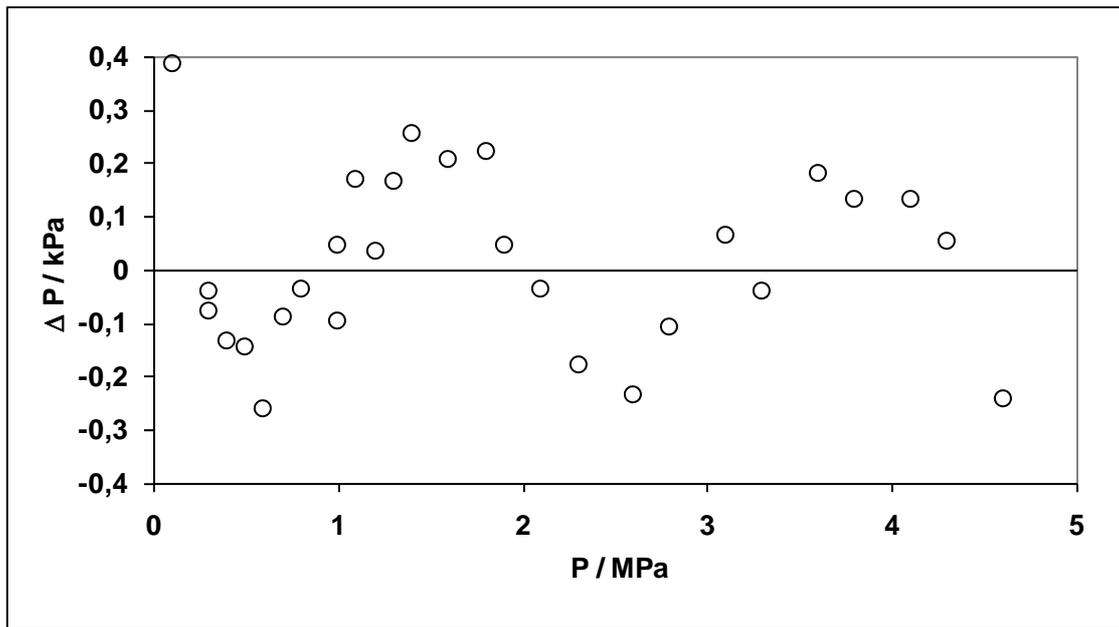


Figure 2.10 : Courbe d'écarts pour l'étalonnage du capteur de pression

2.4.7. Mesure des températures

La température est une grandeur intensive, qui peut être définie de deux façons différentes : à l'échelle atomique, elle est liée à l'énergie cinétique moyenne des constituants de la matière ; au niveau macroscopique, certaines propriétés des corps dépendant de température (volume massique, résistivité électrique..) peuvent être choisies pour construire des échelles empiriques de température.

La sonde de platine (figure 2.11) fait partie de la famille des thermomètres à résistance. Sir H. DAVY a montré que la résistivité des métaux est fonction de la température. Le platine a été utilisé pour la fabrication des thermomètres à résistance car il supporte les hautes températures et il ne craint pas beaucoup la contamination du fait que c'est un métal noble, et qu'il possède une forte résistivité. La difficulté de construction des thermomètres à résistance

réside dans le fait qu'il ne faut pas exercer de contrainte sur le fil, limiter ses mouvements et assurer un bon transfert thermique.

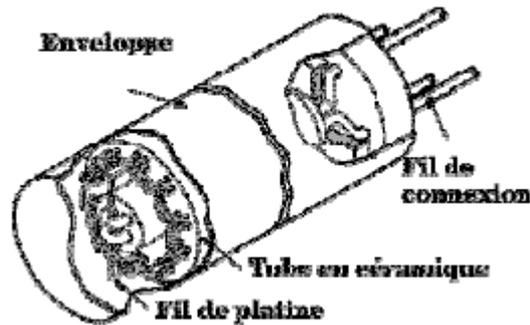


Figure 2.11 : Représentation d'une sonde de platine 4 fils

Les sondes étalons et les sondes de mesure que nous utilisons ont 4 fils (figure 2.12)

La sonde de platine fait appel à une source d'énergie, un courant la traverse et donc l'échauffe par effet Joule. Nous avons utilisé des sondes « Pt100 ». Cela signifie juste que la résistance de la sonde est de 100Ω à une température de $273,15 \text{ K}$ ($138,5 \Omega$ pour $373,15 \text{ K}$).

La sonde de platine « Pt100 » est branchée à l'unité d'acquisition (HP Agilent 34970A). La sonde est étalonnée par rapport à une sonde de platine étalon de très grande précision (TINSLEY type 5187 SA), elle-même étalonnée par le laboratoire National d'Essais (LNE, Paris) suivant la norme ITS 90.

La sonde de platine étalon donne une valeur de résistance sur l'unité d'acquisition (HP Agilent 34970 A). On détermine la valeur « vraie » que mesure la sonde étalon et à l'aide des données fournies par LNE (ITS90 : référence internationale), nous pouvons faire correspondre cette température à la valeur qu'indique la sonde que nous étalonnons. Les deux sondes sont plongées, dans le même bain, proche l'une de l'autre de façon à ce que l'on considère la température égale en ces deux points.

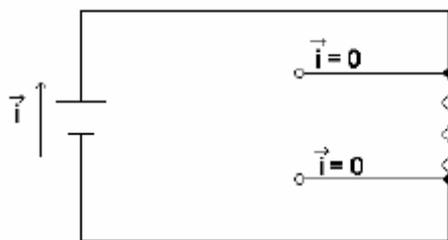


Figure 2.12 : Sonde de platine 4 fils.

Nous avons choisi une relation d'ordre deux pour faire correspondre $T_{calculée}$ et T_{lue} :

$$t(^{\circ}C) = A * t_{lue}^2 + B t_{lue} + C \quad (2-6)$$

Les résultats sont les suivants :

	A / ($^{\circ}C$)	B	C ($^{\circ}C$)
Sonde 302	9,962E-01	2,114E-05	-8,903E-02
Sonde 304	1,001E+00	3,824E-06	1,831E-01

Graphiquement (Figure 2.13), nous pouvons voir la dispersion des écarts sur la température pour les deux sondes. On estime l'incertitude des mesures pour les sondes de température à $\pm 0,015^{\circ}C$.

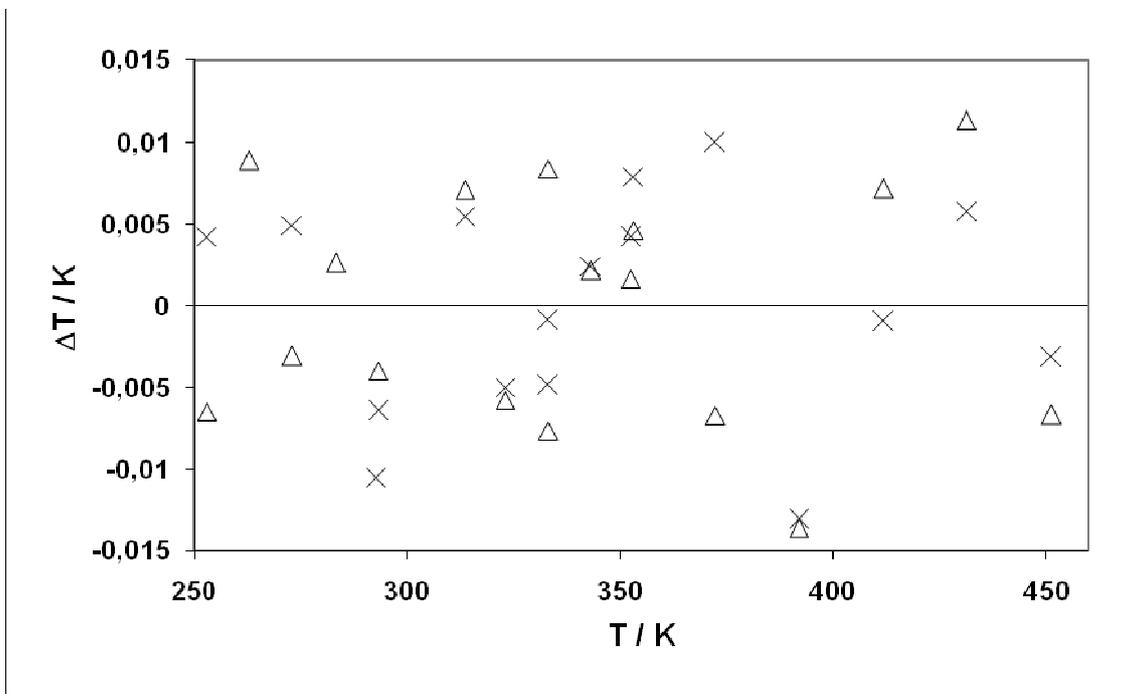


Figure 2.13 : Ecart sur la sonde PT100

2.4.8. Mesure des compositions

L'analyse des échantillons s'effectue par le biais de la chromatographie en phase gazeuse (CPG) [12]. Elle a pour objectif la séparation de deux ou plusieurs composés. Elle est basée sur leur distribution spécifique entre une phase fixe et une phase mobile. L'élément principal du chromatographe, sur le plan de séparation, est la colonne. C'est un tube, qui renferme une substance, liquide ou solide, permettant une plus ou moins grande perméabilité aux gaz. Cette substance c'est la phase stationnaire. Il existe deux types de colonnes : les colonnes remplies et les colonnes capillaires. Les colonnes remplies sont le plus souvent en

métal, avec un diamètre de plusieurs millimètres et une longueur de 1 à 6 mètres, remplies d'un granulé poreux. Les colonnes capillaires sont des tubes, le plus souvent en silice, où la phase stationnaire est déposée, sur la paroi interne, sous la forme d'un film le plus régulier possible. Le diamètre de ces colonnes est bien inférieur (autour de 0,25 mm) à celle des colonnes remplies mais elles sont beaucoup plus longues (10 à 100 mètres). Ces colonnes sont généralement équipées, à leur bout, d'un piège à particules pour éviter le passage d'éléments de la phase stationnaire dans le détecteur. La colonne est balayée en permanence par un gaz appelé gaz vecteur.

L'échantillon est introduit en tête de colonne soit par injection avec une seringue, soit par un autre système d'échantillonnage.

Les différents constituants de l'échantillon sont entraînés à travers la colonne par le gaz vecteur. Partis en même temps de l'injecteur, ils vont se séparer les uns des autres lors de la traversée de la colonne, selon leur affinité avec la phase stationnaire. Le temps mis par un constituant pour traverser la colonne s'appelle le temps de rétention, qui est caractéristique de la nature du composé pour une colonne donnée et des conditions d'utilisation données.

En sortie de la colonne, un détecteur enregistre et évalue en continu la quantité de chacun des constituants. Il existe principalement deux types de détecteur : le TCD (Thermal Conductivity Detector) et le FID (Flamme Ionisation Detector). Le principe du TCD repose sur la mesure de la conductibilité thermique des mélanges gazeux ; alors que le principe du FID repose sur la destruction du mélange gazeux par une combustion dont les produits, qui sont des ions et des particules chargées, permettent le passage d'un très faible courant ionique entre deux électrodes.

A la sortie du chromatographe, on relie un système électronique : soit un intégrateur donnant le résultat sur papier, soit sur ordinateur qui offre plus de possibilités de traitement de traitement des données (lissage, intégration...).

Nous avons sélectionné une colonne Porapak Q (80/100 Mesh longueur mètres, 1/8 inch de silcosteel) qui est faite d'un polymère poreux. Elle offre des surfaces d'échange importantes et elle permet de séparer convenablement les fluides frigorigènes.

Les conditions d'utilisation du chromatographe pour le système R116 + R134a sont les suivantes :

Débit	22 ml/min
Température colonne	433 K
Pression du gaz vecteur en entrée de colonne	0,2 MPa
Détecteur	TCD
Température four TCD	433 K
Courant Filament TCD	120 mA

Grâce au logiciel BORWIN[®] on peut traiter les chromatogrammes (Temps de rétention, surface des pics). L'étalonnage du TCD pour chacun des composants purs, à savoir le R116,

et R134a, a été fait en injectant à la seringue des volumes connus de chacun de produits. On obtient ainsi une relation entre la surface des pics et le nombre de moles de produits pur ($N_i=f(S_i)$).

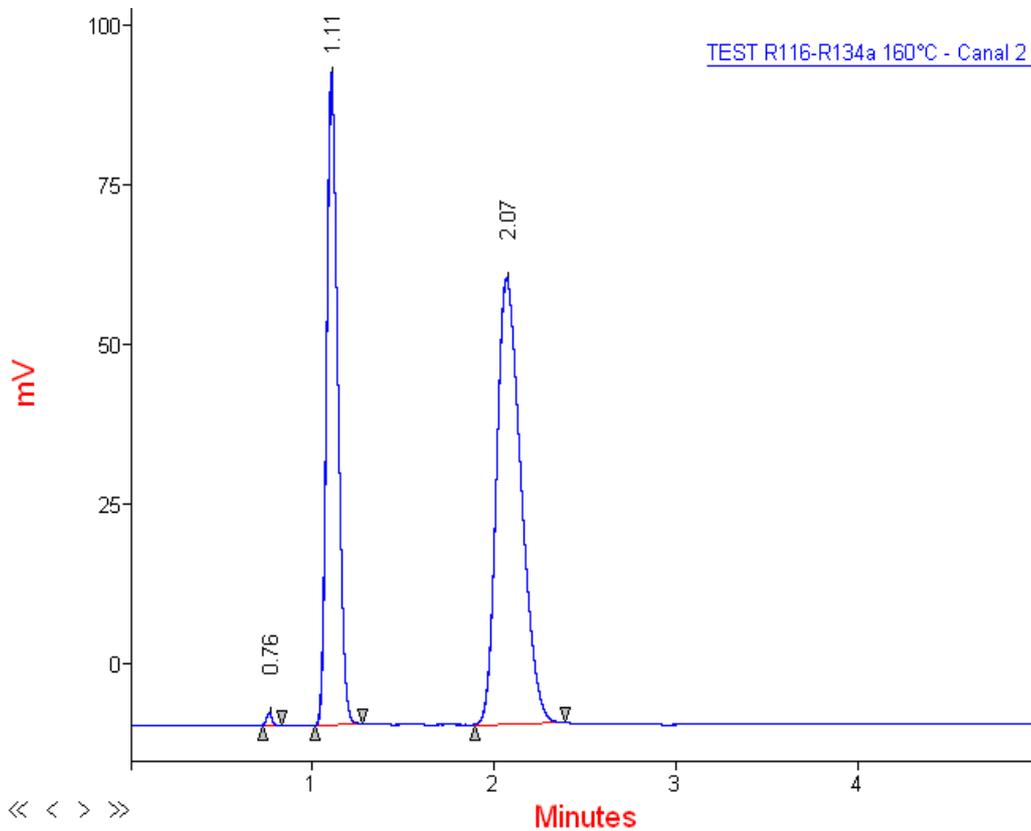


Figure 2.14 : Pics d'un mélange R116 – R134a à 160°C.

Les équations classiquement utilisées sont polynomiales de la forme :

$$N_i = A_i \times S + B_i \quad (2.7)$$

ou

$$N_i = A_{1i} \times S_i^2 + A_{2i} \times S_i + B_i \quad (2.8)$$

Avec :

N_i : Nombres de moles du composé i.

A_i et B_i : Coefficients d'étalonnage du TCD.

S_i : Surface du pic du chromatographe correspondant à N_i moles injectées.

Pour le calcul des nombres de moles issues de l'échantillonneur ROLSI™ nous ne prenons pas en compte la constante à l'origine B_i déterminée à l'étalonnage car elle correspond à un défaut d'injection due à la construction de la seringue. En effet si S est nul N doit aussi être nul.

2.4.9. Protocole expérimental

Le protocole qui permet la détermination des équilibres « liquide-vapeur » est le suivant :

1. Chargement initial de la cellule, en commençant par le composé le plus lourd après avoir fait le vide dans la cellule, puis on dégaze pour éviter la présence d'indésirables gaz incondensables qui étaient contenus dans le composé lourd.
2. Mise en température.
3. Ajout d'un peu de composé léger.
4. Attente de l'équilibre.
5. Echantillonnages et mesures des compositions.
6. Lorsque le nombre de points prélevés est suffisant et que les compositions obtenues sont constantes dans un domaine acceptable, on repasse à l'étape 3.
Lors de l'ajout du composé léger, la pression du mélange augmente.

2.5. Le densimètre à tube vibrant (DTV)

Cette méthode expérimentale permet de déterminer les masses volumiques des corps purs ou des mélanges, dans les phases vapeur, liquide ou supercritique. Le principe de mesure consiste à suivre l'évolution de la période de vibration d'un tube vibrant en fonction de la température ou de la pression.

L'appareil DTV, dans sa conception globale, est présenté sur la figure (2.14). Le cœur de l'appareil, est la cellule de mesure ANTON PAAR, modèle DMA 512. La structure périphérique est composée, d'un ensemble de chargement et de mise sous pression des fluides, d'une régulation de la température ainsi que d'une ligne électronique d'acquisition de données.

Le densimètre à tube vibrant permet la réalisation des mesures de masses volumiques dans un domaine de température allant de 253 K à 423 K et des pressions pouvant atteindre 40 MPa.

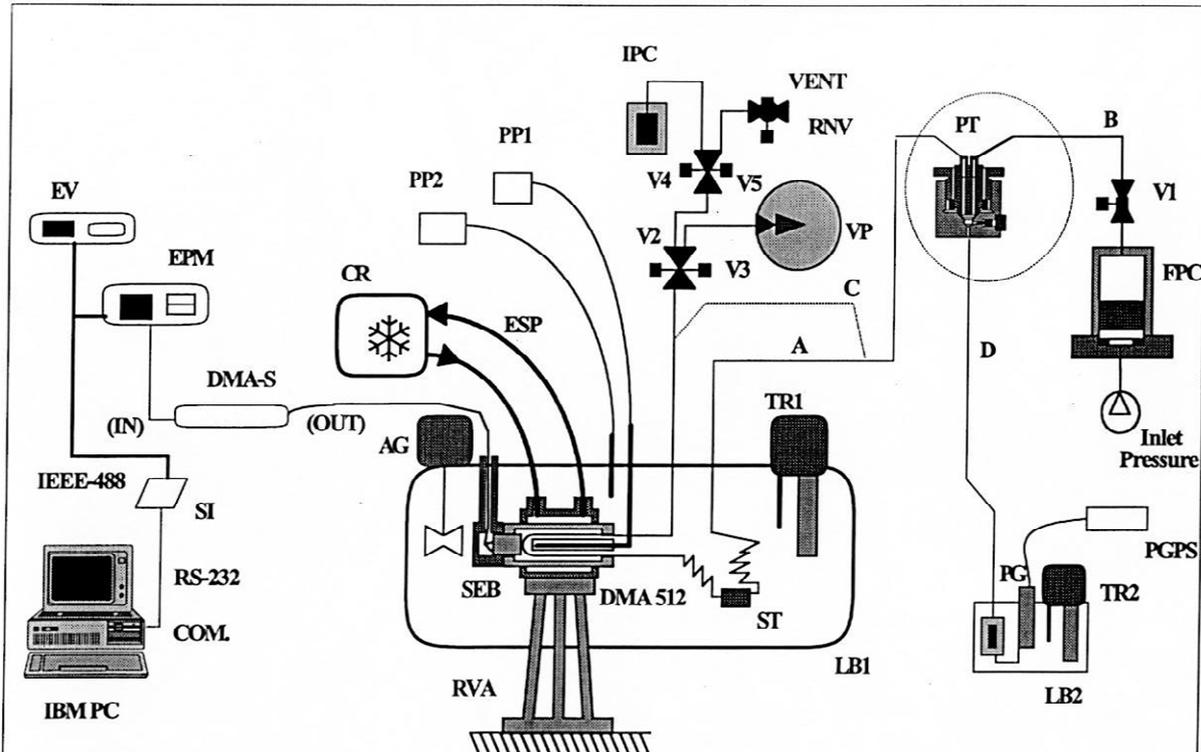


Figure 2.14 :L'appareil DTV

2.5.1 Procédure de mesures

En tout premier lieu, après avoir mis en place l'ensemble de l'appareillage, l'appareil (Figure 2.15) est mis en thermostation jusqu'à l'obtention de l'équilibre thermique. Le vide est réalisé dans le circuit de mesure par l'intermédiaire de la pompe à vide (17). Nous disposons d'une réserve de produit chargée en phase liquide dans la cellule (4) qui contactée au reste du circuit par l'intermédiaire d'une vanne (6). Les mesures sur les mélanges imposent une condition expérimentale supplémentaire : celle de maintenir la composition du mélange uniforme. Cela nécessite de contrôler finement la température des diverses parties du circuit.

Le mélange à étudier est pressurisé dans une cellule à volume variable par l'admission d'azote comprimé sous un piston amovible. La pression dans cette cellule doit être très supérieure à la tension de vapeur du composé le plus léger à la température ambiante de façon à ne pas créer de flash dans la réserve lors des transferts vers les circuits de mesure. Ainsi la vapeur qui sort et le liquide restant dans la cellule de chargement ont tous deux des compositions identiques à la composition initiale du mélange.

On commence à décrire l'isotherme en comprimant la phase vapeur jusqu'au début du palier de liquéfaction. Pour assurer la formation des premières gouttes de liquide dans le tube vibrant, la température du tube vibrant est réglée légèrement en dessous de celle du bain (2). Par contre, la température des tubulures extérieures est maintenue plus élevée de quelques dixièmes de degré par rapport à celle du tube vibrant pour éviter la condensation locale dans le circuit qui peut ralentir l'hydrodynamique ou changer localement la composition du fluide dans le cas de la manipulation des mélanges.

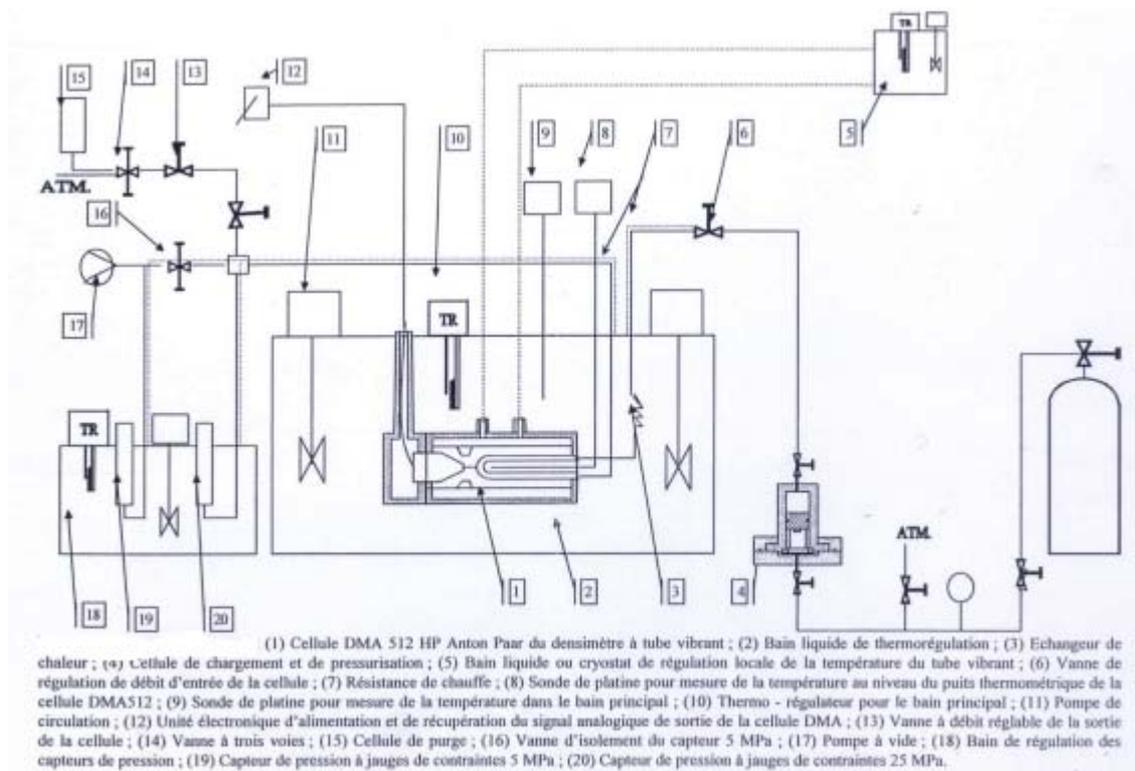


Figure 2.15 : Appareil de mesure

Le débit du produit introduit dans le circuit est réglé suffisamment faible (0,004-0,005 MPa/s) pour pouvoir conserver l'équilibre thermique.

Quand le début de palier de condensation est observé, on arrête l'acquisition et on laisse le produit se liquéfier totalement dans le circuit de mesure. A l'aide de la réserve d'azote, on comprime la phase liquide à la pression souhaitée. L'énergie dissipée due au changement de phase perturbe considérablement la température. Il est nécessaire alors d'attendre que l'équilibre thermique soit rétabli. On augmente ensuite la température locale du tube vibrant à une valeur légèrement plus grande que celle du reste du circuit. Ultérieurement, les résistances de chauffe des tubulures sont activées et réglées à une température qui dépasse d'une dizaine de degrés la température de mesure. La résistance à l'amont du tube n'est pas activée car cette tubulure doit être plus froide pour maintenir un tampon de liquide.

La condensation du produit dans le circuit produit des gradients de concentration dans le cas de manipulation des mélanges. Ceci nous oblige à faire une purge sous pression du circuit par l'intermédiaire de la capacité de purge (15), utilisée que dans les cas des mesures sur les mélanges en phase liquide, par ouverture des vannes (13) et (14). Le balayage continue jusqu'à ce que la capacité de purge soit remplie assurant ainsi le fait que la phase liquide au niveau du diapason et en amont à la même composition que le mélange source.

Lorsque la température est de nouveau stable, on décomprime la phase liquide jusqu'au palier de vaporisation. Le débit de fuite de décompression (environ 0.005 MPa/s) est réglé à l'aide des vannes (13) et (14). L'acquisition s'arrête dès qu'on observe le palier de changement de

phase. Cette fois, le début du palier de vaporisation est accompagné d'un refroidissement du tube dû à l'énergie absorbée par le changement de phase.

2.5.2 Procédure d'étalonnage du tube vibrant

La procédure d'étalonnage consiste en la mesure des périodes d'oscillation, en fonction de la pression et de la température, d'un fluide de référence de masse volumique connue sur de larges domaines de pressions et de températures. Ceci permet le calcul des paramètres de la formule d'étalonnage.

L'étalonnage consiste à mesurer, à la température de mesure, la période sous vide et décrire, en fonction de la pression, la partie de l'isotherme correspondant à la phase liquide du fluide de référence.

Le R134a a été utilisé comme fluide de référence. Les masses volumiques du R134a sont bien connues en fonction de la température et de la pression. Pour ce composé, il existe une équation d'état très précise "An International Standard Formulation for the thermodynamic properties of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-R134A) for Temperatures from 170 to 455 K and Pressures up to 70 MPa" Le R134a est assez compressible pour rendre compte de l'influence de la pression sur le comportement du tube vibrant et assurer la description d'un domaine de masses volumiques comparable à celui des produits étudiés. De plus, ce composé a un comportement neutre vis-à-vis du matériau du tube vibrant et sa forte tension de vapeur le rend facile à éliminer du tube vibrant en fin de procédure d'étalonnage.

2.5.3 Description de la cellule de mesure

La cellule DMA512 se compose d'un oscillateur creux de 2 cm³ en forme de U. le diapason est recouvert d'une enveloppe extérieure creuse comprenant deux ouvertures pour le passage d'un fluide de thermostation afin d'avoir une meilleure maîtrise de la température au voisinage du tube. La partie électronique de la cellule comprend un système d'excitation et un fréquencemètre.

Pour éviter les vibrations parasites, la cellule est fixée à une masse inertielle.

2.5.4 La structure périphérique

2.5.4.1 Système de chargement

Les fluides étudiés sont introduits à l'intérieur du circuit de mesures à la pression désirée par l'intermédiaire d'une cellule à volume variable munie d'un piston mobile. Les différentes pressions sont obtenues avec la variation du volume de la cellule par admission d'azote sous le piston.

Les mélanges sont préparés et la composition est déterminée en pesant la cellule de chargement à vide et après chaque introduction des différents composants du mélange dans l'ordre des volatilités croissantes. La balance mécanique que nous utilisons (METTLER H305 modifiée) a une portée de 2 kg avec une précision de 10⁻³g.

La cellule de chargement est connectée au tube vibrant par une vanne et un assez long tube (sous la forme d'une spirale) pour homogénéiser la température du fluide dans le circuit de mesure avec celle du bain principal.

2.5.4.2 Mesures de pression

La pression est l'une des variables les plus importantes et qui exige une excellente précision de mesure. Dans ce but nous utiliserons deux capteurs à jauges de contrainte connectés à la sortie du tube vibrant. Pour éviter l'influence des variations de la température de mesure, les capteurs sont plongés dans un petit bain thermostaté à température au moins supérieure de 10 K par rapport à la plus haute température de mesure (le choix s'est porté sur la valeur de 343,15 K). Ainsi les capteurs sont étalonnés une seule fois pour une campagne de mesure à l'aide d'une balance à poids mort (DESGRANGES & HUOT modèle 5305S) précise à $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ MPa. Le problème de piégeage de liquide dans la ligne de liaison au capteur de pression est évité en la maintenant à une température supérieure à celle de la température de mesure.

2.5.4.3 Régulation de température

Il y a deux contraintes sur la régulation de la température : D'abord, la température a une influence importante sur le comportement mécanique du tube vibrant et aussi sur les masses volumiques des fluides étudiés ; nous la contrôlons au centième de degré Celsius près. La deuxième contrainte est liée aux accès aux points de saturation qui justifient de pouvoir gérer des décalages locaux de températures entre le diapason et le bain (0,5-1°C supérieure ou inférieure à la température de mesure).

La thermostation du système de mesure est constituée de deux parties. La première partie est la thermostation du système de mesure est constitué de deux parties. La première partie est la thermostation directe de la cellule de mesure. Le réglage de cette température locale se fait par une pompe à circulation qui est directement connectée à la double enveloppe de la cellule de DMA pour générer un décalage au niveau du tube, et ce, par rapport au bain principal. La deuxième partie concerne le bain principal qui sert à fixer une valeur nominale de la température. Deux thermosondes mesurent les températures, l'une dans le puits ménagé à l'intérieur du corps de la cellule de mesure, l'autre dans le bain autour. La température mesurée au niveau du puits thermométrique de la cellule DMA est considérée comme la température de mesure.

Les thermosondes sont étalonnées sur l'échelle internationale de température de 1990 (ITS-90) par rapport à une sonde de platine étalon (25 Ω , Lyon-Alemand-Louyot), elle-même étalonnée par le LNE (Laboratoire National d'Essais). L'incertitude des thermosondes d'après les étalonnages est de $\pm 0,02$ K pleine échelle. Deux agitateurs puissants assurent une homogénéisation efficace du bain.

2.5.4.4 Acquisition de données

La partie informatisée des acquisitions automatiques de l'appareil CTV assure l'enregistrement de la pression et de la période de vibration selon un taux d'échantillonnage

choisi par l'opérateur. La pression est acquise par mesure de la tension de sortie du pont de jauges qui constitue le capteur de pression. Cette tension, mesurée par un voltmètre numérique, est convertie en pression par l'étalonnage direct de la ligne d'acquisition et du capteur sur la balance à poids morts.

La période est acquise avec l'aide d'un Compteur Universel utilisé comme périodimètre.

Le PC contrôleur muni d'une carte d'acquisition a pour rôle de dialoguer avec les deux appareils, de gérer l'initialisation de leurs fonctions au démarrage du système et sert à récupérer les sorties numériques. Bien sûr, il sert aussi d'interface avec l'expérimentateur pour la visualisation et le contrôle de l'évolution des manipulations.

2.5.4.5 Principe d'étalonnage du densimètre à tube vibrant

Le densimètre à tube vibrant n'est pas un appareil de mesure de densité directe. L'étalonnage de tube vibrant nous permet à partir des relevés de période de vibration d'accéder aux masses volumiques des fluides étudiés. C'est la partie qui influence le plus la fiabilité des mesures.

Le principe de mesure repose sur la mesure de la période de vibration (en régime harmonique, non-amorti) d'un tube vibrant en U rempli du fluide à étudier.

La relation entre la période mesurée (τ) et la masse volumique (ρ) du fluide à étudier est établie par l'équation :

$$\tau^2 = 4\pi^2 \frac{(M_0 + \rho V_i)}{K} \quad (2.9)$$

Où M_0 est la masse propre du système vibrant, K sa raideur effective sous les conditions de pression et de température de fonctionnement et V_i le volume intérieur du tube. Ces trois paramètres sont les paramètres mécaniques qui doivent être déterminés par l'étalonnage.

Il existe plusieurs types d'étalonnage mais de façon globale on peut distinguer les méthodes discrètes et les méthodes continues.

La procédure discrète d'étalonnage consiste à déterminer les paramètres mécaniques du tube vibrant par une interpolation linéaire à partir de deux fluides de références. Sousa et al. [13] et [14] utilisent comme fluides étalons le toluène et l'hexafluorure de soufre (SF_6). Nakamura et al. [15] ont choisi l'azote et le R134a. Tanaka et al. [16] l'air et l'eau et Matsuo et al. [17] l'eau et l'azote qui se trouve exactement aux mêmes conditions de température et pression que le fluide étudié.

$$\rho(T, P) = \rho_1(T, P) + \frac{\rho_1(T, P) - \rho_2(T, P)}{\tau_1^2(T, P) - \tau_2^2(T, P)} [\tau^2(T, P) - \tau_1^2(T, P)] \quad (2.10)$$

Cette procédure d'étalonnage a plusieurs inconvénients. Il faut d'abord trouver des produits qui encadrent bien le produit à décrire. En plus les masses volumiques des deux produits étalons doivent être parfaitement connues dans un large domaine de température et pression.

De plus cette méthode implique trois mesures où les conditions (température et pression) doivent être reproduites exactement pour la détermination de la densité, rajoutant aux incertitudes propres aux grandeurs mesurées : température, T et pression P, les incertitudes de reproductibilité du couple : température-pression. Ce type génère des incertitudes de l'ordre de 0,3% sur les densités en phase liquide.

L'extension de ce type d'étalonnage a été préconisée par Sousa et al. [13] et [14] qui ont remplacé l'un des produits par la valeur de la période sous vide. Ainsi l'utilisation de la période de vibration sous vide permet de diminuer le protocole d'étalonnage et d'améliorer la précision de la détermination des densités de liquide. Les incertitudes obtenues sont de l'ordre de $\pm 0,08\%$.

Un autre type d'étalonnage est la méthode « continue ». Les paramètres mécaniques du tube vibrant sont déterminés par ajustement et non par interpolation comme dans les méthodes discrètes.

Une façon d'établir une formule de type (3.3) appelée « empirique » consiste à postuler une forme mathématique avec des paramètres ajustables pour la fonction de conversion de période en masse volumique. Elle a été décrite par Morrison et Ward [18] :

$$\rho(P, T) = \frac{a \left(\frac{\tau^2(P, T)}{\tau_0^2} - 1 \right)}{(1+B.T)(1+C.P)} \quad (2.11)$$

Les paramètres a, B et C sont des paramètres ajustables et τ_0 est la période sous vide.

Cette formule exprime la dépendance des propriétés mécaniques du tube avec la température, le changement du volume intérieur du tube en fonction de la température (la partie : $1 + B P$) et l'augmentation de raideur du tube quand P augmente (la partie : $1 + C P$). Les mesures de densité à partir de cette expression ont une incertitude d'environ $\pm 0,05\%$.

Le principe d'étalonnage utilisé actuellement a été établi par Bouchot [20] et Bouchot et Richon [19] ; il est appelé « semi-empirique ». Par rapport à la méthode empirique cette hypothèse tient compte de façon plus rigoureuse des dépendances en pression et température des divers termes.

La période sous vide est exprimée de la façon suivante :

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} (\tau^2) = \lim_{P \rightarrow 0} \left[\frac{4\pi^2 M_0}{K(P, T)} \right] = \frac{4\pi^2 M_0}{K(0, T)} = \tau_0^2(T) \quad (2.12)$$

La formule de la période de vibration

$$\tau^2(P, T) = 4\pi^2 \left[\frac{M_0}{K(P, T)} + \rho(P, T) \frac{V_i(P, T)}{K(P, T)} \right] \quad (2.13)$$

Est rendu sans dimension en la divisant par la période sous vide :

$$\frac{\tau^2}{\tau_0^2} = \left(\frac{K_0(0,T)}{K(P,T)} \right) + \rho(P,T) \left(\frac{K_0(0,T)V_i(P,T)}{K(P,T)M_0} \right) \quad (2.14)$$

La formulation utilisée pour décrire aussi bien la phase vapeur que la phase liquide est la suivante :

$$\rho = \left(\frac{M_0}{V_i} \right) \left[\left(\frac{K}{K_0} \right) \left(\frac{\tau^2}{\tau_0^2} \right) - 1 \right] \quad (2.15)$$

Le volume interne V_i du tube est égal à :

$$V_i(P,T) = S_i(P,T) L(P,T) \quad (2.16)$$

Où $S_i(P,T)$ est la surface droite de la cavité interne du tube et $L(P,T)$ est la longueur du tube.

L'expression pour la longueur du tube est la suivante :

$$L(P,T) = L(0,0) \cdot \exp \left(\int_0^T \alpha(T) dT + \gamma_T P \right) \quad (2.17)$$

où $\alpha(T)$ est le coefficient de la dilatation linéaire avec la température à pression constante,

$$\alpha(T) = \frac{1}{L} \left(\frac{\delta L}{\delta T} \right)_P \quad (2.18)$$

et γ_T est le coefficient d'expansion linéaire avec la pression du tube à température constante

$$\gamma_T = \frac{1}{L} \left(\frac{\delta L}{\delta T} \right)_T \quad (2.19)$$

La surface droite de la cavité interne du tube $S_i(P,T)$ est calculée de façon suivante :

$$S_i(P,T) = \pi [r_e(P,T)^2 - r_i(P,T)^2] \quad (2.20)$$

$r_i(P,T)$ et $r_e(P,T)$ sont respectivement le rayon intérieur et extérieur du tube.

Le rapport des raideurs $K(P,T)/K(0,0)$ est réduit à l'expression :

$$\frac{K(P,T)}{K(0,0)} = \frac{[r_e(P,T)^4 - r_i(P,T)^4]}{[r_e(0,0)^4 - r_i(0,0)^4]} \exp(-3\gamma_T P) \quad (2.21)$$

La dépendance de la géométrie du tube vibrant avec la pression et la température est calculée à partir des caractéristiques mécaniques du matériau du tube (la dilatation linéaire, module d'Young et nombre de Poisson).

La formule finale d'étalonnage est présentée ci-dessus (2.22):

$$\rho(P,T) = \left(\frac{M_0}{\pi [r_e(P,T)^2 - r_i(P,T)^2] L(0,0) \cdot \exp \left(\int_0^T \alpha(T) dT + \gamma_T P \right)} \right) \frac{[r_e(P,T)^4 - r_i(P,T)^4]}{[r_e(0,0)^4 - r_i(0,0)^4]} \exp(-3\gamma_T P) \left(\frac{\tau(P,T)^2}{\tau(0,T)^2} - 1 \right)$$

Il y a deux paramètres qui doivent être déterminés par des mesures continues sur le produit de référence : le rapport $M_0/L(0,0)$ et γ_T .

Les avantages des méthodes continues sont que pour une température donnée on a accès à toutes les pressions. Le fait qu'il ne faut pas assurer la reproductibilité et de la pression entre l'étalonnage et les manipulations diminue le temps d'étalonnage et élimine cette source d'incertitude.

Chapitre III

Modélisation des équilibres thermodynamiques

Dans ce chapitre, nous allons présenter les principaux modèles utilisés pour la représentation des données expérimentales. Tout d'abord nous allons commencer par les corps purs en abordant les principales équations d'état, puis nous nous intéresserons aux mélanges.

3.1 Le corps pur

3.1.1 Modèle de van der Waals

Le premier modèle thermodynamique qui a permis de décrire le comportement des gaz est le modèle du gaz parfait.

$$Pv = RT \quad (3.1)$$

Malheureusement cette équation ne tient pas compte par exemple des interactions moléculaires, van der Waals [21] a fait en sorte de prendre en considération l'effet des interactions moléculaires : les forces de répulsion et d'attraction, il a proposé de modifier la pression cinétique par une pression moléculaire négative $-\frac{a}{v^2}$, puis il a aussi pris en compte les interactions répulsives par l'intermédiaire du covolume molaire b . l'équation pour le corps pur s'écrit :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (3.2)$$

a désigne le paramètre d'attraction appelé paramètre énergétique et b le covolume molaire.

La détermination de a et b s'effectue au point critique où :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0 \quad (3.3)$$

on obtient :

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3.4)$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.5)$$

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} = 0,375 \quad (3.6)$$

L'équation de van der Waals a permis de prendre en compte l'existence d'une transition de phase liquide-vapeur et rendre compte de l'existence d'un point critique, mais elle représente moins bien les propriétés de la phase liquide que celles de la vapeur.

3.1.2 Les équations d'état

Comme l'équation de van der Waals représente mal les propriétés de la phase liquide, d'autres chercheurs ont fait des améliorations en particulier de l'expression de la pression moléculaire qui comprend le paramètre attractif a .

- En 1949, Redlich et Kwong [22] ont proposé une première modification. Puis en 1972, Soave [23] a modifié l'expression du terme attractif en faisant intervenir une fonction dépendant de la température :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (3.7)$$

où la détermination des paramètres a et b s'effectuent d'une manière identique à celle de van der Waals au point critique :

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3.8)$$

$$b = 0,086640 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.9)$$

$$Z_c = \frac{1}{3} \quad (3.10)$$

Cette équation s'applique pour les composés non ou légèrement polaires, permet de mieux corrélérer les données expérimentales dans un plus large domaine et d'améliorer la représentation de la zone critique.

- Pour bien représenter les composés polaires, en 1976, Peng et Robinson [24] ont proposé une autre modification du terme attractif :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v^2+2vb-v^2)} \quad (3.11)$$

avec :

$$a = 0,457240 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3.12)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.13)$$

$$Z_c = 0,3074 \quad (3.14)$$

- Si nous analysons la distribution des facteurs de compressibilités au point critique (Figure 3.1), nous remarquons que les Z_c trouvés par les équations SRK et PR ne correspondent pas à la majorité des Z_c des corps purs. Cela signifie qu'une équation cubique ne comportant que deux paramètres (a et b) ne peut exprimer correctement que deux variables expérimentales (P et T). d'où le besoin d'un troisième paramètre, pour mieux représenter les volumes molaires.

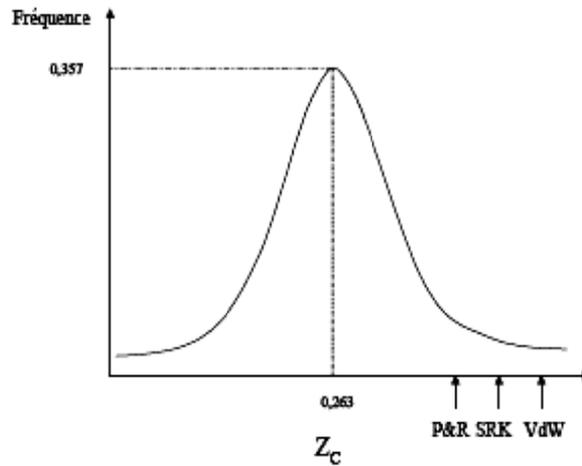


Figure 3.1 : Distribution expérimentale des facteurs de compressibilité au point critique d'après Ji et al. [25]

- D'autres modifications ont été réalisées surtout sur le terme attractif en commençant en 1980, Schmidt et Wenzel [26] ont donné une expression générale des équations cubiques :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2+ubv+wb^2} \quad (3.15)$$

avec :

Equation d'état	u	w
Van der Waals	0	0
SRK	1	0
PR	2	-1
Patel et Teja	$1 + c/b$	$-c/b$
Harmens et Knapp	c	$-(c-1)$

Tableau 3.1 : Les différentes équations cubiques et leurs paramètres.

On remarque que les équations de Patel et Teja [27] et de Harmens et Knapp [28] utilisent le facteur de compressibilité expérimental :

$$(v - v_c)^3 = v^3 - 3v_c v^2 + 3v_c^2 v - v_c^3 = 0 \quad (3.16)$$

L'équation (15) est développée en volume (écrit au point critique):

$$v^3 - \left[\frac{RT_c}{P_c} - (u-1)b \right] v^2 - \left[\frac{RT_c}{P_c} ub - (w-u)b^2 - \frac{a}{P_c} \right] v - \left[\frac{RT_c}{P_c} wb^2 + wb^3 + \frac{ab}{P_c} \right] = 0 \quad (3.17)$$

où

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3.18)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.19)$$

$$c = \Omega_c \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.20)$$

Ainsi, à partir des équations (3.16) et (3.17), nous devons résoudre le système (3.21), (3.22) et (3.23) :

$$u\Omega_b = 1 + \Omega_b - 3 Z_c \quad (3.21)$$

$$\Omega_b^3 + [(1 - 3Z_c) + (u + w)]\Omega_b^2 + 3Z_c^2 - Z_c^3 = 0 \quad (3.22)$$

$$\Omega_a = 1 - 3Z_c(1 - Z_c) + 3(1 - 2Z_c)\Omega_b + [2 - (u + w)]\Omega_b^2 \quad (3.23)$$

Ainsi, nous obtenons les valeurs de a, b et c.

- Les équations cubiques peuvent se généraliser en faisant apparaître les facteurs de compressibilité, attractif et répulsif :

$$Z = Z^{rep} - Z^{att} \quad (3.24)$$

Où, pour l'équation cubique de van der Waals :

$$Z^{rep} = \frac{v}{v-b} \quad (3.25)$$

$$Z^{att} = \frac{a}{RTv} \quad (3.26)$$

- En 1986, Trebble et Bishnoi [29] ont effectué une étude comparative des différentes équations cubiques. Ils se sont basés sur les 60 composés les plus utilisés en procédés physico-chimiques (hydrocarbures, composés légers).

Auteurs	$\Delta(P^{sat})\%$	$\Delta(v_{liq})\%$	$\Delta(v_{vap})\%$
Soave (SRK) 1972	1.5	17.2	3.1
Peng et Robinson (1976)	1.3	8.2	2.7
Fuller (1976)	1.3	2.0	2.8
Heyen (1980)	5.0	1.9	7.2
Schmidt et Wenzel (1980)	1.0	7.9	2.6
Harmens et Knapp (1980)	1.5	6.6	3.0
Kubic (1972)	3.5	7.4	15.9
Patel et Teja (1982)	1.3	7.5	2.6
Adachi et al. (1983)	1.1	7.4	2.5
Trebble et Bishnoi (1987)	2.0	3.0	3.1

Tableau 3.2 : Ecart sur le calcul des tensions de vapeur, des volumes molaires liquides et vapeurs.

D'après ce tableau, on remarque que l'équation cubique SRK ne permet pas un calcul très précis des volumes molaires liquides.

3.1.3 Les fonctions « alpha »

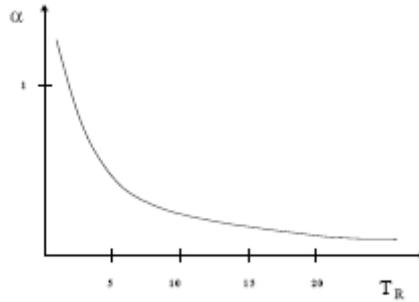
Le paramètre d'attraction ne dépend que de T_c et P_c , mais que se passe-t-il pour des températures sur et sous critiques ?

Réécrivons l'expression du paramètre attractif a en fonction de a_c calculé au point critique et de la fonction « alpha ».

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (3.27)$$

α tend vers zéro pour des hautes températures car l'agitation thermique l'emporte sur les interactions attractives. Et égal à 1 pour $T_R = 1$ (point critique). Enfin α tend vers l'infini lorsque la température diminue car les molécules immobiles s'attirent plus fortement.

Toutes les fonctions alpha doivent avoir une allure similaire.


 Figure 3.2 : Variation de la fonction alpha en fonction de T_R

- En 1972, Soave a introduit la fonction alpha suivante dans le but d'améliorer le calcul des tensions de vapeur :

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - T_R^{0,5})]^2 \quad (3.28)$$

$$m = 0,480 + 1,574 \omega - 0,175 \omega^2 \quad (3.29)$$

Les coefficients ont été ajustés pour des tensions de vapeur correspondant à $T_R = 0,7$ ω est le facteur acentrique de Pitzer qui permet de rendre compte de l'écart à la sphéricité des molécules.

- D'autres fonctions alpha généralisées ont été développées suivant le type d'équation cubique. Elles ont été établies à partir de données expérimentales des corps purs entre la température d'ébullition sous 1 atm et le point critique. La généralisation du coefficient m en fonction du facteur acentrique entraîne :

- o Pour SRK : $m = 0,47830 + 1,6337 \omega - 0,3170 \omega^2 + 0,760 \omega^3$ (3.30)

- o Pour PR : $m = 0,374640 + 1,542260 \omega - 0,26992 \omega^2$ (3.31)

Dans le cas d'un composé polaire qui ne satisfait pas aux conditions des fonctions alpha généralisées, il faut dans ce cas faire intervenir une fonction dont les paramètres peuvent être ajustés sur les données expérimentales.

- Stryjeck et Vera [30] ont proposé une fonction alpha qui satisfait la condition pour $T_R = 0.7$ et qui possède un paramètre ajustable à partir de données expérimentales.

$$m = c_o + c_1(1 + T_R^{0,5})(0,7 - T_R) \quad (3.32)$$

$$c_o = 0,378893 + 1,4897153 \omega - 0,17131848 \omega^2 + 0,0196554 \omega^3 \quad (3.33)$$

- Mathias et Copeman [31] ont proposé une fonction avec trois paramètres ajustables sur des données expérimentales :

$$\alpha(T) = [1 + c_1(1 - T_R^{0,5}) + c_2(1 - T_R^{0,5})^2 + c_3(1 - T_R^{0,5})^3]^2 \quad (3.34)$$

Lorsque $T_R > 1$, on utilise :

$$\alpha(T) = [1 + c_1(1 - T_R^{0,5})]^2 \quad (3.35)$$

Il faut remarquer qu'elle permet d'avoir une représentation beaucoup plus précise des tensions de vapeur que les autres fonctions alpha.

- Enfin pour achever la discussion sur les fonctions alpha, citons par exemple celle de Trebble et Bishnoi [29] qui permet d'avoir une meilleure représentation dans les conditions supercritiques, ou celle de Twu et al. [32] qui ont développé une fonction alpha linéaire par rapport au facteur acentrique.

3.1.4. Les translations de volume

Comme le calcul des tensions de vapeur est assez précis avec les équations cubiques, Pénéloux et al. [33] ont conservé ce type d'équations en y introduisant la notion de translation de volume pour rendre compte de l'écart entre le volume molaire calculé et le volume molaire expérimental. Prenons l'exemple de l'équation de SRK et appliquons une translation de volume, on obtient :

$$P = \frac{RT}{v+c-b} - \frac{a(T)}{(v+c)(v+c+b)} \quad (3.36)$$

c est le troisième paramètre de l'équation cubique relatant la translation de volume et il est défini au point critique par :

$$c_c = v_c^{TVSRK} - v_c \quad (3.37)$$

D'une manière analogue que pour le calcul des tensions de vapeur, une fonction bêta qui modifie le terme c_c a été introduite :

$$c = c_c \beta(T_R) \quad (3.38)$$

$$\text{avec } c_c = (Z_c^{SRK} - Z_c) \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.39)$$

La fonction bêta est définie par Ji et Lempe [34] par :

$$\beta(T_R) = \frac{0,35}{(0,35+\eta|\alpha(T_R)-T_R|^\gamma)} \quad (3.40)$$

η et γ sont les paramètres que l'on ajuste à partir des densités liquides.

3.1.5. Le calcul de la tension de vapeur :

L'équilibre thermodynamique est atteint lorsqu'on a :

$$dg(T,P) = 0 \quad (3.41)$$

où g désigne l'enthalpie libre molaire de Gibbs.

Pour une phase liquide et une phase vapeur en équilibre la relation (3.41) s'écrit :

$$g^{vapeur}(T, P) = g^{liquide}(T, P) \quad (3.42)$$

où encore :

$$g(T, P) = g^{0*}(T, P) + RT \ln \left(\frac{f(T, P)}{P^*} \right) \quad (3.43)$$

f désigne la fugacité du composé avec l'indice 0 désignant le corps pur, l'indice $*$ désignant le gaz parfait.

ou

$$\phi^{liquide}(T, P) = \phi^{vapeur}(T, P) \quad (3.44)$$

Car

$$\phi(T, P) = \frac{f(T, P)}{P} \quad (3.45)$$

ϕ désignant le coefficient de fugacité.

La fugacité traduit l'activité d'un corps pur hors conditions du gaz parfait. La fugacité d'un gaz parfait est sa pression.

Le coefficient d'activité est calculé par la relation suivante:

$$\ln(\phi(T, P)) = Z - 1 - \ln(Z) + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v \left(\frac{RT}{v} - P \right) dv \quad (3.46)$$

Ainsi on trace les courbes d'équilibre dans les diagrammes (P, T) et (P, ρ). Dans le diagramme (P, ρ) nous avons représenté les courbes de saturation (bulle et rosée).

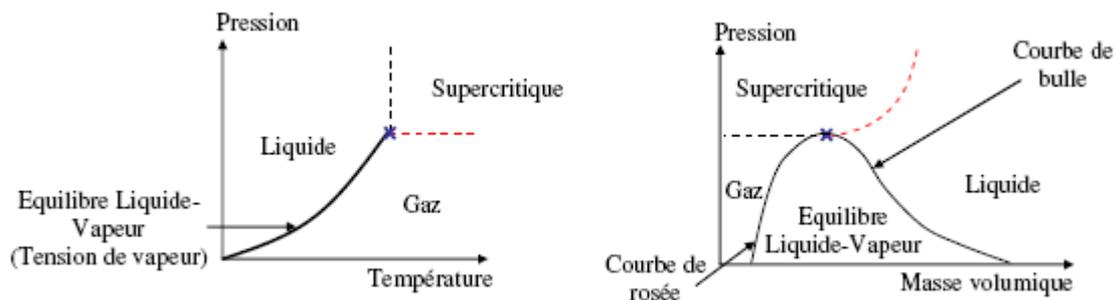


Figure 3.3 : Diagrammes d'équilibres des phases fluides d'un corps pur.

Dans la deuxième partie on va reprendre ces équations pour les adapter aux mélanges.

3.2 Les mélanges

En génie chimique, beaucoup de procédés font appel à des équilibres "Liquide-Vapeur", des équilibres "Liquide-Liquide", des équilibre" Liquide-Liquide-"Vapeur", et par conséquent il est indispensable de disposer d'une représentation continue des propriétés thermodynamiques de mélanges et de pouvoir calculer les équilibres entre phases.

3.2.1 Définitions et généralités

- Pour un mélange, chacun des constituants du mélange est pris dans l'état de référence corps pur, à la même température, à la même pression et dans le même état physique que le mélange.
- L'étude expérimentale précise des mélanges liquides a permis de constater un écart plus ou moins grand par rapport au volume du mélange. Cet écart appelé volume d'excès, caractérise le fait que le mélange n'est pas idéal. Ceci est généralisé pour les autres propriétés thermodynamiques ou on entend la notion d'excès de volume, excès d'enthalpie, excès d'entropie...
- La grandeur de mélange se caractérise par la différence entre la grandeur caractérisant le mélange et les grandeurs de chaque constituant pris dans l'état de référence, pondérées par leur composition. Par exemple :

$$V^M = V - \sum_i N_i v_i^0 \quad (3.47)$$

- Pour un mélange idéal, on a :

$$H^{id} = \sum_i N_i h_i^0 \quad (3.48)$$

La fugacité est définie à partir de la variation du potentiel chimique et de l'enthalpie libre de mélange :

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad (3.49)$$

$$G^M = RT \sum_i N_i \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right) \quad (3.50)$$

Le quotient des fugacités en mélange et dans l'état de référence est appelé « activité ».

- Lewis a défini la solution idéale par la relation suivante à T et P données :

$$f_i^{id} = f_i^0 x_i \quad (3.51)$$

ou f_i désigne la fugacité du composé i dans le mélange, l'exposant ^{id} le mélange idéal et ⁰ le corps pur.

- Pour un mélange réel, le coefficient d'activité γ_i permettant de mesurer l'écart de l'idéalité :

$$f_i = \gamma_i f_i^{id} \quad (3.52)$$

Ainsi, le coefficient d'activité est défini par :

$$\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^{\text{id}}} = \frac{f_i}{x_i f_i^{\text{id}}} \quad (3.53)$$

D'où on peut définir l'activité d'un corps par la relation suivante:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (3.54)$$

Donc le coefficient d'activité permet de mesurer l'écart d'idéalité d'un mélange par rapport à un mélange idéal.

En développant la relation (3.50) :

$$G^M = \sum_i N_i RT \ln a_i = G^E + \sum_i N_i RT \ln x_i \quad (3.55)$$

Le coefficient d'activité est lié à l'enthalpie libre d'excès par la relation suivante :

$$G^E(T, P, x) = \sum_i N_i RT \ln (\gamma_i)$$

où

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j} = RT \ln \gamma_i \quad (3.56)$$

- Différents modèles ont été développés pour calculer le coefficient d'activité, citons par exemple le modèle NRTL :

Il fut proposé en 1968 par Renon et Prausnitz [35] et repose sur l'expression de l'énergie interne de mélange en fonction des compositions locales.

Les expressions des coefficients d'activité et de l'enthalpie libre d'excès sont :

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_j C_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_j G_{ji} x_j} + \sum_j \frac{G_{ij} x_j}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(C_{kj} - \frac{\sum_k G_{kj} C_{kj} x_k}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (3.57)$$

Avec :

$$C_{ji} = \frac{\tau_{ij}}{RT}$$

(3.58)

$$G_{ij} = \text{Exp} \left(-\alpha_{ij} \frac{\tau_{ij}}{RT} \right) \quad (3.59)$$

$$\tau_{ii} = 0 \quad (3.60)$$

Et on peut déduire l'expression de l'enthalpie d'excès :

$$g^E = \sum_i x_i \sum_j \frac{x_j \text{Exp} \left(-\alpha_{ij} \frac{\tau_{ij}}{RT} \right)}{\sum_k x_k \text{Exp} \left(-\alpha_{ki} \frac{\tau_{ki}}{RT} \right)} \tau_{ji} \quad (3.61)$$

Les paramètres binaires (α_{ij} et τ_{ij}) sont ajustés à partir des données expérimentales. En général, les paramètres α_{ij} sont fixés (0,2 ou 0,3 et même 0,5 dépendant des familles de mélanges).

3.2.2 Equilibre entre phases

3.2.2.1 Calcul de l'enthalpie libre de Gibbs

Si nous calculons pour un mélange binaire l'enthalpie libre de Gibbs (à T et P données), deux cas (a et b) peuvent se présenter (Figure 3.3).

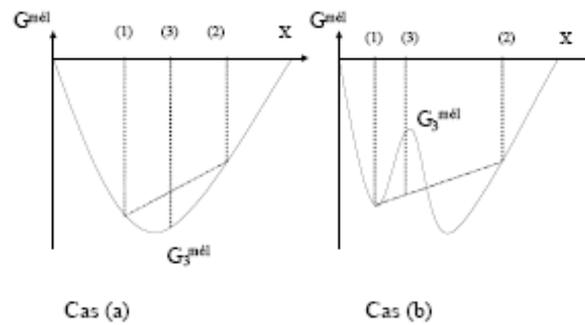


Figure 3.3 : Enthalpie de Gibbs en fonction de la composition.

Le cas a correspond a des températures et pressions où aucun équilibre ne se réalise.

Pour le cas b on a un équilibre entre phases. Les compositions des deux phases peuvent être lues sur le graphe.

Dans le cas (a), si on charge une cellule avec deux mélanges de composition (1) et (2), on obtient un mélange (3) dont l'enthalpie libre est supérieure à l'enthalpie libre de mélange : on a dans ce cas un mélange (3) monophasique stable.

Par contre, dans le cas (b), on obtient un mélange (3) dont l'enthalpie libre est inférieure à l'enthalpie libre de mélange : on a un mélange instable qui se sépare en deux phases produisant un équilibre de phases.

3.2.2.2 Calcul de l'équilibre thermodynamique

A l'équilibre thermodynamique, l'enthalpie libre de Gibbs est minimale :

$$dg_i(T, P) = 0 \quad (3.62)$$

Et comme on a :

$$dg_i = RT d \ln f_i \quad (3.63)$$

A partir de cette équation et en introduisant la notion de fugacité, nous aboutissons aux relations permettant le calcul d'équilibre "liquide-vapeur" :

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^V(T, P, y_i) \quad (3.64)$$

3.2.2 Equilibre entre phases

3.2.2.1 Calcul de l'enthalpie libre de Gibbs

Si nous calculons pour un mélange binaire l'enthalpie libre de Gibbs (à T et P données), deux cas (a et b) peuvent se présenter (Figure 3.3).

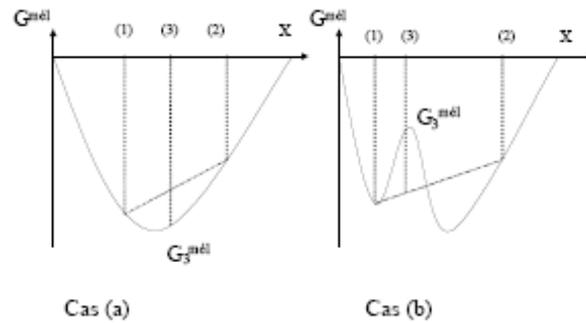


Figure 3.3 : Enthalpie de Gibbs en fonction de la composition.

Le cas a correspond a des températures et pressions où aucun équilibre ne se réalise.

Pour le cas b on a un équilibre entre phases. Les compositions des deux phases peuvent être lues sur le graphe.

Dans le cas (a), si on charge une cellule avec deux mélanges de composition (1) et (2), on obtient un mélange (3) dont l'enthalpie libre est supérieure à l'enthalpie libre de mélange : on a dans ce cas un mélange (3) monophasique stable.

Par contre, dans le cas (b), on obtient un mélange (3) dont l'enthalpie libre est inférieure à l'enthalpie libre de mélange : on a un mélange instable qui se sépare en deux phases produisant un équilibre de phases.

3.2.2.2 Calcul de l'équilibre thermodynamique

A l'équilibre thermodynamique, l'enthalpie libre de Gibbs est minimale :

$$dg_i(T, P) = 0 \quad (3.62)$$

Et comme on a :

$$dg_i = RT d \ln f_i \quad (3.63)$$

A partir de cette équation et en introduisant la notion de fugacité, nous aboutissons aux relations permettant le calcul d'équilibre "liquide-vapeur" :

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^V(T, P, y_i) \quad (3.64)$$

Il existe deux approches pour le calcul des équilibres "liquide-vapeur" : l'approche symétrique et l'approche dissymétrique.

3.2.2.3 L'approche dissymétrique

L'approche classique, appelée γ - ϕ , consiste à choisir une équation d'état pour la phase gaz et un modèle de solution pour la phase liquide. Ainsi la relation d'équilibre s'écrit :

$$\phi_i^V y_i P = \gamma_i x_i f_i^{0L} \quad (3.65)$$

3.2.2.4 L'approche symétrique

L'approche symétrique appelée ϕ - ϕ utilise une équation d'état cubique identique pour la phase gaz et la phase liquide. De là, l'équilibre thermodynamique s'écrit :

$$y_i \phi_i^V(T, P, y_i) = x_i \phi_i^L(T, P, x_i) \quad (3.66)$$

3.2.2.5 Les règles de mélanges

Les règles de mélange doivent pouvoir prendre en compte les caractères idéaux et non idéaux des solutions. L'objectif est de recalculer les paramètres a et b (équations cubiques) en tenant compte de l'influence mutuelle des composés.

- En commençant tout d'abord par les règles de mélanges classiques, en partant de l'équation d'état, en effectuant un développement du viriel sur le volume et en appliquant la thermodynamique statistique on a :

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (3.67)$$

Où

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.68)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.69)$$

k_{ij} est appelé paramètre d'interaction binaire ou constante de découplage qui prend en considération le fait que les interactions attractives entre les composés i et j sont différentes de celle entre ii et jj.

- Huron et Vidal [36] ont pris en compte des modèles basés sur le calcul de coefficient d'activité et des modèles par équation d'état :

$$G_Y^E(T, P \rightarrow \infty) = G_{\text{équation d'état}}^E(T, P \rightarrow \infty) \quad (3.70)$$

avec $v = b$ quand $P \rightarrow \infty$

$$a = b \left(\sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i} \right) + G_{P=\infty}^E \times C \right) \quad (3.71)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.72)$$

avec

$$C = \frac{r_1 - r_2}{LM \left(\frac{1 - r_1}{1 - r_2} \right)} \quad (3.73)$$

r_1 et r_2 dépendant de l'équation choisie.

En 1992, Wong et Sandler [37] ont conservé les règles de mélanges classiques obtenues par le développement du viriel. Ils ont adopté comme pour la règle de Huron et Vidal l'égalité des enthalpies libres d'excès, suivant les approches par équation d'état et par coefficient d'activité qui permet d'avoir une relation entre les paramètres d'attraction a et le co-volume b , on peut écrire d'après l'énergie libre d'Helmholtz :

$$A_{EOS}^E(T, P \rightarrow \infty, x) = A_V^E(T, P \rightarrow \infty, x) \quad (3.74)$$

En revanche, les auteurs ont considéré que l'énergie libre dépendait moins de la pression que l'enthalpie libre. Ainsi ils ont écrit :

$$A_{EOS}^E(T, P \rightarrow \infty, x) = A_V^E(T, P = 1 \text{ Bar}, x) \quad (3.75)$$

et comme on a :

$$G^E(T, P, x) = A^E(T, P, x) + PV^E \quad (3.76)$$

Ils ont négligé le produit PV^E devant A^E à basse pression, d'où ils ont obtenu :

$$A_{EOS}^E(T, P \rightarrow \infty, x) = A_V^E(T, P \rightarrow \infty, x) = A_V^E(T, P = 1, x) = G_V^E(T, P = 1, x) \quad (3.77)$$

Nous aboutissons aux règles de mélange de Wong-Sandler :

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j (b - \frac{a}{RT})}{1 - \left(\frac{\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i}}{RT} + \frac{G_V^E(T, P, x)}{CRT} \right)} \quad (3.78)$$

et

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (3.79)$$

avec :

$$\left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[\left(b - \frac{a}{RT}\right)_i + \left(b - \frac{a}{RT}\right)_j \right] (1 - k_{ij}) \quad (3.80)$$

On se limite ici à ces modèles de règles des mélanges toutefois il existe d'autres règles des mélanges dans la littérature comme celles de : Michelsen (MHV1 et MHV2), [38] et [39] qui a repris comme base le concept de la règle de mélange Huron-Vidal, en recalculant certes le paramètre a en déterminant l'enthalpie libre d'excès nulle.

3.3. Critères de stabilité et calcul des points critiques

Comme les corps purs, les mélanges présentent une zone super critique et une zone sous critique où l'on trouve des équilibres liquide vapeur. La connaissance du lieu des points critiques de mélanges est très importante car elle permet de déterminer les différentes zones de travail pour un procédé et de définir les limites d'une technique de séparation. La figure 5.1 illustre les différents types de lignes de points critiques que que l'on peut rencontrer. Elle a été établie par Scott et van Konynenburg [40] en 1980.

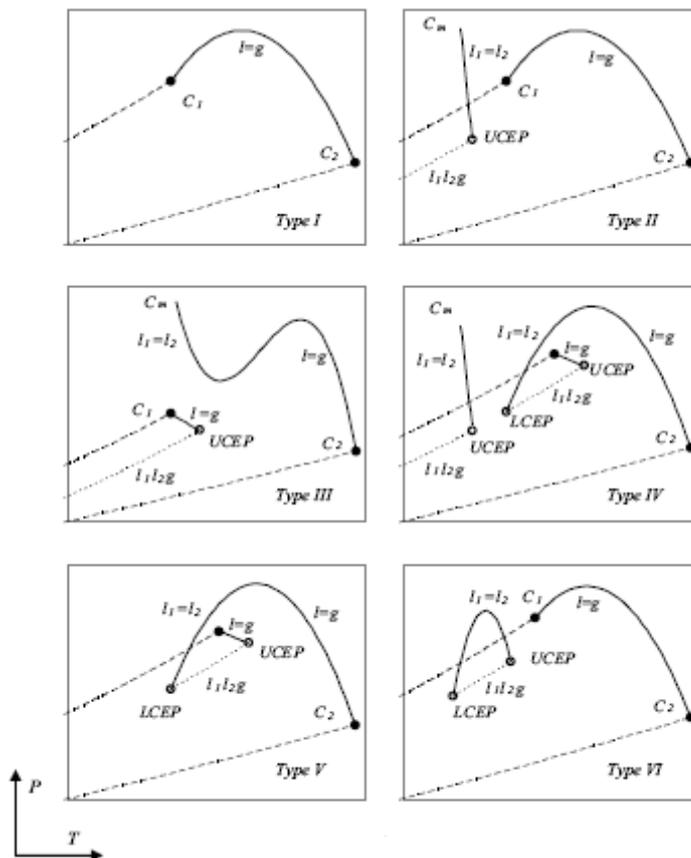


Figure 3.5 : Typologie des diagrammes de phases

3.3.1. Le corps pur

Griffiths et Wheeler [41] ont mentionné que les propriétés thermodynamiques pouvaient être classées en deux classes : les variables intensives f et les variables extensives ρ . Les variables qui sont uniformes pour tout un système à l'équilibre, par exemple la température T , la pression P et le potentiel chimique μ . Les variables extensives (ou densités) sont les variables discontinues lors d'un changement de phase.

Pour l'analyse de stabilité d'un corps en équilibre, par exemple une balle en mouvement dans une demi-sphère, il faut étudier la dérivée seconde de l'énergie potentielle par rapport aux variables de mouvement. La position d'équilibre est stable si la seconde dérivée est positive. Pour l'étude de la stabilité en Thermodynamique, il faut faire intervenir la matrice des dérivées secondes U (énergie interne) par rapport à toutes les variables et calculer le déterminant D :

$$D(S, V, n_1, \dots, n_{c-1}) = \begin{vmatrix} U_{SS} & U_{SV} & U_{Sn_1} \\ U_{VS} & U_{VV} & U_{Vn_1} \\ U_{n_1S} & U_{n_1V} & U_{n_1n_1} \end{vmatrix} \quad (3.81)$$

où,

$$U_{\rho_j \rho_k} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \rho_j \partial \rho_k} \right)_{\rho_i \neq j, k} \quad (3.82)$$

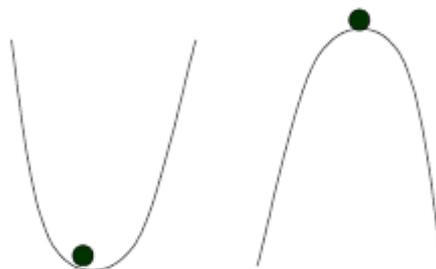
avec $\rho_j, \rho_k = S, V, n_1, \dots, n_{c-1}$.

Ainsi les critères de stabilité pour un corps pur, après calcul des déterminants sont :

$C_v > 0$ (Capacité calorifique isochore)

$\chi T > 0$ (facteur de compressibilité isotherme)

Et $\left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_{T, P} > 0$



Equilibre stable Equilibre instable

Figure 3.6 : Equilibres stable et instable.

Le système devient instable lorsque le déterminant est négatif. Par conséquent, C_v négatif.

Ainsi, nous avons une démixtion de phases (une phase liquide et une phase vapeur).

A la limite de stabilité (au point critique), le déterminant est nul. Ainsi, nous obtenons la relation qui concerne le calcul du point critique d'un corps pur :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (3.83)$$

Une deuxième condition s'obtient en écrivant la développée de Taylor à l'ordre 4 de l'énergie interne U par rapport à l'équilibre U^0 :

$$U = U^0(T, V^0) + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T dV^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial V^3}\right)_T dV^3 + \frac{1}{24} \left(\frac{\partial^4 U}{\partial V^4}\right)_T dV^4 + \theta(T, v) \quad (3.84)$$

La condition de stabilité impose (l'énergie minimale) :

$$U - (U^0 - PdV) > 0 \quad (3.85)$$

et ainsi :

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T dV^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial V^3}\right)_T dV^3 + \frac{1}{24} \left(\frac{\partial^4 U}{\partial V^4}\right)_T dV^4 > 0 \quad (3.86)$$

On aboutit ainsi aux conditions de la limite de stabilité, c'est-à-dire au point critique:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (3.87)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (3.88)$$

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0 \quad (3.89)$$

3.3.2 Les mélanges

Il est intéressant de connaître la stabilité d'un mélange avant d'effectuer un calcul d'équilibre liquide-vapeur ou pour valider un résultat de calcul. Pour connaître la stabilité d'un mélange analysons la courbe montrant l'enthalpie libre de Gibbs en fonction de la composition pour une température et pression données.

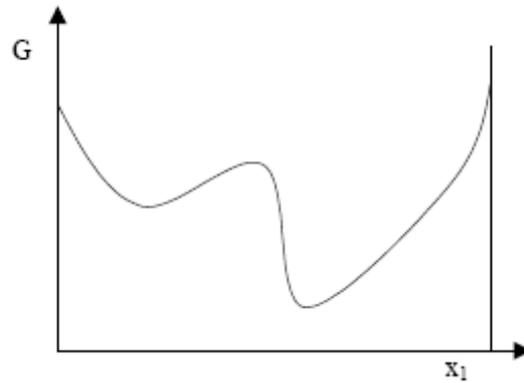


Figure 3.7 : Enthalpie libre de Gibbs (G) en fonction de la composition (x_1) à T et P données.

Dans tous les cas, il apparaît une zone où l'enthalpie libre de Gibbs est supérieure à la somme des enthalpies libres des composés purs. Cependant, comme l'enthalpie libre de Gibbs de mélange est minimale, nous avons alors une démixtion.

En 1982, Michelsen [42] a mis en œuvre le critère de stabilité par une minimisation du plan tangent. A partir d'une hypothétique démixtion de phase il a écrit :

$$\Delta G = \varepsilon \sum_i y_i (\mu_i(y) - \mu_i^0) \geq 0 \quad (3.90)$$

Où ε représente le nombre de moles de la phase II, $N-\varepsilon$ est le nombre de moles de la phase I et y la composition de la phase II.

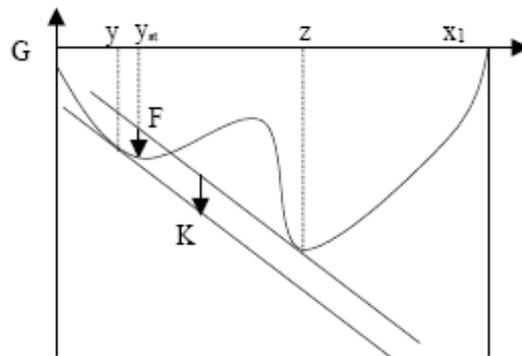


Figure 3.8 : Critère du plan tangent.

Puis, il a appliqué ce critère pour les points stationnaires en tenant compte que toutes les dérivées par rapport aux différentes variables sont nulles.

$$F(y) = \sum_i y_i (\ln(y_i) + \ln(\phi_i) - h_i) \geq 0 \quad (3.91)$$

Au point stationnaire ($k \geq 0$)

$$\ln(y_i) + \ln(\phi_i) - h_i = k \quad (3.92)$$

$$\text{Et en posant, } Y_i = \exp(-k) y_i \quad (3.93)$$

$$\ln(Y_i) + \ln(\Theta_i) - h_i = 0 \quad (3.94)$$

Où

$$y_i = \frac{Y_i}{\sum_i Y_i} \quad \text{et} \quad \sum_i Y_i \leq 1 \quad (3.95)$$

La méthode, consiste à minimiser la distance entre l'hyperplan tangent et la surface de l'enthalpie de libre de Gibbs. Si le système est stable le plan tangent doit toujours être sous la surface de l'enthalpie libre de Gibbs ; au contraire, une instabilité existe si on trouve une valeur négative pour cette distance.

3.3.3. Calcul du point critique

L'étude de stabilité des mélanges est très importante. De la même manière que pour les corps purs, le mélange est stable lorsque G ou A est minimale.

Réécrivons le critère de stabilité à partir de l'enthalpie libre de Gibbs. Le développement en série de Taylor de l'enthalpie libre de Gibbs autour du point d'équilibre donne :

$$\begin{aligned} G = & \sum_i n_i^0 \mu_i^0 + \sum_i \mu_i^0 \Delta n_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,P} \Delta n_i \Delta n_j + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^3 G}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right)_{T,P} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k + \\ & \theta(\Delta n^5) \end{aligned} \quad (3.96)$$

Avec

$$n_i = n_i^0 + \Delta n_i \quad (3.97)$$

$$V = V^0 + \Delta V \quad (3.98)$$

Et la condition de stabilité impose d'après la définition de l'enthalpie libre de Gibbs :

$$G - \sum_i n_i^0 \mu_i^0 - \sum_i \mu_i^0 \Delta n_i \geq 0 \quad (3.99)$$

Soit

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,P} \Delta n_i \Delta n_j + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^3 G}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right)_{T,P} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k + \theta(\Delta n^5) \geq 0 \quad (3.100)$$

Au point critique la relation précédente devient nulle et nous obtenons l'expression suivante :

$$G_{2x} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,P} = 0; \quad G_{3x} = \left(\frac{\partial^3 G}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right)_{T,P} = 0; \quad G_{4x} = \left(\frac{\partial^4 G}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k \partial n_l} \right)_{T,P} = 0 \quad (3.101)$$

Où x désigne les fractions molaires.

Heidemann et Khalil [43] ont montré que la condition de stabilité peut être réécrite à partir de l'énergie libre d'Helmholtz en considérant que la variation de densité est constante au point critique. Ainsi $\Delta V = 0$.

D'où :

$$A - A^\circ - \sum_i \mu_i^\circ \Delta n_i \geq 0 \quad (3.102)$$

Où A° correspond à l'énergie libre d'Helmholtz dans l'état initial. Ainsi le développement en série de Taylor entraîne :

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,V} \Delta n_i \Delta n_j + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^3 A}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right)_{T,V} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k + O(\Delta n^5) \geq 0 \quad (3.103)$$

Nous désignons par,

$$q_{ij} = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \ln(f_i)}{\partial n_j} \right)_{T,V} \quad (3.104)$$

Elément de la matrice Q. Comme T et V sont imposés, la condition de stabilité impose que le déterminant de Q soit positif et au point critique (limite de stabilité) on a :

$$\text{Det}(Q) = 0 \quad (3.105)$$

Ceci implique qu'il existe un vecteur ΔN (de composante n) tel que :

$$Q \Delta N = 0 \text{ et } \Delta N^T \Delta N = 1 \quad (3.106)$$

La deuxième condition se ramène à :

$$C = \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^3 A}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right)_{T,V} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k = 0 \quad (3.107)$$

3.3.4. Calcul du point critique pour la règle de mélange classique

Considérons les équations cubiques de la forme :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v-\delta_1 b)(v-\delta_2 b)} \quad (3.108)$$

L'expression du coefficient de fugacité est :

$$\begin{aligned} \ln \Phi_i = \ln \frac{v}{v-b} - \ln(Z) + \frac{B_i}{v-b} + \frac{1}{bRT(\delta_1 - \delta_2)} \left(A_i - \frac{a}{b} B_i \right) \ln \left(\frac{v + \delta_2 b}{v + \delta_1 b} \right) \\ + \frac{aB_i}{bRT(\delta_1 - \delta_2)} \left(\frac{\delta_2}{v + \delta_2 b} - \frac{\delta_1}{v + \delta_1 b} \right) \end{aligned} \quad (3.109)$$

A partir de la définition du coefficient de fugacité, nous déduisons l'expression de la fugacité :

$$f_i = \Phi_i z_i P \quad (3.110)$$

$$\ln f_i = \ln \left(\frac{z_i RT}{v-b} \right) + \frac{B_i}{v-b} + \frac{1}{bRT(\delta_1 - \delta_2)} \left(A_i - \frac{a}{b} B_i \right) \ln \left(\frac{v + \delta_2 b}{v + \delta_1 b} \right) + \frac{aB_i}{bRT(\delta_1 - \delta_2)} \left(\frac{\delta_2}{v + \delta_2 b} - \frac{\delta_1}{v + \delta_1 b} \right) \quad (3.111)$$

Les expressions de A_i et B_i sont :

$$A_i = \frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a}{\partial n_i} \quad \text{et} \quad B_i = \frac{\partial n b}{\partial n_i} \quad (3.112)$$

Michelsen [44] a exprimé différemment le critère de Heidemann et Khalil.

Du point de vue analytique, à partir de l'expression de fugacité, nous pouvons évaluer chaque élément de la matrice Q :

$$n_T Q_{ij} = RT \left\{ \frac{\delta_{ij}}{z_i} + F_1 (\beta_i + \beta_j) + F_1^2 \beta_i \beta_j + F_1 S_{ij} \right\} + \frac{a}{b} \left\{ F_3 \beta_i \beta_j + F_6 (2\beta_i \beta_j - \alpha_i \beta_j - \alpha_j \beta_i) - F_5 \frac{R_{ij}}{a} - F_6 \frac{S_{ij}}{b} \right\} \quad (3.113)$$

$$\text{Où : } \beta_i = \frac{B_i}{b}, \quad \alpha_i = \frac{A_i}{a}, \quad S_{ij} = \frac{\partial n B_i}{\partial n_j}, \quad R_{ij} = \frac{\partial n A_i}{\partial n_j} \quad (3.114)$$

$$F_1 = \frac{1}{v-1}, \quad F_2 = \frac{1}{\delta_1 - \delta_2} \left(\frac{\delta_1}{v + \delta_1} - \frac{\delta_2}{v + \delta_2} \right), \quad F_3 = \frac{1}{\delta_1 - \delta_2} \left(\frac{\delta_1^2}{(v + \delta_1)^2} - \frac{\delta_2^2}{(v + \delta_2)^2} \right) \quad (3.115)$$

$$F_5 = \frac{1}{\delta_1 - \delta_2} \ln \left(\frac{v + \delta_1}{v + \delta_2} \right), \quad F_6 = F_2 - F_5 \quad \text{et} \quad V = \frac{v}{b} \quad (3.116)$$

Le calcul du vecteur ΔN s'effectue par la résolution de la matrice triangulaire Q.

Pour le calcul de C, nous avons :

$$n_T^2 C = RT \left\{ -\sum_i \frac{\Delta N_i^2}{x_i^2} + 3\bar{N} (F_1 \bar{\beta})^2 + 2(F_1 \bar{\beta})^3 + F_1 (\bar{b} + 3\bar{b}\bar{N}) + F_1^2 \bar{\beta} \bar{b} \right\} + \frac{a}{b} \left\{ 3\bar{\beta}^2 (\bar{\alpha} - \bar{\beta})(2F_6 + F_3) - 2\bar{\beta}^3 F_4 - 3F_6 \bar{\beta} \bar{\alpha} + F_6 \bar{b} (5\bar{\beta} - 3\bar{\alpha}) - F_6 \bar{b} - F_3 \bar{\alpha} - F_3 \bar{Q} + F_3 \bar{b} (2\bar{N} + \bar{\beta}) \right\} \quad (3.117)$$

Où :

$$F_4 = \frac{1}{\delta_1 - \delta_2} \left(\frac{\delta_1^3}{(V + \delta_1)^3} - \frac{\delta_2^3}{(V + \delta_2)^3} \right) \quad (3.118)$$

$$\bar{\alpha} = \sum_i \Delta N_i \alpha_i, \quad \bar{\beta} = \sum_i \Delta N_i \beta_i, \quad \bar{N} = \sum_i \Delta N_i, \quad \bar{a} = \sum_i \sum_j \Delta N_i \Delta N_j \frac{1}{\alpha} \frac{\partial n A_i}{\partial n_j} \quad (3.119)$$

$$\bar{b} = \sum_i \sum_j \Delta N_i \Delta N_j \frac{1}{b} \frac{\partial n B_i}{\partial n_j}, \quad \bar{\alpha} = \sum_i \sum_j \sum_k \Delta N_i \Delta N_j \Delta N_k \frac{1}{\alpha} \frac{\partial^2 n A_i}{\partial n_j \partial n_k} \quad (3.120)$$

$$\bar{b} = \sum_i \sum_j \sum_k \Delta N_i \Delta N_j \Delta N_k \frac{1}{b} \frac{\partial^2 n B_i}{\partial n_j \partial n_k}, \quad \bar{Q} = \sum_i \sum_j \sum_k \Delta N_i \Delta N_j \Delta N_k \frac{1}{b^2} \frac{\partial n B_i \partial n B_i}{\partial n_j \partial n_k} \quad (3.121)$$

Pour les règles de mélanges classiques, nous avons :

$$a = \sum_i \sum_j z_i z_j a_{ij} \quad (3.122)$$

$$b = \sum_i z_i b_i \quad (3.123)$$

$$\text{Où } a_{ij} = \sqrt{a_i b_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.124)$$

Ainsi :

$$B_i = b_i, \quad A_i = 2 \sum_i z_i a_{ij} \quad (3.125)$$

$$S_{ij} = 0, \quad R_{ij} = 2 \frac{a_{ij}}{a}, \quad b = 0 \quad (3.126)$$

$$\bar{Q} = 0, \quad \bar{\alpha} = 0, \quad \bar{b} = 0 \quad (3.127)$$

Le calcul est rapide par la méthode analytique pour la détermination du point critique si on applique les règles de mélanges classiques. Par contre si on utilise d'autres règles de mélanges le calcul des différents paramètres de fugacité est difficile, c'est pourquoi il est intéressant d'utiliser d'autres méthodes qui se basent sur des différentielles numériques.

3.3.5. Méthode numérique

Michelsen [45] a proposé une méthode de calcul de point critique en utilisant des différentielles numérique. Puis en 1998 Stockfleth et Dohrn [46] ont repris ces recommandations.

Les éléments de la matrice Q sont calculés par différence numérique :

$$q_{ij} = \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial n_j} \right)_{T,V,n_i \neq j} = \frac{\ln f_i(T,\bar{v},\bar{x}) - \ln f_i(T,v,x)}{h} \quad (3.128)$$

Avec,

$$\bar{v} = v \frac{n_{tot}}{\bar{n}_{tot}}, \quad \bar{n}_{tot} = n_{tot} + h \quad \text{et} \quad \bar{x}_i = \frac{\bar{n}_i}{n_{tot} + h} \quad (3.129)$$

h est la perturbation numérique (h = 0.0001) et $\bar{n}_j = n_j + h$ (si nous effectuons la perturbation sur le composé j, les autres nombres de moles restent constants).

Pour le calcul du critère C, en écrivant la définition de la dérivée nous avons :

$$C = \sum_k \sum_j \sum_i \left(\frac{\partial^2 \ln f_i}{\partial n_j \partial n_k} \right)_{T,V,n_i \neq j,k} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k = \sum_i \sum_j \left[\Delta n_i \Delta n_j \sum_k \left(\frac{\partial q_{ij}}{\partial n_k} \right)_{T,V,n_i \neq k} \Delta n_k \right] \quad (3.130)$$

Or, à partir de la définition de la dérivée directionnelle selon le vecteur Δn , nous avons :

$$\sum_k \left(\frac{\partial q_{ij}}{\partial n_k} \right)_{T,V,n_i \neq j,k} \Delta n_k = \lim_{s \rightarrow 0} \left(\frac{\partial [q_{ij}(n + s \Delta n, T, V)]}{\partial s} \right) = q'_{ij} \quad (3.131)$$

Finalement on a :

$$C = \sum_k \sum_j \sum_i \left(\frac{\partial^2 \ln f_i}{\partial n_j \partial n_k} \right)_{T,V,n_i \neq j,k} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k = \sum_i \sum_j \Delta n_i \Delta n_j q'_{ij} \quad (3.132)$$

Pour calculer q'_{ij} nous servons de la relation suivante :

$$q'_{ij} = \frac{q_{ij}(T,\bar{v},\bar{n}) - q_{ij}(T,v,n)}{\varepsilon} \quad (3.133)$$

Avec :

$$\bar{n}_i = \left(x_i + \varepsilon \frac{\Delta n_i}{n_{tot}} \right) n_{tot}, \quad \bar{n}_{tot} = \sum_i \bar{n}_i \quad \text{et} \quad \bar{v} = v \frac{n_{tot}}{\bar{n}_{tot}} \quad (3.134)$$

ε est la perturbation numérique.

Chapitre IV

Résultats et Discussions

Dans ce chapitre, tous les résultats issus des mesures expérimentales et de la modélisation, pour les trois systèmes : R116 + R134a, R152a + CO₂ et R116 + R143a, sont présentés et discutés.

4.1 Le système R116 + R134a

Le réfrigérant Hexafluoroethane dont le code ASHRAE est R116, est un dérivé de l'éthane par une substitution complète par des atomes de Fluor, d'où sa formule chimique CF₃-CF₃. Ses propriétés critiques sont montrées dans le tableau 4.1 suivant:

Tableau 4.1 : Propriétés du R116

P _c (MPa)	T _c (K)
3,042	293,035

Le R116 est un gaz non inflammable pratiquement insoluble dans l'eau mais très peu soluble dans l'alcool. Il trouve une de ses applications principales dans le domaine de la réfrigération. A cause de l'énergie assez importante de la liaison C-F, le R116 est assez inerte et malheureusement aussi un des gaz qui sont assez stables et causent un effet de serre avec une durée de vie dans l'atmosphère de 10.000 années, et un GWP (Global Warming Potential) de 9000. Cependant il a un potentiel de déplétion de la couche d'ozone ODP (Ozone Depletion Potential) pratiquement nul.

Le R134a est un alcane halogéné pouvant être utilisé comme réfrigérant. Il est caractérisé par un ODP aussi pratiquement nul et par certaines propriétés thermodynamiques similaires à celles du R12 (dichlorodifluoromethane). Le R134a est un gaz inerte utilisé surtout comme réfrigérant à haute température, pour des applications domestiques et la climatisation automobile. Il a aussi d'autres applications telles que les industries plastiques, la déshumidification, etc. R134a est soumis à certaines restrictions de par sa contribution au réchauffement du climat et dans certains pays, il a été même remplacé par des substituts inoffensifs. Sa formule chimique est CH₂FCF₃ et ses propriétés critiques sont montrées dans le tableau 4.2 suivant :

Tableau 4.2: Propriétés du R134a

P _c (MPa)	T _c (K)
4,064	374,25

4.1.1 Etude du mélange R116 + R134a

L'étude des corps purs en utilisant la cellule saphir avec échantillonneurs fixes, a permis d'ajuster les coefficients de la fonction alpha de Mathias-Copeman associée à l'équation d'état cubique PR. Les tableaux 4.3 & 4.4 présentent les différents coefficients et les tensions de vapeur expérimentales (précision $\pm 0,0004\text{MPa}$) et calculées par le biais de l'équation de Peng-Robinson associée à la fonction alpha de Mathias-Copeman,

respectivement. La règle de mélange utilisée est celle de Wong-Sandler, et le modèle d'activité est NRTL où l'un des paramètres α est fixé à 0,3 du fait que l'un des composés est polaire.

Tableau 4.3 : Coefficients de la fonction de Mathias-Copeman pour le R116.

C_1	0,8128
C_2	-1,1603
C_3	5,0299

Tableau 4.4 : Pressions Expérimentales et calculées du R116.

T (K)	P_{exp} (MPa)	P_{cal} (MPa)
253,65	1,0629	1,0641
258,46	1,2264	1,2263
263,45	1,4153	1,4139
268,33	1,6211	1,6181
273,29	1,8500	1,8486
278,19	2,1006	2,1011
283,25	2,3858	2,3902
288,20	2,6976	2,7037
290,22	2,8329	2,8410
291,22	2,9034	2,9111
292,22	2,9762	2,9827

Les paramètres de Mathias-Copeman pour le R134a sont pris de la Réf [47] et sont comme suit :

Tableau 4.5 : Coefficients de la fonction de Mathias-Copeman pour le R134a.

C_1	0,849763
C_2	0,0065855
C_3	-0,053559

Le biais et la déviation relative des valeurs absolues de la grandeur U sont définis comme suit:

Biais :

$$BIASU = (100/N) \sum ((U_{exp} - U_{cal}) / U_{exp}) \quad (4.1)$$

Déviation relative des valeurs absolues :

$$MRDU = (100/N) \sum |(U_{cal} - U_{exp}) / U_{exp}| \quad (4.2)$$

Ainsi, pour les tensions de vapeur du R116 la déviation relative est de 0,15% avec un biais de 0,08%.

Le système R116 + R134a est étudié avec la cellule avec échantillonneurs fixes dans la gamme de températures 263-353 K. Pour chaque cas, en dessous et au dessus de la température critique de R116, quatre isothermes ont été mesurées, respectivement. Ce système ne présente pas d'azéotrope et a un comportement quasi idéal. Les résultats sont montrés dans le tableau 4.6 suivant:

Tableau 4.6: Pressions et compositions des phases vapeur et liquide en équilibre pour le système R116 (1) – R134a (2)

Expérimentales		Calculées			Déviations	
P_{exp}/MPa	x_1	y_1	x_{1cal}	$y_{1, cal}$	Δx	Δy
$T = 263,43 \text{ K}$						
0,1957	0	0	0	0		
0,4001	0,0560	0,4898	0,0580	0,4927	-0,0020	-0,0028
0,5860	0,1223	0,6537	0,1255	0,6555	-0,0032	-0,0018
0,6998	0,1767	0,7137	0,1767	0,7138	0,0000	-0,0001
0,7748	0,2188	0,7443	0,2169	0,7436	0,0019	0,0007
0,8806	0,2900	0,7808	0,2869	0,7782	0,0031	0,0026
1,0132	0,4202	0,8195	0,4131	0,8149	0,0072	0,0047
1,1542	0,6053	0,8581	0,6169	0,8539	-0,0120	0,0042
1,3189	0,8567	0,9232	0,8615	0,9221	-0,0048	0,0011
1,4153	1	1	1	1		

$T = 273,32 \text{ K}$

0,2871	0	0	0	0		
0,4832	0,0412	0,3794	0,0456	0,3875	-0,0044	-0,0081
0,8305	0,1504	0,6378	0,1510	0,6439	-0,0005	-0,0061
1,0312	0,2384	0,7140	0,2350	0,7163	0,0035	-0,0023
1,2315	0,3618	0,7700	0,3551	0,7689	0,0067	0,0011
1,4527	0,5636	0,8245	0,5669	0,8205	-0,0033	0,0040
1,5952	0,7148	0,8641	0,7262	0,8608	-0,011	0,0033
1,7248	0,8552	0,9143	0,8602	0,9125	-0,0050	0,0018
1,8620	1	1	1	1		

$T = 283,22 \text{ K}$

0,4072	0	0	0	0		
0,6085	0,0394	0,3048	0,0397	0,3116	-0,0003	-0,0068
0,8217	0,0883	0,4796	0,0892	0,4871	-0,0009	-0,0075
1,0585	0,1540	0,5948	0,1546	0,6012	-0,0006	-0,0064
1,2450	0,2200	0,6591	0,2179	0,6623	0,0021	-0,0032
1,4367	0,3058	0,7093	0,3002	0,7108	0,0056	-0,0015
1,6551	0,4299	0,7581	0,4287	0,7569	0,0012	0,0012
1,8532	0,5734	0,8013	0,5826	0,7981	-0,0092	0,0032
2,0811	0,7529	0,8585	0,7635	0,8568	-0,010	0,0017
2,2671	0,8992	0,9278	0,9004	0,9270	-0,0012	0,0008
2,3920	1	1	1	1		

$T = 288,30 \text{ K}$

0,4836	0	0	0	0		
0,7927	0,0582	0,3649	0,0596	0,3729	-0,0014	-0,0080

1,0711	0,1234	0,5243	0,1244	0,5331	-0,0010	-0,0088
1,2827	0,1849	0,6041	0,1833	0,6102	0,0017	-0,0061
1,5420	0,2792	0,6749	0,2735	0,6783	0,0057	-0,0034
1,7831	0,3922	0,7277	0,3867	0,7279	0,0056	-0,0002
2,0309	0,5424	0,7781	0,5439	0,7747	-0,0015	0,0034
2,2260	0,6718	0,8195	0,6810	0,8160	-0,0092	0,0035
2,4784	0,8376	0,8890	0,8446	0,8879	-0,0070	0,0011
2,5685	0,8993	0,9243	0,9013	0,9230	-0,0020	0,0013
2,6976	1	1	1	1		

$T = 293,29 \text{ K}$

0,5663	0	0	0	0		
0,8385	0,0471	0,2989	0,0478	0,3055	-0,0007	-0,0066
1,1730	0,1173	0,4891	0,1182	0,4979	-0,0009	-0,0088
1,3250	0,1552	0,5471	0,1553	0,5543	-0,0001	-0,0072
1,4482	0,1898	0,5856	0,1887	0,5919	0,0011	-0,0063
1,6674	0,2622	0,6415	0,2574	0,6465	0,0048	-0,0050
1,8689	0,3413	0,6854	0,3353	0,6875	0,0060	-0,0021
2,0700	0,4375	0,7253	0,4323	0,7236	0,0052	0,0017
2,2676	0,5468	0,7614	0,5465	0,7583	0,0003	0,0031
2,4540	0,6523	0,7971	0,6599	0,7941	-0,0076	0,0030
2,6787	0,7804	0,8495	0,7879	0,8472	-0,0075	0,0023
2,7665	0,8298	0,8738	0,8351	0,8727	-0,0053	0,0011
2,8317	0,8668	0,8953	0,8697	0,8942	-0,0029	0,0011

$T = 313,31 \text{ K}$

1,0147	0	0	0	0		
--------	---	---	---	---	--	--

Modélisation Des Systèmes De Production De Froid

1,3364	0,0446	0,2135	0,0445	0,2171	0,0001	-0,0036
1,6906	0,1005	0,3644	0,1012	0,3681	-0,0007	-0,0036
1,9475	0,1479	0,4431	0,1478	0,4445	0,0001	-0,0014
2,3786	0,2412	0,5373	0,2401	0,5375	0,0011	-0,0002
2,6633	0,3152	0,5835	0,3141	0,5838	0,0011	-0,0003
2,9443	0,4011	0,6238	0,3999	0,6223	0,0012	0,0015
3,2301	0,4949	0,6561	0,5006	0,6567	-0,0057	-0,0006
3,4302	0,5686	0,6741	0,5778	0,6781	-0,0092	-0,0040

$T = 333,32 \text{ K}$

1,6804	0	0	0	0		
1,9103	0,0261	0,0985	0,0254	0,0962	0,0007	0,0023
2,2329	0,0655	0,2073	0,0661	0,2068	-0,0006	0,0005
2,5544	0,1091	0,2924	0,1101	0,2895	-0,0010	0,0029
3,1583	0,2044	0,4028	0,2054	0,3973	-0,0010	0,0055
3,5243	0,2730	0,4450	0,2746	0,4412	-0,0016	0,0038
3,8551	0,3498	0,4676	0,3498	0,4676	0,0000	0,0000
3,9955	0,3913	0,4615	0,3888	0,4722	0,0025	-0,0107

$T = 353,20 \text{ K}$

2,6360	0	0	0	0		
2,8747	0,0254	0,0652	0,0242	0,0591	0,0012	0,0061
3,0817	0,0467	0,1105	0,0474	0,1062	-0,0007	0,0044
3,3265	0,0746	0,1558	0,0757	0,1531	-0,0011	0,0027
3,4297	0,0864	0,1731	0,0880	0,1703	-0,0016	0,0028
3,7007	0,1205	0,2109	0,1217	0,2090	-0,0012	0,0019
3,8323	0,1382	0,2254	0,1392	0,2245	-0,0010	0,0009

3,9781	0,1598	0,2377	0,1596	0,2389	0,0002	-0,0012
4,0293	0,1681	0,2417	0,1672	0,2432	0,0009	-0,0015
4,1610	0,1945	0,2560	0,1882	0,2520	0,0063	0,0040

La précision sur les valeurs expérimentales est de 1,5%. Concernant la modélisation, les règles de mélange de Wong-Sandler associées au modèle de coefficient d'activité NRTL ($\alpha_{ij} = 0,3$) ont été utilisées pour représenter les résultats et ajuster les différents paramètres. Les valeurs des biais et des écarts relatifs sont données dans le Tableau 4.7. Les écarts relatifs sont en général inférieurs à 2,4% et à 2,3%, pour les compositions en phase vapeur et liquide,

respectivement. Les différentes isothermes pour les deux cas (en dessous/au dessus du point critique du R116) sont montrées dans la figure 4.1 suivante :

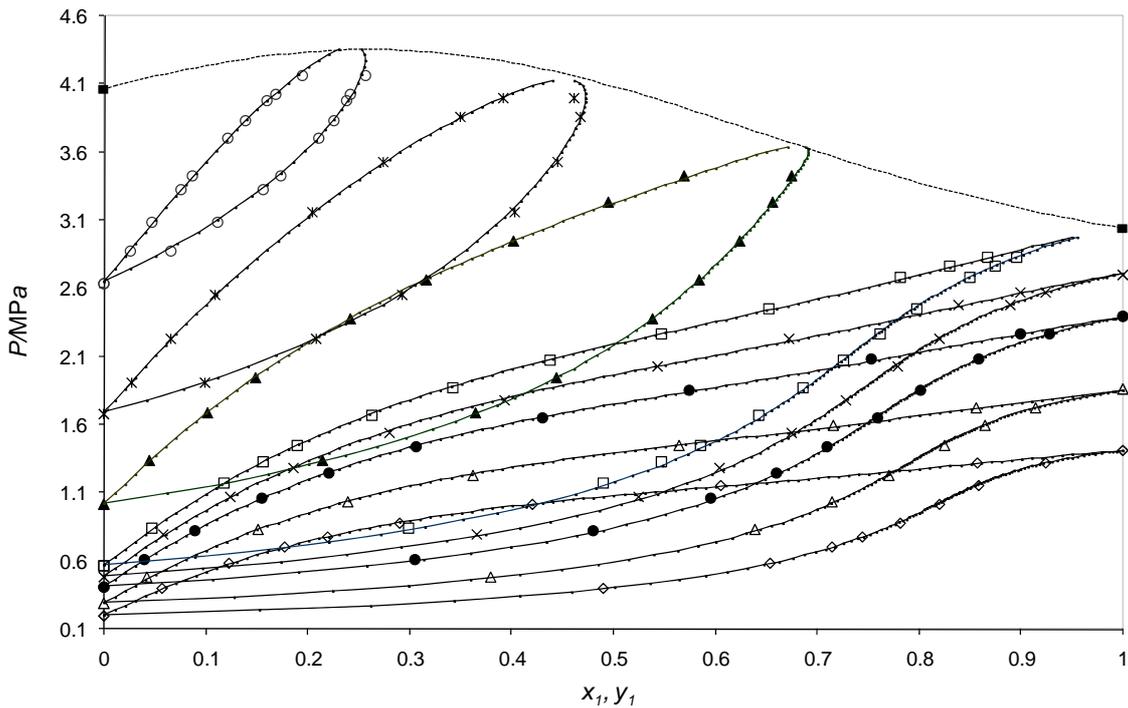


Figure 4.1 : Isothermes d'équilibres "liquide vapeur" du système R116 (1) – R134a (2)

◇: 263,43 K, Δ: 273,32 K, ● : 283,22 K, × : 288,30 K, □: 293,29 K, ▲: 313,31 K,
 *: 333,32 K, ○: 353,20 K.

----: Courbe critique du mélange calculée

■ : Points critiques des constituants purs.

Tableau 4.7 Tableau des écarts relatifs et absolus

T/K	Bias x%	MRD x%	Bias y%	MRD y%
263,43	-0,40	1,50	0,09	0,31
273,32	-3,37	2,40	-0,31	0,66
283,22	-3,40	0,90	-0,53	0,71
288,30	-2,70	1,10	-0,48	0,72
293,29	-2,50	0,90	-0,50	0,75
313,31	-1,60	0,60	-0,44	0,50
333,32	1,90	0,90	0,50	1,20
353,20	4,80	1,70	2,00	2,30

4.1.2 Comparaison avec la littérature

Ce système a été considéré par Kleiber [48] à des températures de 250 et 275 K où des paramètres d'interactions pour le modèle NRTL utilisés avec la règle de mélange de Wong-Sandler, ont été calculés, par calage des données obtenues. Les résultats sont montrés dans le tableau 4.8 où il peut être constaté que le biais et la déviation moyenne relative (MRD) sont assez élevés, particulièrement à 275 K, comparativement aux valeurs issues du présent travail à une température de 273,32 K, très proche de 275 K. Une évaluation critique de la méthode expérimentale de Kleiber permet de suggérer que des erreurs systématiques pouvaient être commises durant la phase d'échantillonnage, aux conditions d'équilibre. Ceci influait d'une manière prépondérante sur la qualité des résultats rapportés [48]. La méthode d'échantillonnage n'a pas été assez décrite dans la littérature pour permettre qu'elle soit plus commentée Réf. [48]. Plusieurs études utilisant le mécanisme d'échantillonnage adopté dans le présent travail ont confirmé sa fiabilité [48].

Les paramètres d'interaction issus des valeurs expérimentales obtenues dans le présent travail ont été utilisés pour le calcul des pressions P et des fractions molaires y de la phase vapeur, pour une comparaison avec celles obtenues par Kleiber à 275,00 K. Les déviations sur P et y sont montrées sur la figure 4.2, indiquant une irrégularité et une dispersion des résultats de Kleiber.

Tableau 4.8 Tableau des écarts relatifs et absolus.

T /K	Bias x %	MRD x %	Bias y %	MRD y %
------	----------	---------	----------	---------

275,00	- 12,00	1,50	-1,50	1,60
250,00	- 3,20	0,42	-0,46	0,65

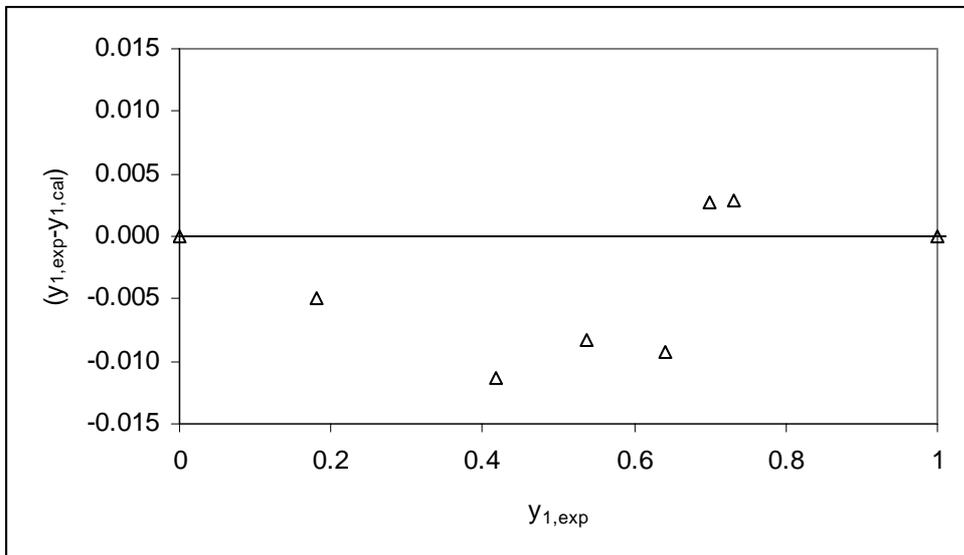
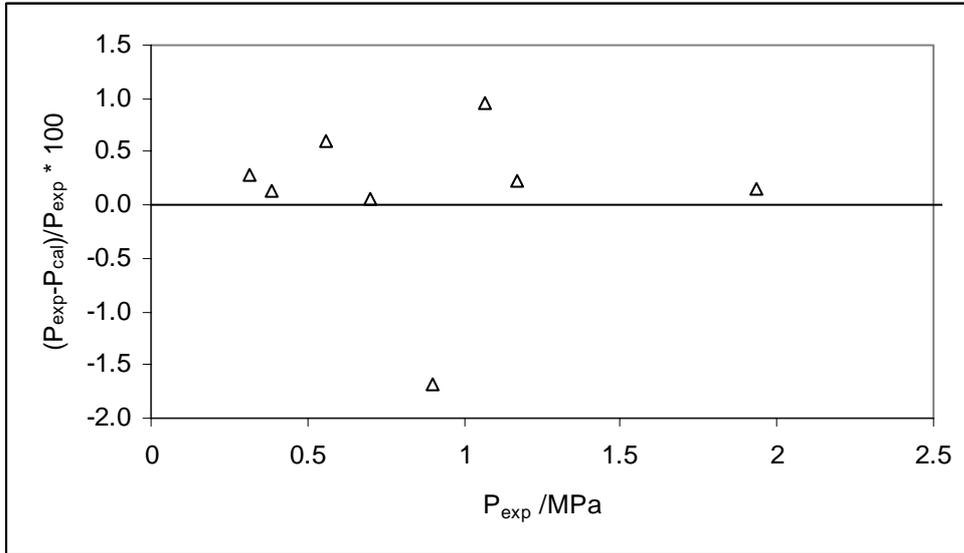


Figure 4.2 Déviations des pressions et les compositions de la phase vapeur de Kleiber traitées par le présent modèle.

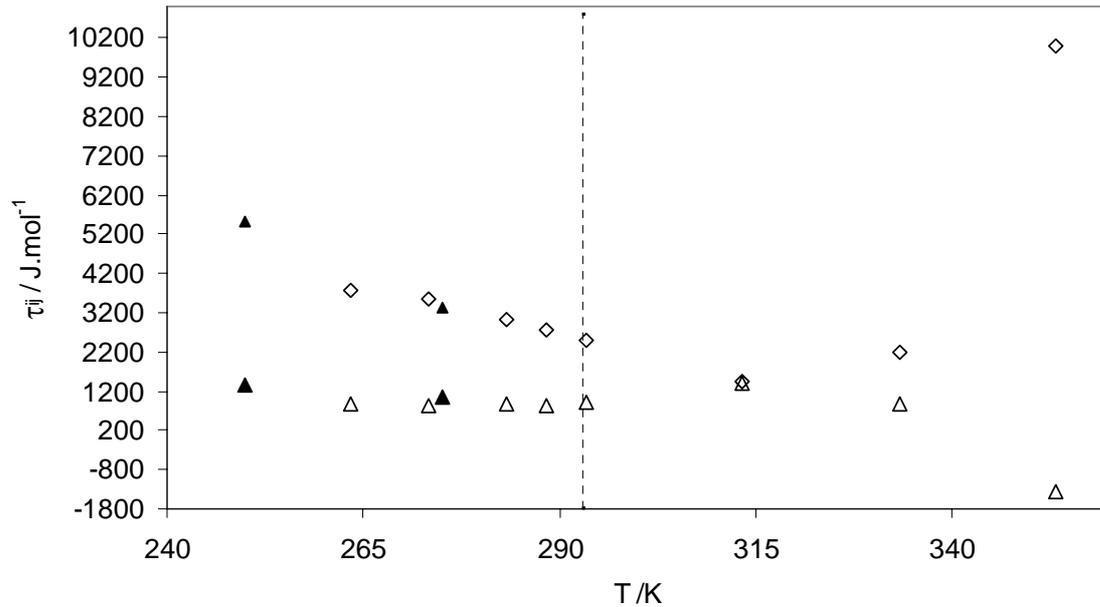


Figure 4.3: Paramètres d'interaction binaires τ_{12} (◇) et τ_{21} (△) en fonction de la température. Symboles solides: paramètres déterminés à partir des données de Kleiber [48], la ligne verticale en pointillés représente la température critique du R116.

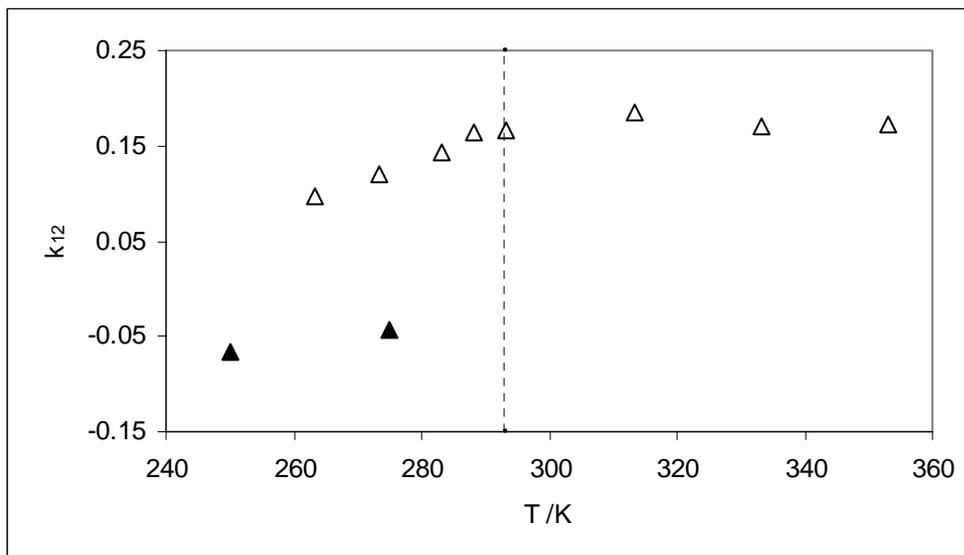


Figure 4.4: Variation du paramètre d'interaction k_{12} avec la température; symboles solides: paramètre déterminé à partir des données de Kleiber [48].

4.2 Le système CO₂ + R152a

Dans cette section, le Dioxyde de Carbone (CO₂), dont le code ASHRAE est R744, est étudié. Les coordonnées critiques de ce composé sont montrées dans le Tableau 4.9 :

Tableau 4.9 : Propriétés du R744

P _c (MPa)	T _c (K)
7,377	304,20

Le dioxyde de carbone CO₂ (R744) est un composé majeur dans le cycle de carbone. Il est très important pour un équilibre normal de plusieurs espèces ainsi que de celui de la planète. Approximativement il est présent en pleine atmosphère, avec une concentration moyenne de 383 ppm en volume [49]. Cependant cette concentration est sujette à des variations avec la période de l'année et d'une région à l'autre.

Le dioxyde de carbone est un gaz à effet de serre assez important, parce qu'il transmet de la lumière visible mais absorbe dans l'infrarouge. La tendance à la hausse des quantités de dioxyde de carbone est principalement due à des émissions issues de procédés de combustion, industries, les transports, etc. Le dioxyde de carbone inorganique est surtout généré par les volcans et autres procédés géothermiques.

Les paramètres de Mathias-Copeman sont pris de la Réf. [47] et sont comme suit:

Tableau 4.10 : Coefficients de la fonction de Mathias-Copeman pour le R744.

C ₁	0,704606
C ₂	-0,314862
C ₃	1,89083

1,1-Difluoroéthane, C₂H₄F₂, R152a, Cas n°: 75-37-6 est composé de carbone, d'hydrogène et de fluor. Il est incolore à des conditions standard de température et de pression. Il est classé comme un aliphatique halogéné pouvant être utilisé pour la réfrigération et comme un produit aérosol conforme aux contraintes imposées aux composés organiques volatiles (COV).

Les coordonnées critiques de ce composé sont dans le tableau 4.11:

Tableau 4.11 : Propriétés du R152a

P_c (MPa)	T_c (K)
4,499	386,35

L'étude du corps pur utilisant la cellule saphir avec échantillonneurs fixes, a permis d'ajuster les coefficients de la fonction alpha de Mathias-Copeman associée à l'équation d'état cubique Peng-Robinson. Le tableau 4.12 présente les différents coefficients et le tableau 4.13 montre les tensions de vapeur expérimentales (précision $\pm 0,0004$ MPa) et calculées par PR + Mathias-Copeman.

Tableau 4.12 : Coefficients de la fonction de Mathias-Copeman pour le R152a.

C_1	0,82549
C_2	-0,74729
C_3	3,44620

Tableau 4.13 : Pressions Expérimentales et calculées

T(K)	P_{exp} (MPa)	P_{cal} (MPa)
253,68	0,1152	0,1153
258,44	0,1422	0,1422
263,39	0,1749	0,1750
268,32	0,2137	0,2131
273,23	0,2568	0,2569
278,19	0,3081	0,3077
283,31	0,3685	0,3676
288,27	0,4329	0,4335
293,23	0,5068	0,5078
298,17	0,5903	0,5907
303,37	0,6876	0,6884
308,31	0,7910	0,7918
313,19	0,9045	0,9049
318,25	1,0348	1,0342
323,26	1,1754	1,1754
328,12	1,3268	1,3255
333,37	1,5023	1,5012
338,19	1,6835	1,6818
343,10	1,8796	1,8795
348,26	2,1046	2,1058

4.2.1 Etude du mélange R744 + R152a

Le système R744 + R152a est aussi étudié avec la cellule avec échantillonneurs fixes dans la gamme de températures 258-343 K, avec trois isothermes correspondant à la température en dessous de la température critique de R744 et trois autres ont été mesurées au-dessus de cette dernière. Ce système ne présente pas d'azéotrope et a un comportement quasi idéal. La précision sur les nombres de moles est de 2%. Les règles de mélange Wong-Sandler

associées au modèle de coefficient d'activité NRTL ($\alpha_{ij} = 0,3$) sont utilisées pour représenter les résultats et ajuster les différents paramètres. Les valeurs des biais et des écarts relatifs sont données dans le Tableau 4.15.

Tableau 4.14 : Pressions et compositions des phases vapeur et liquide en équilibre pour le système R744 (1) – R152a (2)

P_{exp}/MPa	x_l	y_l	$x_{l,cal}$	$y_{l,cal}$	Δx	Δy
$T = 258,44 \text{ K}$						
0,1440	0,0000	0	0	0		
3,9255	0,1241	0,6264	0,1299	0,6266	-0,0058	-0,0002
5,8870	0,2249	0,7794	0,2306	0,7709	-0,0057	0,0085
8,6050	0,3586	0,8658	0,3614	0,8627	-0,0028	0,0031
1,1022	0,4748	0,9105	0,4722	0,9068	0,0026	0,0037
1,3363	0,5860	0,9378	0,5772	0,9348	0,0088	0,0030
1,5068	0,6603	0,9516	0,6532	0,9502	0,0071	0,0014
1,7806	0,7793	0,9690	0,7757	0,9698	0,0036	-0,0008
1,9646	0,8586	0,9800	0,8574	0,9809	0,0012	-0,0009
2,2940	1	1	1	1		
$T = 278,25 \text{ K}$						
0,3117	0	0	0	0		
0,7628	0,1424	0,6021	0,1449	0,5995	-0,0025	0,0026
1,0818	0,2416	0,7411	0,2451	0,7341	-0,0035	0,0070
1,4434	0,3541	0,8209	0,3534	0,8163	0,0007	0,0046
1,8158	0,4641	0,8724	0,4599	0,8679	0,0042	0,0045
2,4169	0,6298	0,9217	0,6237	0,9201	0,0061	0,0016

Modélisation Des Systèmes De Production De Froid

2,7766	0,7241	0,9423	0,7183	0,9422	0,0058	0,0001
3,3002	0,8516	0,9682	0,8503	0,9686	0,0013	-0,0004
3,6193	1	1	1	1		

$T = 298,84 \text{ K}$

0,6044	0	0	0	0		
0,8566	0,0539	0,2811	0,0537	0,2870	0,0002	-0,0059
1,2006	0,1285	0,5036	0,1294	0,4997	-0,0009	0,0039
1,5657	0,2044	0,6306	0,2079	0,6263	-0,0035	0,0043
2,2241	0,3370	0,7570	0,3419	0,7530	-0,0049	0,0040
2,9121	0,4707	0,8291	0,4710	0,8268	-0,0003	0,0023
3,4703	0,5736	0,8673	0,5690	0,8668	0,0046	0,0005
4,2183	0,6928	0,9063	0,6928	0,9063	0,0000	0,0000
4,8098	0,7863	0,9313	0,7849	0,9313	0,0014	0,0000
5,2691	0,8537	0,9490	0,8518	0,9490	0,0019	0,0000
5,9322	0,9354	0,9741	0,9374	0,9742	-0,0020	-0,0001
6,5026	1	1	1	1		

$T = 308,37 \text{ K}$

0,8125	0	0	0	0		
1,1916	0,0722	0,3157	0,0713	0,3260	0,0009	-0,0103
1,5738	0,1420	0,4930	0,1421	0,4940	-0,0001	-0,0010
1,9863	0,2148	0,6097	0,2174	0,6060	-0,0026	0,0037
2,4474	0,2950	0,6937	0,2980	0,6886	-0,0030	0,0051
3,2039	0,4194	0,7783	0,4214	0,7751	-0,0020	0,0032
3,8496	0,5197	0,8239	0,5189	0,8237	0,0008	0,0002
4,5178	0,6201	0,8621	0,6139	0,8609	0,0062	0,0012

5,2406	0,7176	0,8922	0,7111	0,8922	0,0065	0,0000
5,9377	0,7994	0,9179	0,7994	0,9175	0,0000	0,0004
6,5836	0,8755	0,9387	0,8747	0,9391	0,0008	-0,0004
6,9820	0,9152	0,9507	0,9165	0,9525	-0,0013	-0,0018
7,2005	0,9355	0,9594	0,9375	0,9600	-0,0020	-0,0006

$T = 323,30 \text{ K}$

1,1855	0	0	0	0		
1,6868	0,0743	0,2788	0,0739	0,2892	0,0004	-0,010
2,2083	0,1497	0,4515	0,1504	0,4541	-0,0007	-0,0026
2,5545	0,1999	0,5295	0,2005	0,5285	-0,0005	0,0010
3,2220	0,2908	0,6352	0,2939	0,6292	-0,0031	0,0060
3,7500	0,3615	0,6909	0,3643	0,6850	-0,0028	0,0059
4,4350	0,4516	0,7417	0,4508	0,7386	0,0008	0,0031
5,1337	0,5398	0,7808	0,5342	0,7794	0,0056	0,0014
6,0221	0,6320	0,8206	0,6342	0,8183	-0,0022	0,0023
6,9335	0,7319	0,8482	0,7316	0,8480	0,0003	0,0002
7,3614	0,7760	0,8546	0,7764	0,8586	-0,0003	-0,0040
7,6482	0,8088	0,8522	0,8068	0,8638	0,0020	-0,0116

$T = 343,20 \text{ K}$

1,8917	0	0	0	0		
2,6048	0,0826	0,2400	0,0839	0,2511	-0,0013	-0,0111
3,3138	0,1628	0,3915	0,1634	0,3960	-0,0005	-0,0045
3,9365	0,2310	0,4847	0,2312	0,4820	-0,0002	0,0027
4,6958	0,3117	0,5657	0,3116	0,5566	0,0001	0,0091
5,2202	0,3651	0,6012	0,3659	0,5952	-0,0008	0,0060

6,0298	0,4491	0,6467	0,4482	0,6403	0,0009	0,0064
6,5459	0,5001	0,6640	0,5005	0,6616	-0,0004	0,0024
7,1663	0,5650	0,6794	0,5650	0,6794	0,0000	0,0000
7,4117	0,5941	0,6710	0,5921	0,6832	0,0020	-0,0122

Les différentes isothermes sont présentées sur la figure suivante :

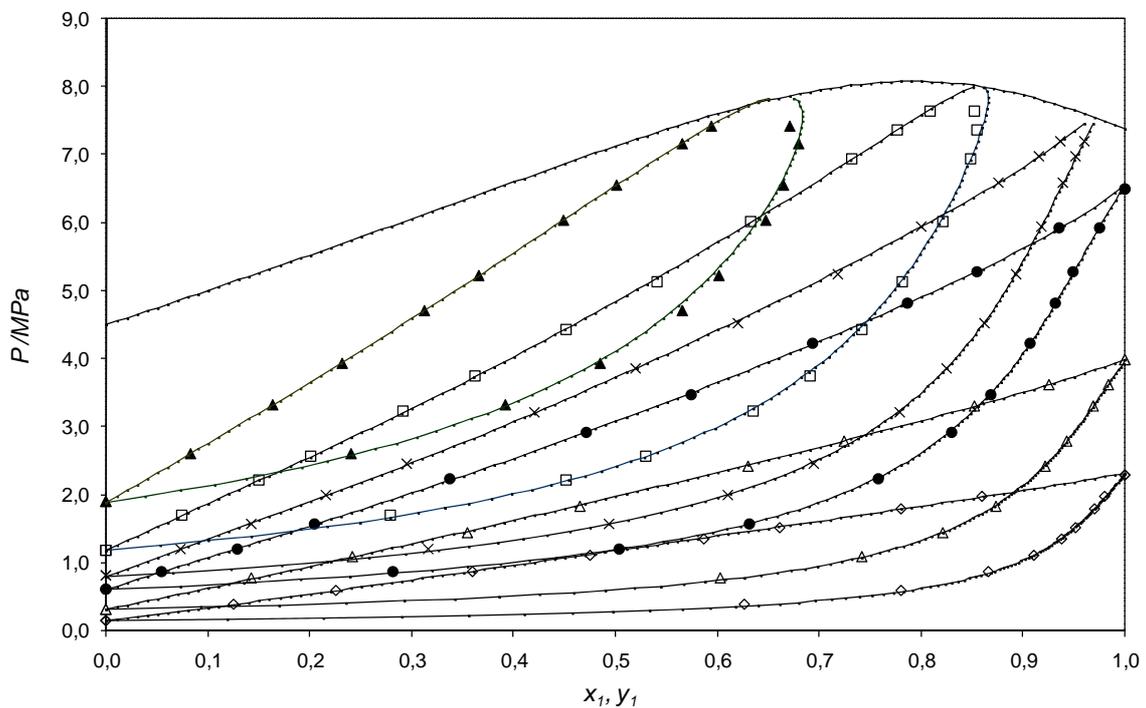


Figure 4.5 : Isothermes d'équilibre liquide-vapeur du système R744 (1) – R152a (2)

◇ : 258,4 K, △ : 278,2 K, ● : 298,8 K, × : 308,4 K, □ : 323,3 K, ▲ : 343,2 K.

----: Courbe critique du mélange calculée

■ : Points critiques des constituants purs.

Tableau 4.15 Tableau des écarts relatifs et absolus

T/K	Bias x%	MRD x%	Bias y%	MRD y%
258,44	-1,24	1,5	-0,86	1,0
278,25	0,24	0,82	-0,28	0,41
298,84	-0,12	0,36	-0,53	0,69
308,37	0,09	0,47	-0,36	0,58
323,30	-0,08	0,45	0,30	0,82

343,20	-0,17	0,28	-0,18	1,10
--------	-------	------	-------	------

4.2.2 Comparaison avec la littérature

Des données concernant des équilibres vapeur-liquide pour le système (R744 + R152a) obtenues par le biais d'autres techniques de mesures, sont rapportées dans la banque des données de Dortmund [50]. L'étude a été accomplie à trois températures différentes : 318,20, 333,00 et 347,70 K. Des paramètres pour le présent modèle ont été calés à partir des données de la référence [50]. A partir du tableau 4.16, il peut être noté que la MRD et le BIAS sont assez élevés. En plus, le modèle basé sur les paramètres du présent travail, ne représente pas avec précision les données de la référence [50], particulièrement au voisinage du point critique. Cependant les techniques expérimentales utilisées dans [50] ne sont pas assez décrites dans la littérature, par conséquent l'évaluation des résultats issus de ce travail ne peut être définitive.

Tableau 4.16 des écarts relatifs et absolus

T/K	Bias x%	MRD x%	Bias y%	MRD y%
318,20	1,20	3,00	-0,91	12,00
333,00	0,47	2,50	-0,29	1,10
347,70	-0,31	1,20	-0,20	1,40

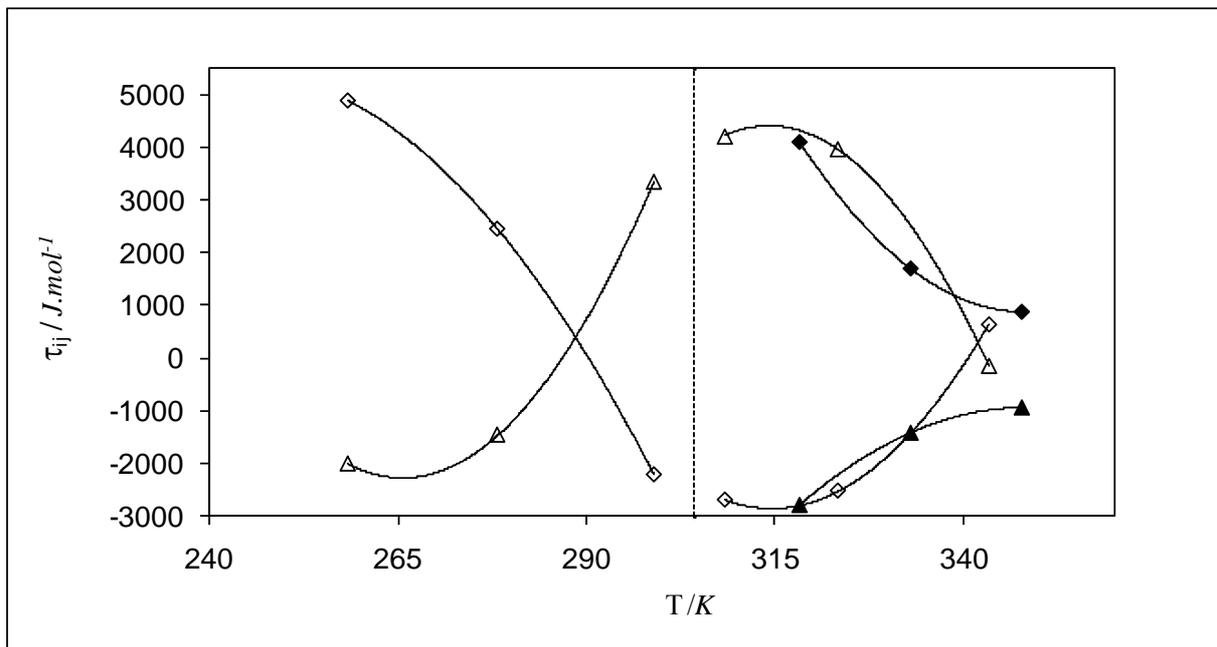


Figure 4.6: Paramètres d'interaction binaires τ_{12} (◇) et τ_{21} (Δ) en fonction de la température. Symboles solides: paramètres déterminés à partir de BDD [50], la ligne verticale en pointillés représente la température critique du R744.

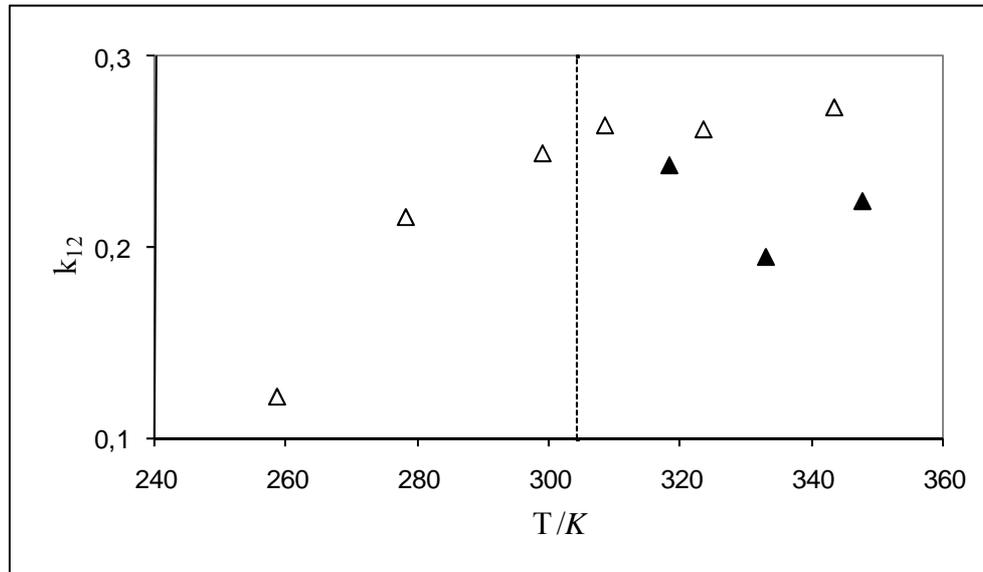


Figure 4.7: Variation du paramètre d'interaction k_{12} avec la température; symboles solides: paramètre déterminé dans [50] ; la ligne verticale en pointillés représente la température critique du R744

4.3 Le système R116 + R143a

Le réfrigérant R116 est encore considéré une deuxième fois mais en mélange avec le 1,1,1-trifluoroéthane, R143a, n° CAS : 420-46-2. Ce dernier a un potentiel de déplétion de la couche d'ozone nul mais un GWP relativement élevé (1000). Il est non toxique et assez soluble dans les huiles minérales de par la présence des atomes d'hydrogène dans la molécule de R143a. Son enthalpie de vaporisation est de 19.88 kJ/mole à température d'ébullition normale, légèrement plus élevée que celle du R125 qui est de 18.82 kJ/mole. Sa température de décharge est plus faible que celle des R12, R22 et R502. Une analyse énergétique a montré que le R143a peut être assez efficace dans un cycle à deux étapes, avec une efficacité proche de celle du R502, plus faible que celle du R22, mais plus élevée que celle du R125. Le R143a participe à des mélanges de fluides proposés pour remplacer les R12, R22 et R502.

Les coordonnées critiques de ce composé sont montrées dans le tableau 4.18 comme suit:

Tableau 4.17 : Propriétés du R143a

P _c (MPa)	T _c (K)
3,759	346,25

L'étude du corps pur en utilisant la cellule saphir avec échantillonneurs fixes, nous a permis d'ajuster les coefficients de la fonction alpha de Mathias-Copeman associée à l'équation d'état cubique de Peng-Robinson. Le tableau 4.18 présente les différents coefficients et le tableau 4.20 montre les tensions de vapeur expérimentales (précision $\pm 0,0004$ MPa) et calculées par PR + Mathias-Copeman.

Tableau 4.18 : Coefficients de la fonction de Mathias-Copeman pour le R143a.

C_1	0,7191
C_2	0,2039
C_3	-0,8472

Tableau 4.19 : Pressions Expérimentales et calculées.

T(K)	P_{exp} (MPa)	P_{cal} (MPa)
258,45	0,3884	0,3903
268,15	0,5446	0,5390
273,30	0,6325	0,6338
283,06	0,8491	0,8472
288,25	0,9767	0,9806
293,30	1,1143	1,1250
298,17	1,2967	1,2788
303,24	1,4516	1,4549
308,38	1,6373	1,6512
313,10	1,8530	1,8482
318,34	2,0796	2,0868
323,06	2,3304	2,3205
328,18	2,5849	2,5952
333,06	2,8978	2,8787
338,22	3,2048	3,2028

4.3.1 Etude expérimentale

Le système R116 + R143a a été étudié par le biais de la cellule avec échantillonneurs fixes dans la gamme de températures 258-328 K. Trois isothermes puis cinq autres ont été mesurées, correspondant aux températures en dessous et au dessus de la température critique de R116, respectivement. Ce système ne présente pas d'azéotrope et a montré un comportement quasi idéal. Les résultats sont montrés dans le tableau 4.20. La précision sur les nombres de moles est de 2%. Nous avons utilisé les règles de mélange Wong-Sandler associées au modèle de coefficient d'activité NRTL ($\alpha_{ij} = 0,3$) pour représenter les résultats et ajuster les différents paramètres. Les valeurs des biais et des écarts relatifs sont données dans le Tableau 4.21.

Tableau 4.20: Pressions et compositions des phases vapeur et liquide en équilibre pour le système R116 (1) + R143a (2)

P_{exp} /MPa	x_1	y_1	x_{1cal}	$y_{1, cal}$	Δx	Δy
$T = 258,45$ K						

0,3884	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
0,5234	0,0681	0,0723	0,2895	0,2802	-0,0042	0,0093
0,6311	0,1288	0,1381	0,4303	0,4248	-0,0093	0,0055
0,7050	0,1819	0,1883	0,5064	0,5007	-0,0064	0,0057
0,8287	0,2833	0,2862	0,6051	0,6020	-0,0029	0,0031
0,8943	0,3473	0,3482	0,6495	0,6474	-0,0009	0,0021
1,0063	0,4840	0,4795	0,7216	0,7186	0,0045	0,0030
1,0514	0,5514	0,5451	0,7510	0,7474	0,0063	0,0036
1,1004	0,6349	0,6269	0,7860	0,7809	0,0081	0,0051
1,1575	0,7454	0,7395	0,8335	0,8282	0,0059	0,0053
1,2058	0,8616	0,8627	0,8934	0,8911	-0,0011	0,0023
1,2149	0,8893	0,8954	0,9103	0,9118	-0,0061	-0,0015
1,2275	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000		

$T = 273,30 \text{ K}$

0,6325	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
0,8119	0,0650	0,0678	0,2392	0,2371	-0,0028	0,0021
0,9474	0,1222	0,1253	0,3647	0,3622	-0,0031	0,0025
1,0752	0,1839	0,1862	0,4568	0,4546	-0,0023	0,0022
1,2106	0,2606	0,2604	0,5364	0,5351	0,0002	0,0013
1,3572	0,3672	0,3567	0,6171	0,6100	0,0105	0,0071
1,4634	0,4540	0,4414	0,6678	0,6603	0,0126	0,0075
1,5729	0,5543	0,5457	0,7209	0,7130	0,0086	0,0079
1,7383	0,7406	0,7436	0,8153	0,8113	-0,0030	0,0040
1,7824	0,8043	0,8096	0,8507	0,8498	-0,0053	0,0009
1,8243	0,8754	0,8860	0,8966	0,9012	-0,0106	-0,0046

1,8380 0,9045 0,9107 0,9168 0,9189 -0,0061 -0,0021

1,8504 1,0000 1,0000 1,0000 1,0000

T = 288,25 K

0,9767 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000

1,2808 0,0892 0,0926 0,2551 0,2526 -0,0034 0,0025

1,4286 0,1393 0,1427 0,3434 0,3418 -0,0034 0,0016

1,6104 0,2081 0,2101 0,4330 0,4324 -0,0020 0,0006

1,8079 0,2938 0,2928 0,5143 0,5148 0,0010 -0,0005

1,9764 0,3777 0,3740 0,5776 0,5768 0,0037 0,0008

2,1786 0,4936 0,4889 0,6501 0,6472 0,0047 0,0029

2,3786 0,6246 0,6246 0,7258 0,7213 0,0000 0,0045

2,5777 0,7852 0,7871 0,8234 0,8202 -0,0019 0,0032

2,6251 0,8325 0,8351 0,8562 0,8548 -0,0026 0,0014

2,6575 0,8717 0,8738 0,8862 0,8852 -0,0021 0,0010

2,6976 1 1 1 1

T = 293,23 K

1,1143 0,0000 0,0000 0,0000 0,0000

1,4030 0,0780 0,0800 0,2189 0,2135 -0,0020 0,0054

1,6200 0,1452 0,1478 0,3363 0,3337 -0,0026 0,0026

1,8319 0,2197 0,2206 0,4281 0,4276 -0,0009 0,0005

2,0212 0,2948 0,2933 0,4970 0,4988 0,0015 -0,0018

2,2462 0,3974 0,3924 0,5744 0,5738 0,0050 0,0006

2,4401 0,4974 0,4920 0,6361 0,6350 0,0054 0,0011

2,6536 0,6197 0,6189 0,7098 0,7063 0,0008 0,0035

2,8399 0,7438 0,7458 0,7856 0,7835 -0,0020 0,0021

2,9406 0,8233 0,8260 0,8420 0,8416 -0,0027 0,0004

$T = 298,17 \text{ K}$

1,2967	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
1,6269	0,0839	0,0883	0,2176	0,2298	-0,0044	-0,0122
1,8404	0,1449	0,1467	0,3194	0,3276	-0,0018	-0,0082
2,0221	0,2030	0,2015	0,3919	0,3974	0,0015	-0,0055
2,3629	0,3280	0,3216	0,5059	0,5071	0,0064	-0,0012
2,5413	0,4037	0,3965	0,5601	0,5584	0,0072	0,0017
2,7272	0,4893	0,4851	0,6143	0,6110	0,0042	0,0033
2,8449	0,5470	0,5472	0,6489	0,6457	-0,0002	0,0032
3,0705	0,6774	0,6786	0,7253	0,7220	-0,0012	0,0033
3,1163	0,7027	0,7076	0,7417	0,7404	-0,0049	0,0013
3,1764	0,7401	0,7476	0,7651	0,7673	-0,0075	-0,0022

$T = 308,38 \text{ K}$

1,6373	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
1,8906	0,0550	0,0556	0,1367	0,1303	-0,0006	0,0064
2,1216	0,1100	0,1120	0,2357	0,2312	-0,0020	0,0045
2,3118	0,1585	0,1611	0,3040	0,3010	-0,0026	0,0030
2,5354	0,2207	0,2224	0,3735	0,3717	-0,0017	0,0018
2,7337	0,2808	0,2809	0,4277	0,4266	-0,0001	0,0011
2,9653	0,3564	0,3554	0,4844	0,4838	0,0010	0,0006
3,1564	0,4241	0,4229	0,5275	0,5269	0,0012	0,0006
3,2979	0,4773	0,4773	0,5569	0,5569	0,0000	0,0000
3,4421	0,5378	0,5380	0,5818	0,5851	-0,0002	-0,0032

$T = 318,34 \text{ K}$

2,0796	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
2,3195	0,0463	0,0469	0,1013	0,0984	-0,0006	0,0029
2,4657	0,0757	0,0774	0,1651	0,1516	-0,0017	0,0135
2,6724	0,1215	0,1220	0,2241	0,2180	-0,0005	0,0061
2,8222	0,1537	0,1557	0,2628	0,2605	-0,0020	0,0023
3,0482	0,2074	0,2091	0,3187	0,3173	-0,0017	0,0014
3,2843	0,2689	0,2692	0,3699	0,3686	-0,0003	0,0013
3,4754	0,3226	0,3223	0,4036	0,4045	0,0003	-0,0008
3,5895	0,3647	0,3570	0,4193	0,4229	0,0077	-0,0036

$T = 328,18 \text{ K}$

2,5849	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
2,7608	0,0304	0,0305	0,0587	0,0559	-0,0001	0,0028
2,8533	0,0472	0,0477	0,0871	0,0843	-0,0005	0,0028
2,9367	0,0617	0,0634	0,1109	0,1085	-0,0017	0,0024
3,0807	0,0888	0,0908	0,1496	0,1469	-0,0020	0,0027
3,2252	0,1167	0,1188	0,1845	0,1818	-0,0021	0,0027
3,3619	0,1443	0,1461	0,2136	0,2116	-0,0018	0,0021
3,5280	0,1803	0,1807	0,2461	0,2435	-0,0004	0,0026
3,6324	0,2047	0,2036	0,2634	0,2611	0,0011	0,0023
3,7209	0,2268	0,2243	0,2712	0,2741	0,0025	-0,0029
3,8092	0,2468	0,2468	0,2844	0,2845	0,0000	-0,0001

Les différentes isothermes sont présentées sur le graphique 4.8.

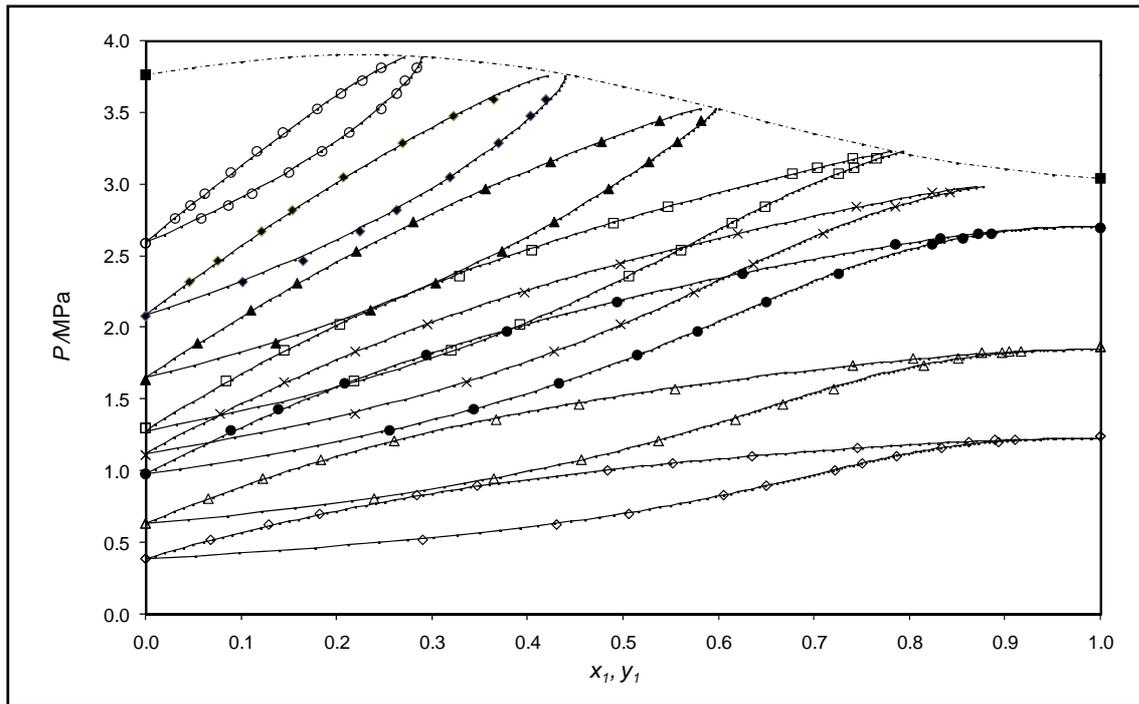


Figure 4.8 : Isothermes d'équilibres "liquide-vapeur" du système R116 (1) – R143a (2)

◇ : 258,45 K, △ : 273,30 K, ● : 288,25 K, × : 293,23 K, □ : 298,17 K, ▲ : 308,38 K, ◆ : 318,34 K, ○ : 328,18 K

----: Courbe critique du mélange calculée

■ : Points critiques des constituants purs.

Tableau 4.21 Tableau des écarts relatifs et absolus

T/K	Bias x%	MRD x%	Bias y%	MRD y%
258,45	2,34	2,10	0,80	0,83
273,30	1,08	1,70	0,50	0,64
288,25	0,63	1,00	0,34	0,35
293,23	1,06	0,90	0,45	0,53
298,17	-2,12	1,40	-0,81	1,20
308,38	2,07	0,66	0,89	1,00
318,34	3,82	1,10	1,80	2,10
328,18	2,71	1,10	1,50	1,70

Pour ce système, les données d'équilibre ne sont pas disponibles dans la littérature et par conséquent aucune comparaison n'a pu être faite pour pouvoir se prononcer sur la fiabilité des résultats expérimentaux.

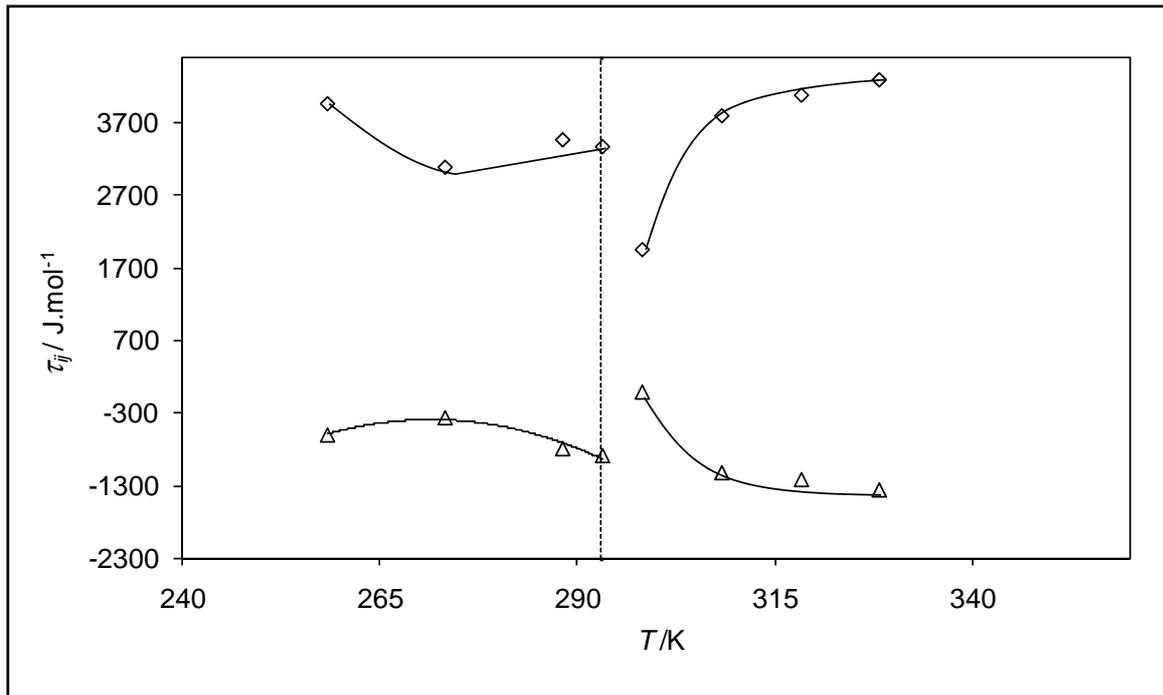


Figure 4.9: Paramètres d'interaction binaires τ_{12} (◇) et τ_{21} (△) en fonction de la température. La ligne verticale en pointillés représente la température critique du R116

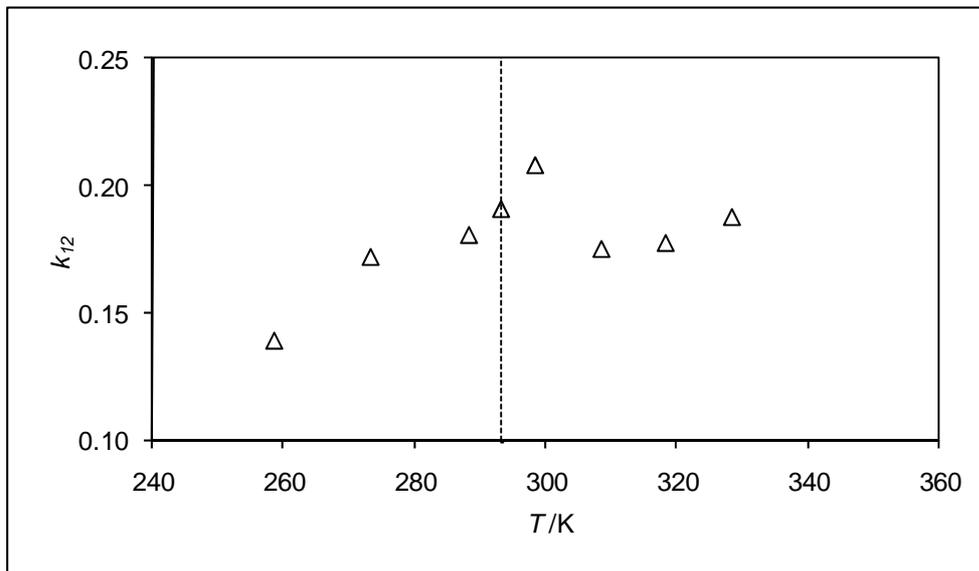


Figure 4.10: Paramètre d'interaction binaire k_{12} en fonction de la température. La ligne verticale en pointillés représente la température critique du R116

4.4 Calcul des points critiques pour les trois différents systèmes de réfrigérants

La méthode numérique de calcul des points critiques décrite dans le chapitre 3 est appliquée pour différents systèmes. La ligne des points critiques est calculée après un ajustement des paramètres à partir des données sur les isothermes supercritiques, utilisant l'équation d'état cubique de Peng Robinson avec la fonction alpha de Mathias Copeman et règles de mélanges de Wong- Sandler ainsi que le modèle de solution NRTL.

Les résultats obtenus pour les trois systèmes sont montrés dans le tableau 4.22 ainsi que les figures 4 .11 – 4.12 suivantes:

Tableau 4.22: Points critiques pour différents systèmes de réfrigérants

R116 (1) + R134a (2)		
x_1	T_{cal} (K)	P_{cal} (MPa)
0,00	374,3	4,064*
0,05	370,3	4,16
0,10	366,1	4,24
0,15	361,8	4,30
0,20	357,3	4,34
0,25	352,8	4,35
0,30	348,1	4,35
0,35	343,4	4,31
0,40	338,7	4,26
0,45	334,0	4,18
0,50	329,3	4,08
0,55	324,7	3,97
0,60	320,3	3,85
0,65	316,0	3,73
0,70	311,9	3,60
0,75	308,0	3,49
0,80	304,4	3,38
0,85	301,0	3,28
0,90	298,0	3,19
0,95	295,4	3,11
1,00	293,0	3,042*
CO ₂ (1) + R152a (2)		
x_1	T_{cal} (K)	P_{cal} (MPa)
0,00	386,4	4,499*
0,05	384,1	4,75
0,10	381,7	5,00
0,15	379,2	5,26

0,20	376,6	5,52
0,25	373,9	5,79
0,30	371,1	6,06
0,35	368,1	6,33
0,40	364,9	6,60
0,45	361,6	6,87
0,50	358,0	7,13
0,55	354,2	7,37
0,60	350,1	7,60
0,65	345,6	7,80
0,70	340,9	7,95
0,75	335,7	8,05
0,80	330,1	8,08
0,85	324,1	8,02
0,90	317,8	7,88
0,95	311,1	7,66
1,00	304,2	7,377*

R116 (1) + R143a (2)		
x_1	T_{cal} (K)	P_{cal} (MPa)
0,00	346,25*	3,759*
0,05	343,3	3,81
0,10	340,2	3,86
0,15	337,1	3,89
0,20	333,9	3,90
0,25	330,6	3,90
0,30	327,3	3,89
0,35	323,9	3,86
0,40	320,6	3,81
0,45	317,2	3,75
0,50	313,9	3,68
0,55	310,7	3,60
0,60	307,6	3,52
0,65	304,7	3,44
0,70	302,0	3,35
0,75	299,6	3,28
0,80	297,5	3,21
0,85	295,7	3,15
0,90	294,4	3,10

0,95	293,5	3,07
1,00	293,035*	3,042*

* : Réf [47]

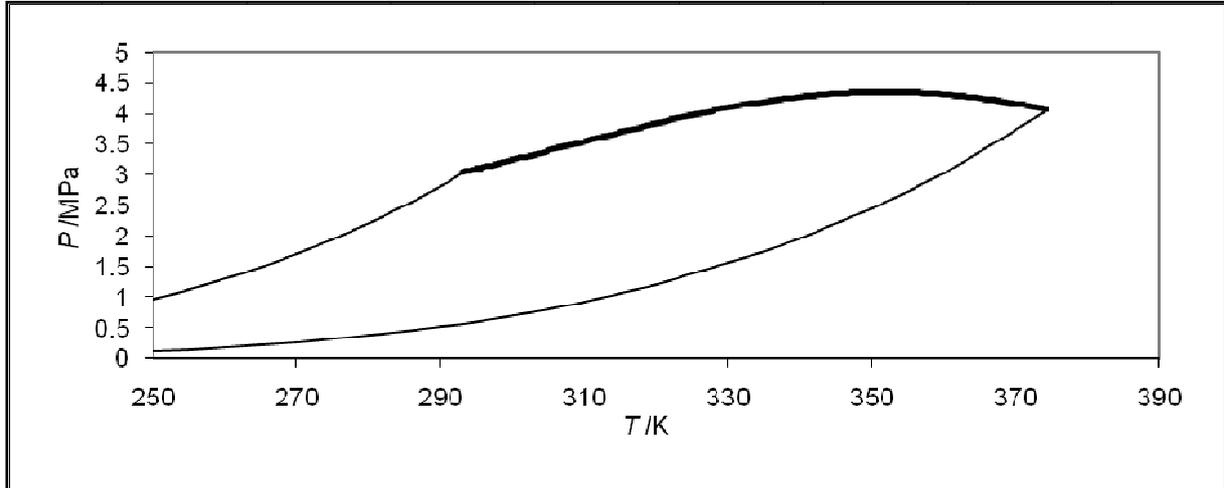


Figure 4.11: diagramme PT pour le système of R116 + R134a; courbe pleine: pression de vapeur des constituants R116 et R134a purs ; ligne pleine en gras : ligne des points critiques pour le mélange

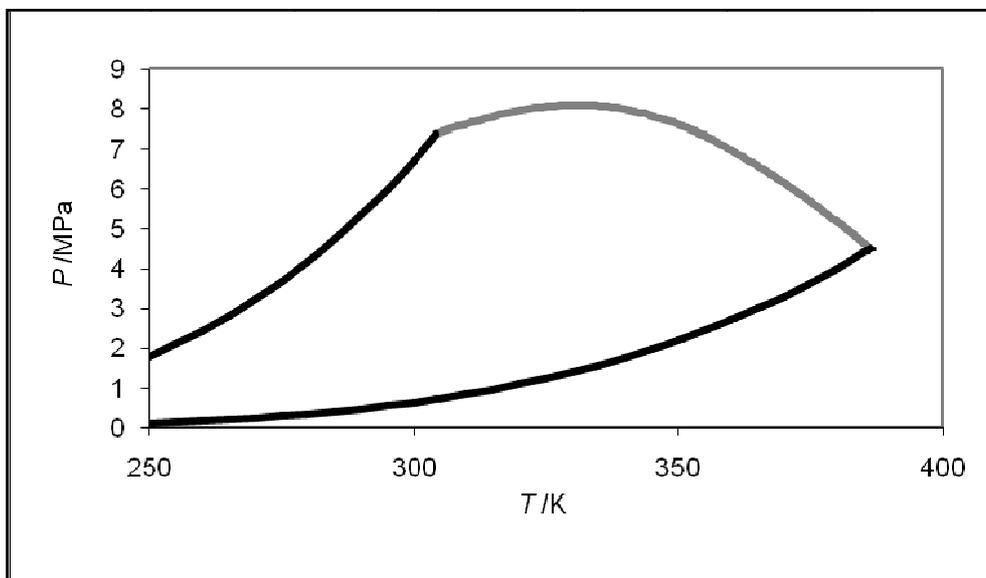


Figure 4.12: diagramme PT pour le système of R744 + R152a; courbe pleine : pression de vapeur des constituants R744 et R152a purs ; ligne pleine en gris : ligne des points critiques pour le mélange

Une autre méthode a aussi été utilisée pour estimer la valeur du point critique où la volatilité relative est égale à 1. Plus généralement l'utilisation d'une corrélation représentant la volatilité relative expérimentale est nécessaire. La composition de la phase liquide par rapport au constituant le plus volatile est calculée par le biais de l'égalité des coefficients de partage.

A cette composition, température et pression sont rapportées comme données critiques avec des incertitudes estimées à moins de 8%. Des points critiques calculés sont montrés sur les figures 4.13 et 4.14

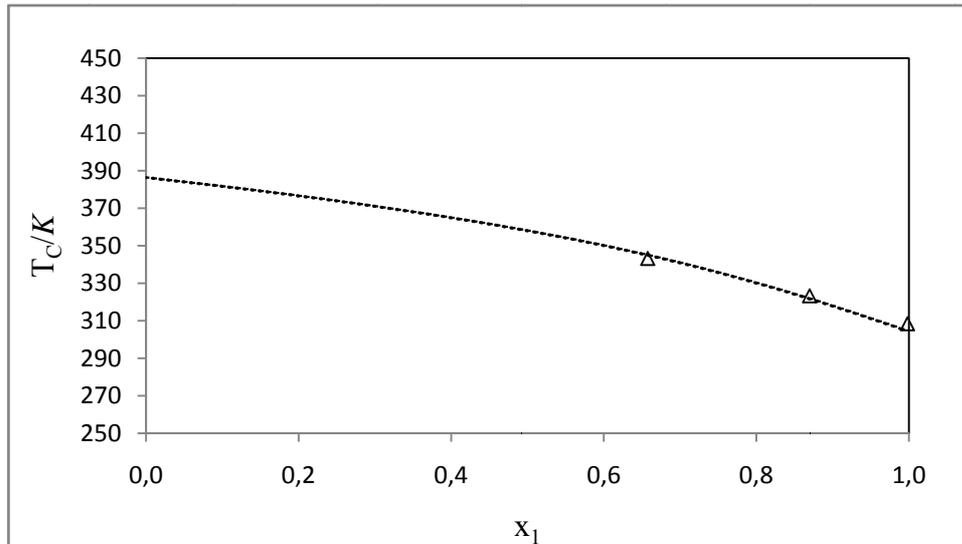


Figure 4.13: variation de la température critique avec la fraction molaire de CO₂ calculée par le biais du modèle de la volatilité relative (Δ) ; en pointillés valeurs calculées par la méthode de Heidemann et Khalil.

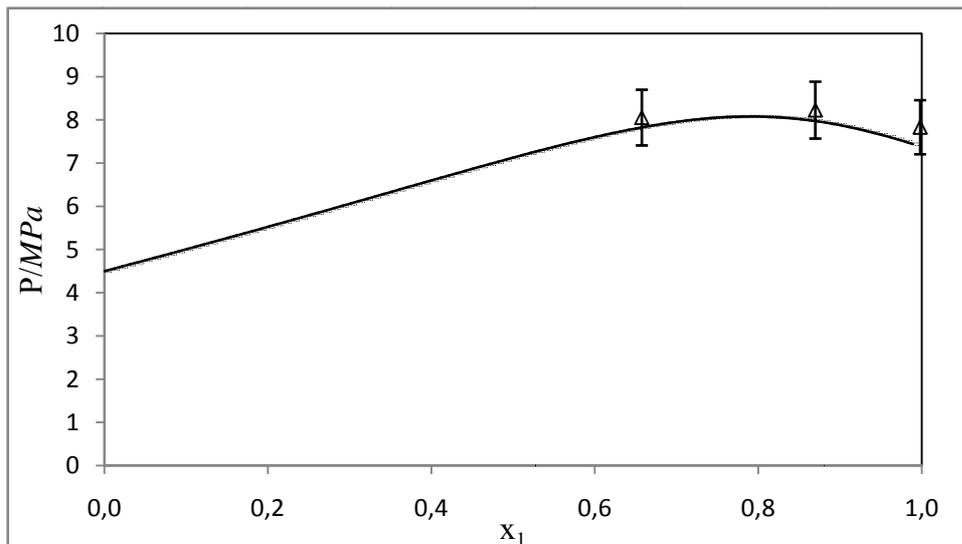


Figure 4.14: variation de la pression critique avec la fraction molaire de CO₂ calculée par le biais du modèle de la volatilité relative (Δ) ; en pointillés valeurs calculées par la méthode de Heidemann et Khalil.

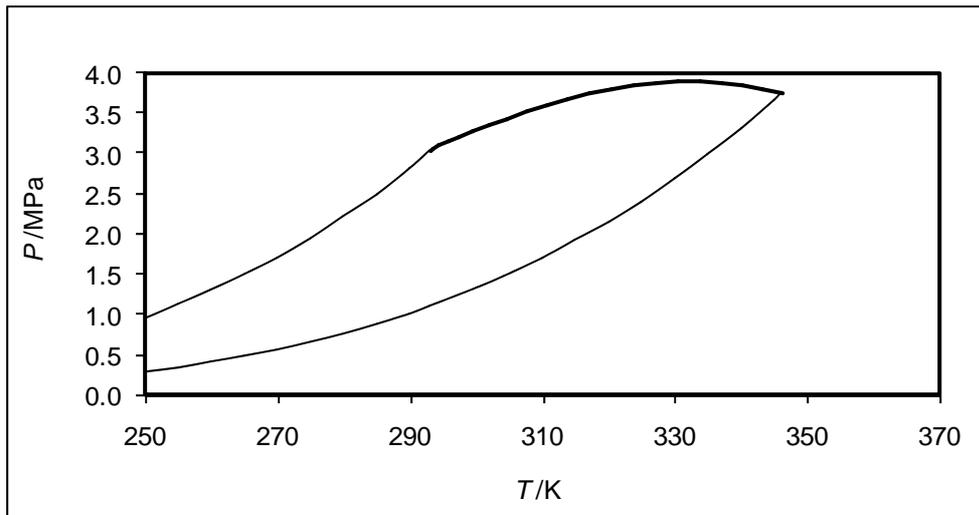


Figure 4.15: diagramme PT pour le système of R116 + R143a; courbe pleine : pression de vapeur des constituants R116 et R143a purs ; ligne pleine en gris : ligne des points critiques pour le mélange

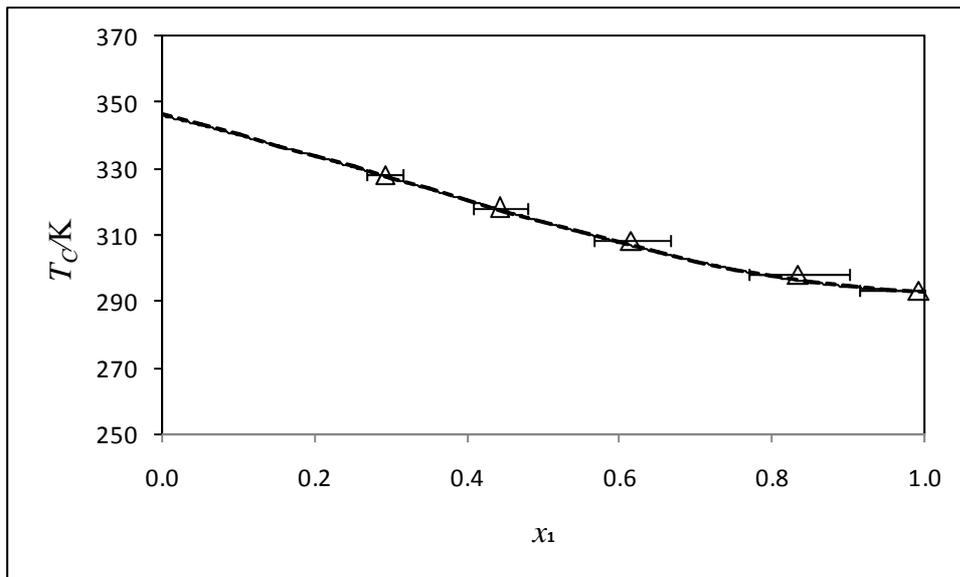


Figure 4.16: variation de la température critique (Δ) avec la fraction molaire de R-116 calculée par le biais du modèle de la volatilité relative ; en pointillés valeurs calculées par la méthode de Heidemann et Khalil.

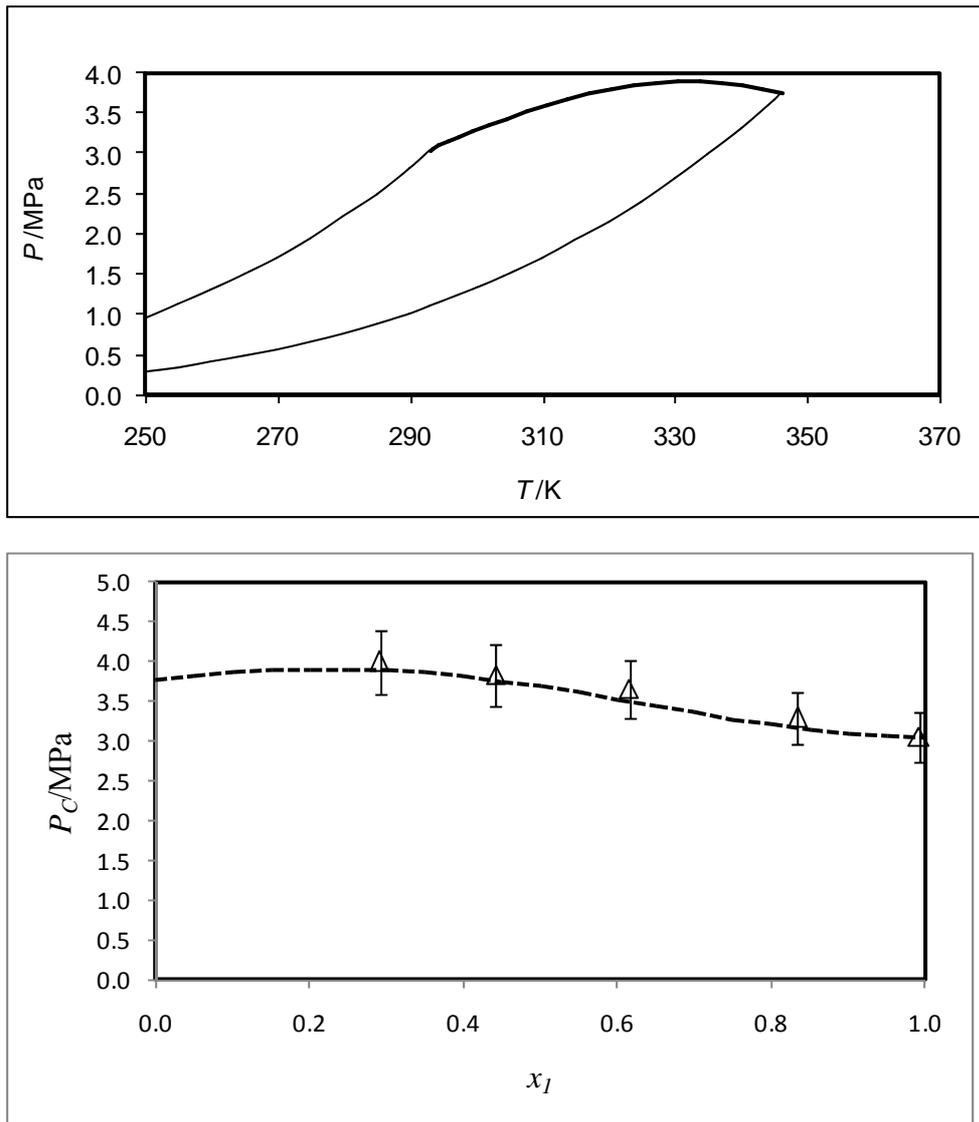
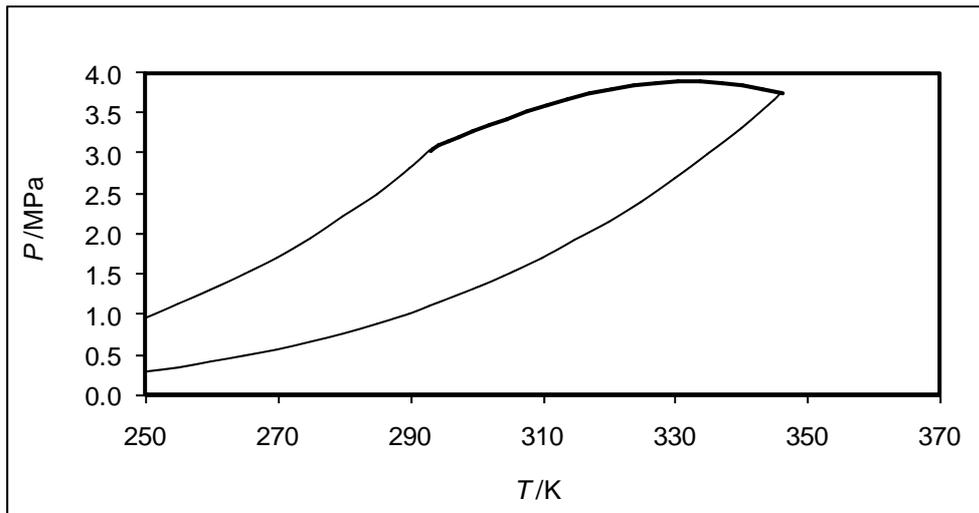


Figure 4.17: variation de la pression critique (Δ) avec la fraction molaire de R-116 calculée par le biais du modèle de la volatilité relative ; en pointillés valeurs calculées par la méthode de Heidemann et Khalil.



À travers ces résultats il peut être constaté que le calcul de la ligne des points critiques est différent de celui d'un équilibre de phases. Les points critiques sont déterminés par le biais de deux méthodes : la première à partir de l'équation d'état cubique de Peng Robinson avec la fonction alpha de Mathias Copeman et règles de mélanges de Wong- Sandler et modèle de solution NRTL. Et la deuxième à partir de la volatilité relative qui permet la connaissance avec précision de la position du point critique et par conséquent la limite du domaine d'instabilité de phases.

4.5 Cohérence des données expérimentales

Le présent travail est fondamentalement de nature expérimentale où les résultats obtenus sont utilisés pour la modélisation des équilibres de phases ou autre par le biais de calcul de paramètres d'interaction. Par conséquent le problème de la qualité de ces valeurs expérimentales doit être sérieusement considéré. Généralement il est admis qu'une grande partie des données expérimentales obtenues est de moindre qualité, d'où la nécessité d'avoir des moyens assez performants pour l'estimation de cette dernière.

En effet différentes méthodes sont connues pour estimer la qualité de données expérimentales, allant de l'analyse au laboratoire, des équipements et des méthodes utilisées jusqu'à l'expérience et l'habileté de l'opérateur. Cependant il est souhaitable d'avoir des moyens d'évaluation indépendants du facteur humain d'où le problème de la cohérence thermodynamique des données, c'est-à-dire leur conformité avec les lois de la thermodynamique.

Dans cette présente étude et à titre illustratif, le cas de C_3F_6 (HFP) est considéré et où la cohérence des données est cherchée à l'aide d'un réseau de neurones pour les phases liquide et vapeur

Les données étudiées pour la phase liquide du C_3F_6 sont issues de mesures par densimètre à tube vibrant de 47065 point T, ρ et P répartis sur 11 isothermes (90°C, 85°C, 84°C, 82°C, 80°C, 75°C, 70°C, 50°C, 30°C, 10°C et -10°C).

Un ajustement sur un échantillonnage de la totalité des données brutes soit 4280 points (1 donnée sur 11), a donné le résultat suivant :

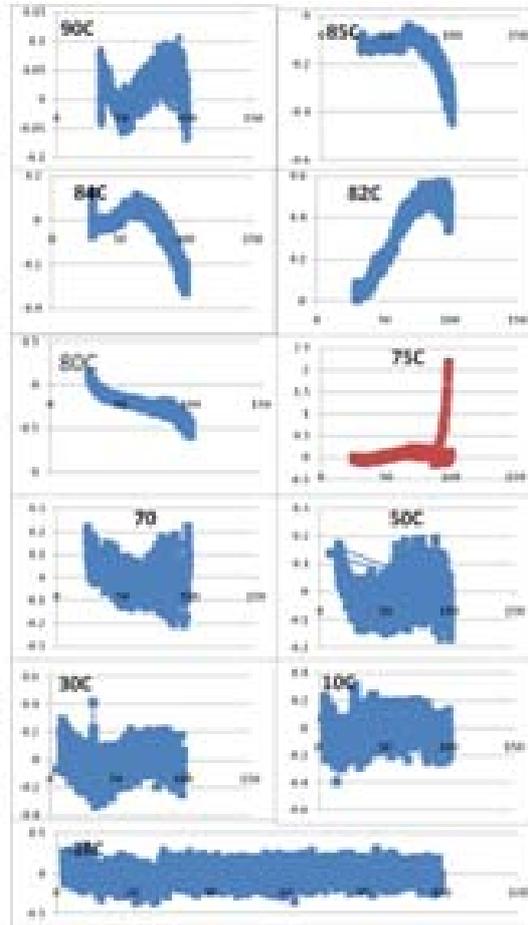


Figure 4.18 : Représentation isotherme par isotherme des écarts ($P_{exp}-P_{cal}$) en fonction de P_{exp} Pour l'ensemble des 47065 points.

- On observe immédiatement que, sur l'isotherme de 75°C, une partie des points à haute pression est mal représentée. On visualise alors une partie haute pression de l'isotherme 75°C par le graphe de la figure 4.15 suivant:

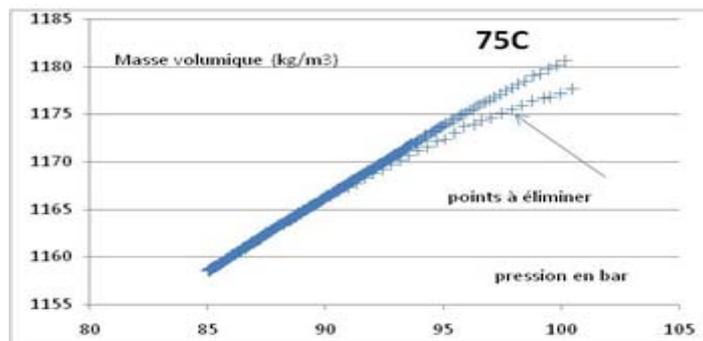


Figure 4.19: Evolution de la masse volumique en fonction de la pression.

Pour une même pression, 2 séries de mesures différentes de masse volumique sur le domaine 90 – 100 bars sont effectuées. Il semble que l'acquisition des masses volumiques et les températures aient subies pour certains points des perturbations (perturbations électriques par exemple). Ces 25 points sont éliminés.

- Le dernier point en pression mesuré à 90°C semble aussi incohérent et est donc éliminé.

Sur le nouveau set de données, un échantillonnage et nouvel ajustement (sur 4277 points) d'un réseau et observation de la représentation isotherme par isotherme des écarts $P_{exp}-P_{cal}$ en fonction de P_{exp} pour l'ensemble des 47039 points donne le résultat suivant:

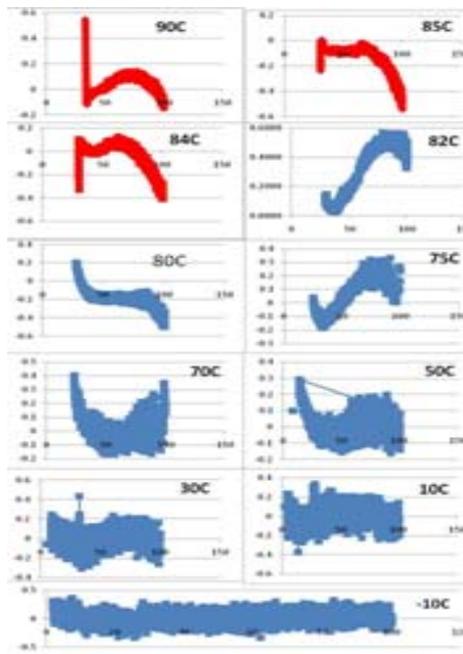


Figure 4.20 : représentation isotherme par isotherme des écarts $P_{exp}-P_{cal}$ en fonction de P_{exp} pour l'ensemble des 47039 points.

- Sur les trois isothermes de 84°C, 85°C et 90°C, il apparaît aux basses pressions, de brusques variations sur les écarts.
- Un tracé des parties correspondantes sur les 3 isothermes est présenté ci-dessous :

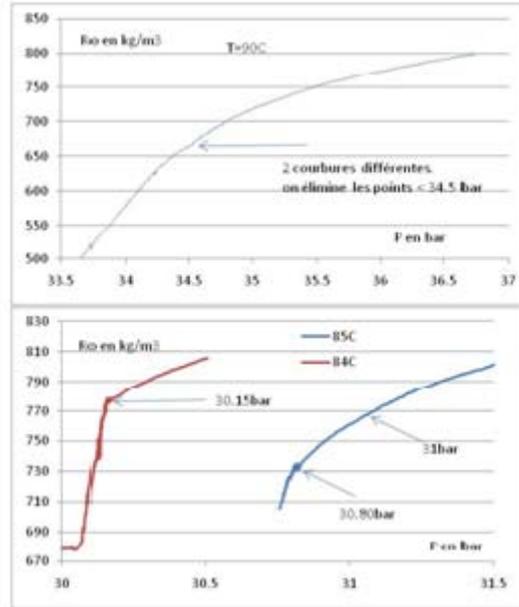


Figure 4.21: Brusques variations sur les écarts.

- Tous les points suspects sont éliminés soit 458 points.

Nouvel ajustement : 4228 points échantillonnés sur les 46507 restants et observation des écarts sur les 4228 points calculés :

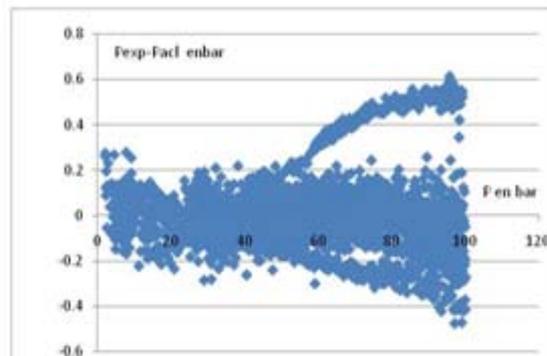


Figure 4.22: Nouvel Ajustement sur 4228 points

- Un ensemble de points se détache sur la partie haute du graphe. Tous ces points appartiennent à une même isotherme, celle de 82°C. les points correspondant à cette isotherme sont éliminés dans leur totalité.

Ajustement sur 3856 points échantillonnés sur les 42391 restant et observation des écarts sur les 4228 points calculés puis isotherme par isotherme sur l'ensemble des points.

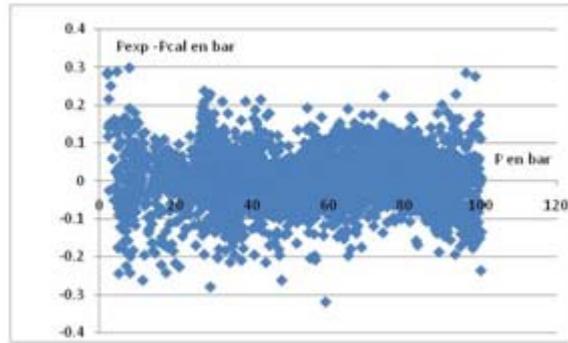


Figure 4.23: Nouvel Ajustement sur 3856 points

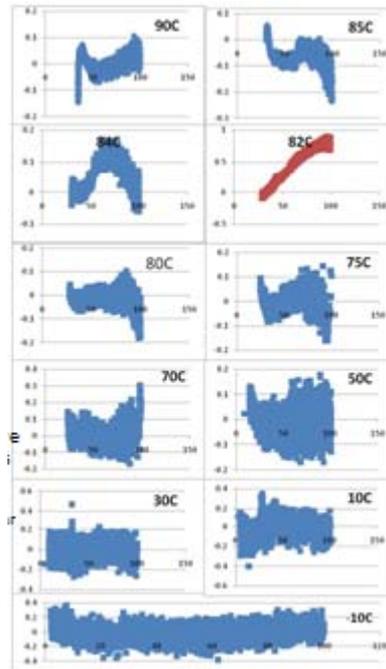


Figure 4.24: Représentation isotherme par isotherme des écarts $P_{exp}-P_{cal}$ en fonction de P_{exp} pour l'ensemble des 42391 points.

- Pour l'ensemble des points, la représentation est en moyenne de 0,1 bar avec des écarts de $\pm 0,2$ bars (pour l'isotherme 82°C, les écarts sont 1 bar au maximum).
- Sur l'ensemble des points traités, (hors isotherme 82°C), on n'observe plus d'écart non-conforme et tous ces points expérimentaux sont modélisés par le réseau. L'écart moyen est de 0,08 bar.

Enfin les difficultés observées sur les isothermes à 90°C, 85°C et 84°C ne nécessitent pas obligatoirement l'utilisation d'une modélisation mais une observation attentive des évolutions masse volumique – pression pourrait être suffisante ; en revanche pour les difficultés rencontrées sur l'isotherme 82°C, c'est la modélisation qui nous permis de mettre en doute les résultats.

L'utilisation de la modélisation par réseaux permet de vérifier une certaine cohérence des données mais après ce test on ne peut en aucun cas certifier que les données sont cohérentes point de vue thermodynamique.

Les mêmes données que la phase liquides sont aussi étudiées pour la phase vapeur du C_3F_6 (mesures par densimètre à tube vibrant, 47065 point T, ρ et P répartis sur 11 isothermes (90°C, 85°C, 84°C, 82°C, 80°C, 75°C, 70°C, 50°C, 30°C, 10°C et -10°C)).

Pour la cohérence des résultats, le gaz est considéré comme parfait pour le cas de faibles pressions. Pour les moyennes pressions, l'équation du viriel est utilisée. Pour cela pour chaque isotherme $Z = \frac{P}{\rho R T}$ est porté en fonction de ρ . A basse pression, il est constaté une droite qui tend vers 1 quant ρ tend vers 0, par contre pour une pression moyenne, une variation du second degré ($Z = 1 + B\rho + C\rho^2$) est obtenue. La représentation de l'ensemble des points est montrée comme suit:

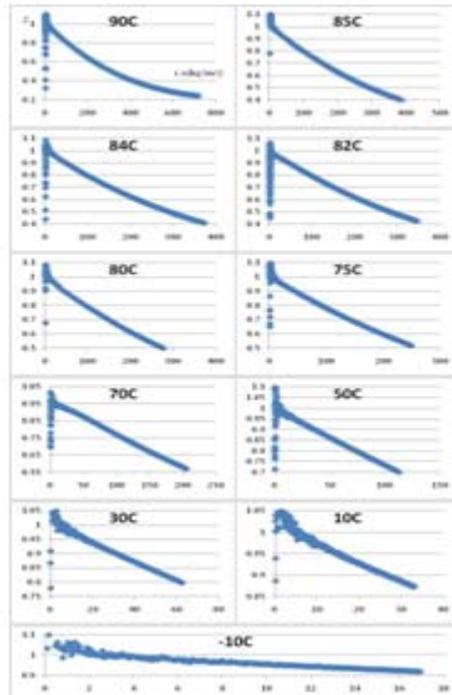


Figure 4.26: Représentation de l'ensemble des points pour la phase vapeur.

- On observe pour toutes les isothermes une forte dispersion des résultats lorsque la masse volumique tend vers 0 avec de plus une ordonnée à l'origine qui n'est pas toujours égale à 1.
- Cette forte incertitude est due simplement au fait que si l'on veut par exemple mesurer une compressibilité à 1% près, en ne considérant que les 2 principales causes d'erreurs sur la mesure de la pression et la masse volumique, il faudrait que celles-ci soit inférieures à 0,5%, soit pour une mesure de 1 bar, une erreur de 0,005 bar, et pour une masse volumique de 1kg/m^3 , une erreur de $0,005\text{ kg/m}^3$ ce que ne permet pas l'appareillage. Il faut donc considérer qu'au dessous de 15

kg/m^3 les mesures seront trop imprécises. (Un densimètre à tube vibrant, n'est-il pas en fait qu'une balance de précision, et dans ce cas pour un volume de 1 cm^3 , on aura une masse de $0,7\text{g}$ à peser pour une masse volumique liquide de 700 kg/m^3 mais une masse 100 fois plus faible pour une masse volumique vapeur de 7 kg/m^3 , ce qui peut expliquer ces fortes dispersions).

Un traitement par le biais de l'équation du viriel, montre que cette dernière passe au mieux les points de pression moyenne, et ce pour chaque isotherme. Les résultats observés sont montrés comme suit:

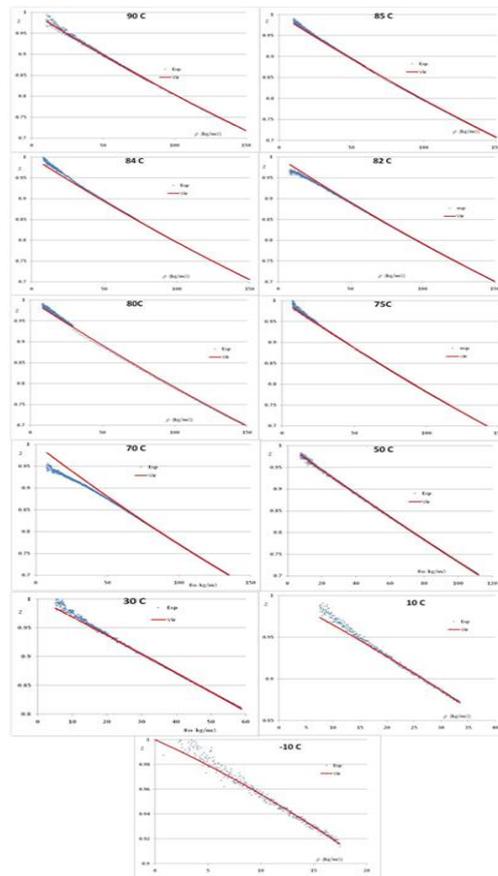


Figure 4.27: Traitement des isothermes par l'équation de viriel.

- Sur les 2 isothermes de 82°C et 70°C , les facteurs de compressibilité sont minimisés à basse masse volumique, par contre pour les autres isothermes, c'est le contraire. Pour l'isotherme de plus basse température (-10°C), la dispersion reste forte sur l'ensemble de l'isotherme, ce qui est du au domaine de masse volumique.
- Sur le graphe ci-dessous est porté l'évolution du 2^{ième} coefficient du viriel obtenu par ajustement en fonction de la température. On observe un écart sensible avec les valeurs données par Prosim :

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le travail présenté concerne deux aspects : expérimental et modélisation.

Sur le plan expérimental, deux techniques expérimentales ont été utilisées pour effectuer des mesures sur les systèmes suivants : R116+R134a, CO₂+R152a et R116+R143a. Ces derniers ont un intérêt industriel pour la climatisation et la réfrigération. Les techniques expérimentales sont de type statique analytique pour l'obtention des données PT_{xy} et de type synthétique (DTV) pour l'étude du corps pur HFP. Les incertitudes expérimentales sont $\pm 0,0004$ MPa sur la pression, $\pm 0,015$ K sur la température, et ne dépassent pas $\pm 4\%$ sur les fractions molaires liquide et vapeur.

Sur le plan de modélisation thermodynamique, les systèmes binaires sont traités par l'équation d'état cubique de Peng-Robinson combinée à la fonction alpha de Mathias-Copeman et associée à la règle de mélanges de Wong-Sandler impliquant le modèle NRTL.

Le corps pur HFP est traité par un réseau de neurones et est en bonne corrélation avec les données expérimentales.

Quatre articles ont été publiés au cours de cette thèse concernant les divers systèmes étudiés.

Publications réalisés au cours de la thèse

Publications réalisées au cours de la thèse :

H. Madani, A. Valtz, C. Coquelet, A. H. Meniai, D. Richon, Vapor-liquid equilibrium data for the (hexafluoroethane + 1,1,1,2-tetrafluoroethane) system at temperatures from 253 to 353 K and pressures up to 4,16 MPa. *Fluid Phase Equilib.*, 2008, 268, 68-73.

H. Madani, A. Valtz, C. Coquelet, A. H. Meniai, D. Richon, Vapor-liquid equilibrium data for the (Carbon dioxide+ 1,1-difluoroethane) system at temperatures from 258 to 343 K and pressures up to 8 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, 2008, 40, 1490-1494.

H. Madani, A. Valtz, C. Coquelet, A. H. Meniai, D. Richon, Vapor-liquid equilibrium data for the (hexafluoroethane + 1,1,1,2-tetrafluoroethane) system at temperatures from 253 to 353 K and pressures up to 4,16 MPa. (Vol 68, page 68, 2008), *Fluid Phase Equilib.*, 2008, 273, issue 1-2, page 92-92.

H. Madani, A. Valtz, C. Coquelet, A. H. Meniai, D. Richon, Vapor-liquid equilibrium data for the (hexafluoroethane + 1,1,1-tetrafluoroethane) binary system at temperatures from 258 to 343 K and pressures up to 3,89 MPa. *International Journal of Refrigeration*, 2009, doi:10.1016/J.ijrefrig.2009.01.018.

Perspectives et études futures

Perspectives et études futures :

Par la suite, il serait intéressant de poursuivre ce travail selon :

1. Continuer l'étude des systèmes de fluides frigorigènes incluant le R116 avec d'autres réfrigérants et vérifiant la possibilité d'avoir le phénomène d'azéotrope, où poly-azéotropes.
2. Etudier des modèles spécifiques pour l'étude des systèmes thermodynamiques au voisinage des points critiques.
3. Etudier des systèmes binaires ou ternaires avec la méthode synthétique dynamique (densité à tube vibrant) en particulier près de la zone critique.

Bibliographie

Bibliographie :

- [1] D.Marcel : Rapport sur l'évaluation de l'ampleur des changements climatiques, de leurs causes et de leur impact prévisible sur la géographie de la France à l'horizon 2025, 2050 et 2100, Paris, Sénat, Rapport d'information n° 224,2002/625 p.
- [2] P.Rapin, P.Jacquard : Formulaire du Froid, ISBN : 2-10-002693-3Duno, 1996
- [3] D.Clodic, L. Palandre, Inventaires des émissions des fluides frigorigènes pour l'année 2002, MAD l'outil froid ISSN n° 1287-4574,44, 2002, 38-46
- [4] J. Pierre Sawerysyn, Mécanisme de destruction de la couche d'ozone.
- [5] M. Huber, J. Gallagher, M.O McLinden, G. Morison, Thermodynamic Properties of Refrigerants and Refrigerant Mixtures, Database, REFPROP V.6.01, National Institute of Standard and Technology, Boulder, CO, 1996.
- [6] M. Christow, R. Dohrn, High-pressure fluid phase Equilibria, Experimental methods and systems investigated (1994-1999), fluid phase Equilib., 202,2002,143-218.
- [7] J.D.Raal, A.L. Mühlbauer, Phase Equilibria: Measurement and Computation, Taylor & Francis ed., 1997. ISBN: 156032550X
- [8] C. Bouchot, D. Richon, Direct PVT and VLE measurements with a single equipment using a vibrating tube densimeter up to 393 K and 40 MPa: Description of the original apparatus and new data, Industrial & Engineering Chemical Research, 37, 1998, 3295-3304.
- [9] M. Meskel-Lesavre, D. Richon, H. Renon, A new variable volume cell for determining vapor-liquid equilibria and saturated liquid molar volume by the static method, Ind. Eng. Chem. Fundam., 20, 1981, 284-289.
- [10] F. Fontalba, D. Richon, H. Renon, Simultaneous determination of PVT and VLE data of binary mixtures up to 45 MPa and 433 K: a new apparatus without phase sampling and analysis, Rev. Sci. Instrum., 55(6), 1984, 944-951.
- [11] D. Legret, D. Richon, H. Renon, Static still for measuring vapor liquid equilibria up to 50 bar, Ind. Eng. Chem. Fundam., 19, 1980, 122-126.
- [12] F. Rouessac, A. Rouessac, Analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes, DUNOD, 1998, ISBN : 2-10-0036954-7.
- [13] A.T Sousa, , C. A. Nieto de Castro, , R. Tufeu, , B. Le Neindre, Density of 1-chloro-1,1-difluoroethane (R142b), High Temperature – High Pressure, 1992, 24, 185-194.
- [14] A. T. Sousa, P. S. Fialho, C. A. Nieto de Castro, R. Tufeu, B. Le Neindre, Density of HCFC 142b and of its mixture with HCFC22, Fluid Phase Equilibria, 1992, 80 , 213-225.
- [15] S. Nakamura, K. Fujiwara, M. Noguchi, PVT properties for 1,1,1-Trifluoroethane (R-134a), J. Chem. Eng. Data, 1997, 42, 334-338.

- [16] Y. Tanaka, Y. F. Xiao, S. Matsuo, T. Makita, Density, viscosity and dielectric constant of HCFC-225ca and HCFC-225cb at temperatures from 293 to 323 K and pressures up to 80 MPa., *Fluid Phase Equilibria.*, 1994.
- [17] S. Matsuo, Y. Tanaka, H. Kubota, T. Makita, liquid densities of HCFC-225ca, HCFC-225cb, and HCFC-141b, *J. Chem. Eng. Data*, 1994, 39, 903-906.
- [18] G. Morrison, D. K. Ward, Thermodynamic properties of two alternative refrigerants: 1,1-dichloro-2,2,2-trifluoroethane (R123) and 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a), *Fluid Phase Equilibria*, 1991, 62, 65-86.
- [19] C. Bouchot, D. Richon, Gas, Liquid, and saturated vapor-liquid densities and vapor pressures of difluoromethane (R32) and octafluoropropane (R218) at temperatures from 253 K to 333 K and pressures up to 14.5 MPa, *The international Electronic Journal of Physico-Chemical Data*. 1997, 3, 1-16.
- [20] C. Bouchot, , D. Richon, , Vapor-liquid equilibria and densities of the pentafluoroethane (R125, 44 wt.%) + 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a, 4 wt.%) + 1,1,1-trifluoroethane (R134a, 52 wt. %) mixture (404A) at temperatures between 253 K and 333 K and pressures up to 18.6 MPa (1644 data points)., *The international Electronic Journal of Physico-Chemical Data*. 1998, 4, 163-172.
- [21] J.D. Van der Waals, *Over de continuïteit van den Gas- en Vloestoftoestand*, 1873, Dissertation, Universit t Leiden, Nederlande, deutsche  bersetzung, Leipzig (1899).
- [22] O.Redlich, J. N. S. Kwong, On the Thermodynamics of solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions, *Chem. Rev.*, 1949, 44, 233-244.
- [23] G. Soave. Equilibrium constants for modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.* 1972, 4, 1197-1203.
- [24] D. Y. Peng, D. B. Robinson, A new two parameters Equations of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1976, 15, 59-64.
- [25] W. R. Ji, D. A. Lempe, A systematic study of cubic three-parameter equations of state for deriving a structurally optimized PVT relation, *Fluid Phase Equilib.*, 1998, 147, 85-103.
- [26] G. Schimidt, H. Wenzel, A modified van der Waals Type Equation of State, *Chem. Sci.*, 1980, 35, 1503-1512.
- [27] N.C. Patel, A.S. Teja, A new Cubic Equation of State for Fluids and Fluid mixtures, *Chem. Eng. Sci.*, 1982, 37, 463-473.
- [28] A. Harmens, H. Knapp, Three-Parameter Cubic of State for Normal Substances, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1980, 19, 291-294.
- [29] M. A. Trebble, P. R. Bishnoi, Development of a new Four-Parameter Equation of State, *Phase Fluid Equilib.*, 1987, 35, 1-18.

- [30] R. Stryjek, J.H. Vera, PPRSV: An improved Peng-Robinson Equation of State for pure Compounds and mixtures, *Can. J. Chem. Fundam.*, 1976, 15, 59-64.
- [31] P. M. Mathias, T. W. Copeman, Extension of the Peng Robinson Equation of State to complex Mixtures : Evaluation of the Various Forms of the Local composition Concept, *Fluid Phase Equilib.*, 1983, 13, 91-108.
- [32] C. H. Twu, J. E. Coon, J. R. Cunningham, A New Generalized Alpha function for a Cubic Equation of State, Part1 & part 2, *Fluid Phase Equilib.*, 1995, 105, (49-59) & (61-69).
- [33] A. Peneloux, E. Rauzy, R. Fréze, A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes, *Fluid Phase Equilib.*, 1982, 8, 7-23.
- [34] W. R. Ji, D. A. Lempe, Density improvement of the SRK equation of state, *Fluid Phase Equilib.*, 1997, 130, 49-63.
- [35] H. Renon, J. M. Prausnitz, Local Composition in Thermodynamic Excess Function for Liquid Mixtures. *AIChE J.* 1968, 14, 135-144.
- [36] M. J. Huron, J. Vidal, New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non ideal mixtures, *Fluid Phase Equilib.*, 1979, 3, 255-271.
- [37] D. S. H. Wong, S. I. Sandler, a Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equation of State. *AIChE.* 1992, 38, 671-680.
- [38] M. Michelsen, A modified HURON-Vidal mixing rule for cubic equation of state. *Fluid phase Equilib.*, 1990, 60, 213-219.
- [39] S; Dahl, M.L. Michelsen, High Pressure Vapor-Liquid Equilibrium with a UNIFAC-based Equation of state, *AIChE J.* 1990, 36, 1829-1836.
- [40] R. Stockfleth, R. Dohrn, Critical lines and Phase Equilibria in Binary van der Waals mixtures, *Philos. Trans. R. Soc.*, 298, 1980, 495-594.
- [41] R. B. Griffiths, J. C. Wheeler, Critical points in multicomponent systems, *Phys. Rev. A*, 2, 1970, 1047-1064.
- [42] M. L. Michelsen, The Isothermal Flash Problem. Part 1. Stability, *Fluid Phase Equilibria*, *Society of Petroleum Engineers Journal*, 1982, 731-742.
- [43] R. A. Heidemann, A.M. Khalil, The Calculation of Critical Points, *AIChE Journal*, 1980, 26(5), 769-779.
- [44] M. L. Michelsen, R. A. Heidemann, Calculation of Critical point from two constant Equations of State, *AIChE Journal*, 27 (3), 1981, 521-523.
- [45] M.L. Michelsen, Calculation of Phase Envelopes and Critical Points for Multicomponent Mixtures, *Fluid Phase Equilib.*, 1980, 4, 1-10.
- [46] R. Stockfleth, R. Dohrn, An Algorithm for Calculating Critical Points in Multicomponent

mixtures which can easily be implemented in existing programs to calculate phase equilibria, *Fluid Phase Equilib.*, 145, 1998, 43-52.

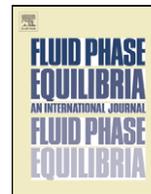
[47] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, *The properties of Gases and liquids*, 4th ed., McGraw-Hill Book Company, New York, USA, 1987.

[48] M. Kleiber, Vapor-Liquid equilibria of binary refrigerant mixtures containing propylene or R134a, *Fluid Phase Equilib.*, 1994, 92, 149-194.

[49] Whorf, T.P., Keeling, CD (2005). 'Atmospheric CO₂ records from sites in the SIO air sampling network'. Period of record: 1958-2004.

[50] Dortmund Data Base (DDB). Ref. 3.1-VLE-16060.DC Segment: DDB06-HPV.

Annexe



Vapor–liquid equilibrium data for the (hexafluoroethane +1,1,1,2-tetrafluoroethane) system at temperatures from 263 to 353 K and pressures up to 4.16 MPa

Hakim Madani^{a,1}, Alain Valtz^b, Christophe Coquelet^b, Abdeslam Hassen Meniai^a, Dominique Richon^{b,*}

^a Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés d'Environnement, Université Mentouri Constantine, Algérie

^b Centre Energétique et Procédés (CEP-TEP), Mines Paris-ParisTech., CNRS FRE 2861, 35 Rue Saint Honoré, 77305 Fontainebleau, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 January 2008

Received in revised form 31 March 2008

Accepted 1 April 2008

Available online 10 April 2008

Keywords:

VLE data

Refrigerants

R134a

R116

Modeling

Supercritical gas solubility

Critical point

Phase diagram determination

ABSTRACT

Isothermal vapor–liquid equilibrium data are reported for the binary system of hexafluoroethane and 1,1,1,2-tetrafluoroethane in the temperature range 263–353 K and in the pressure range 0.2–4.2 MPa. A reliable “static-analytic” method taking advantage of two online micro-capillary ROLSI™ samplers is used for all the measurements. The data are correlated using our in-house (ThermoSoft) thermodynamic software based on the Peng–Robinson equation of state, the Mathias–Copeman alpha function, the Wong–Sandler mixing rules, and the NRTL model.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The world regulations are pushing refrigeration industry to use new fluids to replace ozone-destroying refrigerants like chlorofluorocarbons (CFCs) and hydrochlorofluorocarbons (HCFCs). The Montreal Protocol (1987) is one of the most serious actions towards establishment of a timeframe to replace conventional refrigerants with ozone-friendly fluids. CFCs are prohibited since 1996 for Montreal Protocol countries-members, while the deadline for replacement of HCFCs, which have low ozone-depletion potential, is the year 2030.

Isothermal vapor–liquid equilibrium data are reported for the binary system of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a), CAS no. 811–97–2, is a haloalkane refrigerant with zero ozone-depletion potential and with some thermodynamic properties similar to that of R12 (dichlorodifluoromethane). R134a is an inert gas used primarily as a “high-temperature” refrigerant for domestic refrigeration and

automobile air conditioning. Other applications of R134a include plastic foam blowing, cleaning (gas dusters) delivery of pharmaceuticals (propellant), and use in air driers to remove moisture. Recently, R134a has been subject to restricted use because of its potential contribution to climate change. Some countries are evaluating alternatives to replace R134a with more environmental friendly fluids [1]. Hexafluoroethane (R116), CAS no. 76-16-4, is a completely fluorinated haloalkane, which is derived from ethane. It is a non-flammable gas which is negligibly soluble in water and slightly soluble in alcohol. One of its main applications is the field of refrigeration. Due to the high C–F bond energy, R116 is very inert and unfortunately acts as an extremely stable greenhouse gas, with an atmospheric lifetime of 10,000 years and a global warming potential (GWP) of 9000 [2]. However, its ozone-depletion potential (ODP) is 0 [3].

For the development of new refrigeration mixtures with minimal environmental impact (ozone depletion and global warming), reliable thermodynamic properties of refrigerating fluid mixtures are essential. This has been the most important motivation of the research carried out on refrigerants in our group [4–10] which is still ongoing. Our main objective is finally to provide efficient thermodynamic models based on reliable data. In this paper, we present eight isothermal VLE data sets for the binary system (R116 + R134a)

* Corresponding author. Tel.: +33 164694965; fax: +33 164694968.

E-mail address: richon@ensmp.fr (D. Richon).

¹ Mr. Hakim Madani is on sabbatical leave from Université Hadj Lakhdar Batna, Algérie.

in the temperature range 263–353 K. Four isotherms correspond to temperatures below the critical temperature of R116 and four isotherms were measured above this temperature. The data are represented using the Peng–Robinson equation of state, combined with the Mathias–Copeman alpha function, Wong–Sandler (WS) mixing rules, and the NRTL model for the g^E term.

2. Experimental

2.1. Chemicals

R134a was purchased from ARKEMA (France) with a 99.95 vol% certified purity, while R116 was purchased from DEHON (France) with 99.99 vol% certified purity. Both chemicals were used as delivered.

2.2. Apparatus

The apparatus used in this work is based on a “static-analytic” method with liquid and vapor phase sampling. This apparatus is similar to that described by Laugier and Richon [11] and Valtz et al. [4,5].

The equilibrium cell is immersed inside a temperature-regulated liquid bath. Temperatures are measured by means of two platinum resistance thermometer probes (Pt100) inserted into the walls of the equilibrium cell. These Pt100 probes are calibrated against a 25 Ω reference probe (TINSLEY Precision Instrument) certified by the Laboratoire National d’Essais (Paris) following the International Temperature Scale 1990 protocol.

Pressures are measured using a pressure transducer (Druck, type PTX611, range: 0–20 MPa). This sensor is calibrated against a dead weight pressure balance (5202S model from Desgranges & Huot).

Temperature and pressure data acquisition is performed with a computer linked to an HP unit (HP34970A). The resulting uncertainties of temperature and pressure in this work are ± 0.015 K and ± 0.0004 MPa, respectively.

The analysis of the equilibria samples was carried out using a gas chromatograph equipped with a thermal conductivity detector (TCD) connected to a data acquisition system.

The GC column is Porapak Q model, 80/100 mesh (1/8 in. silcosteel tube, 4-m length, from Resteck France). The TCD was repeatedly calibrated by introducing known amounts of each pure compound through a syringe in the injector of the gas chromatograph. Taking into account the uncertainties due to calibration and dispersions of the analyses, resulting uncertainties of the equilibrium vapor and liquid mole numbers are estimated to be less than $\pm 1.5\%$.

2.3. Experimental procedure

At room temperature, the equilibrium cell and its loading lines are evacuated to a pressure below 0.1 Pa. The cell is first loaded with liquid R134a (about 5 cm³). The equilibrium temperature is assumed to be reached when the two Pt100 probes (one located at top of equilibrium cell, the other in the bottom) give similar temperature values within the experimental uncertainty for at least 10 min. The vapor pressure of R134a (the heavier component) is first recorded at the equilibrium temperature. Then R116 (the lighter component) is introduced step by step, leading to successive equilibrium mixtures of increasing overall R116 content. After each new R116 introduction, equilibrium is assumed when the total pressure remains unchanged within ± 1.0 kPa during a period of 10 min under efficient stirring. For each equilibrium condition, at least five samples of both vapor and liquid phases are withdrawn using the pneumatic ROLSI™ samplers [12] and analyzed in order to check the repeatability of that measurement. Each isothermal two-phase

Table 1
Critical parameters [22]

Compound	T_C (K)	P_C (MPa)
R116	293.035	3.042
R134a	374.25	4.064

envelope contains at least eight Pxy data points (for both liquid and vapor phases).

3. Correlations

The critical temperatures (T_C), critical pressures (P_C) for each of the two pure components are provided in Table 1. Our experimental VLE data are correlated by means of our homemade software TEP-ThermoSoft. We have used the PR EoS [13] with the Mathias–Copeman alpha function [14] for accurate representation of the pure component vapor pressures.

$$\alpha(T) = \left[1 + c_1 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_C}} \right) + c_2 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_C}} \right)^2 + c_3 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_C}} \right)^3 \right]^2 \quad \text{for } T < T_C \quad (1)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + c_1 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_C}} \right) \right]^2 \quad \text{for } T > T_C \quad (2)$$

To describe the binary system Wong–Sandler mixing rules are used [15]:

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j (b - (a/RT))_{ij}}{1 - \left(\left(\sum_i x_i (a_i/b_i) \right) / RT + (g^E(T, P = \infty, x_i) / CRT) \right)} \quad (3)$$

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (4)$$

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[\left(b - \frac{a}{RT} \right)_i + \left(b - \frac{a}{RT} \right)_j \right] (1 - k_{ij}) \quad (5)$$

k_{ij} is an adjustable binary interaction parameter.

The excess Gibbs energy model chosen is the NRTL [16] local composition model.

$$\frac{g^E(T, P, x_i)}{RT} = \sum_i x_i \sum_j \frac{x_j \exp(-\alpha_{ji}(\tau_{ji}/RT))}{\sum_k x_k \exp(-\alpha_{ki}(\tau_{ki}/RT))} \tau_{ji} \quad (6)$$

$\tau_{ii} = 0$ and $\alpha_{ii} = 0$.

α_{ji} , τ_{ji} and τ_{ij} are adjustable parameters. It is recommended [16] to use $\alpha_{ji} = 0.3$ for systems like the system investigated in this work.

τ_{ji} and τ_{ij} are adjusted directly to the experimental VLE data using a modified Simplex algorithm [17] and the following objective function:

$$F = \frac{100}{N} \left[\sum_1^N \left(\frac{x_{\text{exp}} - x_{\text{cal}}}{x_{\text{exp}}} \right)^2 + \sum_1^N \left(\frac{y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}}}{y_{\text{exp}}} \right)^2 \right] \quad (7)$$

N is the number of data points, x_{exp} and x_{cal} are respectively the measured and calculated liquid phase mole fractions, y_{exp} and y_{cal} are respectively the measured and calculated vapor phase mole fractions.

Table 2
Mathias–Copeman coefficients

Coefficients	R134a ^a	R116
c_1	0.849763	0.8128
c_2	0.0065855	−1.1603
c_3	−0.053559	5.0299

^a From Ref. [18].

Table 3
Experimental and calculated vapor pressures for R116

T (K)	P_{exp} (MPa)	P_{cal} (MPa)	ΔP (MPa)
253.65	2.3858	2.3902	−0.0044
258.46	1.8500	1.8486	0.0014
263.45	1.4153	1.4139	0.0014
268.33	1.0629	1.0641	−0.0012
273.29	1.2264	1.2263	0.0001
278.19	1.6211	1.6181	0.0030
283.25	2.1006	2.1011	−0.0005
288.20	2.6976	2.7037	−0.0061
290.22	2.8329	2.8410	−0.0081
291.22	2.9034	2.9111	−0.0077
292.22	2.9762	2.9827	−0.0065

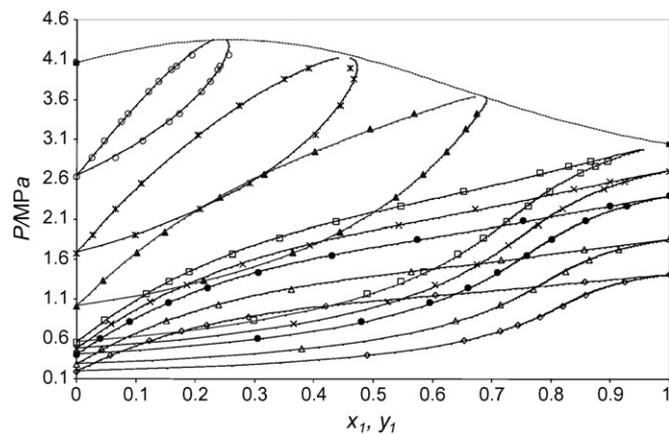


Fig. 1. VLE for the system R116 (1)+R134a (2) at different temperatures: (◇) 263.43 K, (△) 273.32 K, (●) 283.22 K, (×) 288.30 K, (□) 293.29 K, (▲) 313.31 K, (*) 333.32 K, (○) 353.20 K. Predicted mixture critical line: (■) critical points of the pure components. Solid lines: phase envelopes calculated with PR EoS, Wong–Sandler mixing rules and NRTL activity coefficient model with parameters from Table 5.

4. Results and discussion

4.1. Vapor pressure data

The vapor pressure of R116 was measured at 11 temperatures from 253 to 292 K and used to adjust Mathias–Copeman parameters (see Table 2). The experimental and calculated vapor pressures values are reported in Table 3. The absolute relative deviation observed is less than 0.14% for R116. For R134a, the Mathias–Copeman parameters are taken from Ref. [18] (see Table 2).

4.2. Vapor–liquid equilibrium data for the R116–R134a mixture

The experimental and calculated VLE data are reported in Table 4 and plotted in Fig. 1. The adjusted NRTL parameters for the WS mixing rules are given in Table 5, and plotted in Figs. 2 and 3.

Table 4
Vapor–liquid equilibrium pressures and phase compositions for the system R116 (1)+R134a (2)

Experimental			Calculated		Deviations	
P_{exp} /MPa	x_1	y_1	$x_{1,\text{cal}}$	$y_{1,\text{cal}}$	Δx	Δy
T = 263.43 K						
0.1957	0	0	0	0		
0.4001	0.0560	0.4898	0.0580	0.4927	−0.0020	−0.0028
0.5860	0.1223	0.6537	0.1255	0.6555	−0.0032	−0.0018
0.6998	0.1767	0.7137	0.1767	0.7138	0.0000	−0.0001
0.7748	0.2188	0.7443	0.2169	0.7436	0.0019	0.0007
0.8806	0.2900	0.7808	0.2869	0.7782	0.0031	0.0026
1.0132	0.4202	0.8195	0.4131	0.8149	0.0072	0.0047
1.1542	0.6053	0.8581	0.6169	0.8539	−0.0116	0.0042
1.3189	0.8567	0.9232	0.8615	0.9221	−0.0048	0.0011
1.4153	1	1	1	1		
T = 273.32 K						
0.2871	0	0	0	0		
0.4832	0.0412	0.3794	0.0456	0.3875	−0.0044	−0.0081
0.8305	0.1504	0.6378	0.1510	0.6439	−0.0005	−0.0061
1.0312	0.2384	0.7140	0.2350	0.7163	0.0035	−0.0023
1.2315	0.3618	0.7700	0.3551	0.7689	0.0067	0.0011
1.4527	0.5636	0.8245	0.5669	0.8205	−0.0033	0.0040
1.5952	0.7148	0.8641	0.7262	0.8608	−0.0114	0.0033
1.7248	0.8552	0.9143	0.8602	0.9125	−0.0050	0.0018
1.8620	1	1	1	1		
T = 283.22 K						
0.4072	0	0	0	0		
0.6085	0.0394	0.3048	0.0397	0.3116	−0.0003	−0.0068
0.8217	0.0883	0.4796	0.0892	0.4871	−0.0009	−0.0075
1.0585	0.1540	0.5948	0.1546	0.6012	−0.0006	−0.0064
1.2450	0.2200	0.6591	0.2179	0.6623	0.0021	−0.0032
1.4367	0.3058	0.7093	0.3002	0.7108	0.0056	−0.0015
1.6551	0.4299	0.7581	0.4287	0.7569	0.0012	0.0012
1.8532	0.5734	0.8013	0.5826	0.7981	−0.0092	0.0032
2.0811	0.7529	0.8585	0.7635	0.8568	−0.0105	0.0017
2.2671	0.8992	0.9278	0.9004	0.9270	−0.0012	0.0008
2.3920	1	1	1	1		
T = 288.30 K						
0.4836	0	0	0	0		
0.7927	0.0582	0.3649	0.0596	0.3729	−0.0014	−0.0080
1.0711	0.1234	0.5243	0.1244	0.5331	−0.0010	−0.0088
1.2827	0.1849	0.6041	0.1833	0.6102	0.0017	−0.0061
1.5420	0.2792	0.6749	0.2735	0.6783	0.0057	−0.0034
1.7831	0.3922	0.7277	0.3867	0.7279	0.0056	−0.0002
2.0309	0.5424	0.7781	0.5439	0.7747	−0.0015	0.0034
2.2260	0.6718	0.8195	0.6810	0.8160	−0.0092	0.0035
2.4784	0.8376	0.8890	0.8446	0.8879	−0.0070	0.0011
2.5685	0.8993	0.9243	0.9013	0.9230	−0.0020	0.0013
2.6976	1	1	1	1		
T = 293.29 K						
0.5663	0	0	0	0		
0.8385	0.0471	0.2989	0.0478	0.3055	−0.0007	−0.0066
1.1730	0.1173	0.4891	0.1182	0.4979	−0.0009	−0.0088
1.3250	0.1552	0.5471	0.1553	0.5543	−0.0001	−0.0072
1.4482	0.1898	0.5856	0.1887	0.5919	0.0011	−0.0063
1.6674	0.2622	0.6415	0.2574	0.6465	0.0048	−0.0050
1.8689	0.3413	0.6854	0.3353	0.6875	0.0060	−0.0021
2.0700	0.4375	0.7253	0.4323	0.7236	0.0052	0.0017
2.2676	0.5468	0.7614	0.5465	0.7583	0.0003	0.0031
2.4540	0.6523	0.7971	0.6599	0.7941	−0.0076	0.0030
2.6787	0.7804	0.8495	0.7879	0.8472	−0.0075	0.0023
2.7665	0.8298	0.8738	0.8351	0.8727	−0.0053	0.0011
2.8317	0.8668	0.8953	0.8697	0.8942	−0.0029	0.0011
T = 313.31 K						
1.0147	0	0	0	0		
1.3364	0.0446	0.2135	0.0445	0.2171	0.0001	−0.0036
1.6906	0.1005	0.3644	0.1012	0.3681	−0.0007	−0.0036
1.9475	0.1479	0.4431	0.1478	0.4445	0.0001	−0.0014
2.3786	0.2412	0.5373	0.2401	0.5375	0.0011	−0.0002
2.6633	0.3152	0.5835	0.3141	0.5838	0.0011	−0.0003
2.9443	0.4011	0.6238	0.3999	0.6223	0.0012	0.0015
3.2301	0.4949	0.6561	0.5006	0.6567	−0.0057	−0.0006
3.4302	0.5686	0.6741	0.5778	0.6781	−0.0092	−0.0040

Table 4 (Continued)

Experimental			Calculated		Deviations	
P_{exp}/MPa	x_1	y_1	$x_{1,cal}$	$y_{1,cal}$	Δx	Δy
$T = 333.32 \text{ K}$						
1.6804	0	0	0	0		
1.9103	0.0261	0.0985	0.0254	0.0962	0.0007	0.0023
2.2329	0.0655	0.2073	0.0661	0.2068	-0.0006	0.0005
2.5544	0.1091	0.2924	0.1101	0.2895	-0.0010	0.0029
3.1583	0.2044	0.4028	0.2054	0.3973	-0.0010	0.0055
3.5243	0.2730	0.4450	0.2746	0.4412	-0.0016	0.0038
3.8551	0.3498	0.4676	0.3498	0.4676	0.0000	0.0000
3.9955	0.3913	0.4615	0.3888	0.4722	0.0025	-0.0107
$T = 353.20 \text{ K}$						
2.6360	0	0	0	0		
2.8747	0.0254	0.0652	0.0242	0.0591	0.0012	0.0061
3.0817	0.0467	0.1105	0.0474	0.1062	-0.0007	0.0044
3.3265	0.0746	0.1558	0.0757	0.1531	-0.0011	0.0027
3.4297	0.0864	0.1731	0.0880	0.1703	-0.0016	0.0028
3.7007	0.1205	0.2109	0.1217	0.2090	-0.0012	0.0019
3.8323	0.1382	0.2254	0.1392	0.2245	-0.0010	0.0009
3.9781	0.1598	0.2377	0.1596	0.2389	0.0002	-0.0012
4.0293	0.1681	0.2417	0.1672	0.2432	0.0009	-0.0015
4.1610	0.1945	0.2560	0.1882	0.2520	0.0063	0.0040

Δx and Δy are deviations in liquid and vapor mole fractions.

Table 5
Values of the binary parameters at each temperature

Data	$T \text{ (K)}$	$\tau_{12}/\text{J mol}^{-1}$	$\tau_{21}/\text{J mol}^{-1}$	k_{12}	
This work	263.43	3768	892	0.096	
	273.32	3566	822	0.120	
	283.22	3001	884	0.143	
	288.30	2772	833	0.164	
	293.29	2515	920	0.167	
	313.31	1429	1421	0.185	
	333.32	2189	853	0.170	
	353.20	10006	-1347	0.173	
	[19]	275.00	3320.10	1030.10	-0.042
		250.00	5517.20	1374.90	-0.066

The deviations, MRDU, and the BIASU, applied on liquid and vapor phase mole fractions, are defined by

$$\text{MRDU} = \left(\frac{100}{N} \right) \sum \left| \frac{U_{cal} - U_{exp}}{U_{exp}} \right| \quad (8)$$

$$\text{BIASU} = \left(\frac{100}{N} \right) \sum \left(\frac{U_{exp} - U_{cal}}{U_{exp}} \right) \quad (9)$$

where N is the number of data points, and $U = x_1$ or y_1 .

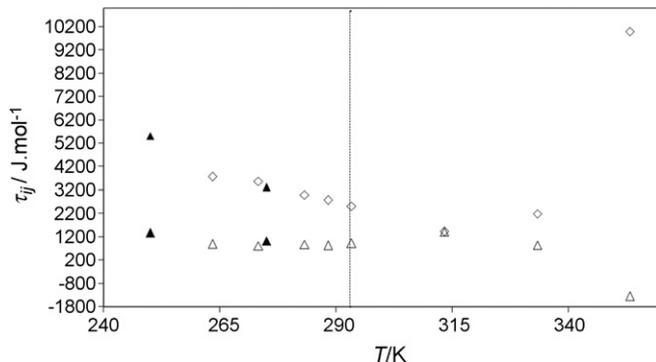


Fig. 2. Binary NRTL parameters τ_{12} (\diamond) and τ_{21} (Δ) as a function of temperature. Filled symbols: parameters determined from Kleiber's data [19]. Vertical dotted line represents the R116 critical temperature.

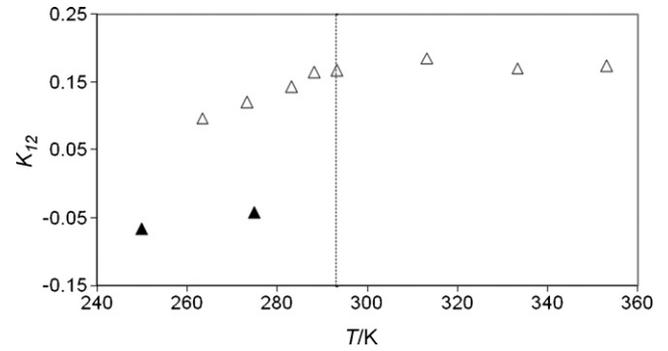


Fig. 3. k_{12} binary parameter as a function of temperature. Filled symbols: parameters determined from Kleiber's data [19]. Vertical dotted line represents the R116 critical temperature.

Table 6
Relative deviation MRDU and BIASU obtained in fitting experimental VLE data with PR EoS, Mathias–Copeman alpha function and WS mixing rules involving NRTL model

Data	$T \text{ (K)}$	Bias $x\%$	MRD $x\%$	Bias $y\%$	MRD $y\%$	
This work	263.43	-0.43	1.55	0.09	0.31	
	273.32	-3.27	2.45	-0.31	0.66	
	283.22	-3.42	0.94	-0.53	0.71	
	288.30	-2.66	1.14	-0.48	0.72	
	293.29	-2.50	0.90	-0.50	0.75	
	313.31	-1.65	0.59	-0.44	0.50	
	333.32	1.95	0.87	0.50	1.16	
	353.20	4.76	1.67	2.04	2.29	
	[19]	275.00	-11.52	1.54	-1.48	1.59
		250.00	-3.25	0.42	-0.46	0.65

These indicators, which give information about the agreement between model and experimental results, are presented in Table 6. We can see that at the highest temperature Bias value is high due to R134a critical temperature proximity.

4.3. Comparison with literature data

Kleiber [19] has studied this system at 250 and 275 K. New parameters of the NRTL model and Wong–Sandler mixing rule have been adjusted on its data. From Table 6 we note that bias and MRD are quite high especially at 275 K with respect to those corresponding to our data at 273 K. A critical evaluation of Kleiber's experimental method shows the possibility of systematic errors occurring during sampling at equilibrium conditions, which would drastically affect the quality of the reported data [19]. The sampling method is unfortunately not described in detail in Ref. [19] to comment anymore. Several studies using our sampling device have demonstrated the reliability of the experimental equipment [4–10] used by us. Using parameters adjusted to our data we have calculated P, y values corresponding to Kleiber's x values at 275.00 K. The deviations on P and y are displayed in Fig. 4. They show experimental data of Kleiber are quite dispersed.

4.4. Critical line computation

The critical point of multicomponent mixtures can be calculated by the method of Heidemann and Khalil [20]. These authors developed an algorithm to calculate the critical point with a van der Waals type EoS, combined with the classical mixing rules. In 1998, Stockfleth and Dohrn [21] improved this method by generalizing the algorithm of Heidemann and Khalil to a generalized equation of state. This last method is chosen in this work to calculate the critical line using the PR EoS with WS mixing rules involving the

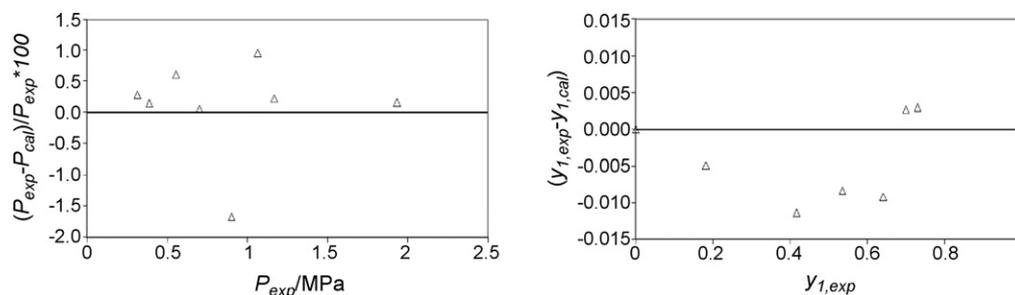


Fig. 4. Deviations in pressure and vapor composition of Kleiber [19] data and our model.

Table 7

Calculated critical points for the R116 (1) + R134a (2) binary system

x_1	T_{cal} (K)	P_{cal} (MPa)
0.00	374.3	4.064 ^a
0.05	370.3	4.16
0.10	366.1	4.24
0.15	361.8	4.30
0.20	357.3	4.34
0.25	352.8	4.35
0.30	348.1	4.35
0.35	343.4	4.31
0.40	338.7	4.26
0.45	334.0	4.18
0.50	329.3	4.08
0.55	324.7	3.97
0.60	320.3	3.85
0.65	316.0	3.73
0.70	311.9	3.60
0.75	308.0	3.49
0.80	304.4	3.38
0.85	301.0	3.28
0.90	298.0	3.19
0.95	295.4	3.11
1.00	293.0	3.042 ^a

^a Values from [22].

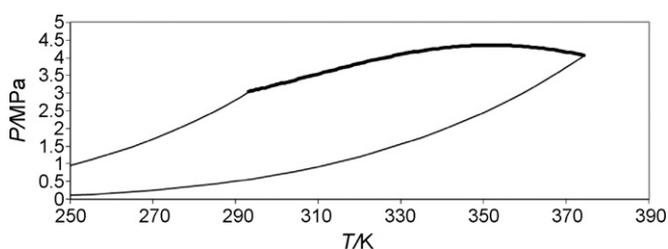


Fig. 5. PT diagram of the binary system of R116 + R134a. Solid lines: R116 and 134a pure component vapor pressure. Bold solid line: mixture critical point line.

NRTL model. The temperature dependent binary parameters are those obtained by fitting VLE data in the R116 supercritical domain. Results are reported in Table 7 and plotted in Fig. 4. The predicted critical locus line (Fig. 5) is in good agreement with the experimental isothermal phase envelopes (Fig. 1).

5. Conclusion

In this paper, VLE data are presented at eight temperatures for the system (R116 + R134a). They were obtained using a “static-analytic” method. The experimental results are given with following uncertainties: ± 0.015 K, ± 0.0004 MPa, and $\pm 3\%$ for vapor and liquid mole fractions.

The data are well correlated using our in-house (ThermoSoft) thermodynamic software based on the Peng–Robinson equation of state, combined with the Mathias–Copeman alpha function,

Wong–Sandler mixing rules, and the NRTL model. Critical conditions have also been reported for the system under study. The binary critical point line is also calculated using this model. This system can be classified as a diagram of type I or type II according to van Konynenburg and Scott classification [23].

List of symbols

a	parameter of the PR equation of state (energy parameter ($\text{J m}^3 \text{mol}^{-2}$))
b	parameter of the PR equation of state (molar co volume parameter ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$))
c	Mathias–Copeman coefficient
C	numerical constant equal to -0.62323
F	objective function
g	molar Gibbs energy (J mol^{-1})
k_{ij}	binary interaction parameter
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_{ij}	non-randomness NRTL model parameter (Eq. (6))
ΔU	deviation ($U_{exp} - U_{cal}$)
μ	molar chemical potential (J mol^{-1})
τ_{ij}	NRTL model binary interaction parameter (Eq. (6)) (J mol^{-1})
ω	acentric factor

Superscripts

E	excess property
0	initial state

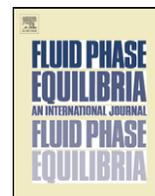
Subscripts

C	critical property
cal	calculated property
exp	experimental property
i, j	molecular species
∞	infinite pressure reference state
1	R116
2	R134a

References

- [1] European Directive 2006/40/EC relating to emissions from air-conditioning systems in motor vehicles, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/en>, accessed January 2008.
- [2] J. Marks, R. Kantamaneni, D. Pape, S. Rand, Light Met. (2003) 221–226.
- [3] S.E. Bozin, C.C. Goodyear, J. Phys. D: Appl. Phys. 1 (1968) 327–334.
- [4] A. Valtz, C. Coquelet, A. Baba-Ahmed, D. Richon, Fluid Phase Equilib. 202 (2002) 29–47.

- [5] A. Valtz, C. Coquelet, A. Baba-Ahmed, D. Richon, *Fluid Phase Equilib.* 207 (2003) 53–67.
- [6] C. Coquelet, A. Chareton, A. Valtz, A. Baba-Ahmed, D. Richon, *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003) 317–323.
- [7] C. Coquelet, D. Nguyen Hong, A. Chareton, A. Baba-Ahmed, D. Richon, *Int. J. Refrig.* 26 (2003) 559–565.
- [8] F. Rivollet, A. Chapoy, C. Coquelet, D. Richon, *Fluid Phase Equilib.* 218 (2004) 95–101.
- [9] C. Coquelet, A. Chareton, D. Richon, *Fluid Phase Equilib.* 218 (2004) 209–214.
- [10] A. Valtz, C. Coquelet, D. Richon, *Fluid Phase Equilib.* 258 (2007) 179–185.
- [11] S. Laugier, D. Richon, *Rev. Sci. Instrum.* 57 (1986) 469–472.
- [12] P. Guilbot, A. Valtz, H. Legendre, D. Richon, *Analisis* 28 (2000) 426–431.
- [13] D.Y. Peng, D.B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 59–64.
- [14] P.M. Mathias, T.W. Copeman, *Fluid Phase Equilib.* 13 (1983) 91–108.
- [15] D.S.H. Wong, S.I. Sandler, *AIChE J.* 38 (1992) 671–680.
- [16] H. Renon, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 14 (1968) 135–144.
- [17] E.R. Åberg, A.G. Gustavsson, *Anal. Chim. Acta* 144 (1982) 39–53.
- [18] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill Book Compagny, New York, USA, 1987.
- [19] M. Kleiber, *Fluid Phase Equilib.* 92 (1994) 149–194.
- [20] R.A. Heidemann, A.M. Khalil, *AIChE J.* 26 (1980) 769–779.
- [21] R. Stockfleth, R. Dohrn, *Fluid Phase Equilib.* 145 (1998) 43–52.
- [22] Dortmund Data Bank (DDB), Version 97, DDBST Software and Separation Technology GmbH, Oldenburg, Germany.
- [23] P.H. van Konynenburg, R.L. Scott, *Philos. Trans. R. Soc. London* 298 (1980) 495–540.



Erratum

Erratum to “Vapor–liquid equilibrium data for the (hexafluoroethane + 1,1,1,2-tetrafluoroethane) system at temperatures from 263 to 353 K and pressures up to 4.16 MPa” [Fluid Phase Equilib. 268 (2008) 68–73]

Hakim Madani^a, Alain Valtz^b, Christophe Coquelet^b, Abdeslam Hassen Meniai^a, Dominique Richon^{b,*}

^a Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés d'Environnement, Université Mentouri Constantine, Algérie

^b MINES ParisTech, CEP/TEP-Centre énergétique et procédés, CNRS FRE 2861, 35 rue St Honoré, 77305 Fontainebleau Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 August 2008

Received in revised form 20 August 2008

Accepted 25 August 2008

Available online 2 September 2008

As part of his data-capture activities at the Thermodynamics Research Center (TRC) of the National Institute of Standards and Technology (NIST/USA), Dr. Robert Chirico has discovered typographical errors in one [1] of our recent articles. In fact, Table 3 appearing in this paper is erroneous due to wrong sorting during its preparation. The right table is given below.

Table 3
Experimental and calculated vapor pressures for R116

T (K)	P_{exp} (MPa)	P_{cal} (MPa)	ΔP (MPa)
253.65	1.0629	1.0641	-0.0012
258.46	1.2264	1.2263	0.0001
263.45	1.4153	1.4139	0.0014
268.33	1.6211	1.6181	0.0030
273.29	1.8500	1.8486	0.0014
278.19	2.1006	2.1011	-0.0005
283.25	2.3858	2.3902	-0.0044
288.20	2.6976	2.7037	-0.0061
290.22	2.8329	2.8410	-0.0081
291.22	2.9034	2.9111	-0.0077
292.22	2.9762	2.9827	-0.0065

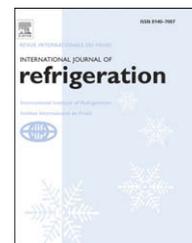
Reference

- [1] H. Madani, A. Valtz, C. Coquelet, A.H. Meniai, D. Richon, Fluid Phase Equilib. 268 (2008) 68–73.

DOI of original article: [10.1016/j.fluid.2008.04.002](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.04.002).

* Corresponding author. Tel.: +33 164694965; fax: +33 164694968.

E-mail address: dominique.richon@mines-paristech.fr (D. Richon).

available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/ijrefrig

Vapor–liquid equilibria of the (hexafluoroethane + 1,1,1-trifluoroethane) binary system from 258 to 343 K up to 3.89 MPa

Hakim Madani^{a,1}, Alain Valtz^b, Christophe Coquelet^b,
Abdeslam Hassen Meniai^a, Dominique Richon^{b,*}

^aLaboratoire de l'Ingénierie des Procédés d'Environnement, Université Mentouri Constantine, Algérie

^bMINES, ParisTech, CEP/TEP – Centre Energétique et Procédés, 35 rue Saint Honoré, 77305 Fontainebleau, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 June 2008

Received in revised form

31 December 2008

Accepted 22 January 2009

Published online 30 January 2009

Keywords:

Refrigerant
Binary mixture
R116
R143a
Experiment
Calculation
Pressure
Vapour
Equilibrium
Liquid–vapor
Equation

ABSTRACT

Development of modern refrigeration systems is critical for the success of new global environmental protection efforts. The binary system of refrigerants: Hexafluoroethane (R116) + 1,1,1-trifluoroethane (R143a), has been studied with the aim of providing PT_x data. Isothermal vapor–liquid equilibrium data have been generated using the “static–analytic” method from 258 to 328 K at pressures from 0.39 to 3.89 MPa. The model composed of the Peng–Robinson equation of state, the Mathias–Copeman alpha function, the Wong–Sandler mixing rules and the NRTL cell theory is applied herein to correlate the data and calculate the critical line.

© 2009 Elsevier Ltd and IIR. All rights reserved.

Equilibres «liquide-vapeur» du système binaire hexafluoroéthane + 1,1,1-trifluoroéthane de 258 à 343 K jusqu'à 3,89 MPa

Mots-clés : Frigorigène ; Mélange binaire ; R116 ; R143a ; Expérimentation ; Calcul ; Pression ; Vapeur ; Équilibre ; Liquide–vapeur ; Équation

* Corresponding author. Tel.: +33 164694965; fax: +33 164694968.

E-mail address: dominique.richon@mines-paristech.fr (D. Richon).

¹ Mr. Hakim Madani is on sabbatical leave from Hadj Lakhdar University, Batna, Algeria.

0140-7007/\$ – see front matter © 2009 Elsevier Ltd and IIR. All rights reserved.

doi:10.1016/j.ijrefrig.2009.01.018

1. Introduction

In the wake of the global response for the protection of the environment and sustainable development, the refrigeration industry is forced to find new fluids as acceptable refrigerants. The Montreal Protocol presented in 1987 is one of the landmarks towards the replacement of ozone-destroying refrigerants like chlorofluorocarbons (CFCs) and hydrochlorofluorocarbons (HCFCs) with ozone friendly and non-green house fluids. CFCs were prohibited in 1996 in signatory countries of the Montreal Protocol. The deadline for HCFCs which have low ozone depletion potential is 2030. Development of new refrigeration systems is critical for the success of new global environmental protection efforts. In our current research for good refrigerant candidates, we are providing phase equilibrium data (complete phase diagrams) for mixtures of various existing and/or new candidates for refrigeration industry (Madani et al., 2008a,b; Valtz et al., 2002, 2007; Coquelet et al., 2005; Coquelet et al., 2003a,b; Rivollet et al., 2004; Coquelet et al., 2004) The VLE cell used for these purposes relies on the “static-analytic” method (Laugier and Richon, 1986) and Rolsi™ sampling (Guilbot et al., 2000).

Hexafluoroethane (R116), CAS no: 76-16-4, is a completely fluorinated haloalkane, which is derived from ethane. It is a non-flammable gas which is negligibly soluble in water and slightly soluble in alcohol. One of its main applications is in the field of refrigeration. Due to the high C-F bond energy, R116 is very inert and unfortunately acts as an extremely stable greenhouse gas, with an atmospheric lifetime of 10,000 years and a global warming potential (GWP) of 9000 (Marks et al., 2003). However its ozone depletion potential (ODP) is 0 (Bozin and Goodyear, 1968).

On the other hand, 1,1,1-trifluoroethane R143a, CAS no: 420-46-2, R143a has an ozone depletion potential ODP = 0 and comparatively high Global Warming Potential (=1000), is non-toxic and fir-safe, and it does not interact with structural and packing materials. Three hydrogen atoms in the R143a molecule contribute to good solubility in mineral oils. Specific heat of vaporization is 19.88 kJ/mole at normal boiling point which is a bit higher than for R125 (18.82 kJ/mole). Discharge temperature is lower than that of R12, R22 and R502. As energy analysis has showed, energy effectiveness of a two-step cycle with R143a is close to the effectiveness of the cycle with R502, lower than that of R22, and higher than that of R125. R143a refrigerant belongs to composition of multicomponent alternative blends suggested for substitution of R12, R22 and R502.

For the development of new refrigeration mixtures with minimal environmental impact (ozone depletion and global warming), one has to rely on reliable thermodynamic properties for a number of refrigerating fluid mixtures. In this work, we present VLE data points for the system

Table 1 – Critical parameters (DDB, 97)

Compound	T_c /K	P_c /MPa
R116	293.035	3.042
R143a	346.25	3.759

Table 2 – Mathias–Copeman coefficients

Coefficients	R116 ^a	R143a
c_1	0.8128	0.7191
c_2	–1.1603	0.2039
c_3	5.0299	–0.8472

^a Values from Valtz et al. (2007).

(R116 + R143a) at three temperatures below the R116 critical temperature (258.45, 273.30, and 288.25 K) and five above (293.23, 298.17, 308.38, 318.34 and 328.18 K). The experimental results are fitted using the Peng–Robinson (Peng and Robinson, 1976) equation of state, using the Mathias–Copeman (Mathias and Copeman, 1983) alpha function and the Wong–Sandler (Wong and Sandler, 1992) mixing rules involving NRTL (Renon and Prausnitz, 1968) model. For the system R116 + R143a, no data were found previously published in the literature.

2. Experimental section

2.1. Materials

The R116 was purchased from DEHON (France) with 99.99 vol.% certified purity. R143a was purchased from ARKEMA (France) with 99 vol.% certified purity. Both chemicals were used as delivered.

2.2. Apparatus

The apparatus used in this work is based on the “static-analytic” method with liquid and vapor phase sampling. This apparatus is similar to that described by Laugier and Richon (1986).

The equilibrium cell is immersed inside a temperature regulated liquid bath. Temperatures are measured by means of two platinum resistance thermometer probes (Pt100)

Table 3 – Experimental and calculated vapor pressures for R143a. Calculated values are obtained with the PR EoS using the Mathias–Copeman alpha function and parameters of Table 2

T/K	P_{exp} /MPa	P_{cal} /MPa	ΔP /MPa
258.45	0.3884	0.3903	–0.0018
268.15	0.5446	0.5390	0.0056
273.30	0.6325	0.6338	–0.0013
283.06	0.8491	0.8472	0.0019
288.25	0.9767	0.9806	–0.0039
293.30	1.1143	1.1250	–0.0107
298.17	1.2967	1.2788	0.0179
303.24	1.4516	1.4549	–0.0033
308.38	1.6373	1.6512	–0.0139
313.10	1.8530	1.8482	0.0048
318.34	2.0796	2.0868	–0.0072
323.06	2.3304	2.3205	0.0099
328.18	2.5849	2.5952	–0.0103
333.06	2.8978	2.8787	0.0191
338.22	3.2048	3.2028	0.0020

Table 4 – Vapor–liquid equilibrium pressures and phase compositions for the system R116 (1) + R143a (2), Δx and Δy are deviations in liquid and vapor mole fractions. Calculated values are from PR EoS + Mathias–Copeman alpha function + WS mixing rules involving the NRTL model

$P_{\text{exp}}/\text{MPa}$	x_1	$x_{1, \text{cal}}$	y_1	$y_{1, \text{cal}}$	Δx	Δy
T = 258.45 K						
0.3884	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
0.5234	0.0681	0.0723	0.2895	0.2802	–0.0042	0.0093
0.6311	0.1288	0.1381	0.4303	0.4248	–0.0093	0.0055
0.7050	0.1819	0.1883	0.5064	0.5007	–0.0064	0.0057
0.8287	0.2833	0.2862	0.6051	0.6020	–0.0029	0.0031
0.8943	0.3473	0.3482	0.6495	0.6474	–0.0009	0.0021
1.0063	0.4840	0.4795	0.7216	0.7186	0.0045	0.0030
1.0514	0.5514	0.5451	0.7510	0.7474	0.0063	0.0036
1.1004	0.6349	0.6269	0.7860	0.7809	0.0081	0.0051
1.1575	0.7454	0.7395	0.8335	0.8282	0.0059	0.0053
1.2058	0.8616	0.8627	0.8934	0.8911	–0.0011	0.0023
1.2149	0.8893	0.8954	0.9103	0.9118	–0.0061	–0.0015
1.2275	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000		
T = 273.30 K						
0.6325	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
0.8119	0.0650	0.0678	0.2392	0.2371	–0.0028	0.0021
0.9474	0.1222	0.1253	0.3647	0.3622	–0.0031	0.0025
1.0752	0.1839	0.1862	0.4568	0.4546	–0.0023	0.0022
1.2106	0.2606	0.2604	0.5364	0.5351	0.0002	0.0013
1.3572	0.3672	0.3567	0.6171	0.6100	0.0105	0.0071
1.4634	0.4540	0.4414	0.6678	0.6603	0.0126	0.0075
1.5729	0.5543	0.5457	0.7209	0.7130	0.0086	0.0079
1.7383	0.7406	0.7436	0.8153	0.8113	–0.0030	0.0040
1.7824	0.8043	0.8096	0.8507	0.8498	–0.0053	0.0009
1.8243	0.8754	0.8860	0.8966	0.9012	–0.0106	–0.0046
1.8380	0.9045	0.9107	0.9168	0.9189	–0.0061	–0.0021
1.8504	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000		
T = 288.25 K						
0.9767	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
1.2808	0.0892	0.0926	0.2551	0.2526	–0.0034	0.0025
1.4286	0.1393	0.1427	0.3434	0.3418	–0.0034	0.0016
1.6104	0.2081	0.2101	0.4330	0.4324	–0.0020	0.0006
1.8079	0.2938	0.2928	0.5143	0.5148	0.0010	–0.0005
1.9764	0.3777	0.3740	0.5776	0.5768	0.0037	0.0008
2.1786	0.4936	0.4889	0.6501	0.6472	0.0047	0.0029
2.3786	0.6246	0.6246	0.7258	0.7213	0.0000	0.0045
2.5777	0.7852	0.7871	0.8234	0.8202	–0.0019	0.0032
2.6251	0.8325	0.8351	0.8562	0.8548	–0.0026	0.0014
2.6575	0.8717	0.8738	0.8862	0.8852	–0.0021	0.0010
2.6976	1	1	1	1		
T = 293.23 K						
1.1143	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
1.4030	0.0780	0.0800	0.2189	0.2135	–0.0020	0.0054
1.6200	0.1452	0.1478	0.3363	0.3337	–0.0026	0.0026
1.8319	0.2197	0.2206	0.4281	0.4276	–0.0009	0.0005
2.0212	0.2948	0.2933	0.4970	0.4988	0.0015	–0.0018
2.2462	0.3974	0.3924	0.5744	0.5738	0.0050	0.0006
2.4401	0.4974	0.4920	0.6361	0.6350	0.0054	0.0011
2.6536	0.6197	0.6189	0.7098	0.7063	0.0008	0.0035
2.8399	0.7438	0.7458	0.7856	0.7835	–0.0020	0.0021
2.9406	0.8233	0.8260	0.8420	0.8416	–0.0027	0.0004
T = 298.17 K						
1.2967	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
1.6269	0.0839	0.0883	0.2176	0.2298	–0.0044	–0.0122
1.8404	0.1449	0.1467	0.3194	0.3276	–0.0018	–0.0082
2.0221	0.2030	0.2015	0.3919	0.3974	0.0015	–0.0055
2.3629	0.3280	0.3216	0.5059	0.5071	0.0064	–0.0012
2.5413	0.4037	0.3965	0.5601	0.5584	0.0072	0.0017

Table 4 (continued)

$P_{\text{exp}}/\text{MPa}$	x_1	$x_{1, \text{cal}}$	y_1	$y_{1, \text{cal}}$	Δx	Δy
2.7272	0.4893	0.4851	0.6143	0.6110	0.0042	0.0033
2.8449	0.5470	0.5472	0.6489	0.6457	-0.0002	0.0032
3.0705	0.6774	0.6786	0.7253	0.7220	-0.0012	0.0033
3.1163	0.7027	0.7076	0.7417	0.7404	-0.0049	0.0013
3.1764	0.7401	0.7476	0.7651	0.7673	-0.0075	-0.0022
T = 308.38 K						
1.6373	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
1.8906	0.0550	0.0556	0.1367	0.1303	-0.0006	0.0064
2.1216	0.1100	0.1120	0.2357	0.2312	-0.0020	0.0045
2.3118	0.1585	0.1611	0.3040	0.3010	-0.0026	0.0030
2.5354	0.2207	0.2224	0.3735	0.3717	-0.0017	0.0018
2.7337	0.2808	0.2809	0.4277	0.4266	-0.0001	0.0011
2.9653	0.3564	0.3554	0.4844	0.4838	0.0010	0.0006
3.1564	0.4241	0.4229	0.5275	0.5269	0.0012	0.0006
3.2979	0.4773	0.4773	0.5569	0.5569	0.0000	0.0000
3.4421	0.5378	0.5380	0.5818	0.5851	-0.0002	-0.0032
T = 318.34 K						
2.0796	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
2.3195	0.0463	0.0469	0.1013	0.0984	-0.0006	0.0029
2.4657	0.0757	0.0774	0.1651	0.1516	-0.0017	0.0135
2.6724	0.1215	0.1220	0.2241	0.2180	-0.0005	0.0061
2.8222	0.1537	0.1557	0.2628	0.2605	-0.0020	0.0023
3.0482	0.2074	0.2091	0.3187	0.3173	-0.0017	0.0014
3.2843	0.2689	0.2692	0.3699	0.3686	-0.0003	0.0013
3.4754	0.3226	0.3223	0.4036	0.4045	0.0003	-0.0008
3.5895	0.3647	0.3570	0.4193	0.4229	0.0077	-0.0036
T = 328.18 K						
2.5849	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
2.7608	0.0304	0.0305	0.0587	0.0559	-0.0001	0.0028
2.8533	0.0472	0.0477	0.0871	0.0843	-0.0005	0.0028
2.9367	0.0617	0.0634	0.1109	0.1085	-0.0017	0.0024
3.0807	0.0888	0.0908	0.1496	0.1469	-0.0020	0.0027
3.2252	0.1167	0.1188	0.1845	0.1818	-0.0021	0.0027
3.3619	0.1443	0.1461	0.2136	0.2116	-0.0018	0.0021
3.5280	0.1803	0.1807	0.2461	0.2435	-0.0004	0.0026
3.6324	0.2047	0.2036	0.2634	0.2611	0.0011	0.0023
3.7209	0.2268	0.2243	0.2712	0.2741	0.0025	-0.0029
3.8092	0.2468	0.2468	0.2844	0.2845	0.0000	-0.0001

inserted into the walls of the equilibrium cell. These Pt100 probes have been calibrated against a 25 Ω reference probe (TINSLEY Precision Instrument) certified by the Laboratoire National d'Essais (Paris) following the International Temperature Scale 1990 protocol.

Pressures are measured using a pressure transducer (Druck, type PTX611, range: 0–20 MPa). This sensor was calibrated against a dead weight pressure balance (5202S model from Desgranges & Huot).

Temperature and pressure data acquisition is performed with a computer linked to an HP unit (HP34970A).

Resulting uncertainties on temperatures and pressures, after careful calibrations are ± 0.015 K and ± 0.0004 MPa, respectively.

The analyses of the equilibrium samples were carried out using a gas chromatograph equipped with a Thermal Conductivity Detector (TCD) connected to a Data Acquisition System. The analytical GC column used is a Poropak Q model, 80/100 Mesh (1/8" silcosteel tube, 4 m length, from Resteck, France). The TCD was repeatedly calibrated by introducing

known amounts of each pure compound through a syringe into the injector of the gas chromatograph. Taking into account the uncertainties due to calibrations and dispersions of the analyses, resulting uncertainties about the equilibrium vapor and liquid mole numbers are estimated to be less than $\pm 2\%$.

2.3. Experimental procedure and data correlation

The experimental procedure and the data correlation procedure are detailed in previous papers (Madani et al., 2008a,b). The adjustment of parameters is performed through a modified Simplex algorithm (Ab erg and Gustavsson, 1982) using the following objective function:

$$F = \frac{100}{N} \left[\sum_1^N \left(\frac{x_{\text{exp}} - x_{\text{cal}}}{x_{\text{exp}}} \right)^2 + \sum_1^N \left(\frac{y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}}}{y_{\text{exp}}} \right)^2 \right] \quad (1)$$

where N is the number of data points, x_{exp} and x_{cal} are respectively the measured and calculated liquid phase mole

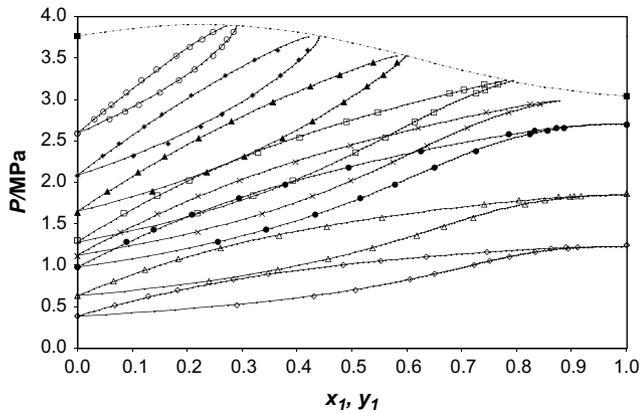


Fig. 1 – Vapor-liquid equilibrium diagrams of the R116 (1) + R143a (2) system at 8 temperatures. \diamond : 258.45 K, \triangle : 273.30 K, \bullet : 288.25 K, \times : 293.23 K, \square : 298.17 K, \blacktriangle : 308.38 K, \blacklozenge : 318.34 K, \circ : 328.18 K, —: Predicted mixture critical line. \blacksquare : Critical pressures of pure components. Solid lines: Phase envelopes calculated with PR EoS, Mathias–Copeman alpha function, Wong–Sandler mixing rules and NRTL activity coefficient model with parameters from Table 5.

fractions, y_{exp} and y_{cal} are respectively the measured and calculated vapor phase mole fractions. The objective function given in Eq. (1) allows convenient determination of binary interaction parameters for representation of T , P , vapor and liquid compositions in very good agreement with experimental ones.

3. Results and discussion

3.1. Vapor pressures

The critical temperature (T_c) and critical pressure (P_c) for each of the two components are provided in Table 1. R143a vapor pressures were measured at 15 temperatures from 258 to 338 K. We have used the PR EoS (Peng and Robinson, 1976) equation of state, using the Mathias–Copeman (Mathias and Copeman, 1983) alpha function for accurate representation of the pure component vapor pressures.

Table 5 – Values of the binary parameters at each temperature

Data	T/K	$\tau_{12}/\text{J mol}^{-1}$	$\tau_{21}/\text{J mol}^{-1}$	k_{12}
This work	258.45	3952	–610	0.139
	273.30	3069	–372	0.172
	288.25	3446	–793	0.181
	293.23	3348	–903	0.191
	298.17	1946	–24	0.208
	308.38	3792	–1140	0.175
	318.34	4062	–1224	0.177
	328.18	4292	–1362	0.188

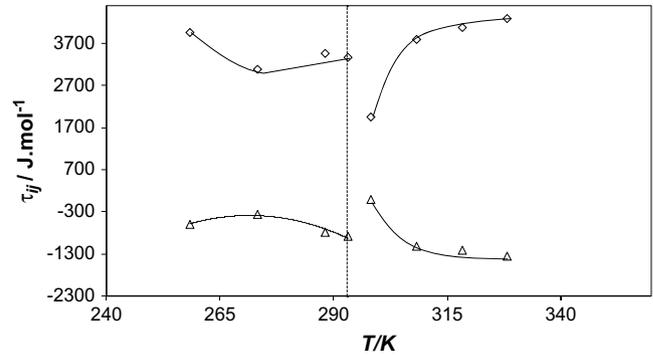


Fig. 2 – Binary NRTL Parameters τ_{12} (\diamond) and τ_{21} (\triangle) as a function of temperature. Vertical dotted line represents the R116 critical temperature.

$$\alpha(T) = \left[1 + c_1 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) + c_2 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right)^2 + c_3 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right)^3 \right]^2 \quad \text{for } T < T_c \quad (2)$$

$$\alpha(T) = \left[1 + c_1 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad \text{for } T > T_c \quad (3)$$

Mathias–Copeman parameters adjusted on experimental data appear in Table 2. Experimental and calculated vapor pressures values are reported in Table 3. The values calculated by the correlation are in good agreement with experimental values (mean relative absolute deviation (see Eq. (2)) is 0.53% and bias (see Eq. (3)) is 0.01%).

3.2. Vapor-liquid equilibrium data for the R116 + R143a mixture

The experimental and calculated VLE data are reported in Table 4 and plotted in Fig. 1. The adjusted parameters corresponding to the WS mixing rules involving the NRTL model (Renon and Prausnitz, 1968) recommend to use $\alpha_{ij} = 0.3$ for systems like the current ones, associated to the PR EoS, are given in Table 5, and plotted in Figs. 2 and 3. This confirms what has been observed in previous studies (Madani et al., 2008a,b; Valtz et al., 2002, 2007; Coquelet et al., 2005; Coquelet et al., 2003a,b; Rivollet et al., 2004;

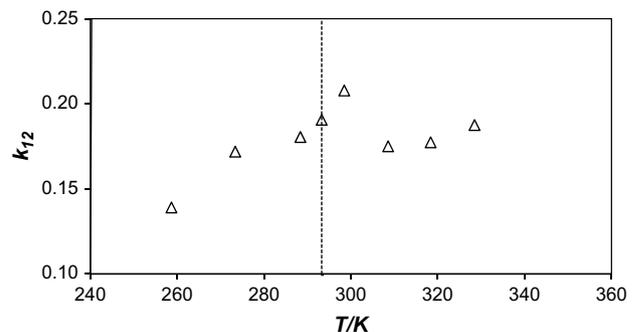


Fig. 3 – k_{12} Binary parameter as a function of temperature. Vertical dotted line represents the R116 critical temperature.

Table 6 – Relative deviation MRDU and BIASU obtained in fitting experimental VLE data with PR EoS, Mathias–Copeman alpha function and WS mixing rules involving NRTL model

Data	T/K	Bias x %	MRD x %	Bias y %	MRD y %
This work	258.45	2.34	2.11	0.80	0.83
	273.30	1.08	1.67	0.50	0.64
	288.25	0.63	1.03	0.34	0.35
	293.23	1.06	0.93	0.45	0.53
	298.17	–2.12	1.38	–0.81	1.21
	308.38	2.07	0.66	0.89	1.02
	318.34	3.82	1.07	1.80	2.06
	328.18	2.71	1.15	1.52	1.74

Coquelet et al., 2004), the parameters τ_{12} , τ_{21} , and k_{12} behave differently below and above the critical temperature of the lighter component (R116 in this work).

The deviation, MRDU, and the BIASU, applied on liquid and vapor phase mole fractions, are defined by:

$$\text{MRDU} = (100/N) \sum |(U_{\text{cal}} - U_{\text{exp}})/U_{\text{exp}}| \quad (4)$$

$$\text{BIASU} = (100/N) \sum ((U_{\text{exp}} - U_{\text{cal}})/U_{\text{exp}}) \quad (5)$$

where N is the number of data points, and $U = x_1$ or y_1 or P for vapor pressures of pure compounds.

These indicators, which give information about the agreement between model and experimental results, are presented in Table 6.

3.3. Critical line computation

The critical point of multicomponent mixtures can be calculated by the method of Heidemann and Khalil (Heidemann

Table 7 – Calculated critical points for the R116 (1) + R143a (2) binary system

x_1	T_{cal}/K	$P_{\text{cal}}/\text{MPa}$
0.00	346.25 ^a	3.759 ^a
0.05	343.3	3.81
0.10	340.2	3.86
0.15	337.1	3.89
0.20	333.9	3.90
0.25	330.6	3.90
0.30	327.3	3.89
0.35	323.9	3.86
0.40	320.6	3.81
0.45	317.2	3.75
0.50	313.9	3.68
0.55	310.7	3.60
0.60	307.6	3.52
0.65	304.7	3.44
0.70	302.0	3.35
0.75	299.6	3.28
0.80	297.5	3.21
0.85	295.7	3.15
0.90	294.4	3.10
0.95	293.5	3.07
1.00	293.035 ^a	3.042 ^a

^a Values from DDB, 97.

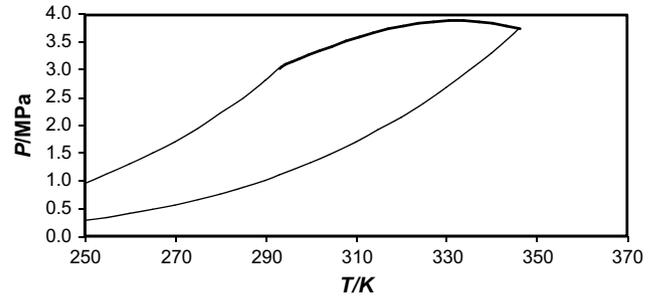


Fig. 4 – PT diagram of the R116 + R143a binary system. Solid lines: R116 and 143a vapor pressures. Bold solid line: mixture critical line.

and Khalil, 1980). These authors developed an algorithm to calculate the critical point with a van der waals type EoS, combined with the classical mixing rules. In 1998, Stockfleth and Dohrn (1998) improved this method by developing the algorithm of Heidemann and Khalil to apply it to a generalized equation of state. This last algorithm was chosen in this work to calculate the critical lines through our model. The temperature dependent binary parameters are those obtained by fitting VLE data in the R116 supercritical domain. Results are reported in Table 7 and plotted in Fig. 4. The predicted critical locus is in good agreement with the experimental phase envelopes as displayed in Fig. 1.

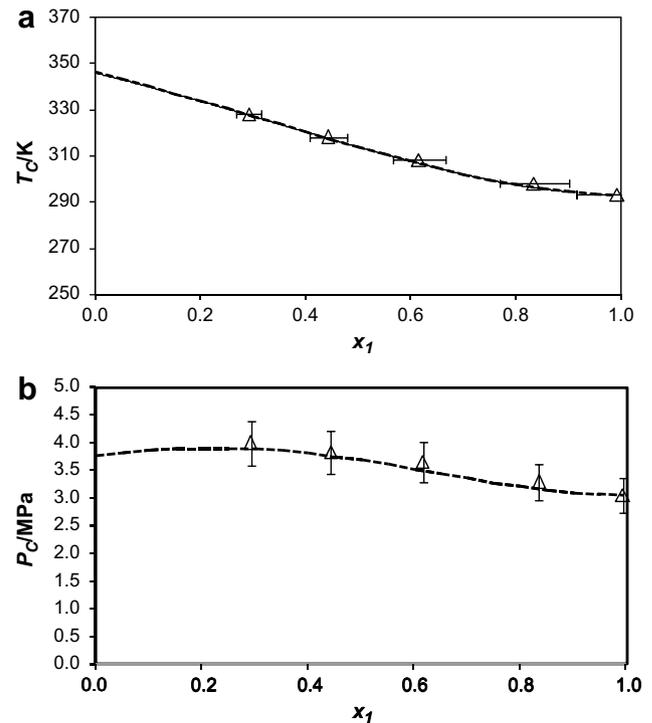


Fig. 5 – (a) Plot of critical temperature as a function of R116 mole fraction, calculated through relative volatility model. Error bar (8%) is the uncertainty estimated on relative volatility. (b) Plot of critical pressure as a function of R116 mole fraction, calculated through relative volatility model. Error bar (8%) is the uncertainty estimated on relative volatility.

Another method was also chosen to estimate the value of the critical point at the critical point where relative volatility is equal to one. So, using a correlation representing experimental relative volatility values allows estimation of the critical point. The liquid phase composition of the more volatile component is calculated at the equality of partition coefficients (relative volatility equals unity). At this composition, the calculated temperature and pressure are reported as critical data with uncertainties estimated to less than 8%. Calculated critical points appear in Fig. 5a and b.

4. Conclusion

In this paper, we present VLE data for the system (R116 + R143a) at eight temperatures that are either below or above the R116 critical temperature. They were obtained using a “static-analytic” method. The experimental results are given with following uncertainties: ± 0.015 K, ± 0.0004 MPa and less than $\pm 4.0\%$ for vapor and liquid mole fractions.

This system can be classified as a diagram of type I or II according to van Konynenburg and Scott classification (van Konynenburg and Scott, 1980).

REFERENCES

- Abërg, E.R., Gustavsson, A.G., 1982. Design and evaluation of modified simplex method. *Anal. Chim. Acta* 144, 39–53.
- Bozin, S.E., Goodyear, C.C., 1968. Growth of ionization currents in carbon tetrafluoride and hexafluoroethane. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1, 327–334.
- Coquelet, C., Chareton, A., Valtz, A., Baba-Ahmed, A., Richon, D., 2003a. Vapor–liquid equilibrium data for the azeotropic difluoromethane + propane system at temperatures from 294.83 to 343.26 K and pressures up to 5.4 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 48, 317–323.
- Coquelet, C., Nguyen Hong, D., Chareton, A., Baba-Ahmed, A., Richon, D., 2003b. Vapor–liquid equilibrium data for the difluoromethane + 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane system at temperatures from 283.20 to 343.38 K. *Int. J. Refrigeration* 26, 559–565.
- Coquelet, C., Chareton, A., Richon, D., 2004. Vapor–liquid equilibrium measurement and correlation of the difluoromethane (R32) + propane (R290) + 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (R227ea) ternary mixture at temperatures from 269.85 to 328.35 K. *Fluid Phase Equilib.* 218, 209–214.
- Coquelet, C., Valtz, A., Richon, D., 2005. Vapor–liquid equilibrium data for the Difluoromethane (R32) + Dimethyl Ether (DME) system at temperatures from 283.03 to 363.21 K and pressures up to about 5.5 MPa. *Fluid Phase Equilib.* 232, 44–49.
- Dortmund Data Bank (DDB) Version 97. DDBST Software and Separation Technology GmbH, Oldenburg, Germany.
- Guilbot, P., Valtz, A., Legendre, H., Richon, D., 2000. Rapid on line sampler-injector, a reliable tool for HT-HP sampling and on line GC analysis. *Analusis* 28, 426–431.
- Heidemann, R.A., Khalil, A.M., 1980. The calculation of critical points. *AIChE J.* 26, 769–779.
- van Konynenburg, P.H., Scott, R.L., 1980. Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 298, 495–540.
- Laugier, S., Richon, D., 1986. New apparatus to perform fast determinations of mixture vapor–liquid equilibria up to 10 MPa and 423 K. *Rev. Sci. Instrum.* 57, 469–472.
- Madani, H., Valtz, A., Coquelet, C., Meniai, A.H., Richon, D., 2008a. Vapor–liquid equilibrium data for the (hexafluoroethane + 1,1,1,2-tetrafluoroethane) system at temperatures from 263 to 353 K and pressures up to 4.16 MPa. *Fluid Phase Equilib.* 268, 68–73.
- Madani, H., Valtz, A., Coquelet, C., Meniai, A.H., Richon, D., 2008b. Vapor–liquid equilibrium data for the (carbon dioxide + 1,1-difluoroethane) system at temperatures from 258 to 343 K and pressures up to 7.57 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* 40, 1490–1494.
- Marks, J., Kantamaneni, R., Pape, D., Rand, S., 2003. Protocol of measurement of tetrafluoromethane and hexafluoroethane from primary aluminum production. *Light Met.*, 221–226.
- Mathias, P.M., Copeman, T.W., 1983. Extension of the Peng–Robinson equation of state to complex mixtures: evaluation of various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilib.* 13, 91–108.
- Peng, D.Y., Robinson, D.B., 1976. A new two parameters equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15, 59–64.
- Renon, H., Prausnitz, J.M., 1968. Local composition in thermodynamic excess function for liquid mixtures. *AIChE J.* 14, 135–144.
- Rivollet, F., Chapoy, A., Coquelet, C., Richon, D., 2004. Vapor–liquid equilibrium data for the carbon dioxide (CO₂) + difluoromethane (R32) system at temperatures from 283.12 to 343.25 K and pressures up to 7.46 MPa. *Fluid Phase Equilib.* 218, 95–101.
- Stockfleth, R., Dohrn, R., 1998. An algorithm for calculating critical points in multicomponent mixtures which can easily be implemented in existing programs to calculate phase equilibria. *Fluid Phase Equilib.* 145, 43–52.
- Valtz, A., Coquelet, C., Baba-Ahmed, A., Richon, D., 2002. Vapor–liquid equilibrium data for the propane + 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (R227ea) system at temperatures from 293.16 to 353.18 K and pressures up to 3.4 MPa. *Fluid Phase Equilib.* 202, 29–47.
- Valtz, A., Coquelet, C., Richon, D., 2007. Vapor–liquid equilibrium data for the hexafluoroethane + carbon dioxide at temperatures from 253 to 297 K and pressures up to 6.54 MPa. *Fluid Phase Equilib.* 258, 179–185.
- Wong, D.S.H., Sandler, S.I., 1992. A theoretically correct mixing rule for cubic equation of state. *AIChE J.* 38, 671–680.

List of symbols

- c: Mathias–Copeman coefficient
 F: objective function
 k_{ij} : binary interaction parameter
 P: pressure [MPa]
 T: temperature [K]
 x: liquid mole fraction
 y: vapor mole fraction
 Greek letters
 α_{ij} : non-randomness NRTL model parameter
 τ_{ij} : NRTL model binary interaction parameter [J mol^{-1}]
 ΔU : deviation ($U_{\text{exp}} - U_{\text{cal}}$)
 Subscripts
 c: critical property
 cal: calculated property
 exp: experimental property
 i, j: molecular species
 1: R116
 2: R143a



(Vapor + liquid) equilibrium data for (carbon dioxide + 1,1-difluoroethane) system at temperatures from (258 to 343) K and pressures up to about 8 MPa

Hakim Madani ^{a,1}, Alain Valtz ^b, Christophe Coquelet ^b, Abdeslam Hassen Meniai ^a, Dominique Richon ^{b,*}

^a Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés d'Environnement, Université Mentouri Constantine, Algeria

^b Centre Energétique et Procédés (CEP-TEP), Mines Paris-ParisTech, CNRS FRE 2861, 35 Rue Saint Honoré, 77305 Fontainebleau, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 March 2008

Received in revised form 2 June 2008

Accepted 4 June 2008

Available online 12 June 2008

Keywords:

VLE data

Refrigerants

R152a

R744

Supercritical gas solubility

Critical point

Phase diagrams

ABSTRACT

Accurate thermo-physical data are of utmost interest for the development of new efficient refrigeration systems. Carbon dioxide (R744) and 1,1-difluoroethane (R152a) are addressed here. Isothermal (vapor + liquid) equilibrium data are reported herein for (R744 + R152a) binary system in the (258–343) K temperature range and in the (0.14 to 7.65) MPa pressure range. A reliable “static-analytic” method taking advantage of two online ROLSITM micro capillary samplers is used for all thermodynamic measurements. The data are correlated using our in-house *ThermoSoft* thermodynamic model using the Peng–Robinson equation of state, the Mathias–Copeman alpha function, the Wong–Sandler mixing rules, and the NRTL model.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In the wake of the global response for the protection of environment and sustainable development, the refrigeration industry is forced to find new fluids as refrigerants. The Montreal Protocol (1987) is one of the landmarks towards the replacement of ozone-destroying refrigerants like chlorofluorocarbons (CFCs) and hydrochlorofluorocarbons (HCFCs) with ozone friendly and non-green house fluids. CFCs were prohibited in 1996 in signatory countries of the Montreal Protocol. The deadline for HCFCs which have low ozone depletion potential is 2030.

1,1-Difluoroethane, C₂H₄F₂, R152a, CAS no: 75-37-6 is composed of carbon, hydrogen, and fluorine. At standard temperature and pressure, it is a colorless gas. It is classified as a halogenated aliphatic. It is used for refrigeration and as an aerosol propellant. It is most commonly found in electronic cleaning products, and many consumer aerosol products that must meet stringent VOC (volatile organic compounds) requirements.

On the other hand, carbon dioxide, CO₂, R744, CAS no: 124-38-9, is a major component of the carbon cycle. Its balance however is

critical for normal functioning of various species and the planet. It is currently at a globally averaged concentration of approximately 383 ppm by volume in the Earth's atmosphere [1], although this varies both by location and time. Carbon dioxide is an important greenhouse gas because it transmits visible light but absorbs strongly in the infrared. Increasing trends in the quantities of carbon dioxide is because of its generation in the process of combustion, industries, and transportation. Inorganic carbon dioxide is output by volcanoes and other geothermal processes such as hot springs.

For the development of new refrigeration mixtures with minimal environmental impact (ozone depletion and global warming), it is necessary to rely on reliable thermodynamic properties about a maximum of refrigerating fluid mixtures. This has been the utmost motivation of the research carried out on refrigerants in our group [2–8] and is still current. Our main objective is to provide consistent thermodynamic data and efficient thermodynamic models useful for scientific community and industry. In this work, we present 134 VLE data points for the (R744 + R152a) binary system at various temperatures in the (258–343) K temperature range. Half of isotherms correspond to temperatures below critical temperature of R744 and half above. The data are correlated using our in-house *ThermoSoft* thermodynamic model using the Peng–Robinson equation of state, the Mathias–Copeman alpha function, the Wong–Sandler mixing rules, and the NRTL model for the g^E term [2,3].

* Corresponding author. Tel.: +33 164694965; fax: +33 164694968.

E-mail address: richon@ensmp.fr (D. Richon).

¹ Mr. Hakim Madani is on sabbatical leave from Université Hadj Lakhdar Batna, Algérie.

Nomenclature*List of symbols*

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

Greek letters

α	alpha function (equations (1) and (2))
α_{ij}	non-randomness NRTL model parameter (equation (6))

τ_{ij}	NRTL model binary interaction parameter (equation (6)), [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]
ω	acentric factor
ΔU	deviation ($U_{\text{exp}} - U_{\text{cal}}$)
∞	infinite pressure reference state

Superscript

<i>E</i>	excess property
----------	-----------------

Subscripts

<i>C</i>	critical property
<i>cal</i>	calculated property
<i>exp</i>	experimental property
<i>ij</i>	molecular species
<i>1</i>	R744 (CO_2)
<i>2</i>	R152a

2. Experimental section**2.1. Chemicals**

The R152a was purchased from ARKEMA (France) with 99 vol% certified purity and R744 from Air Liquide (France) with 99.995 vol% certified purity. Both chemicals were used as delivered.

2.2. Apparatus

The apparatus used in this work is based on a “static-analytic” method with liquid and vapor phase sampling. This apparatus is similar to that described by Laugier and Richon [9] and used in various studies [2,3].

The equilibrium cell is immersed inside a temperature regulated liquid bath. Temperatures are measured by means of two platinum resistance thermometer probes (Pt100) inserted inside walls of the equilibrium cell. These Pt100 probes are calibrated against a 25 Ω reference probe (TINSLEY Precision Instrument) certified by the Laboratoire National d'Essais (Paris) following the International Temperature Scale 1990 protocol.

Pressures are measured using a pressure transducer (Druck, type PTX611, range: (0 to 20) MPa). This sensor is calibrated against a dead weight pressure balance (5202S model from Desgranges & Huot).

Temperature and pressure data acquisition are performed with a computer linked to an HP unit (HP34970A). The resulting uncertainties in this work are ± 0.02 K and ± 0.0004 MPa.

The analytical work was carried out using a gas chromatograph (Perichrom, France) equipped with a thermal conductivity detector (TCD) connected to a data acquisition system.

The analytical column is Porapak Q model, 80/100 Mesh (1/8 in. silcosteel tube, 4 m length, from Resteck France). The TCD was repeatedly calibrated by introducing known amounts of each pure compound through a syringe in the injector of the gas chromatograph. Taking into account the uncertainties due to calibrations and dispersions of analyses, resulting uncertainties on vapor and liquid mole numbers are estimated to be less than $\pm 2.0\%$.

2.3. Experimental procedure

At room temperature, the equilibrium cell and its loading lines are evacuated down to 0.1 Pa. The cell is first loaded with R152a as

a liquid (about 5 cm^3). Equilibrium temperature is assumed to be reached when the two Pt100 probes (one located at top of equilibrium cell, the other in the bottom) give equivalent temperature values within the experimental uncertainty for at least 10 min. The vapor pressure of R152a (the heavier component) is first recorded at equilibrium temperature. Then R744 (the lighter component) is introduced step by step, leading to successive equilibrium mixtures of increasing overall R744 content. After each new R744 introduction, equilibrium is assumed when the total pressure remains unchanged within ± 1.0 kPa during a period of 10 min under efficient stirring. For each equilibrium condition, at least five samples of both vapor and liquid phases are withdrawn using the ROL-SI™ pneumatic samplers [10] and analyzed in order to check for measurements repeatability. Each isothermal two-phase envelope contains at least eight Pxy data points (for both liquid and vapor phases).

3. Correlations

The critical temperatures (T_c) and critical pressures (P_c) for each of the two pure components are provided in table 1. Our experimental VLE data are correlated by means of our homemade software TEP-ThermoSoft. We have used the PR EoS [11] with the Mathias–Copeman alpha function (equations (1) and (2)) [12] for accurate representation of the pure component vapor pressures.

$$\alpha(T) = \left[1 + c_1 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) + c_2 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right)^2 + c_3 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right)^3 \right]^2 \quad (1)$$

If $T > T_c$,

$$\alpha(T) = \left[1 + c_1 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (2)$$

TABLE 1
Critical parameters (DDB [22])

Compound	T_c/K	P_c/MPa	ω
R744	304.20	7.377	0.225
R152a	386.35	4.499	0.226

The Wong–Sandler (WS) mixing rules are chosen here [13],

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij}}{1 - \left(\frac{\sum_i x_i b_i}{RT} + \frac{g^E(T, P = \infty, x_i)}{CRT}\right)}, \quad (3)$$

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij}, \quad (4)$$

$$\left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[\left(b - \frac{a}{RT}\right)_i + \left(b - \frac{a}{RT}\right)_j \right] (1 - k_{ij}), \quad (5)$$

k_{ij} is an adjustable binary interaction parameter.

The excess Gibbs free energy model chosen is the NRTL [14] local composition model.

$$\frac{g^E(T, P, x_i)}{RT} = \sum_i x_i \sum_j \frac{x_j \exp(-\alpha_{ji} \frac{\tau_{ji}}{RT})}{\sum_k x_k \exp(-\alpha_{ki} \frac{\tau_{ki}}{RT})} \tau_{ji}, \quad (6)$$

where $\tau_{ii} = 0$ and $\alpha_{ii} = 0$.

α_{ji} , τ_{ji} and τ_{ij} are adjustable parameters. It is recommended [14] to use $\alpha_{ji} = \alpha_{ij} = 0.3$ for systems similar to this one.

τ_{ji} and τ_{ij} are adjusted directly onto VLE data through a modified Simplex algorithm [15] using the following objective function:

$$F = \frac{100}{N} \left[\sum_1^N \left(\frac{x_{\text{exp}} - x_{\text{cal}}}{x_{\text{exp}}} \right)^2 + \sum_1^N \left(\frac{y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}}}{y_{\text{exp}}} \right)^2 \right], \quad (7)$$

where N is the number of data points, x_{exp} and x_{cal} are, respectively, the measured and calculated liquid phase mole fractions, y_{exp} and y_{cal} are, respectively, the measured and calculated vapor phase mole fractions.

4. Results and discussion

4.1. Vapor pressure data

R152a vapor pressures were measured at 20 temperatures from (253 to 348) K and used to adjust Mathias–Copeman parameters (see table 2). Experimental and calculated vapor pressures values are reported in table 3. The absolute relative deviation observed is less than 0.10% for R152a. Concerning the R744, the Mathias–Copeman parameters are taken from reference [16] (see table 2).

4.2. (Vapor + liquid) equilibrium data for (R744 + R152a)

The experimental and calculated VLE data are reported in table 4 and plotted in figure 1. The adjusted parameters corresponding to the WS mixing rules involving the NRTL model, associated to the PR EoS, are given in table 5, and plotted in figures 2 and 3.

We have chosen to fit binary interaction parameter for each temperature because measurements were done for $T < T_{C\text{CO}_2}$ and $T > T_{C\text{CO}_2}$. There is a discontinuity of binary interaction parameters at $T = T_{C\text{CO}_2}$ [4,8].

The deviations, MRDUs, and BIASUs, applied on liquid and vapor phase mole fractions, are defined by

$$\text{MRDU} = (100/N) \sum |(U_{\text{cal}} - U_{\text{exp}})/U_{\text{exp}}|, \quad (8)$$

$$\text{BIASU} = (100/N) \sum ((U_{\text{exp}} - U_{\text{cal}})/U_{\text{exp}}), \quad (9)$$

where N is the number of data points, and $U = x_1$ or y_1 .

TABLE 2
Mathias–Copeman coefficients used

Coefficients	R152a	R744 [16]
c_1	0.82549	0.704606
c_2	-0.74729	-0.314862
c_3	3.44620	1.89083

TABLE 3
Experimental and calculated vapor pressures for R152a

T/K	$P_{\text{exp}}/\text{MPa}$	$P_{\text{cal}}/\text{MPa}$	$\Delta P/\text{MPa}$
253.6 ₈	0.115 ₂	0.1153	-0.0001
258.4 ₄	0.142 ₂	0.1422	0.0000
263.3 ₉	0.174 ₉	0.1750	-0.0001
268.3 ₂	0.213 ₇	0.2131	0.0006
273.2 ₃	0.256 ₈	0.2569	-0.0001
278.1 ₉	0.308 ₁	0.3077	0.0004
283.3 ₁	0.368 ₅	0.3676	0.0008
288.2 ₇	0.432 ₉	0.4335	-0.0006
293.2 ₃	0.506 ₈	0.5078	-0.0010
298.1 ₇	0.590 ₃	0.5907	-0.0004
303.3 ₇	0.687 ₆	0.6884	-0.0009
308.3 ₁	0.791 ₀	0.7918	-0.0008
313.1 ₉	0.904 ₅	0.9049	-0.0003
318.2 ₅	1.034 ₈	1.0342	0.0006
323.2 ₆	1.175 ₄	1.1754	0.0000
328.1 ₂	1.326 ₈	1.3255	0.0013
333.3 ₁	1.502 ₃	1.5012	0.0011
338.1 ₉	1.683 ₅	1.6818	0.0017
343.1 ₀	1.879 ₆	1.8795	0.0001
348.2 ₆	2.104 ₆	2.1058	-0.0012

These indicators, which give information about the agreement between model and experimental results, are presented in table 6. We have also found a discontinuity of binary interaction parameters around the critical temperature of CO₂.

4.3. Comparison with literature data

We have found VLE data of (R744 + R152a) binary system, using probably other measurement techniques, in the Dortmund database (reference [17]) initial source being a thesis dissertation. The study has been achieved at (318.20, 333.00, and 347.70) K. Parameters of our model have been adjusted on the data of reference [17]. From table 6 we note that MRD (defined in equation (8)) and BIAS (defined in equation (9)) are very high. Moreover, the model based on our parameters does not well represent the data of reference [17] particularly around the critical point region. We have no information about the experimental techniques used in reference [17]. Data from reference [17] were never published elsewhere in good journals, maybe because they were not considered as sufficiently reliable as observed herein.

4.4. Critical line computation

The method proposed by Heidemann and Khalil [18] for these purposes is a direct method allowing calculation of critical points of multicomponent mixtures. Heidemann and Khalil started with Gibbs' condition [19] for thermodynamic stability as critical point is a limit of stability. Heidemann and Khalil [19] have correlated Helmholtz energy instead of Gibbs free energy.

They developed an algorithm to calculate the critical point with a van der Waals type EoS, combined with the classical mixing rules. In 1998, Stockfleth and Dohrn [20] improved this method by generalizing the previous algorithm to a generalized equation of state. This last method is chosen in this work to calculate the critical line using the PR EoS with WS mixing rules involving the NRTL model. The temperature dependent binary parameters are those obtained by fitting VLE data in the R744 supercritical domain. Figure 5 gives the calculated shape of the critical locus line (type I according to van Konynenburg and Scott classification [21]). Determination of accurate mixture critical point value would need direct measurement at the concerned temperature.

Another method was chosen to estimate critical points. It is based on our experimental relative volatility (α_{12}) values.

TABLE 4

(Vapor + liquid) equilibrium pressures and phase compositions for {R744 (1) + R152a (2)}, Δx and Δy are deviations in liquid and vapor mole fractions

P_{exp}/MPa	$x_{1,exp}$	$x_{1,cal}$	$y_{1,exp}$	$y_{1,cal}$	Deviations	
					Δx	Δy
$T = 258.4_4/\text{K}$						
0.144 ₀	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
0.392 ₆	0.1241	0.1309	0.6264	0.6622	-0.0068	-0.0358
0.588 ₇	0.2249	0.2272	0.7794	0.7888	-0.0023	-0.0094
0.860 ₅	0.3586	0.3553	0.8658	0.8699	0.0033	-0.0041
1.102 ₂	0.4748	0.4671	0.9105	0.9095	0.0077	0.0011
1.336 ₃	0.5860	0.5752	0.9378	0.9352	0.0108	0.0026
1.506 ₈	0.6603	0.6540	0.9516	0.9498	0.0063	0.0018
1.780 ₆	0.7793	0.7793	0.9690	0.9690	0.0000	0.0000
1.964 ₆	0.8586	0.8604	0.9800	0.9803	-0.0018	-0.0002
2.294 ₀	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000		
$T = 278.2_5/\text{K}$						
0.311 ₇	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
0.762 ₈	0.1424	0.1449	0.6021	0.6166	-0.0025	-0.0145
1.081 ₈	0.2416	0.2424	0.7411	0.7434	-0.0008	-0.0022
1.443 ₄	0.3541	0.3495	0.8209	0.8208	0.0046	0.0001
1.815 ₈	0.4641	0.4568	0.8724	0.8699	0.0073	0.0025
2.416 ₉	0.6298	0.6243	0.9217	0.9201	0.0055	0.0016
2.776 ₆	0.7241	0.7206	0.9423	0.9419	0.0035	0.0004
3.300 ₂	0.8516	0.8526	0.9682	0.9684	-0.0010	-0.0002
3.619 ₃	0.9245	0.9256	0.9829	0.9832	-0.0011	-0.0003
3.977 ₀	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000		
$T = 298.8_4/\text{K}$						
0.604 ₄	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
0.856 ₆	0.0539	0.0540	0.2811	0.2972	-0.0001	-0.0161
1.200 ₆	0.1285	0.1281	0.5036	0.5055	0.0004	-0.0018
1.565 ₇	0.2044	0.2060	0.6306	0.6296	-0.0016	0.0010
2.224 ₁	0.3370	0.3404	0.7570	0.7541	-0.0034	0.0029
2.912 ₁	0.4707	0.4708	0.8291	0.8271	-0.0001	0.0020
3.470 ₃	0.5736	0.5696	0.8673	0.8669	0.0040	0.0004
4.218 ₃	0.6928	0.6940	0.9063	0.9063	-0.0012	0.0000
4.809 ₈	0.7863	0.7860	0.9313	0.9313	0.0003	0.0000
5.269 ₁	0.8537	0.8526	0.9490	0.9490	0.0011	0.0000
5.932 ₂	0.9354	0.9377	0.9741	0.9743	-0.0023	-0.0002
6.502 ₆	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000		
$T = 308.3_7/\text{K}$						
0.812 ₅	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
1.191 ₆	0.0722	0.0715	0.3157	0.3306	0.0007	-0.0149
1.573 ₈	0.1420	0.1417	0.4930	0.4969	0.0003	-0.0039
1.986 ₃	0.2148	0.2166	0.6097	0.6079	-0.0018	0.0019
2.447 ₄	0.2950	0.2972	0.6937	0.6897	-0.0022	0.0040
3.203 ₉	0.4194	0.4207	0.7783	0.7756	-0.0013	0.0027
3.849 ₆	0.5197	0.5185	0.8239	0.8239	0.0012	0.0000
4.517 ₈	0.6201	0.6138	0.8621	0.8609	0.0063	0.0012
5.240 ₆	0.7176	0.7112	0.8922	0.8921	0.0064	0.0001
5.937 ₇	0.7994	0.7996	0.9179	0.9174	-0.0002	0.0005
6.583 ₆	0.8755	0.8748	0.9387	0.9391	0.0007	-0.0004
6.982 ₀	0.9152	0.9165	0.9507	0.9525	-0.0013	-0.0018
7.200 ₅	0.9355	0.9376	0.9594	0.9600	-0.0021	-0.0006
$T = 323.3_0/\text{K}$						
1.185 ₅	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
1.686 ₈	0.0743	0.0739	0.2788	0.2893	0.0004	-0.0105
2.208 ₃	0.1497	0.1503	0.4515	0.4542	-0.0006	-0.0027
2.554 ₅	0.1999	0.2004	0.5295	0.5285	-0.0005	0.0010
3.222 ₀	0.2908	0.2939	0.6352	0.6293	-0.0031	0.0059
3.750 ₀	0.3615	0.3643	0.6909	0.6850	-0.0028	0.0059
4.435 ₀	0.4516	0.4508	0.7417	0.7386	0.0008	0.0031
5.133 ₇	0.5398	0.5342	0.7808	0.7794	0.0056	0.0014
6.022 ₁	0.6320	0.6342	0.8206	0.8183	-0.0022	0.0023
6.933 ₅	0.7319	0.7316	0.8482	0.8480	0.0003	0.0002
7.361 ₄	0.7760	0.7764	0.8546	0.8586	-0.0004	-0.0040
7.648 ₂	0.8088	0.8068	0.8522	0.8638	0.0020	-0.0116
$T = 343.2_0/\text{K}$						
1.891 ₇	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
2.604 ₈	0.0826	0.0836	0.2400	0.2493	-0.0010	-0.0093
3.313 ₈	0.1628	0.1633	0.3915	0.3947	-0.0005	-0.0032
3.936 ₅	0.2310	0.2312	0.4847	0.4811	-0.0002	0.0036
4.695 ₈	0.3117	0.3117	0.5657	0.5560	0.0000	0.0097
5.220 ₂	0.3651	0.3660	0.6012	0.5948	-0.0009	0.0064
6.029 ₈	0.4491	0.4484	0.6467	0.6401	0.0007	0.0066

TABLE 4 (continued)

P_{exp}/MPa	$x_{1,exp}$	$x_{1,cal}$	$y_{1,exp}$	$y_{1,cal}$	Deviations	
					Δx	Δy
6.545 ₉	0.5001	0.5006	0.6640	0.6615	-0.0005	0.0025
7.166 ₃	0.5650	0.5650	0.6794	0.6794	0.0000	0.0000
7.411 ₇	0.5941	0.5921	0.6710	0.6833	0.0020	-0.0123

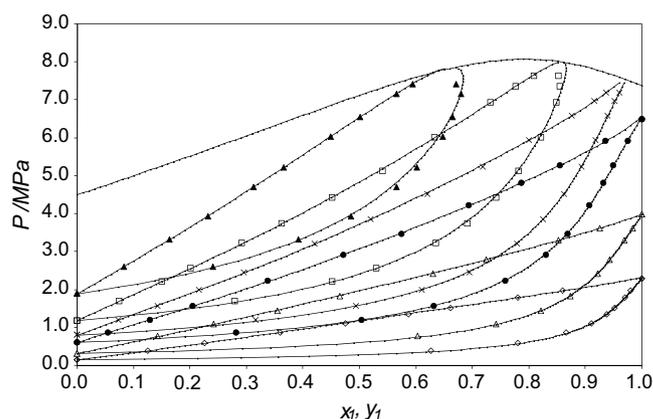


FIGURE 1. VLE of {R774 (1) + R152a (2)} system at different temperatures: \diamond , 258.4 K; \triangle , 278.2 K; \bullet , 298.8 K; \times , 308.4 K; \square , 323.3 K; \blacktriangle , 343.2 K. ---, Predicted mixture critical line. ■, Solid lines: phase envelopes calculated with PR EoS, Wong–Sandler mixing rules and NRTL activity coefficient model with parameters from table 5.

TABLE 5

Values of the binary parameters at each temperature

Data	T/K	$\tau_{12}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\tau_{21}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	k_{12}
This work	258.44	4898	-2003	0.121
	278.25	2448	-1463	0.216
	298.84	-2211	3343	0.249
	308.37	-2682	4214	0.264
	323.30	-2525	3946	0.262
	343.20	627	-152	0.273
[17]	318.20	4099	-2791	0.243
	333.00	1696	-1407	0.195
	347.70	886	-929	0.224

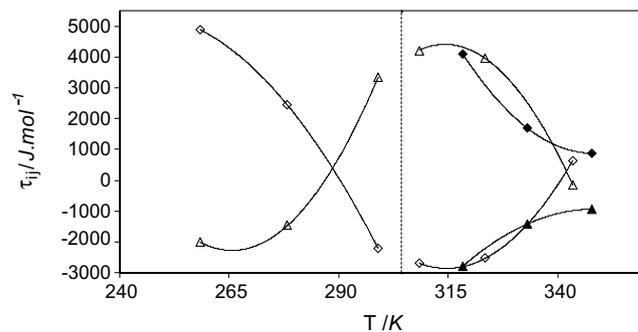


FIGURE 2. τ_{12} (\diamond) and τ_{21} (\triangle) binary parameters as a function of temperature. Black symbols: parameters determined from [17]. Solid line: tendency curve. Vertical dotted line represents the R744 critical temperature.

Calculated critical points from this method appear in figure 6, along with critical line calculated with Heidemann and Khalil method. Good agreement is observed.

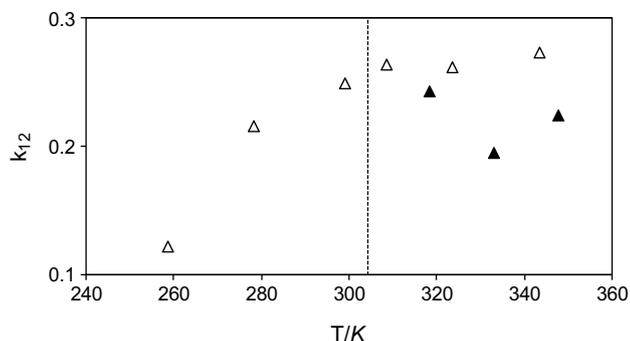


FIGURE 3. k_{12} binary parameter as a function of temperature. Black symbols: parameters determined from [17]. Vertical dotted line represents the R744 critical temperature.

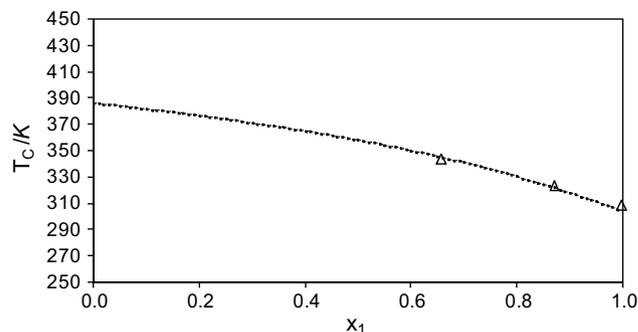


FIGURE 6. Plot of critical temperature as a function of CO_2 mole fraction, calculated through relative volatility model. Dotted: calculated value using Heidemann and Khalil method.

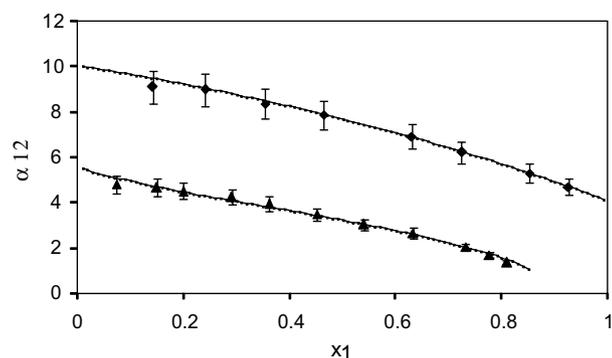


FIGURE 4. Relative volatility as a function of CO_2 mole fraction at (278.25 and 323.30) K. Error band is 8%.

5. Conclusion

In this paper, VLE data are presented at six temperatures for the (R744 + R152a) system. They were obtained using a “static-analytic” method. The experimental results are given with following uncertainties: ± 0.015 K, ± 0.0004 MPa, and $\pm 2.0\%$ for vapor and liquid mole numbers.

The data are well correlated using our in-house (ThermoSoft) thermodynamic model based on the Peng–Robinson equation of state, the Mathias–Copeman alpha function, the Wong–Sandler mixing rules, and the NRTL model. Critical conditions have also been reported for the system under study. Mixture critical point line is calculated using our model. This system can be classified as a diagram of type I according to van Konynenburg and Scott classification [21]. The relative volatility plotted against mole fraction is presented in figure 4. The corresponding uncertainties are estimated to be below 8%.

TABLE 6

Relative deviation MRDU and BIASU obtained in fitting experimental VLE data with PR EoS, Mathias–Copeman alpha function and WS mixing rules involving NRTL model

Data	T/K	Bias x/%	MRD x/%	Bias y/%	MRD y/%
This work	258.44	-1.24	1.51	-0.86	1.00
	278.25	0.24	0.82	-0.28	0.41
	298.84	-0.12	0.36	-0.53	0.69
	308.37	0.09	0.47	-0.36	0.58
	323.30	-0.08	0.45	0.30	0.82
	343.20	-0.17	0.28	-0.18	1.07
[17]	318.20	1.17	2.95	-0.91	1.18
	333.00	0.47	2.48	-0.29	1.06
	347.70	-0.31	1.24	-0.20	1.39

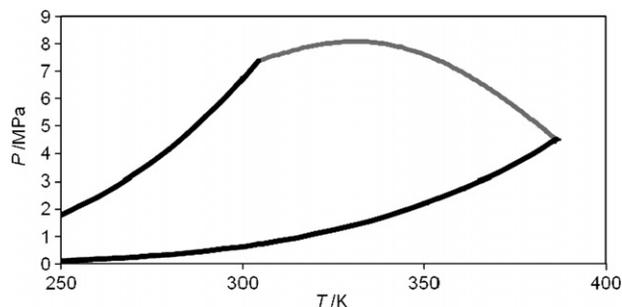


FIGURE 5. PT diagram of the (R744 + R152a) binary system. Bold black solid line: R744 and R152a pure component vapor pressures. Grey line: mixture critical point locus.

References

- [1] T.P. Whorf, C.D. Keeling, Atmospheric CO_2 records from sites in the SIO air sampling network, Period of Record: 1958–2004, 2005.
- [2] A. Valtz, C. Coquelet, A. Baba-Ahmed, D. Richon, Fluid Phase Equilib. 202 (2002) 29–47.
- [3] H. Madani, A. Valtz, C. Coquelet, A.H. Meniai, D. Richon, Fluid Phase Equilib. 268 (2008) 68–73.
- [4] C. Coquelet, A. Chareton, A. Valtz, A. Baba-Ahmed, D. Richon, J. Chem. Eng. Data 48 (2003) 317–323.
- [5] C. Coquelet, D. Nguyen Hong, A. Chareton, A. Baba-Ahmed, D. Richon, Int. J. Refrig. 26 (2003) 559–565.
- [6] F. Rivollet, A. Chapoy, C. Coquelet, D. Richon, Fluid Phase Equilib. 218 (2004) 95–101.
- [7] C. Coquelet, A. Chareton, D. Richon, Fluid Phase Equilib. 218 (2004) 209–214.
- [8] A. Valtz, C. Coquelet, D. Richon, Fluid Phase Equilib. 258 (2007) 179–185.
- [9] S. Laugier, D. Richon, Rev. Sci. Instrum. 57 (1986) 469–472.
- [10] P. Guilbot, A. Valtz, H. Legendre, D. Richon, Analysis 28 (2000) 426–431.
- [11] D.Y. Peng, D.B. Robinson, Ind. Eng. Chem. Fundam. 15 (1976) 59–64.
- [12] P.M. Mathias, T.W. Copeman, Fluid Phase Equilib. 13 (1983) 91–108.
- [13] D.S.H. Wong, S.I. Sandler, AIChE J. 38 (1992) 671–680.
- [14] H. Renon, J.M. Prausnitz, AIChE J. 14 (1968) 135–144.
- [15] E.R. Åberg, A.G. Gustavsson, Anal. Chim. Acta 144 (1982) 39–53.
- [16] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, The Properties of Gases and Liquids, fourth ed., McGraw-Hill Book Company, New York, USA, 1987.
- [17] B. Bian Thesis, Dortmund Data Base (DDB). Ref. 3.1-VLE-16060.DC Segment: DDB06-HPV, 1992.
- [18] R.A. Heidemann, A.M. Khalil, AIChE J. 26 (1980) 769–779.
- [19] J.W. Gibbs, On the equilibrium of heterogeneous substances, in: J. Willard Gibbs (Ed.), The Scientific Papers, vol. I, Ox Bow Press, Woodbridge, 1993 (reprint).
- [20] R. Stockfleth, R. Dohrn, Fluid Phase Equilib. 145 (1998) 43–52.
- [21] P.H. van Konynenburg, R.L. Scott, Philos. Trans. R. Soc. Lond. 298 (1980) 495–540.
- [22] Dortmund Data Bank (DDB) Version 97, DDBST Software and Separation Technology GmbH, Oldenburg, Germany.