ECOLE DES MINES
DE PARIS

Collège doctoral

N° attribué par la bibliothèque

|__|__|__|__|__|__|__|__|__|__|

T H E S E

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole des Mines de Paris
Spécialité "Génie des Procédés"

présentée et soutenue publiquement par
Christophe COQUELET

Le 24 octobre 2003

Etude des fluides Frigorigènes.
Mesures et Modélisations.

Directeur de thèse : Dominique RICHON

Jury :

M. JOSE Jacques ……Président du jury et rapporteur
M. JOULIA Xavier……..……..Rapporteur
M. PONS Michel…….……Examinateur
M. FÜRST Walter……Examinateur
M. BABA-AHMED Abdelatif ……. ……Examinateur
M. RICHON Dominique ……..……..Directeur de thèse

à mes parents
à ma famille

à mon grand père

Tout d'abord les remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord au professeur Dominique Richon qui m'a accueilli au sein du laboratoire TEP et qui m'a fait confiance pour réaliser ce travail.

C'est avec un plaisir particulier que je remercie Abdelatif Baba-Ahmed qui a suivi de très près mon travail et avec qui j'ai pu partager mes nombreuses réflexions sur le sujet.

Je tiens également à remercier Alain Valtz pour ses conseils sur le plan expérimental et messieurs David Marques et Hervé Legendre pour leurs aides techniques.

J'exprime toute ma gratitude aux différents membres du jury, à commencer par Messieurs Jacques Jose et Xavier Joulia pour avoir accepté de juger ce travail. Je remercie également Messieurs Michel Pons et Walter Fürst d'avoir accepté de faire partie du jury et pour leurs intérêts à mon travail.

Je garderai également un très bon souvenir des différents membres du laboratoire : Pascal, Armelle, Jeannine, Albert, Cathy, Antonin, Fabien et ceux qui nous ont quitté Samira, Vania, Mariana, Assia, Duc. J'ai passé de très bonnes années notamment lors des différents moments partagés aux pauses café, pots, repas… Merci de m'avoir supporter les lundis matins après les matchs de rugby difficiles. Merci à tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à l'avancement de la thèse.

Un grand merci aux amis et à la famille qui malgré l'éloignement m'a toujours encouragé à poursuivre, à ne jamais rien « lâcher » et à aller jusqu'au bout.

Merci Maman et Papa de m'avoir permis de suivre les études de mon choix et de m'avoir encouragé.

SOMMAIRE

INTRODUCTION : **15**

CHAPITRE I 17

QUEL FLUIDE FRIGORIGENE POUR PRODUIRE DU FROID ? **17**

I.1 LA PRODUCTION DE FROID PAR COMPRESSION DE VAPEUR : **19**

I.1.1. PRINCIPE DES CYCLES A COMPRESSION DE VAPEUR : 19
I.1.2. RAPPELS SUR LES CYCLES (LE CYCLE IDEAL DE CARNOT) : 20
I.1.3. CARACTERISTIQUE DE PERFORMANCE DES CYCLES IDEAUX : 21
I.1.4. LES CYCLES A CHANGEMENT DE PHASES : 21
I.1.5. LE CYCLE DE REFRIGERATION : 22

I.2. LA REFRIGERATION PAR ABSORPTION : **23**

I.3. LE FLUIDE FRIGORIGENE : **24**

I.3.1. RAPPELS HISTORIQUES : 25
I.3.2. LES DIFFERENTS FLUIDES FRIGORIGENES : 25
I.3.3. L'EAU: 28
I.3.4. L'AMMONIAC : 28
I.3.5. LES HYDROCARBURES (PROPANE OU ISO BUTANE) : 29
I.3.6. LE DIOXYDE DE CARBONE : 29
I.3.7. LES DERIVES HALOGENES : 29

I.4. LES FLUIDES FRIGORIGENES ET L'ENVIRONNEMENT : **29**

I.4.1. LE GWP : 29
I.4.2. L'EFFET DE SERRE : 30
I.4.3. L'AMMONIAC : 30
I.4.4. LE DIOXYDE DE CARBONE : 31
I.4.5. LES DERIVEES HALOGENES : 31

I.5. LES PRODUCTIONS ET EMISSIONS DES FLUIDES FRIGORIGENES : **33**

I.6. LES MELANGES DE REFRIGERANTS : **35**

I.6.1. DIAGRAMMES THERMODYNAMIQUES : 35
I.6.2. MELANGES ENTRE REFRIGERANTS HALOGENES : 36
I.6.3. MELANGES REFRIGERANTS HALOGENES ET HYDROCARBURES: 36
I.6.4. LES MELANGES AVEC LE DIOXYDE DE CARBONE ET L'AMMONIAC : 37

I.7. FLUIDES ET SYSTEMES ETUDIES : **37**

CHAPITRE II : 39

PETITE REVUE SUR LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES POUR LES MESURES DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR DES MELANGES DE REFRIGERANTS. DESCRIPTION DES APPAREILLAGES UTILISES. **39**

II.1. DOMAINE DE TRAVAIL ET SYSTEMES ETUDIES : **40**

II.2. LES METHODES SYNTHETIQUES : 40

II.3. LES METHODES ANALYTIQUES : 43

II.4. LES APPAREILS EXPERIMENTAUX : 44

II.4.1. OBJECTIFS : 44
II.4.2. DESCRIPTION GENERALE DES DEUX MONTAGES : 45
II.4.2.1 Appareil avec échantillonneur mobile : 45
II.4.2.2 Appareil avec échantillonneurs fixes : 46
II.4.3. LES CELLULES D'EQUILIBRE : 47
II.4.3.1. Cellule avec échantillonneur mobile : 47
II.4.3.2. Cellule avec deux échantillonneurs fixes : 48
II.4.4. LE SYSTEME D'ECHANTILLONNAGE (CAS DE LA CELLULE AVEC ECHANTILLONNEUR MOBILE) : 48
II.4.5. ETALONNAGE DES ORGANES DE MESURE DES GRANDEURS PHYSIQUES (CAS DU SYSTEME R32 + PROPANE): 49
II.4.6. MESURE DE LA PRESSION : 50
II.4.7. MESURE DES TEMPERATURES : 52
II.4.8. MESURE DES COMPOSITIONS : 54
II.4.9. PROTOCOLE EXPERIMENTAL : 57

II.5. LA CELLULE A VOLUME VARIABLE (PVT TITANE) : 58

II.5.1. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE : 58
II.5.2. DESCRIPTION DE LA CELLULE : 59
II.5.3. ETALONNAGE DU CAPTEUR DE PRESSION : 60
II.5.4. PROTOCOLE EXPERIMENTAL : 60

II.6. CONCLUSION : 61

CHAPITRE III : 63

MODELISATION DES EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES 63

1ERE PARTIE : LES CORPS PURS. 64

III.1. DU MODELE DU GAZ PARFAIT AU MODELE DE VAN DER WAALS : 64

III.2. LES EQUATIONS D'ETAT : 65

III.3. LES FONCTIONS "ALPHA" : 69

III.4. LES TRANSLATIONS DE VOLUME : 72

III.5. LE CALCUL DE LA TENSION DE VAPEUR : 73

2EME PARTIE : LES MELANGES. 75

III.6. DEFINITION ET CARACTERISATION : 75

III.7. LES GRANDEURS D'EXCES : 75

III.7.1 LE MELANGE IDEAL ET LE MELANGE REEL: 76
III.7.2. CALCUL DU COEFFICIENT D'ACTIVITE : 77
III.7.3. LE MODELE NRTL (NON RANDOM TWO LIQUIDS) : 78

III.8. L'EQUILIBRE ENTRE PHASES : 79

III.8.1. CALCUL DE L'ENTHALPIE LIBRE DE GIBBS : 79
III.8.2. CALCUL DE L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE : 79
III.8.3. L'APPROCHE DISSYMETRIQUE : 80
III.8.4. SOLUBILITE DES GAZ: 80
III.8.5. L'APPROCHE SYMETRIQUE : 81
III.8.6. LES REGLES DE MELANGES : 81

III.9. LES DIFFERENTES METHODES DE CALCUL DES EQUILIBRES ENTRE PHASES : 84

3EME PARTIE : PRESENTATION DU PROGICIEL THERMOPACK 85

III.10. CONTEXTE ET DEVELOPPEMENT : 85

III.11. PRESENTATION DU PROGICIEL : 86

III.12. ORGANIGRAMME ET STRUCTURE DU PROGICIEL : 86

III.13. EXEMPLES ET RESULTATS : 87

III.14.. CONCLUSION : 89

CHAPITRE IV : 91

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET MODELISATION. ETUDE D'UN SYSTEME TERNAIRE COMPORTANT LE DIFLUOROMETHANE (R32), LE PROPANE (R290) ET LE 1,1,1,2,3,3,3-HEPTAFLUOROPROPANE (R227EA). 91

IV.1. PRESENTATION DE L'ETUDE : 92

IV.2. LE SYSTEME BINAIRE HFC (R32)+R227EA : 93

IV.2.1. LE DIFLUOROMETHANE (R32) : 93
IV.2.2 : ETUDE DU MELANGE R32+R227EA : 94
IV.2.3. COMPARAISON AVEC LA LITTERATURE : 95

IV.3. LE SYSTEME BINAIRE HYDROCARBURE (PROPANE)+R227EA : 96

IV.3.1. LE PROPANE (R290) : 96
IV.3.2 : ETUDE DU MELANGE : 97
IV.3.3. COMPARAISON AVEC LA LITTERATURE : 98

IV.4. ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE R32+R290+R227EA : 100

IV.4.1 ETUDE DU SYSTEME R32-R290 : 101
IV.4.1.1 Etude expérimentale : 101
IV.4.1.2. Comparaison avec la littérature : 103
IV.4.1.3. Etude des points critiques : 105
IV.4.2. COMPARAISON DE PERFORMANCES DES MELANGES R32+R290, R227EA+R290 : 106
IV.4.3. ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE R32+R290+R227EA : 108

IV.5. LE SYSTEME R227EA + DIOXYDE DE CARBONE : 110

IV.5.1. ETUDE DES CORPS PURS : 110
IV.5.2. ETUDE DU MELANGE : 112
IV.5.3. ETUDE DES PARAMETRES D'INTERACTION BINAIRE : 113

IV.6. CONCLUSION : 115

CHAPITRE V 117

DETERMINATION DES AZEOTROPES. 117

V.1. PRESENTATION DU PROBLEME : 118

V.2. DEFINITION DE L'AZEOTROPE : 118

V.3. LES DIFFERENTS TYPES D'AZEOTROPES : 118

V.4. PROPRIETES DES AZEOTROPES : 119

V.4.1. TEST D'EXISTENCE DE L'AZEOTROPE : 121
V.4.2. CALCUL DES AZEOTROPES : 123

V.5. CONCLUSION : 124

CHAPITRE VI 125

ANALYSE DE LA STABILITE D'UN MELANGE. CALCUL DES POINTS CRITIQUES. 125

VI.1. LE CORPS PUR : 127

VI.1.1. L'ENERGIE INTERNE: 127
VI.1.2. STABILITE : 127
VI.1.3. LE POINT CRITIQUE : 128

VI.2. LES MELANGES : 129

VI.2.1. CRITERE DE STABILITE : 129
VI.2.2. CALCUL DU POINT CRITIQUE : 131
VI.2.3. ALGORITHME. 132
VI.2.4. CALCUL DU POINT CRITIQUE POUR LA REGLE DE MELANGE CLASSIQUE : 133
VI.2.5. METHODE NUMERIQUE : 135

VI.3. EXEMPLES SUR LES SYSTEMES DE REFRIGERANTS : 136

VI.3.1. LE SYSTEME CO_2 + R227EA : 136
VI.3.2. LE SYSTEME R32 + PROPANE : 137

VI.4. CONCLUSION : 138

CONCLUSION GENERALE : 139

PUBLICATIONS REALISEES AU COURS DE LA THESE : 141

PERSPECTIVES ET ETUDES FUTURES : 143

BIBLIOGRAPHIE : 145

ANNEXE 1 : RELATIONS THERMODYNAMIQUES POUR LE CALCUL DES EQUILIBRES. 151

2.1. LE MODELE UNIQUAC (UNIVERSAL QUASI CHEMICAL) : 151
2.2. LE MODELE UNIFAC : 152

ANNEXE 2 : CALCUL D'UN FLASH ADIABATIQUE. 157

ANNEXE 3 :CALCUL DES ENVELOPPES DE PHASES (PT ENVELOPPES). 161

ANNEXE 4 : ETALONNAGE DU CAPTEUR DE PRESSION SEDEME 250 BAR. CELLULE A VOLUME VARIABLE. **165**

ANNEXE 5 : RESULTATS EXPERIMENTAUX. **169**

Introduction :

Lors de mon arrivée au laboratoire thermodynamique des équilibres entre phases, il m'a été demandé de mettre en place un progiciel de traitement des données. En effet, Il est important pour un laboratoire expérimental de posséder un outil simple, robuste et efficace d'ajustement de données et de modélisation. Ce projet avait été initié par Abdelatif Baba-Ahmed [1] sous la responsabilité de Dominique Richon. Ainsi, nous avons développé un progiciel d'ajustement et de modélisation thermodynamique, THERMOPACK Grâce à ce progiciel nous pouvons effectuer différents types de calcul : Equilibres Liquide-Vapeur (ELV), Equilibres Liquide-Liquide-Vapeur (ELLV), Equilibres Liquide-Liquide (ELL), calculs de Flash, enveloppes de phases.

Cependant, nous avons dû choisir un domaine d'étude expérimentale afin de valider les différents algorithmes de calcul et les différents modèles utilisés. Dans ce cadre nous avons choisi les fluides frigorigènes. En effet divers aspects de la thermodynamique peuvent y être abordés : azéotrope, points critiques, etc..

Le domaine des fluides frigorigènes est également un sujet d'actualité tant sur les plans environnementaux, politiques qu'industriels.

En 1987, lors de la conférence de Montréal sur les implications de l'activité humaine sur l'environnement, plusieurs industries et notamment l'industrie de la production du froid se sont vu contraintes à plus ou moins long terme de cesser l'emploi des produits d'utilisation courante tels que les Chloro fluoro Carbures ou CFC. L'ensemble de la communauté scientifique a désigné ces produits comme les principaux responsables de la formation du trou dans la couche d'ozone.

Les CFC apparus dans les années 1930 ont été largement utilisés comme fluides frigorigènes pour la réfrigération, la fabrication de mousse et comme aérosols.

Les dérivés halogénés dont les propriétés physiques correspondent aux critères du protocole de Montréal sont les Hydro Fluoro Carbures ou HFC. Au cours du Second Workshop sur les réfrigérants qui s'est tenu à l'Ecole des Mines de Paris en Avril 2001 [2], il a clairement été mentionné que les industriels avaient besoin de données précises sur les propriétés thermodynamiques de ces nouveaux fluides frigorigènes (HFC). Malheureusement, les propriétés de ces fluides purs ne sont pas identiques à celles des CFC, et c'est pourquoi des mélanges de fluides frigorigènes incluant les HFC sont étudiés.

Dans le cadre de cette thèse, nous allons nous intéresser au 1,1,1,2,3,3,3 heptafluoropropane (R227ea). Nous étudierons ce fluide frigorigène en mélange avec le difluorométhane (un autre HFC appelé R32) et le propane (R290) puis nous l'étudierons en association avec un fluide frigorigène naturel, le dioxyde de carbone (CO_2).

Pour effectuer ces études, il faut dans un premier temps choisir une technique expérimentale adaptée. Notre choix s'est porté principalement sur une méthode statique-analytique avec échantillonnage des phases. Les systèmes suivants ont été étudiés :
R32+R227ea, R32+R290, R290+R227ea et R227ea+CO_2.

Une méthode de type synthétique sera quant à elle utilisée pour effectuer les mesures du système ternaire : R32+R290+R227ea.

Nous verrons que l'ajustement des paramètres d'interaction binaire sur les systèmes binaires précédents conduit à une très bonne prédiction du système ternaire. De plus, lors de l'étude du système R32+R290, il s'est avéré que certains modèles thermodynamiques étaient incapables de représenter certaines isothermes. Une discontinuité des paramètres d'interaction binaire autour de la température critique du composé le plus volatil a été mise en évidence pour le système binaire R227ea+CO_2 et elle a été confirmée par l'étude de deux autres systèmes (méthane + n-butane et R134a+CO_2) et ce quelque soit le modèle thermodynamique choisi.

Dans une première partie, nous présenterons les différents aspects de la production de froid ainsi que les fluides frigorigènes.

La deuxième partie est réservée aux techniques expérimentales employées pour l'étude des fluides frigorigènes et à la description des différents appareils expérimentaux utilisés pour effectuer les mesures.

Puis, nous présenterons quelques aspects de la modélisation thermodynamique et le progiciel THERMOPACK.

Les résultats expérimentaux et la modélisation sont présentés dans une quatrième partie pour les différents systèmes binaires et système ternaire correspondant.

Dans la cinquième partie nous traiterons plus particulièrement les azéotropes. Nous parlerons des différents types d'azéotropes et de la façon de les calculer.

La sixième partie sera entièrement consacrée à l'étude des points critiques et à leurs déterminations. Trois systèmes binaires seront traités comme exemple.

[1] A. Baba-Ahmed, thèse, Appareillage pour l'étude des équilibres liquide-vapeur dans le domaine cryogénique. Conception et développement, Ecole des Mines de Paris, 14 Octobre, 1999.

[2] D. B. Bivens, J. R. Morley, « Are we near an industry standard for refrigerant properties? », IUPAC Workshop, Paris (France), April 9-11, 2001.

Chapitre I

Quel fluide frigorigène pour produire du froid ?

Ce chapitre présente la production de froid par les machines thermiques à compression dont le fluide frigorigène décrit des cycles thermodynamiques. Les fluides frigorigènes sont décrits ainsi que leurs problèmes liés à l'environnement. Les HFCs apparaissent comme étant la solution au problème de destruction de la couche d'ozone, mais leurs performances frigorifiques sont loin d'égaler celles des « anciens » fluides. C'est pourquoi, ces nouveaux fluides sont préférentiellement utilisés en mélanges. Corrélativement, l'industrie a besoin de données expérimentales sur ces mélanges de fluides frigorigènes.

L'énergétique comporte deux grandes rubriques :
- La production d'une force motrice ou « travail ».
- La production de froid ou la revalorisation de la chaleur.

C'est cette deuxième rubrique que nous allons développer. Les applications industrielles de la production du froid sont multiples. Nous pouvons citer par exemple l'industrie du conditionnement de l'air, le froid commercial, le froid industriel, la climatisation automobile, les procédés industriels et les transports frigorifiques. Toutes ces applications vont à l'encontre du second principe de la thermodynamique (augmentation du désordre). Une question se pose à nous : Par quels moyens physiques pouvons nous y arriver ?
Le tableau 1.1 présente les différents phénomènes physiques qui sont à la base des déplacement de chaleur dans un système frigorifique ou une pompe à chaleur.

Phénomènes endothermiques	**Phénomènes exothermiques**	**Observations et applications**
Fusion d'un solide	Solidification d'un liquide	Mise en jeu de l'enthalpie de fusion (glace : 335 kJ/kg)
Vaporisation d'un liquide	Condensation d'une vapeur	Mise en jeu de l'enthalpie de vaporisation. (eau à 0°C : 2500 kJ/kg)
Sublimation d'un solide	Condensation en phase solide	Mise en jeu de l'enthalpie de sublimation.
Désorption d'un gaz ou d'une vapeur : - d'un liquide - d'un solide	Absorption d'un gaz ou d'une vapeur : - dans un liquide (absorption) - dans un solide (adsorption)	Elles peuvent être physique ou chimique.
Détente d'un gaz comprimé	Compression d'un gaz	La détente sans travail extérieur ne s'accompagne de refroidissement que dans certaines conditions.
Effet Peltier : Refroidissement de jonctions thermoélectriques : soudures impaires	**Effet Peltier** : Echauffement de jonctions thermoélectriques : soudures paires	Voir figure 1.1.
Autres méthodes		
Dissolution d'un soluté dans un solvant		Dissolution endo ou exo thermique.
Démixtion	Mixtion	
Désaimantation d'un matériau paramagnétique	Aimantation	Basses températures

Tableau 1.1 : Recensement des différents phénomènes qui absorbent ou désorbent de la chaleur. [1]

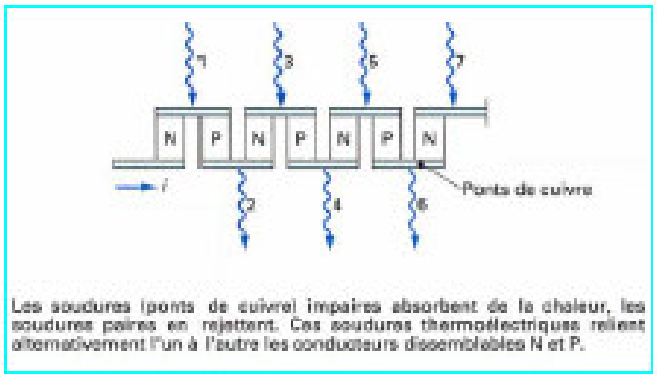


Figure 1.1 : Principe de l'effet Peltier [1].

I.1 La production de froid par compression de vapeur :

I.1.1. Principe des cycles à compression de vapeur :

La production de froid est apparemment contraire aux lois de la thermodynamique [1], [2]. Fondamentalement, il faut enlever de la chaleur à une source froide et l'amener à une source chaude. La figure 2.1 présente ce principe:

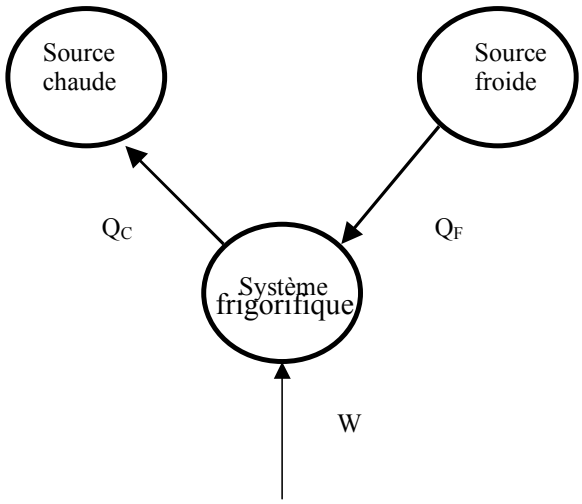


Figure 1.2 : Principe de la réfrigération.

Q_C désigne la chaleur allant du système vers la source chaude, Q_F la chaleur allant de la source froide vers le système. Le système est une machine thermique qui a besoin d'une énergie noble W pour réaliser l'opération. Ces machines thermiques fonctionnent par cycle : Elles travaillent avec un fluide isolé matériellement de l'ambiance qui repasse périodiquement par le même point de la machine.

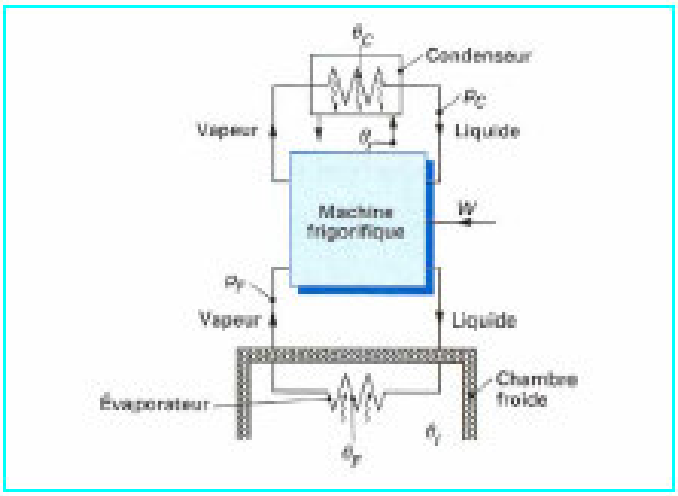


Figure 1.3 : Description d'un système frigorifique fermé. [1]

I.1.2. Rappels sur les cycles (le cycle idéal de Carnot) :

L'étude des machines thermiques permet de tracer les cycles correspondant aux transformations du fluide dans des diagrammes thermodynamiques. Nous pouvons citer le cycle idéal de Carnot. Les évolutions au sein du cycle de Carnot sont les suivantes :
- une compression et une détente isentrope
- une compression et une détente isotherme

Ils existent trois autres cycles idéaux :

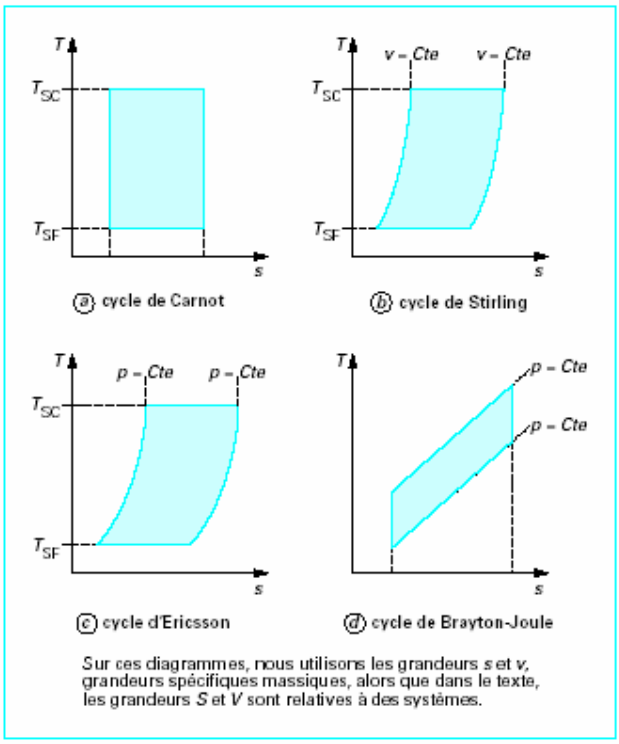


Figure 1.4 : Exemples de cycles idéaux [2].

Les cycles de Stirling, Ericsson et Brayton-Joule dont les caractéristiques sont représentées dans les diagrammes (température, entropie) (T, S) de la figure 1.4.

I.1.3. Caractéristique de performance des cycles idéaux :

Pour évaluer les performances d'un cycle, nous utilisons le **coefficient de performance (COP)**. Par définition, il est le rapport entre l'énergie thermique utile et la dépense énergétique (Eq 1.1).

$$COP = \frac{énergie\ thermique\ utile}{dépense\ énergétique} \quad 1.1$$

Pour une machine de Carnot, nous désignons par T_C et T_F les températures des deux sources chaude et froide respectivement. Ecrivons les premiers et seconds principes de la thermodynamique appliqués sur un cycle :

$$w + Q_C + Q_F = 0 \quad 1.2$$

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} = 0 \quad 1.3$$

Dès lors, nous obtenons un coefficient de performance pour une machine de froid ($Q_F>0$ et $Q_C<0$) :

$$COP = \frac{T_F}{T_C - T_F} \quad 1.4$$

Pour une pompe à chaleur ($Q_C>0$ et $Q_F<0$) :

$$COP = \frac{T_C}{T_C - T_F} \quad 1.5$$

I.1.4. Les cycles à changement de phases :

Ces cycles présentent un intérêt majeur car ils utilisent les changements d'état du fluide. Grâce à ce phénomène, nous pouvons récupérer les chaleurs de vaporisation du fluide et travailler à pression constante lors des changements de phases. Nous avons les cycles à compression de vapeur. Le cycle idéal est connu sous le nom de cycle de Rankine inverse ou cycle de Perkins-Evans.

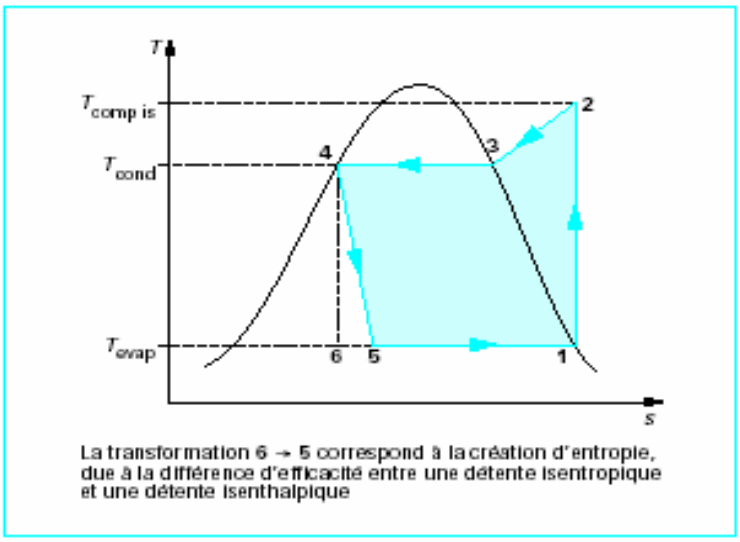


Figure 1.5 : Cycle de Rankine inverse [2].

La description du cycle est la suivante :

1-2 : Compression du fluide (isentrope).
2-3 : Refroidissement du fluide.
3-4 : Condensation du fluide.
5,6-1 : Evaporation du fluide.

Bien souvent, la compression 1-2 n'est pas isentrope, pour cela nous faisons intervenir un **rendement isentropique η** qui correspond au rapport entre le travail isentropique reçu par le système W^S par rapport au travail réel W^R (Eq 1.6).

$$\eta = \frac{W^S}{W^R} \qquad 1.6$$

Dans la pratique, le système de réfrigération par compression de vapeur comporte cinq parties principales :
- Le réfrigérateur ou chambre froide.
- L'évaporateur.
- Le groupe compresseur.
- Le condenseur.
- L'organe de détente.

I.1.5. Le cycle de réfrigération :

L'évaporateur, comme son l'indique est le siège de l'évaporation du fluide frigorigène. La chaleur provoque l'ébullition du fluide frigorigène (on parle d'absorption de chaleur latente de vaporisation).
La compression du fluide frigorigène venant de l'évaporateur va permettre sa condensation. La température et la pression augmentent tout comme la quantité de chaleur contenue dans la vapeur. La vapeur comprimée est condensée, elle abandonne sa chaleur au niveau du condenseur. Le fluide frigorigène se retrouve sous l'état liquide. Le détendeur permet de

l'amener vers une température et une pression plus basses. (A ce niveau, la chaleur latente de vaporisation est plus élevée qu'à haute pression).
Puis le liquide repart vers l'évaporateur : il repart pour un nouveau cycle. La figure 1.6 synthétise le cycle du fluide frigorigène.

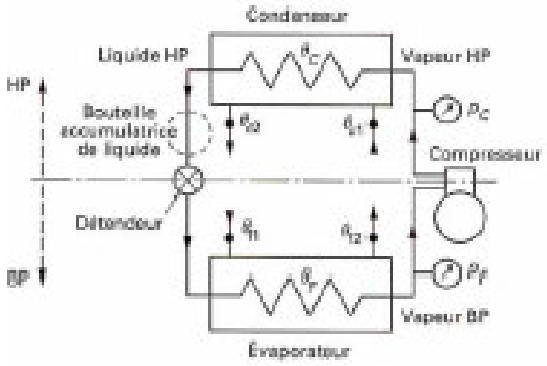


Figure 1.6 : Cycle du fluide frigorigène [1].

Nous avons décrit le principe des machines à compression de vapeur. Intéressons nous maintenant aux autres types de machines frigorifiques.

I.2. La réfrigération par absorption :

Dans ces machines, le froid est produit par l'évaporation d'un liquide volatil.
Les machines frigorifiques à absorption liquide fonctionnent grâce à la faculté de certains liquides d'absorber (réaction exothermique) et de désorber (réaction endothermique) une vapeur. Elles utilisent également le fait que la solubilité de cette vapeur dans le liquide dépend de la température et de la pression.
Ainsi, ces machines utiliseront comme fluide de travail un mélange binaire, dont l'un des composants est beaucoup plus volatil que l'autre, et constituera le fluide frigorigène. L'autre constituant sera appelé absorbant. Deux couples (frigorigène/absorbant) sont principalement utilisés :

- Eau+Bromure de Lithium (H_20/LiBr), l'eau étant le fluide frigorigène,
- Ammoniac+Eau (NH_3/H_20), l'ammoniac étant le fluide frigorigène.

Une machine à absorption peut être décrite à partir des composants semblables à ceux d'un cycle à compression de vapeur (figure 1.7) :

- le condenseur : Composant analogue à celui des machines à compression de vapeur. C'est la température T_o du fluide caloporteur alimentant le condenseur qui fixe la température de condensation et donc la pression dans l'ensemble désorbeur/condenseur. La condensation du frigorigène nécessite le rejet de la chaleur de condensation Q_{cond} à la température T_o.

- l'évaporateur : A la sortie du condenseur (1), le liquide subit un laminage à travers le détendeur (2), puis s'évapore en prenant la chaleur Q_{evap} au fluide ou à l'enceinte à refroidir. La température d'évaporation, et par suite la pression dans l'ensemble évaporateur/absorbeur sont fixées par la température de la source froide T_b.

- l'absorbeur : La vapeur issue de l'évaporateur (3) y rencontre la solution appauvrie provenant du désorbeur (8). Elle se dissout dans cette solution, provoquant l'enrichissement de la solution. On parle alors d'absorption. La chaleur Q_{abs} dégagée par cette transformation exothermique est évacuée par un fluide caloporteur à la température T_o. En sortie d'absorbeur (4), on obtient ainsi une solution enrichie en frigorigène. Ce composant effectue donc une opération de mélangeage.

- Le bouilleur ou désorbeur : la solution riche en frigorigène (5) y reçoit la quantité de chaleur Q_{des} à une température T_h ce qui provoque la vaporisation d'une partie du frigorigène dissous dans la solution. On parle alors de désorption. En sortie de désorbeur, on obtient donc de la vapeur de frigorigène (7) et une solution appauvrie en frigorigène (6). Cet organe effectue donc une séparation.

La différence de pression entre l'ensemble absorbeur/évaporateur (B.P.) et désorbeur/condenseur (H.P.) nécessite en outre la présence d'une pompe sur le circuit de la solution riche (en frigorigène) et la présence d'un détendeur sur le circuit de la solution pauvre (en frigorigène).

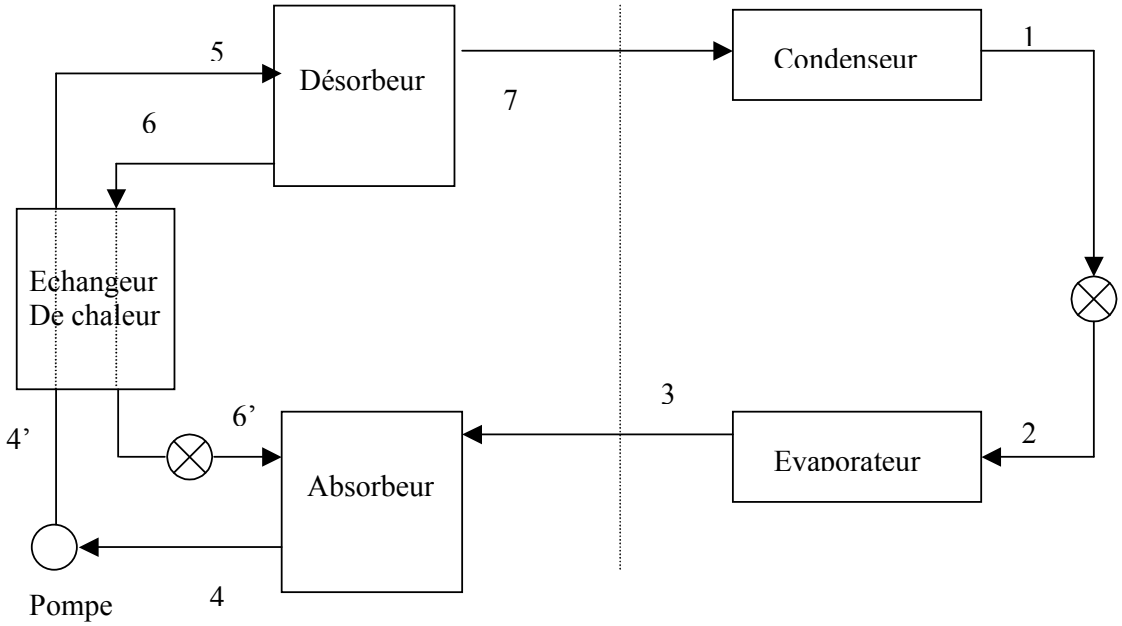


Figure 1.7 : Principe d'une machine par absorption.

Pour l'optimisation de cette machine, la connaissance des propriétés thermodynamiques entre l'eau et le fluide frigorigène est capitale.

I.3. Le fluide frigorigène :

Le système de réfrigération par cycle de compression de vapeur est constitué par l'évaporateur, le détendeur, le compresseur et le condenseur. Ces organes ont pour rôle de faciliter les changements d'état du fluide frigorigène et de le mettre en mouvement. L'eau peut être utilisée comme fluide frigorigène mais ses propriétés physiques ne sont pas toujours satisfaisantes, en particulier son point de fusion (273.16 K sous 1 atm).
Le fluide frigorigène [1], [3] « parfait » devra présenter les qualités suivantes :

1. Chaleur latente de vaporisation 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.

Et bien sur en cas de fuite il devra présenter les qualités suivantes (9, 10, 11, 12, 13 et 14) :

9. Non inflammable et non explosif en mélange avec l'air.
10. Sans effet sur la santé des personnes.
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. Être d'un coût peu élevé et d'un approvisionnement facile.

Aucun des fluides employés ne possède l'ensemble de ces qualités.

I.3.1. Rappels historiques :

L'eau fut le premier fluide frigorigène utilisé depuis l'antiquité. En 1876, Linde a introduit l'ammoniac. Au début du XX^{ème} siècle les hydrocarbures, le dioxyde de carbone (dans la marine) ainsi que le dioxyde de soufre sont utilisés. Malheureusement, tous ces composés sont soit toxiques, soit inflammables. C'est pourquoi dès 1930, nous utilisons les dérivés chlorofluorés du méthane et de l'éthane.

I.3.2. Les différents fluides frigorigènes :

Il existe plusieurs familles de fluides frigorigènes.

Fluide frigorigène	Nomenclature d'après le système standard international [4]	Formule chimique	Fluide frigorigène	Nomenclature d'après le système standard international [4]	Formule chimique
Air	R729	-	Argon	R740	Ar
Eau	R718	H_2O	Hexafluorure sulfuré	R846	SF_6
Dioxyde de carbone	R744	CO_2	Méthane	R50	CH_4
Ammoniac	R717	NH_3	Ethane	R170	C_2H_6
Dioxyde de soufre	R764	SO_2	Propane	R290	C_3H_8
Hydrogène	R702	H_2	Butane	R600	C_4H_{10}
Hélium	R704	He	Isobutane	R600a	$CH(CH_3)_3$
Néon	R720	Ne	Ethylène	R1150	C_2H_4
Azote	R728	N_2	Propylène	R1270	C_3H_6
Oxygène	R732	O_2			

Tableau 1.2a : Nom, nomenclature et formule chimique de réfrigérants naturels.

Nomenclature des réfrigérants [4] :
R_{XYZ}
X : nombre d'atomes de carbone-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 position des dérivés du propane.
La première lettre caractérise les groupements d'atomes sur le carbone central.

Il est adopté la convention suivante :
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 en faisant la somme des masses des atomes attachés au premier carbone et la somme des masses 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 : NH_3, masse molaire 17 g/mol donne R717.
La série **400** est attribuée aux mélanges *non azéotropiques* et la série **500** est attribuée aux mélanges *azéotropiques*.

Fluide frigorigène	Nomenclature d'après le système standard international [4]	Formule chimique	Fluide frigorigène	Nomenclature d'après le système standard international [4]	Formule chimique
	R10	$CC1_4$		R114a	CCl_2FCF_3
	R11	CCl_3F		R114B2	$CBrF_2CBrF_2$
	R12	CCl_2F_2		R115	$CCl_2F_2CF_3$
	R13	CF_3Cl		R116	C_2F_6
	R14	CF_4		R120	C_2HCl_5
	R13B1	CF_3Br		R123	$C_2HCl_2F_3$
	R20	$CHCl_3$		R124	C_2HClF_4
	R21	$CHCl_2F$		R124a	$CHF_2CCl_2F_2$
	R22	$CHClF_2$		R125	CHF_2CF_3
	R23	CHF_3		R133a	CH_2ClCF_3
	R30	CH_2Cl_2		R134a	CF_3CFH_2
	R31	CH_2ClF_2		R140a	CH_3CCl_3
	R32	CH_2F_2		R142b	CH_3CClF_2
	R40	CH_3Cl		R143a	CH_3CF_3
	R41	CH_3F		R150a	CH_3CHCl_2
	R110	C_2Cl_6		R152a	CH_3CHF_2
	R111	C_2FCl_5		R160	CH_3CH_2Cl
	R112	$C_2F_2Cl_4$		R218	C_3F_8
	R112a	CCl_3CClF_2		RC316	$C_4Cl_2F_6$
	R113	CCl_2FCClF_2		RC317	C_4ClF_7
	R113a	CCl_3CF_3		RC318	C_4F_8
	R114	$CClF_2CClF_2$			
	R500	R112 (73,8 %) + R152a (26,2 %)		R505	R12 (78,0%) + R31 (22,0%)
	R501	R22 (75 %) + R12 (25 %)		R506	R31 (55, 1%) + R114 (44,9%)
	R502	R22 (48,8 %) + R115 (51,2%)		R507	R125 (50 %) + R143 (50 %)
	R503	R23 (40,1%) + R13(59,9%)		R508	R23 (46%) + R116b (54%)
	R504	R32 (48,2 %) + R115 (51,8%)			

Tableau 1.2b : Nom, nomenclature et formule chimique des dérivés halogénés.

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

Tableau 1.2c : Nom, nomenclature et formule chimique des dérivés halogénés à la composition de l'azéotrope.

I.3.3. L'eau:

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

I.3.4. L'ammoniac :

L'ammoniac est l'un des premiers fluides frigorigènes utilisés et il a toujours donné satisfaction. Sa toxicité et son inflammabilité impliquent une utilisation en système indirect pour les applications dans les domaines résidentiel et commercial. L'ammoniac ne peut être utilisé que pour des installations frigorifiques de grandes envergures (entrepôts, brasserie etc). Pour des raisons de sécurité, des fluides de remplacement ont été élaborés au début du 21ème siècle.

I.3.5. Les hydrocarbures (propane ou iso butane) :

Les hydrocarbures légers sont également de très bons réfrigérants. L'inconvénient majeur est qu'ils sont très inflammables, potentiellement explosifs et donc dangereux. Leurs utilisations sont limitées voir interdites dans les bâtiments publics et immeubles de grandes hauteurs. Leurs emplois se résument comme fluide frigorigène de cycles à compression en pétrochimie.

I.3.6. Le dioxyde de carbone :

Le CO_2 (R744) peut être utilisé comme un fluide frigorigène [5] malgré sa température critique relativement basse. Les points de fonctionnement de ce fluide sont proches du point critique. Son coût est très faible. Le R744 a été utilisé pour des installations de réfrigération de la marine et dans l'industrie car il est ininflammable (il est utilisé comme agent d'extinction des feux). Les excellentes propriétés des transferts thermiques du CO_2 constituent un avantage mais son utilisation est réduite à l'étage basse pression des systèmes en cascade, d'où le nombre limité d'applications industrielles.

I.3.7. Les dérivés halogénés :

Ces composés sont non toxiques et ininflammables. L'avantage de ces fluides est qu'ils peuvent se prêter à un grand nombre d'applications et qu'ils présentent des risques minimes même en cas de fuite. De plus, ils sont parfaitement compatibles avec les différentes huiles utilisées pour les compresseurs. Nous distinguons les Hydrofluorocarbures (HFC), les Chlorofluorocarbures (CFC) et les Hydrochlorofluorocarbures (HCFC).

I.4. Les fluides frigorigènes et l'environnement :

I.4.1. Le GWP :

Le GWP (Global Warming Potential) 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 par m^2 par ppm. En général les industriels utilisent un GWP relatif par rapport au GWP du dioxyde de carbone fixé à 1.
Le tableau 1.3 montre quelques valeurs de GWP relatifs.

Dioxyde de carbone (CO_2)	1
Méthane	21
Oxyde nitreux (N_2O)	310
ODS	De 100 à 8000
HFC	De 140 à 11700
PFC	De 6500 à 9200
Hexafluorure de soufre (SF_6)	23900

Tableau 1.3 : Valeurs du GWP relatif d'après l' European Partnership for Energy and Environment (EPEE) [6]. ODS : Ozone Depleting substances. PFC : perfluorocarbons.

ODS : « Ozone Depleting Substances » contrôlées par le protocole de Montréal.

PFC : Perfluorocarbures.

Ainsi, les ODS et HFC ont un fort pouvoir à effet de serre par rapport au CO_2.

I.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. Par exemple, le CO_2 qui a un GWP très faible à une durée de vie de 5 siècles dans l'atmosphère alors qu'un réfrigérant n'a qu'une durée de vie de 20 ans maximum. C'est à dire que le réfrigérant va être détruit dans l'atmosphère.

C'est pourquoi, le GWP n'est pas le seul indice à prendre en compte pour mesurer l'impact d'un gaz sur l'environnement.

Exemples de DPA :
CO_2 : 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 1.4 indique quelques quantités de gaz à effet de serre émises.

Dioxyde de carbone (CO_2)	30800000000
Méthane	350000000
Oxyde nitreux (N_2O)	11000000
ODS	600000
HFC	140000
PFC	20000
Hexafluorure de soufre (SF_6)	6000

Tableau 1.4 : Gaz à effet de serre : émissions en 2000 (en tonnes) d'après l' European Partnership for Energy and Environment (EPEE) [6]. ODS : Ozone Depleting substances. PFC : perfluorocarbons.

Ainsi, le CO_2 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.

I.4.3. L'ammoniac :

L'ammoniac est très dangereux et toxique (forte odeur). Son impact sur l'environnement est très mauvais. Il est très soluble dans l'eau (33.1% en poids à 20°C). La dissolution s'accompagne d'un dégagement de chaleur. De plus, il attaque le cuivre. C'est un gaz relativement peu inflammable mais il forme des mélanges explosifs avec l'air. Il est très toxique pour l'homme (fonction respiratoire), la faune et la flore, et il attaque différents types de matériaux (plastiques, caoutchoucs). C'est pourquoi il ne peut être utilisé que pour des applications industrielles où un contrôle rigoureux est exigé. L'utilisation élargie de l'ammoniac en tant que réfrigérant nécessiterait une révision complète de la technique industrielle de réfrigération.

I.4.4. Le dioxyde de carbone :

Le **dioxyde de carbone** (CO_2) présente l'avantage d'être un fluide naturel avec un GWP 3260 fois inférieur à celui du R404a. Cependant, c'est par définition le gaz de l'effet de serre.
Le CO_2 peut être utilisé en mélange avec des HFC comme agent d'extinction et comme fluide frigorigène.

I.4.5. Les dérivées halogénés :

Ce sont les fluides frigorigènes les plus employés dans les installations frigorifiques.

I.4.5.1. Les HCFC et CFC :

Les HCFC et CFC ont un impact non négligeable sur la couche d'ozone.
La couche d'ozone est une mince bande de la stratosphère qui filtre les rayons provenant du soleil. Il y a 25 ans, Rowland et Molina [7] ont montré que les émissions de composés chimiques contenant du chlore pouvaient détériorer la couche d'ozone stratosphérique. Les conséquences peuvent être terribles :
Augmentation des rayons ultraviolets engendrant un risque accru de cancer.
Destruction de la flore.
Risques de problèmes oculaires.
etc.…
La communauté scientifique a accusé les ChloroFluoroCarbures (CFC) d'être responsables de la destruction de la couche d'ozone. Ils pensent qu'ils se décomposent avec les rayons ultraviolets pour former des atomes de chlore qui attaquent l'ozone selon la réaction :

$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2.$$

De plus, le problème de l'effet de serre, entraînant un réchauffement de la planète et un bouleversement climatique, apparaît avec l'utilisation de ces gaz réfrigérants.

I.4.5.2. Le protocole de Montréal.

En 1987, le protocole de Montréal relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone a finalement été arrêté après une série de réunions et de négociations. Son objectif final est l'élimination des substances qui appauvrissent la couche d'ozone.
Les signataires ont décrété l'arrêt des productions des CFC, HCFC et autres bromofluorocarbures avant le 31/12/1995 (pour l'union européenne, l'arrêt de la production a été fixé pour le 31/12/1994). De nos jours, seuls les HFC sont habilités : On les appelle les substituts des CFC et HCFC.
Le règlement (CE) n° 2037/2000 du parlement européen et du conseil du 29 juin 2000 relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone interdit désormais totalement l'utilisation des CFC et restreint sensiblement celle des HCFC. Concernant les CFC, depuis le 1er octobre 2000 la production et l'utilisation sont désormais interdites. Pour les HCFC, la production sera interdite à partir du 1er janvier 2015 et depuis 1997, la production est limitée.

I.4.5.3. Conséquences du protocole :

Les conséquences pour l'industrie de la réfrigération sont assez importantes [8]. Les problèmes vont concerner l'efficacité des installations et d'adaptation aux nouveaux fluides.

Cela peut entraîner une diminution du domaine de température de fonctionnement, des problèmes de lubrification et de compatibilité entre réfrigérants et lubrifiants. Tous les fluides de substitution ne peuvent remplacer les CFC et HCFC. Le tableau suivant (tableau 1.5) présente quelques candidats avec leurs caractéristiques.

Refrigerant	Composition	Normal boiling point (NBP) (°C)[a]	Ozone depletion potential (ODP) (R11=1)	Global warming potential (GWP) (CO_2=1)	Retrofit or new
Example candidate replacements for CFC-11					
CFC-11		23.8	1.0	3800	
HCFC-123		27.9	0.020	90	Both
HCFC-141b		32.2	0.110	630	New
HFC-245fa		15.3	0	900	New
n-pentane		36.19	0	0	Both
Example candidate replacements for CFC-114					
CFC-114		3.78	0.8	9300	
HCFC-124		−13.2	0.022	480	Both
HFC-134		4.67	0	1300	New
R600		−0.45	0	0	Both
Example candidate replacements for CFC-12					
CFC-12		−29.79	1	8100	
HFC-134a		−26.1	0	1300	New
R401A	R22/152a/124 (53/13/34)	−33.0/6.3	0.037	1100	Both
R409A	R22/124/142b (60/25/15)	−34.3/8.5	0.048	1400	Both
Propane-ethane	R290/170 (43/57)	−31.9/7.9	0	3	Both
Example candidate replacements for HCFC-22					
HCFC-22		−40.75	0.055	1700	
R407C	R32/125/134a (23/25/52)	−44.0/7.2	0	1600	Both
R410A	R32/125	−52.7/<0.1	0	1900	New
	R23/32/134a	−43.0/10.2	0	1600	New
Propane-ethane	R290/170 (95/5)	−49.3/7.9	0	3	Both
Example candidate replacements for R502					
R502	CFC115/HCFC22 (48.8/51.2)	−45.6 azeo		5500	
R404a	R125/143a/134a (44/52/4)	−46.5/0.8	0	3700	Both
R507	R125/143a (50/50)	−46.7 azeo	0	3800	Both
	R32/125/143a (10/45/45)	−49.7/0.9	0	3500	Both
Propane-ethane	R290/170 (95/5)	−49.3/7.9	0	3	Both
Other options — natural refrigerants					
Air			0	0	
Water			0	?	
Ammonia			0	0	
Carbon dioxide			0	1	

[a] Or bubble point/temperature glide for mixtures. Température GLIDE=T_{dew}−T_{bubble}

Tableau 1.5 : Frigorigènes potentiels de remplacement des CFC et HCFC [8].

A travers le tableau précédent, il apparaît différents types de fluides de remplacement :
Les Hydrocarbures (HC), les Hydrofluorocarbures (HFC) et les réfrigérants naturels.

I.4.5.4. Les HC :

Contrairement aux HCFC et CFC, les HC ne détruisent pas la couche d'ozone. Leur potentiel d'effet de serre reste faible (GWP) mais les mesures de sécurité que les utilisateurs doivent employer peuvent faire accroître la consommation d'énergie et donc indirectement la production de CO_2. Cependant, ils contribuent à la pollution urbaine en favorisant la production d'ozone troposphérique. Ils sont très inflammables et nécessitent des usines possédant des systèmes anti-explosions.

I.4.5.5. Les HFC.

Les HFC sont les substituts des CFC et HCFC. Les plus couramment utilisés sont les suivants :

Nom	Formule
R23	CF_3H
R41	CFH_3
R125	C_2F_5H
R143a	$C_2F_3H_3$
R32	CF_2H_2
R134	$C_2F_4H_2$
R227ea	C_3F_7H
R152a	$C_2F_2H_4$
R236fa	$C_3F_6H_2$
R236ea	$C_3F_6H_2$
R245fa	$C_3F_5H_3$
R245ca	$C_3F_5H_3$

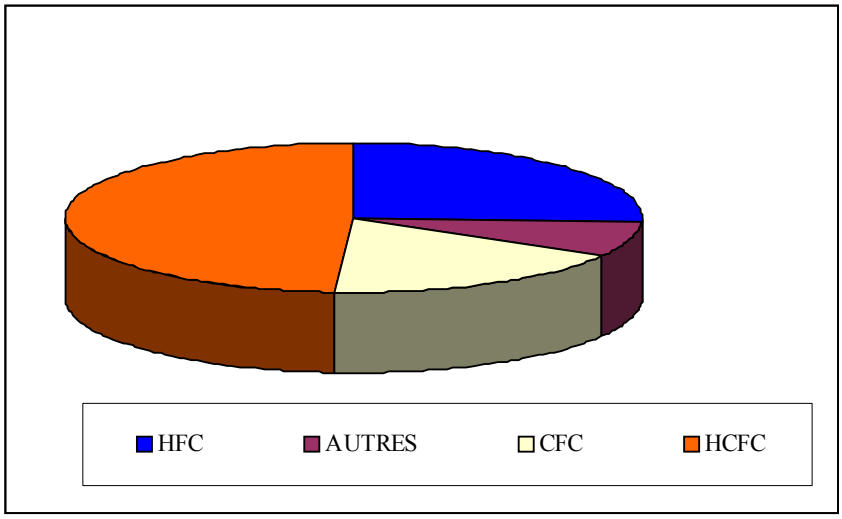
Tableau 1.6 : Les principaux HFC.

Le R125 est le substitut du R502.
Le R23 est le substitut du R13.
Le R134a est le substitut du R12.

Ces réfrigérants présentent une très grande efficacité énergétique. Ils sont inoffensifs vis à vis de la couche d'ozone. Malheureusement, leur GWP est assez élevé bien que leur durée de vie dans l'atmosphère soit beaucoup plus courte par rapport aux autres gaz à effet de serre.

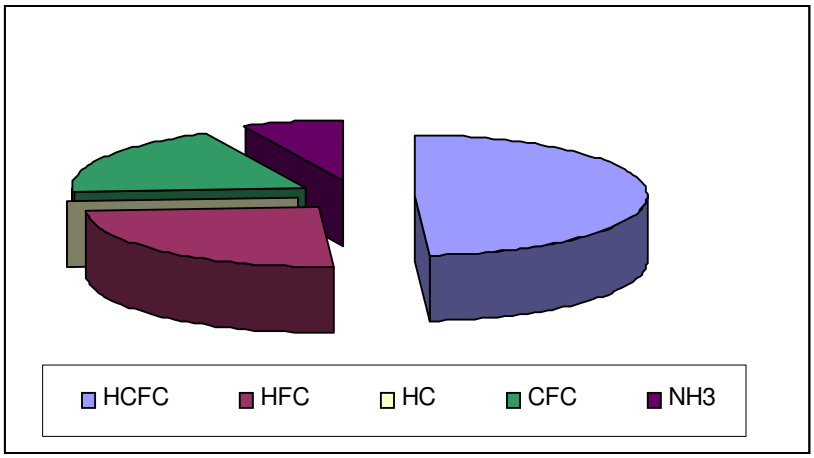
I.5. Les productions et émissions des fluides frigorigènes :

La banque totale des fluides frigorigènes est de l'ordre de 40000 Tonnes, les HCFC en constituent la moitié (Graphique 1.1).



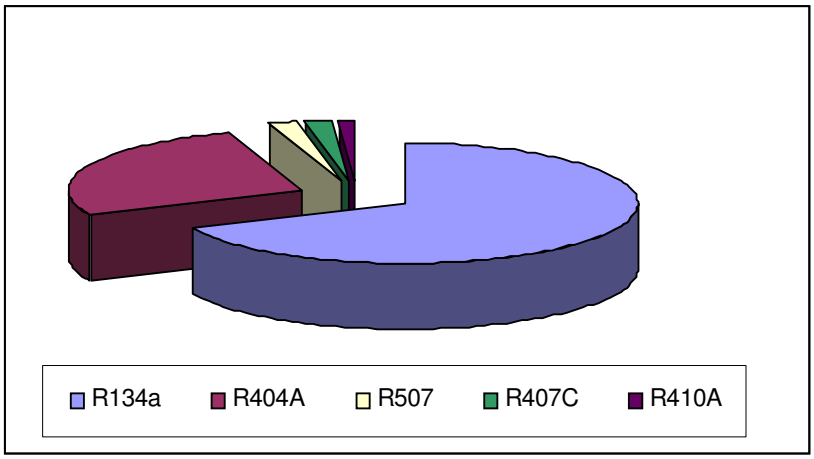
Graphique 1.1 : Répartition de la banque de fluide en 2000 [6]

Actuellement, la politique est de récupérer les fluides frigorifiques à cause de leurs impacts sur l'environnement.
Les principales émissions de fluides frigorigènes en 2000 sont données sur le graphique 1.2. Nous pouvons constater que les HCFC représentent 50% des émissions.



Graphique 1.2 : Emissions de l'ensemble des fluides frigorigènes en 2000 [6].

Comme les HFC sont devenus la solution au problème de la destruction de la couche d'ozone par les HCFC et CFC, il convient d'analyser l'émission de HFC en équivalent CO_2 (Nous rappelons que le GWP de HFC est élevé). Le graphique 1.3 montre que le R134a représente 70 % des émissions. Le R134a est principalement utilisé dans l'industrie automobile.



Graphique 1.3 : Répartition des émissions en équivalent CO_2 des fluides HFC en 2000 [6].

Le R404a est un mélange de R125, R143a et R134a, le R407C un mélange de R32, R125 et R134a, le R410a un mélange de R32 et R125, le R507 un mélange de R125 et R143a.

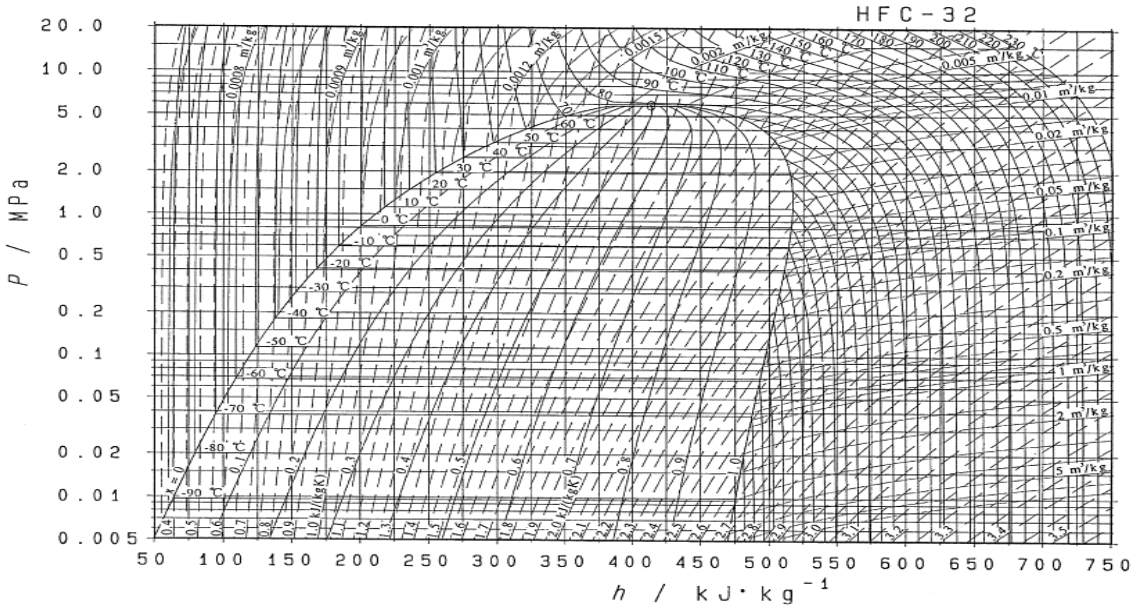
Les principaux secteurs d'utilisation des fluides frigorigènes sont :
La climatisation automobile (40%)
Le froid commercial (26%)
La climatisation fixe (16%)
L'industrie (15%)
Le reste (3%) se répartit autour du froid domestique et du transport.

I.6. Les mélanges de réfrigérants :

Précédemment, nous avons vu à travers le tableau 1.4 que des mélanges de réfrigérants acceptables sont utilisés comme fluides de remplacement. Ces mélanges de réfrigérants sont utilisés car leurs propriétés physiques satisfont mieux le cahier des charges spécifique aux fluides frigorigènes que n'importe quel corps pur non CFC. Intéressons nous donc aux propriétés physiques de ces mélanges et à leurs diagrammes thermodynamiques.

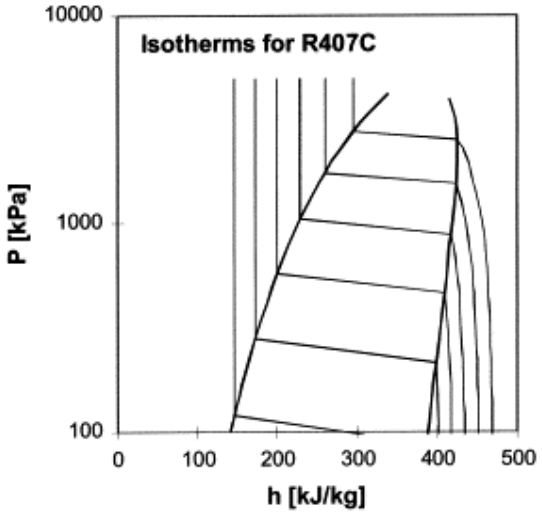
I.6.1. Diagrammes thermodynamiques :

Pour un corps purs, les pressions de bulle et de rosée sont identiques. Dès lors les diagrammes de phases sont analogues à celui du R32 (Graphique 1.4).



Graphique 1.4 : Diagramme de Mollier du R32 [9].

Cependant, pour un mélange, nous n'avons pas égalité des pressions de bulle et de rosée. Cela s'explique facilement par l'analyse de la pression ou température en fonction de la composition. Par exemple pour le R407C nous avons le diagramme suivant (Graphique 1.5).



Graphique 1.5 : Diagramme de Mollier montrant les isothermes pour le R407C [8] (Pour une composition donnée).

Les conséquences sont que nous pouvons avoir une différence entre les compositions des phases liquide et vapeur. Ainsi une fuite apparaissant au condenseur, à l'évaporateur ou au compresseur changerait les compositions entraînant des conséquences irrémédiables sur les performances du système de réfrigération. Ainsi il est important de déterminer précisément les propriétés thermodynamiques des mélanges de réfrigérants [10] pour mieux connaître leurs comportements.

Nous distinguons plusieurs mélanges de réfrigérants :

- Mélanges entre deux réfrigérants halogénés.
- Mélanges entre réfrigérants halogénés et hydrocarbures (HFC/HC par exemple).
- Mélanges entre réfrigérants halogénés et réfrigérants naturels.

I.6.2. Mélanges entre réfrigérants halogénés :

Concernant ce type de mélanges, on associe plusieurs réfrigérants HFC sous une composition donnée. En général, ce type de mélange présente rarement d'azéotrope mais on en observe quelquefois (mélange R32 + R125). On rappelle qu'un azéotrope est un mélange où les compositions des phases liquide et vapeur sont égales. L'absence d'azéotrope s'explique du fait que les tensions de vapeur sont trop éloignées les unes des autres. Ce type de mélanges s'apparente plus à un mélange idéal où seules les propriétés de taille (surface et volume) peuvent faire dévier son comportement de l'idéalité (sous haute pression). Nous avons aussi des comportements quasi azéotropiques où l'écart entre les compositions liquide et vapeur est très faible.

I.6.3. Mélanges réfrigérants halogénés et hydrocarbures:

A cause des problèmes liés à chacun des différents composés, les industriels recherchent des fluides frigorigènes composés d'HFC et de HC. Les mélanges HFC/HC présentent fréquemment le phénomène d'azéotropie. Comme un azéotrope se comporte comme un corps pur, la composition de l'azéotrope est très recherchée. Le mélange azéotropique devra présenter les avantages des deux composés en présence (effet de serre, propriétés calorimétriques, propriétés de transfert de chaleur, etc.).

I.6.4. Les mélanges avec le dioxyde de carbone et l'ammoniac :

Du fait des propriétés de transferts thermiques avantageuses, le CO_2 peut être utilisé en association avec des réfrigérants halogénés. C'est le cas de certains mélanges comme R32+CO_2, R134a+CO_2 [9]. L'ammoniac peut être utilisé avec des réfrigérants halogénés (avec le R125), nous verrons par la suite les divers comportements que cela engendre [11].

I.7. Fluides et systèmes étudiés :

Du fait du quasi échec pour trouver un fluide de substitution (composés pur ou mélange), l'industrie a un besoin important de données expérimentales sur les mélanges de réfrigérants afin de mieux évaluer les performances des unités de réfrigération. De plus, du fait des problèmes liés à l'environnement, il peut être intéressant d'examiner les associations des réfrigérants halogénés avec les réfrigérants naturels tel que l'air, le CO_2 ou l'ammoniac [3].
Au cours de ce travail, nous allons étudier un HFC : le R227ea ou 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane. Nous l'étudierons en mélange avec un autre HFC, un hydrocarbure et un réfrigérant naturel.

Chapitre II :

Petite revue sur les techniques expérimentales utilisées pour les mesures des équilibres liquide-vapeur des mélanges de réfrigérants. Description des appareillages utilisés.

Dans ce chapitre, diverses techniques expérimentales seront présentées. Elles peuvent être classées selon deux catégories : les techniques en circuit ouvert et les techniques en circuit fermé. Chaque catégorie peut également être divisé en deux sous catégories selon que l'on a une méthode synthétique ou analytique.

Après avoir porté notre préférence sur la technique statique analytique avec échantillonnage des phases, nous allons décrire les deux appareils utilisés : appareil avec échantillonneur mobile et appareil avec deux échantillonneurs fixes. Les méthodes d'étalonnage sont décrites ainsi que leurs résultats (étalonnage des capteurs de pression, des sondes de température et du chromatographe).

Dans une dernière partie, nous présenterons une autre technique de mesure utilisée pour valider et effectuer des mesures : technique de la cellule à volume variable. C'est une méthode synthétique où la composition du mélange est déterminée à l'avance. Par cette méthode, nous ne mesurons que les points de bulle du mélange.

Du fait de l'application du protocole de Montréal par la majorité des pays industrialisés, de nombreux laboratoires à travers le monde se sont mis à étudier expérimentalement les mélanges entre HFCs, hydrocarbures, etc... De nombreuses techniques ont été développées au cours des 30 dernières années. Ces techniques sont en général bien adaptées aux réfrigérants.

II.1. Domaine de travail et systèmes étudiés :

Dans ce paragraphe, nous allons examiner le domaine de travail en pression et température qui concerne l'étude des réfrigérants. A l'aide du logiciel REFPROP [12] nous avons comparé les tensions de vapeur des réfrigérants. Le tableau 3.1 montre que les valeurs des tensions de vapeur sont supérieures à la pression atmosphérique pour les plus volatils aux basses températures. Tandis que les plus « lourds » ont des tensions de vapeur supérieures à la pression atmosphérique à 273.15 K.

	Pression de vapeur saturante MPa	
	223.15 K	**273.15 K**
R32	0.1101	0.8131
R23	0.4832	2.5190
R125	0.0924	0.6710
R143a	0.0887	0.6199
R134a	0.0295	0.2928
R152a	0.0274	0.2640
R227ea	0.0162	0.1927
CO_2	0.6826	3.4810

Tableau 3.1 : Comparaison des tensions de vapeur de quelques réfrigérants (HFCs) à 223.15 et 273.15 K.

Le choix de la technique expérimentale dépend des conditions de température et pression. A basse pression (<1 atm) la technique expérimentale utilisée est l'ébulliométrie. Sous haute pression, il existe deux types de techniques : les méthodes synthétiques et analytiques.
Dans ce qui va suivre, nous allons analyser les différentes techniques expérimentales qui permettront d'effectuer des mesures sur les systèmes suivants :
R32+R227ea
R290+R227ea
R32+R290
R32+R290+R227ea
R744+R227ea.

II.2. Les méthodes synthétiques :

Le principe de cette méthode réside dans la préparation d'un mélange de composition donnée [13].

-Méthode "Synthétique-Dynamique"

Bouchot et Richon [14] 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,

ρ à saturation et en phase comprimée (liquide ou vapeur). La figure 2.1 montre le principe de cette méthode.

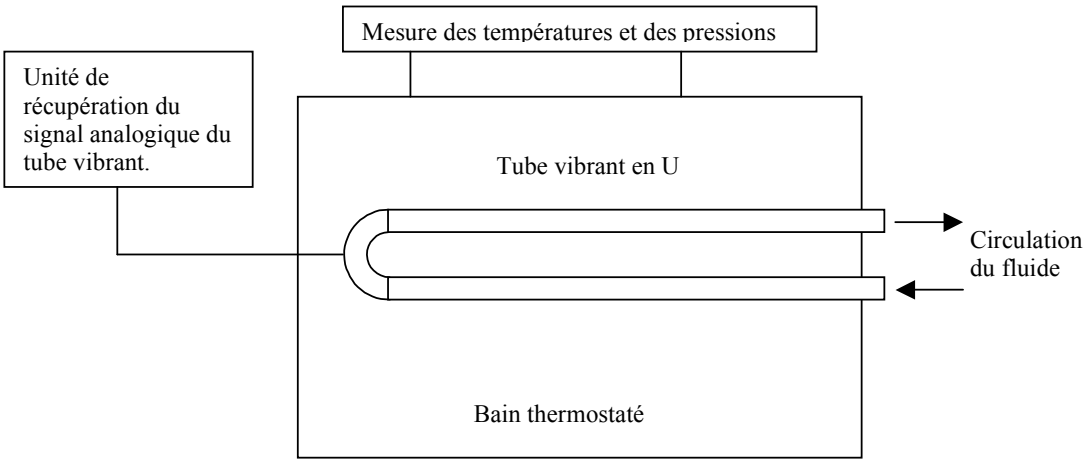


Figure 2.1 : Principe du densimètre à tube vibrant.

Méthodes synthétiques avec cellule à volume variable

- La technique dite de la cellule à volume variable (Lesavre et al. [15], Fontalba et al. [16]) permet de déterminer le point de bulle des mélanges ainsi que les volumes molaires liquides à saturation correspondants. Elle utilise les différences de propriétés de compressibilité des phases. Un piston permet de détendre un liquide jusqu'à l'apparition d'une bulle de vapeur (point de bulle) et donc de l'équilibre liquide-vapeur. Cette cellule à volume variable permet d'effectuer des mesures d'équilibres à haute pression (450 bar) et haute température (433 K). La figure 2.2 montre le principe de cette méthode. En revanche, cette technique est inadaptée si on est proche du point critique.

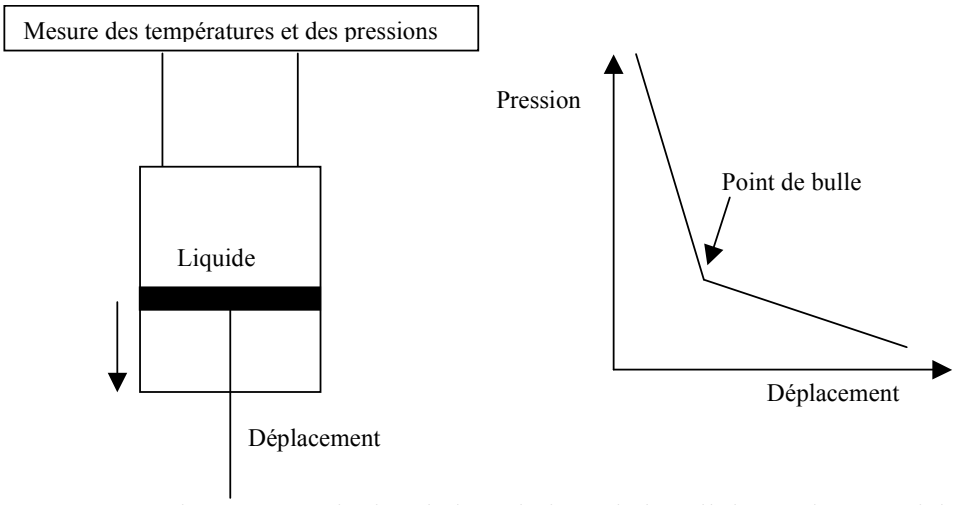


Figure 2.2 : Principe de la technique de la cellule à volume variable.

Méthodes synthétiques 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. [17]. Le calcul des densités liquide et vapeur s'effectue par le biais de modèles thermodynamiques. Le système d'équations à résoudre est le suivant :

$$n^L + n^V = n_1 + n_2 \qquad 2.1$$

$$n^L x_1 + n^V y_1 = n_1 \qquad 2.2$$

$$n^L v^L + n^V v^V = V_T \qquad 2.3$$

et à l'équilibre : $y_i = K_i x_i$ 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 montage est représenté sur la figure 2.3.

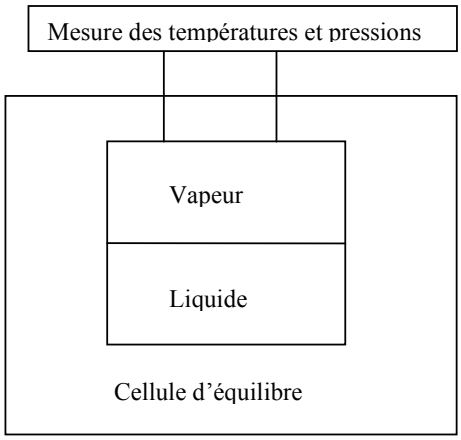


Figure 2.3 : Appareil avec cellule à volume constant : méthode synthétique.

Les techniques à pression totale sont principalement utilisées lorsque les phases sont difficilement séparables car les densités entre les deux phases sont assez voisines (i.e. au voisinage des points critiques et pour les systèmes isobariques) [13] et ces techniques sont également utilisées lorsque les pressions n'excèdent pas une dizaine de bars. En revanche les techniques synthétiques sont rarement utilisées pour des systèmes comportant plus de 3 composés. Nous les utilisons 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

Dans le cadre de l'étude des mélanges de réfrigérants, nous pouvons citer Chai Kao et Paulaitis [18] qui ont étudié le système ammoniac + R125 par une technique synthétique (ce mélange présente un double azéotrope). De même Shifflet et Sandler [19] ont utilisé cette technique pour mesurer les pressions de bulles des systèmes de réfrigérants. Bouchot et Richon [14] et Benmansour et Richon [20] ont mesuré les propriétés des mélanges de réfrigérants par la technique du densimètre.
Les inconvénients des méthodes synthétiques sont la préparation du mélange à étudier (elle peut être longue selon les systèmes à étudier), la « lourdeur » de la technique expérimentale

(cellule à volume variable) et le fait qu'il faille déterminer les compositions liquide et vapeur par un calcul thermodynamique. C'est pourquoi les techniques analytiques sont également employées pour l'étude de ces systèmes.

II.3. Les méthodes analytiques :

Contrairement aux méthodes synthétiques, les techniques analytiques permettent la détermination de la composition des phases en présences en effectuant une analyse des différentes phases [13], [21]. 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. 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). Ce sont les techniques à recirculation de phases. Dans les conditions de température, la phase vapeur et la phase liquide sont mises en mouvement au moyen d'une pompe. La prise d'échantillons s'effectue au moyen d'une vanne six voies pour la phase vapeur (et la phase liquide). Bobbo et al. [22] ont développé un appareil à recirculation pour la mesure des équilibres liquide-vapeur des mélanges de réfrigérants. Bien souvent des échangeurs de chaleur sont utilisés pour chauffer la phase vapeur et refroidir la phase liquide afin d'éviter les problèmes de condensation. Le principe de la technique est représenté sur la figure 2.4. Cependant, il est important d'avoir une pompe en parfait état de fonctionnement et qui ne génère pas de surpression ainsi qu'une bonne régulation de la température pour éviter des condensations partielles (aval de la pompe) sur le circuit de recirculation de la phase vapeur et de vaporisation (amont de la pompe) sur celui de liquide. Cette technique ne peut pas être avantageuse si l'étude se situe dans des régions proches du point critique [13], [21]. En effet, la moindre variation de température ou de pression nuirait à une détermination précise des compositions. Enfin, le fait d'utiliser une vanne six voies permet d'introduire quelques quantités de gaz vecteur dans la cellule d'équilibre entraînant une modification des conditions d'équilibre.
Ainsi, nous n'avons pas utilisé cette technique pour réaliser nos mesures.

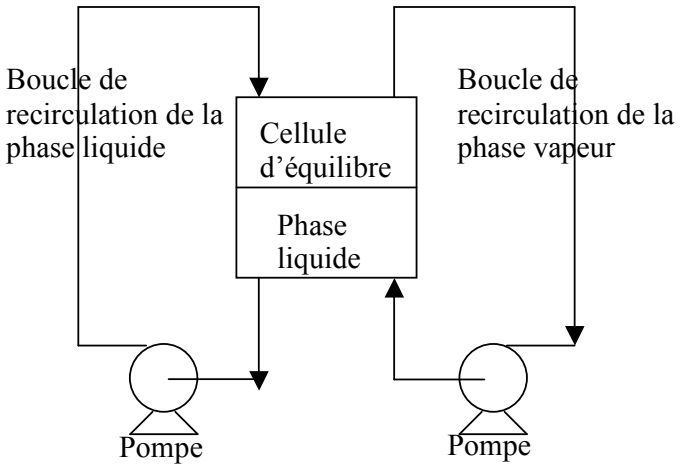


Figure 2.4 : Schéma d'un appareillage avec recirculation des phases vapeur et liquide.

- La deuxième technique consiste à prélever directement l'échantillon dans la phase dont nous voulons connaître la composition. C'est une méthode statique. Sur l'appareillage, nous trouverons des dispositifs qui nous permettrons de prélever des 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 2.5

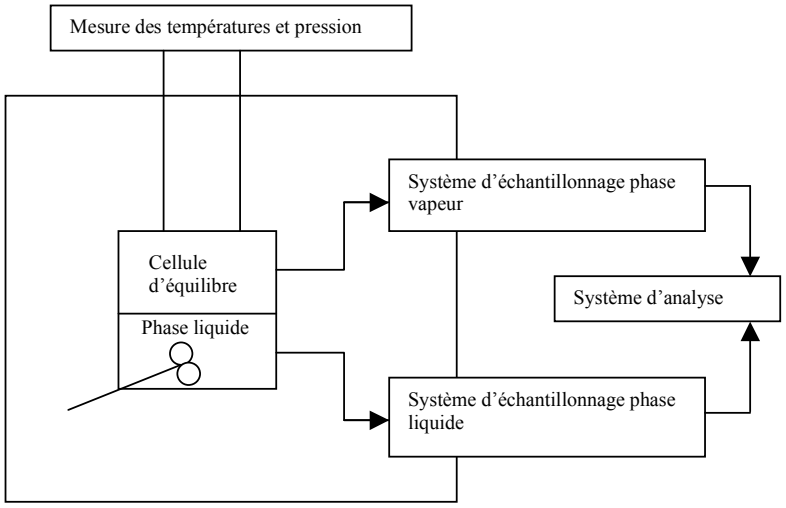


Figure 2.5 : Schéma d'un appareillage avec échantillonnage des phases vapeur et liquide.

Pour l'étude des systèmes suivants : R227ea+R32, R227ea+R134a, R227ea+R152a, Park et al. [23] ont utilisé un appareillage avec recirculation des deux phases liquide et vapeur. Bobbo et al. ont utilisé une technique à recirculation de la phase vapeur pour mesurer les mélanges binaires de R600a, R134a et R236f [22], R290 (propane) + R227ea [24] et R32 + R290 (propane) [25].

Nous allons utiliser une technique statique-analytique avec échantillonneur ROLSI™ pour étudier les mélanges de réfrigérants (système binaire) à l'équilibre et une méthode synthétique (cellule à volume variable) pour l'étude des mélanges ternaires.

II.4. Les appareils expérimentaux :

II.4.1. Objectifs :

Les appareils que nous allons décrire nous ont permis de mesurer des points d'équilibre liquide-vapeur pour des mélanges binaires. Ces appareils appartiennent à la famille des appareils à méthode statique-analytique avec échantillonnage des phases. Ils permettent 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 vapeur. Les raisons qui nous ont amenés à choisir cette technique sont :

Obtention de données complètes P, T, x, y (x : fraction molaire liquide et y : fraction molaire vapeur).

Détermination rapide des équilibres.

Modification aisée des compositions totales.

Tests de l'équilibre.

Comme nous le verrons par la suite, le mélange à étudier se trouve emprisonné dans un compartiment sur lequel sont connectés les organes de mesure. L'analyse des échantillons prélevés s'effectue au moyen de la chromatographie en phase gazeuse (CPG).

II.4.2. Description générale des deux montages :

II.4.2.1 Appareil avec échantillonneur mobile :

Cet appareillage comporte un échantillonneur mobile. Il suffit de le déplacer pour atteindre la phase (liquide ou vapeur) que l'on souhaite échantillonner. Il est décrit sur la figure 2.6.

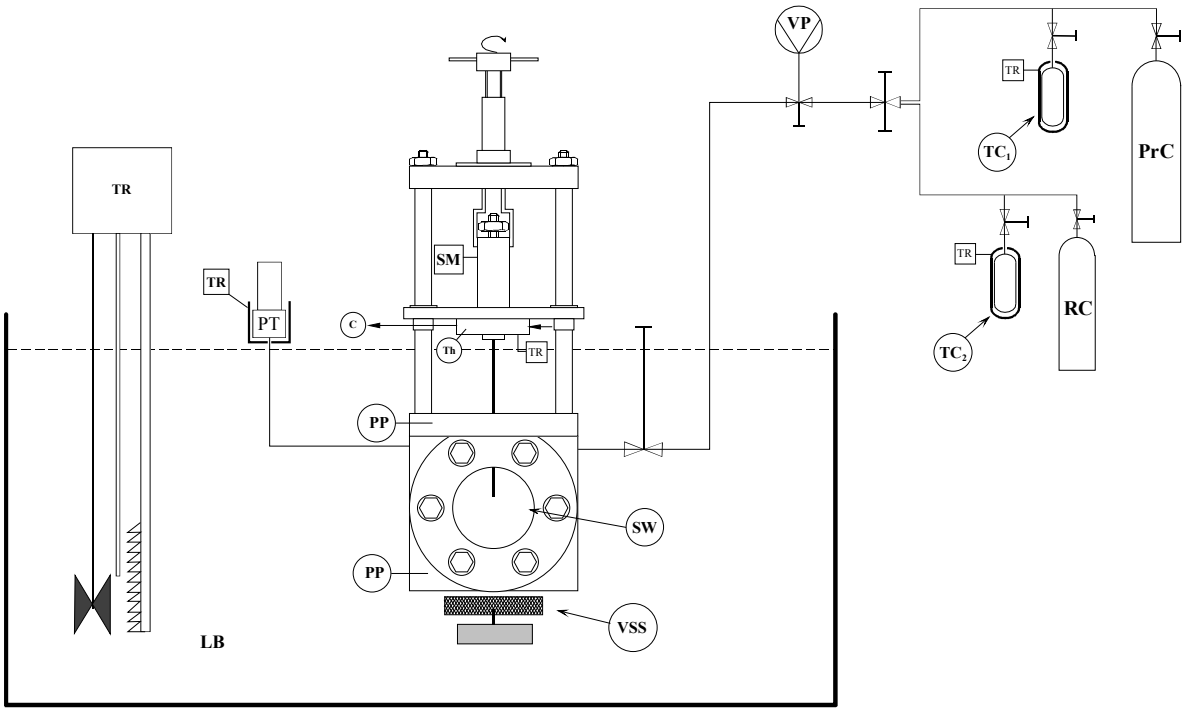


Figure 2.6. Schéma de l'appareillage avec échantillonneur mobile.

Légende :

C: Gaz vecteur; EC: Cellule d'équilibre; FV: Vanne d'alimentation ; LB: Bain liquide ; PP: Sonde de platine ; PrC: Réserve de produit 1 ; PT: Capteur de pression ; RC: Réserve de produit 2 ; SM: Contrôle de l'échantillonneur ; SW: Fenêtre de saphir ; TC_1 et TC_2 Presses thermiques ; Th: Thermocouple ; TR: Régulateur de température ; VSS: Agitation à vitesse variable ; VP: Pompe à vide.

On peut reconnaître différentes parties visibles sur la figure 2.7.

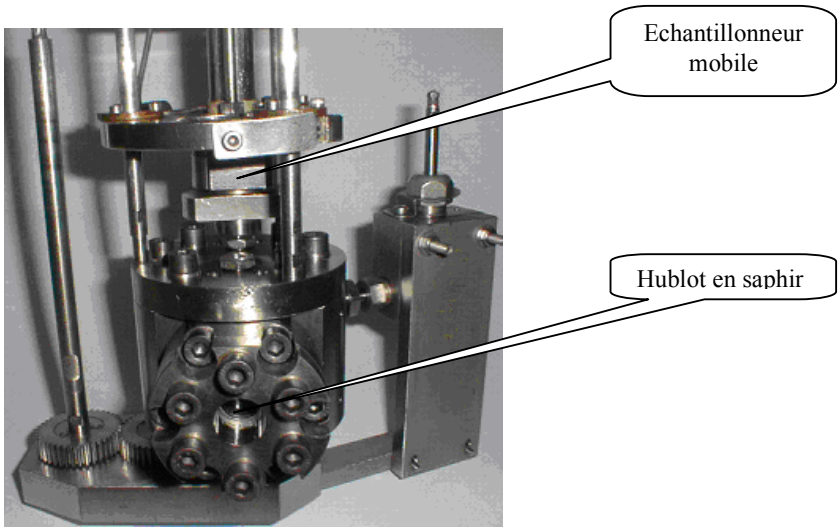


Figure 2.7 : Cellule d'équilibre sans organe de mesure (avec échantillonneur mobile).

II.4.2.2 Appareil avec échantillonneurs fixes :

Contrairement au précédent appareillage, la cellule comprend un tube en saphir à la place des fenêtres et deux échantillonneurs, un pour la phase liquide et l'autre pour la phase vapeur.

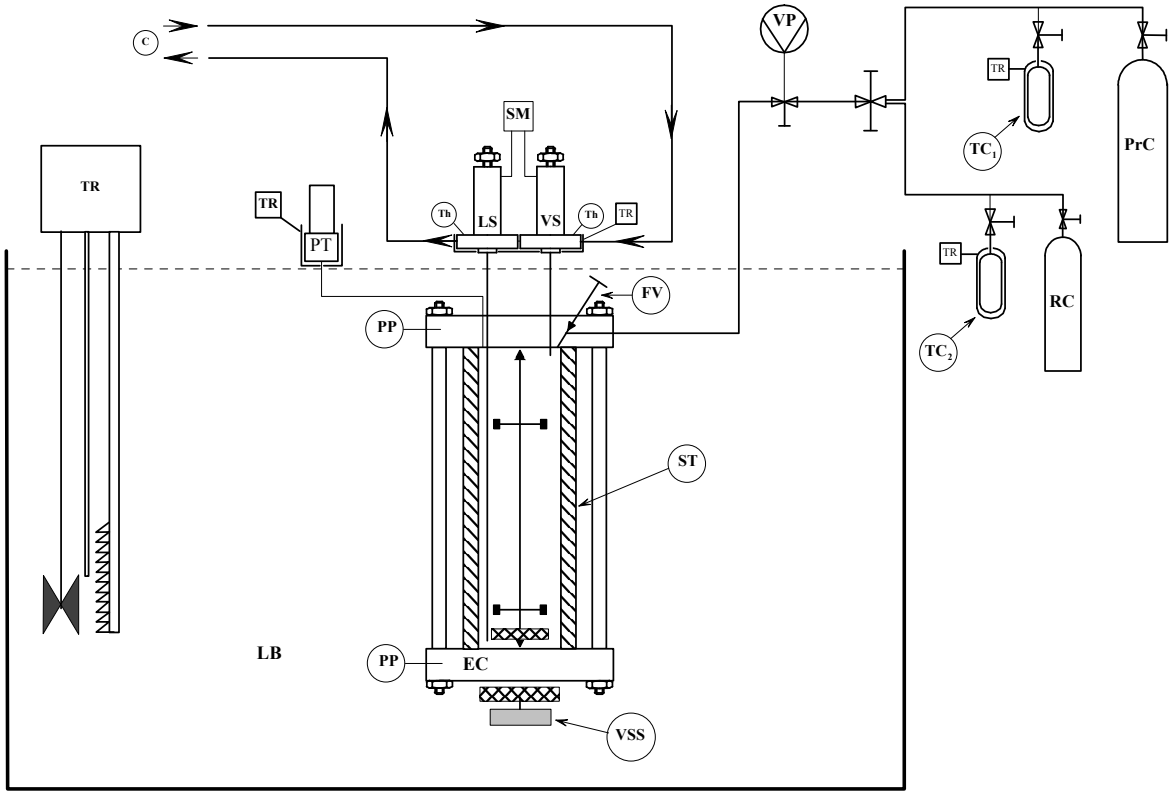
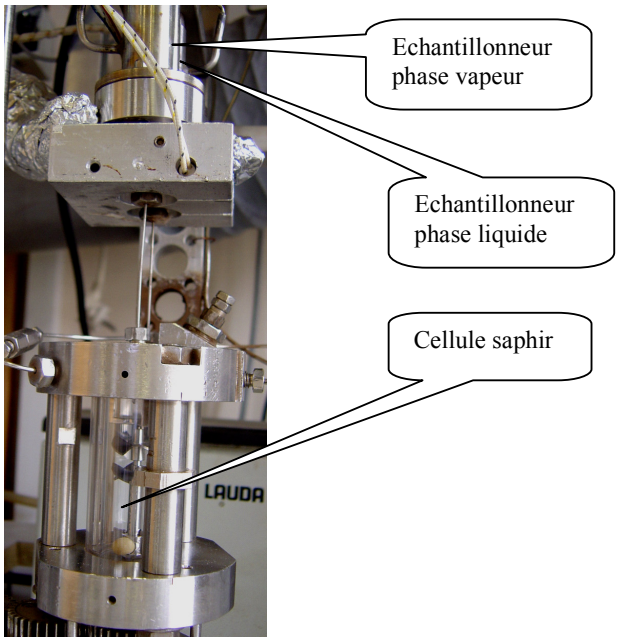


Figure 2.8. Schéma de l'appareillage avec deux échantillonneurs.

Légende :

C: Gaz vecteur ; EC: Cellule d'équilibre ; FV: Vanne d'alimentation ; LB: Bain liquide ; PP: Sonde de platine ; PrC: Réserve de produit 1 ; PT: Capteur de pression ; RC: Réserve de produit 2 ; SM: Contrôle de l'échantillonneur ; ST: Cellule saphir ; TC_1 et TC_2 Presses thermiques ; Th: Thermocouple ; TR: Régulateur de température ; VSS: Agitation à vitesse variable ; VP: Pompe à vide.



Photographie 2.9: Cellule d'équilibre sans organe de mesure (avec deux échantillonneurs fixes).

II.4.3. Les cellules d'équilibre :

II.4.3.1. Cellule avec échantillonneur mobile :

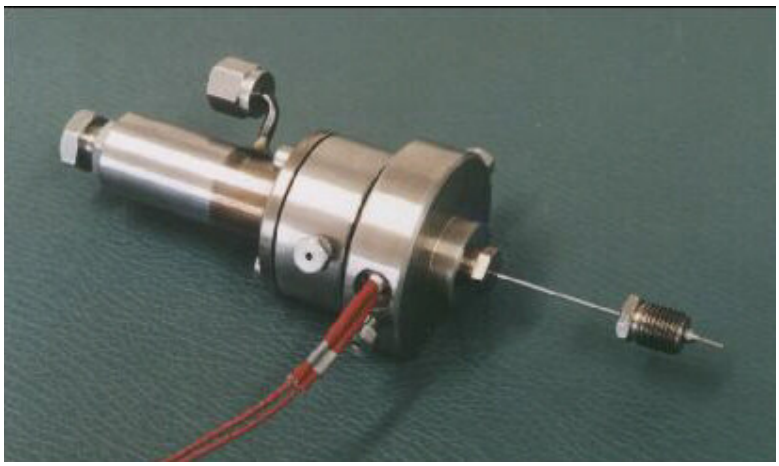
Le choix des matériaux et le dimensionnement ont été fait en tenant compte des contraintes en température et en pression très supérieures aux contraintes avec lesquelles nous allons travailler (nous pouvons travailler dans la gamme de pression de 5 à 250 bar). La cellule comprend principalement un corps en acier inoxydable, deux hublots en saphir maintenus de manière étanche par des supports en acier bridés pour examiner le mélange et un chapeau supportant un échantillonneur ROLSI™ mobile (*cf.* paragraphe 4.4). On fond de la cellule se trouve un barreau magnétique entraîné par un champ magnétique produit par un aimant extérieur à la cellule et lié à un moteur à vitesse variable. La mesure des températures s'effectue par le biais de deux sondes placées dans le corps de la cellule à deux niveaux (en haut proche de la phase vapeur et en bas proche de la phase liquide). Le capteur de pression est relié sur le côté à la cellule comme indiqué sur la figure 2.6.

II.4.3.2. Cellule 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 2.9) sont installés deux échantillonneurs pneumatiques ROLSI™ (*cf.* paragraphe 4.4). L'un est muni d'un capillaire descendant dans le fond de la cellule permettant l'échantillonnage de la phase liquide, l'autre est muni 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 légèrement supérieure 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 et permettent 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.

II.4.4. Le système d'échantillonnage (cas de la cellule avec échantillonneur mobile) :

L'échantillonneur injecteur à commande pneumatique (ROLSI^{TM}) [26] brevet Armines est fixé sur le dessus du corps de la cellule d'équilibre (voir photographies 2.7 et 2.9). Il est présenté sur la photographie 2.10 et est schématisé sur la figure 2.11. 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 la pression de travail, des échantillons de tailles ajustées entre 0,01 et quelques micro litres et de les envoyer vers le chromatographe. L'extrémité 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 superficie du soufflet, bien supérieure à celle de la surface interne du capillaire, est largement suffisante pour maintenir la pointe en appui sur le capillaire même si la pression dans la cellule atteint 250 bars. 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 le recul du soufflet commandé 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 taille des échantillons est de l'ordre de 1 à 5 µL comparée au volume des cellules >20 cm^3.



Photographie 2.10 : Echantillonneur ROLSI^{TM}.

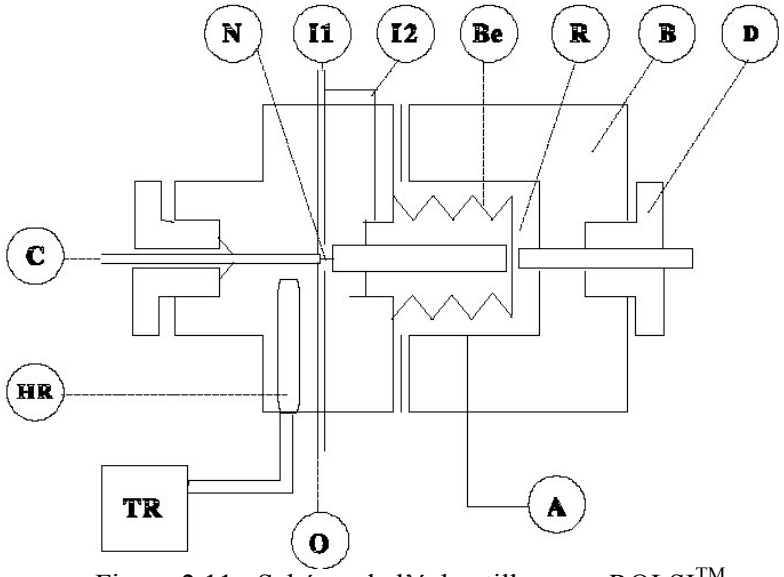


Figure 2.11 : Schéma de l'échantillonneur ROLSI^{TM}.

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, vecteur, R : chambre d'expansion, TR : régulateur de température

II.4.5. Etalonnage des organes de mesure des grandeurs physiques (cas du système R32 + Propane):

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 primordial 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.

II.4.6. Mesure de la pression :

Pour la mesure de la pression, nous utilisons des capteurs de pression DRUCK^{TM} (de type PTX 611). Ce sont des capteurs de pression absolue (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 bar. Ce sont des capteurs piezoresistifs. La pression agit directement sur une membrane de silicium obtenue par micro-usinage chimique. L'épaisseur de la membrane dépend de la gamme de pression que l'on souhaite mesurer : par exemple, 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 déséquilibre un pont de Wheatstone.

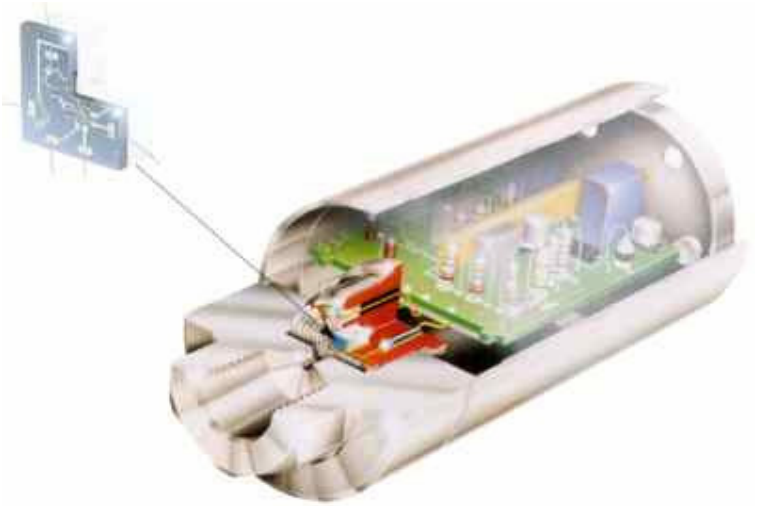


Figure 2.12 **:** Coupe d'un capteur de pression DRUCK^{TM}.

Le pont de Wheatstone est constitué de trois résistances, du capteur de pression, d'un générateur et d'un détecteur (c'est un voltmètre que l'on suppose parfait). 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 Wheatstone, la tension entre A et B (figure 2.13) 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.

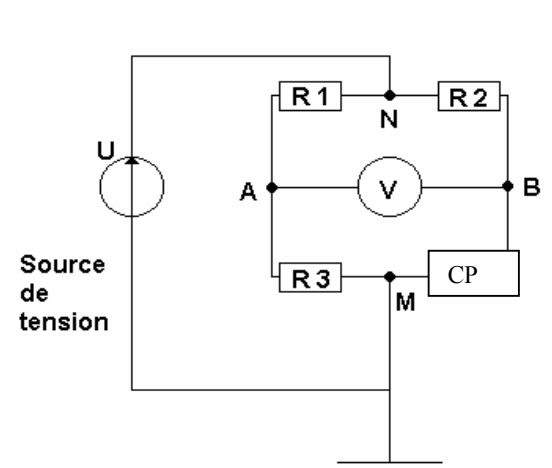


Figure 2.13 **:** Schéma du pont de Wheatstone. CP : capteur de pression.

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 (la cartouche chauffante est couplée à un régulateur de type PID), 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 0.3-40MPa, Aubervilliers, France).

Sur la figure 2.14, 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 :

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

A, B et C sont les coefficients obtenus par régression entre $P_{réelle}$ et P_{lue}. A partir des résultats d'étalonnage, on estime l'incertitude sur la mesure de la pression à ±0.002 MPa sur toute la gamme d'utilisation du capteur. On constate une allure particulière pour la courbe des erreurs. Nous aurions pu choisir un polynôme de degré 3 pour la relation d'étalonnage, mais l'incertitude sur la mesure de la pression aurait été identique.

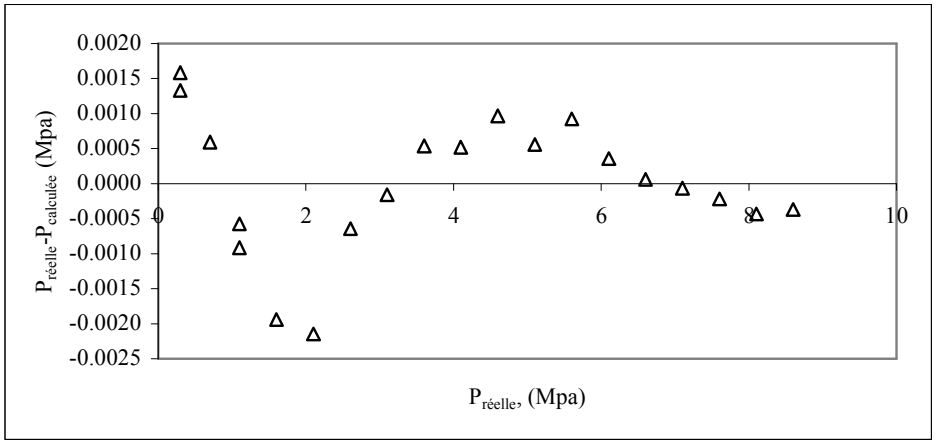


Figure 2.14 : Courbe d'erreur pour l'étalonnage du capteur de pression à 60°C.

Ainsi pour 60 °C :

A (bar^{-1})	$2{,}380 \times 10^{-05}$
B	0,9979
C (bar)	0,0743

II.4.7. Mesure des températures :

La température est une grandeur intensive (identique pour des corps en équilibre thermique), 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 la température (volume massique, résistivité électrique, etc.) peuvent être choisies pour construire des échelles empiriques de température. Diverses échelles de températures ont été créées au cours du temps comme les graduations Celsius (°C), Fahrenheit (°F) et surtout Kelvin (K) qui est l'unité du Système International.

La sonde de platine (figure 2.15) fait partie de la famille des thermomètres à résistance. Son principe fut découvert par Sir H. DAVY. Il annonça que la résistivité des métaux est fonction de la température. Le platine sera rapidement utilisé pour la fabrication des thermomètres à résistance. Ce métal convient très bien 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.

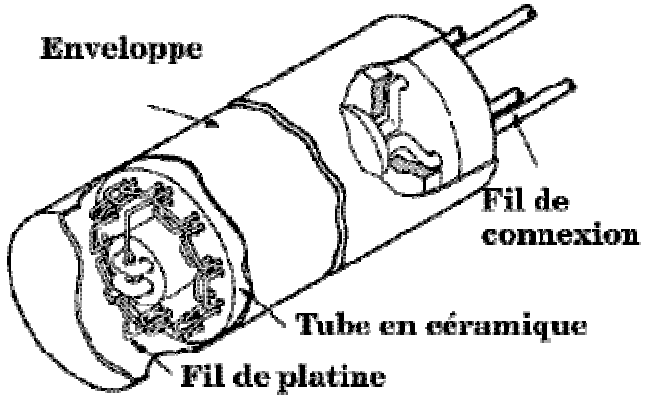


Figure 2.15 **:** Représentation d'une sonde de platine 4 fils.

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 (à cause de la fragilité) et assurer un bon transfert thermique. Il est très important de faire attention à la manipulation de ces sondes, surtout après leur étalonnage.

Les sondes étalons et les sondes de mesure que nous utilisons ont 4 fils (figure 2.16).

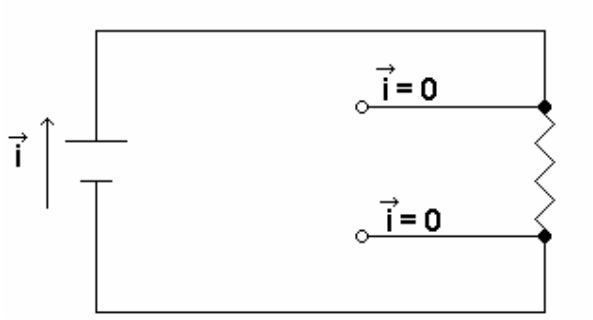
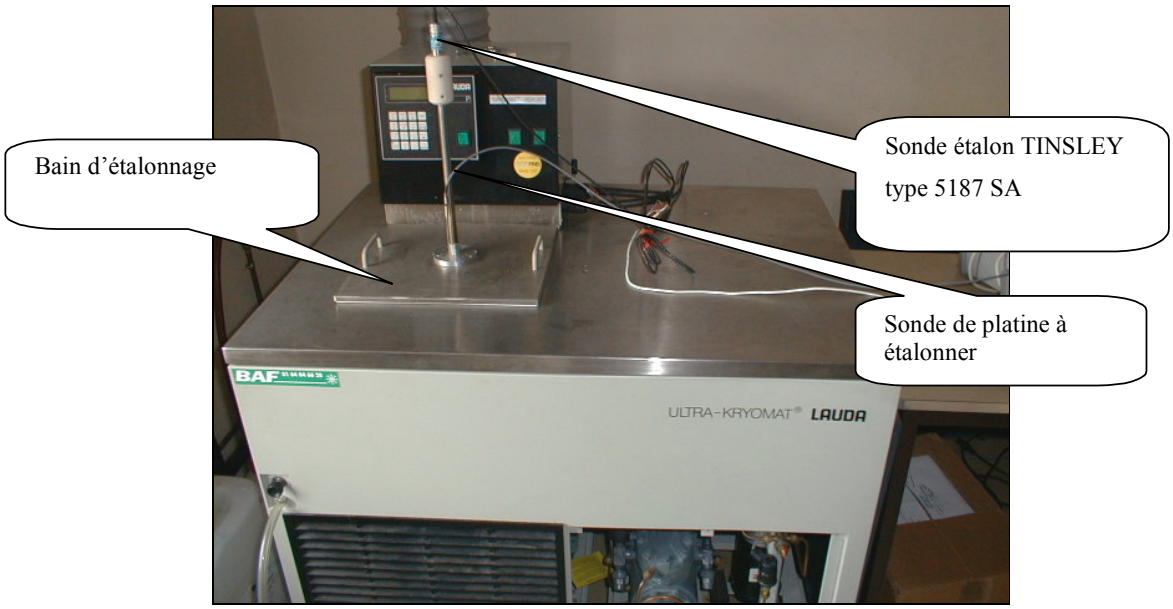


Figure 2.16 **:** Sonde de platine 4 fils.

La sonde de platine fait appel à une source d'énergie, un courant la traverse et donc l'échauffe par effet Joule. Il faut veiller à ce que le courant utilisé soit le plus faible possible en accord avec le seuil de détection de mesure de tension. Nous avons utilisé des sondes «Pt100». Cela signifie juste que la résistance de la sonde est de 100 Ω à une température de 273.15 K (138,5 Ω pour 373.15 K).

La sonde de platine « Pt100 » est branchée à l'unité d'acquisition (HP Agilent 34970A). Celle-ci donne une valeur approximative de la température vraie. Il ne nous reste plus qu'à l'étalonner par rapport à une sonde étalon de très grande précision.

La sonde est étalonnée par rapport à une sonde de platine étalon de très grande précision (TINSLEY type 5187 SA, photographie 2.17), elle même étalonnée par le Laboratoire National d'Essais (LNE, Paris) suivant la norme ITS 90.



Photographie 2.17 **:** Banc d'étalonnage.

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 le 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.

Nous avons choisi une relation linéaire pour faire correspondre $T_{calculée}$ et T_{lue} :

$$T_{calculée}(°C) = A * T_{lue} + B \qquad 2.6$$

Les résultats sont les suivants :

	A	**B**
Sonde PT100 (Channel 101)	0,9983	-1,299
Sonde PT100 (Channel 102)	0,9979	-1,301

Tableau 2.18 : Valeurs des paramètres d'étalonnage.

Graphiquement (Figure 2.19), 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 $\pm 0{,}02$ K.

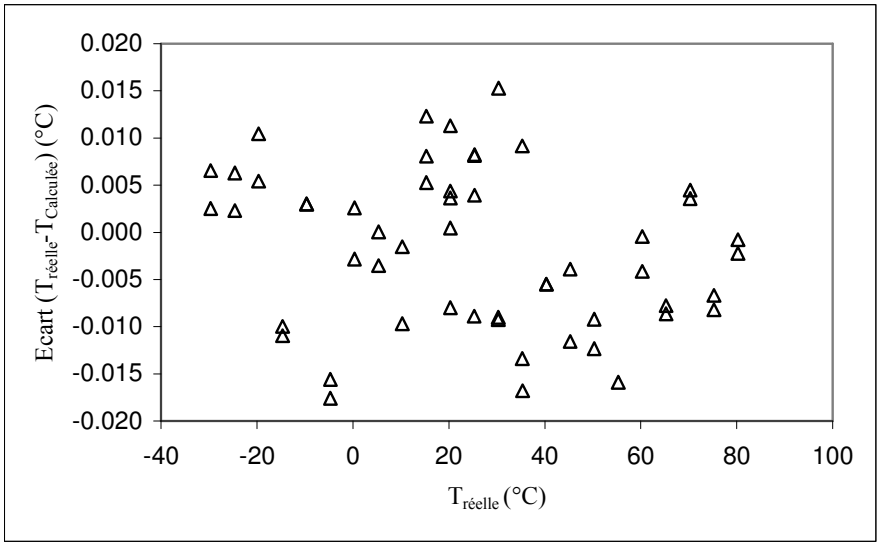


Figure 2.19 : Ecarts sur la sonde PT100 (Channel 101).

II.4.8. Mesure des compositions :

L'analyse des échantillons s'effectue par le biais de la chromatographie en phase gazeuse (CPG) [27]. 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 la 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 est appelée phase stationnaire. Il existe deux types de colonne, 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 « vides », 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 (il faut percer, avec l'aiguille, une pastille de caoutchouc, appelée *septum,* placée en amont de la colonne), soit par un autre système d'échantillonnage (ex : vanne 6 voies).
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.
En sortie de 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 des données (lissage, intégration…). La figure 2.20 résume le principe de la chromatographie.

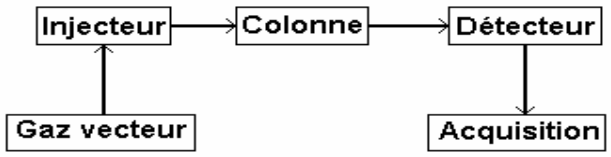


Figure 2.20 **:** Principe d'un chromatographe.

Nous avons sélectionné une colonne Porapak Q ou Hay Sep T (100/120 Mesh longueur 1.6 mètre diamètre 1/8 inch de Restek) (ou HaySep T) qui est faite d'un polymère poreux. Elle offre des surfaces d'échange importantes et elle permet de séparer convenablement les fluides frigorigènes. (Le facteur de résolution ($R_S = 2\frac{t_{R1} - t_{R2}}{\omega_2 + \omega_1}$, t_{Ri} est le temps de rétention du produit i, ω_i est la distance séparant à la base du pic les tangentes aux points d'inflexion) est supérieur à 1).
Les conditions d'utilisation du chromatographe pour le système R32 + R290 (Propane) sont les suivantes:

Débit	22 ml/min
Température colonne	90°C
Pression du gaz vecteur en entrée de colonne	≈2 bar
Détecteur	TCD
Température four TCD	120°C
Température Filament TCD	250°C

Le logiciel BORWIN® permet de traiter les chromatographes (Temps de rétention, surface des pics). L'étalonnage du TCD pour chacun des composants purs, à savoir le R32 et le propane, a été fait en injectant à la seringue des volumes connus de chacun des produits. On obtient ainsi une relation entre la surface des pics et le nombre de moles de produit pur ($N_i=f(S_i)$).
Les équations sont polynomiales de la forme :

$$N_i = A_i \times S + B_i \qquad 2.7$$

ou

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

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. (Cette ordonnée à l'origine peut être positive ou négative). En effet si S est nul N doit être nul.
Concernant le R32, nous utilisons une équation d'ordre 2 ou les coefficients sont :

A_1	**$1{,}2075*10^{-22}$**
A_2	**$1{,}5603*10^{-13}$**

Pour le propane, nous utilisons un polynôme d'ordre 1 où **$A_1=1{,}2988*10^{-13}$**.
Les figures 2.21 et 2.22 montrent les écarts entre valeurs expérimentales et valeurs calculées. Globalement, l'incertitude est comprise entre ± 1% pour le R32 et, entre ± 2% pour le R290 (propane).

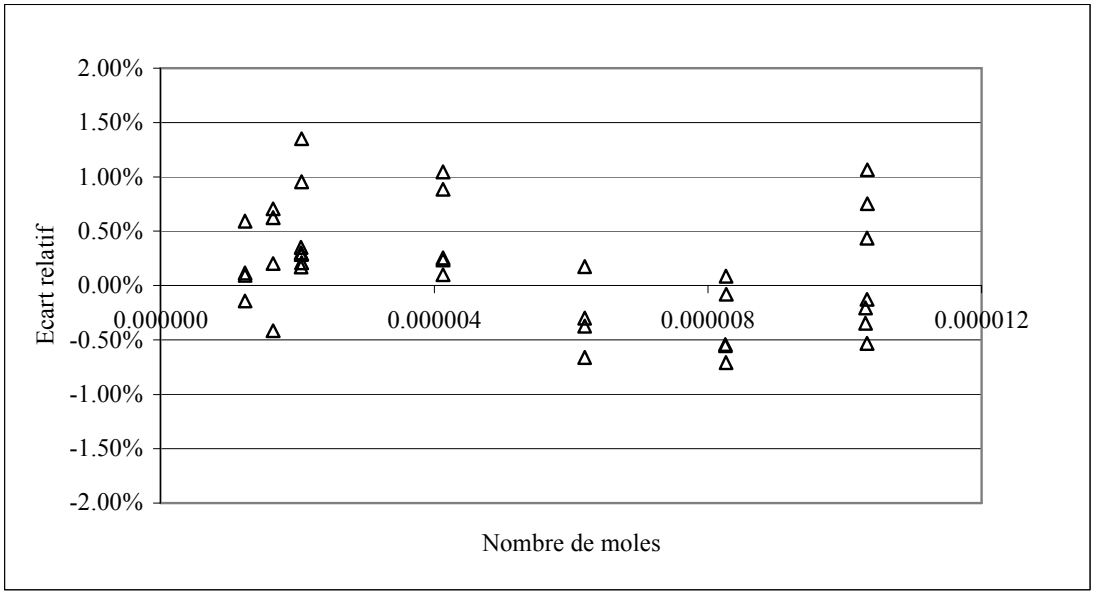


Figure 2.21 : Ecart relatif pour le R32 sur le nombre de moles.

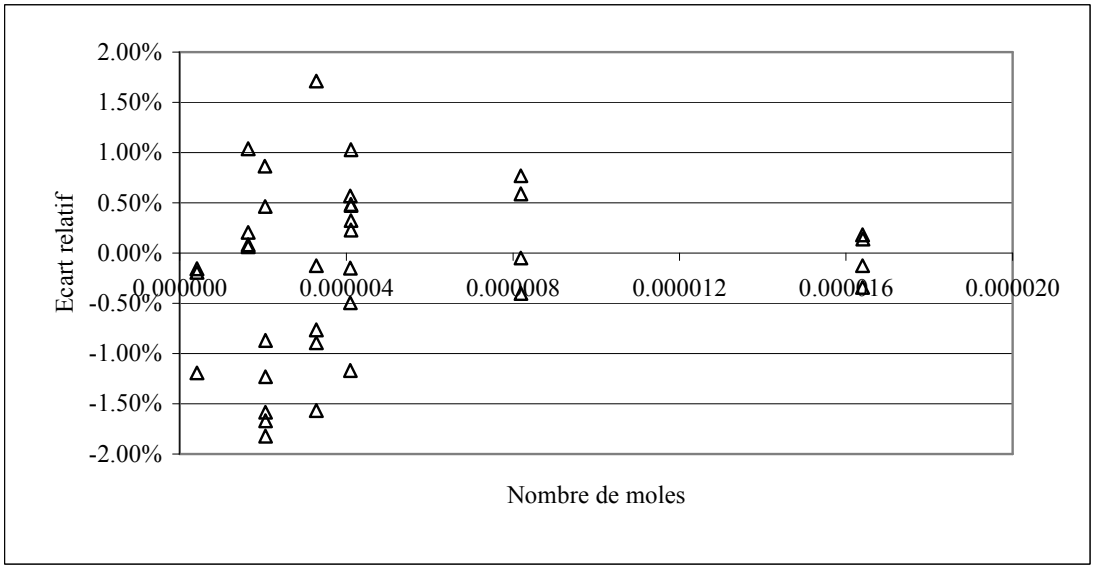


Figure 2.22 : Ecart relatif pour le propane sur le nombre de moles.

Concernant les autres composés étudiés, l'incertitude est comprise entre ± 1% pour le R227ea et, entre ± 1% pour le dioxyde de carbone (CO_2).

II.4.9. Protocole expérimental :

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

a) Chargement initial de la cellule (en général le composé qui a sa tension de vapeur la plus basse après avoir fait le vide dans la cellule). Bien entendu, les composés sont dégazés afin d'éviter la présence d'indésirables gaz in condensables.
b) Mise en température.
c) Ajout du composé léger (ici le réfrigérant).

d) Mise en équilibre (à l'équilibre on n'observe plus d'évolution des températures et de la pression). Le temps d'attente est de l'ordre de 15 minutes environ.
e) Échantillonnages et mesures des compositions.
f) Lorsque le nombre de points prélevés est suffisant et que les compositions obtenues n'évoluent plus, on repasse à l'étape c.

Lors de l'ajout du composé léger, la pression du mélange augmente.

II.5. La cellule à volume variable (PVT Titane) :

Cette technique expérimentale a été choisie afin de déterminer les calculs des points de bulle pour les mélanges ternaires (Lesavre et al. [15], Fontalba et al. [16]). Le principe de cette technique est de suivre l'évolution de la pression du système en fonction du volume pour une température et une composition données. Ainsi, nous obtenons une courbe P=f(V). Cette courbe a la particularité de présenter un point de cassure dû à la différence de compressibilité entre les phases liquide et vapeur. Les coordonnées de ce point de cassure correspondent à la pression de bulle et au volume liquide saturé du mélange.

II.5.1. Description de l'appareillage :

La cellule d'équilibre (1) est disposée dans une enceinte thermostatée (7). Sur cette cellule sont connectés différents organes (figure 2.23) :
Le capteur de déplacement (2, 3) ; les thermocouples (11) ; le capteur de pression (12).
Hormis le dispositif de remplissage de la cellule d'équilibre (15, 14), il y a également un dispositif de "solénoïdes", entraîné par une poulie tournante permettant de générer un champ magnétique (8) nécessaire à l'agitation de la cellule (*cf.* paragraphe II.5.2). Sur la figure 2.23 nous pouvons également voir le circuit du fluide de pressurisation (6, 4) ainsi que le circuit de mise sous vide (9).

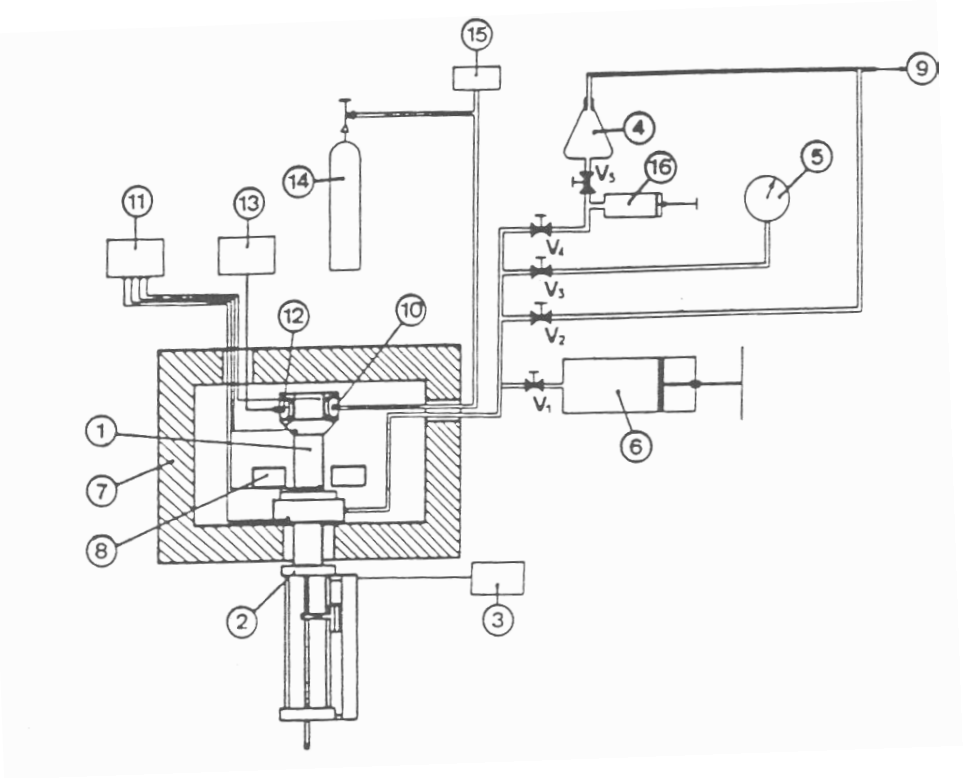


Figure 2.23 : Schéma d'ensemble de l'appareillage

Légende :

(1) : cellule d'équilibre ; (2) : support de capteur ; (3) : électronique du capteur de déplacement ; (4) : réserve de fluide hydraulique ; (5) : manomètre ; (6) : presse hydraulique ; (7) : enceinte thermostatée ;(8) : solénoïdes créant le champ magnétique tournant ; (9) : circuit de vide ; (10) : vanne de remplissage ; (11) : électronique des thermocouples ; (12) : capteur de pression ; (13) : électronique du capteur de pression ; (14) : cylindre de produit à étudier (R32, r290 ou R227ea) ; (15) : manomètre digital et réserve ; (16) : presse hydraulique basse pression.

II.5.2. Description de la cellule :

La cellule d'équilibre est constituée d'un corps métallique contenant une cloison mobile (un piston (2)) séparant le fluide à étudier du fluide de pressurisation (le n-octane). La température est assurée par un thermostat à air. La figure 2.24 présente la cellule d'équilibre.
Le corps de la cellule se présente sous la forme d'un cylindre creux pourvu d'une chambre interne cylindrique dont le volume peut varier par déplacement d'un piston sous l'action d'un fluide de pressurisation. Le capteur de pression à membrane affleurante (5) (SEDEME 250 bar) et la vanne d'alimentation (8) sont implantés sur la tête de cellule. L'étanchéité du piston est assurée par un joint torique. L'agitateur magnétique (7) est entraîné par un champ magnétique tournant de l'extérieur. La tige métallique (3) sous le piston (2) permet de suivre et de mesurer le déplacement de celui-ci à l'intérieur de la cellule par rapport à sa position de référence en position basse en butée contre l'écrou d'arrêt (6).

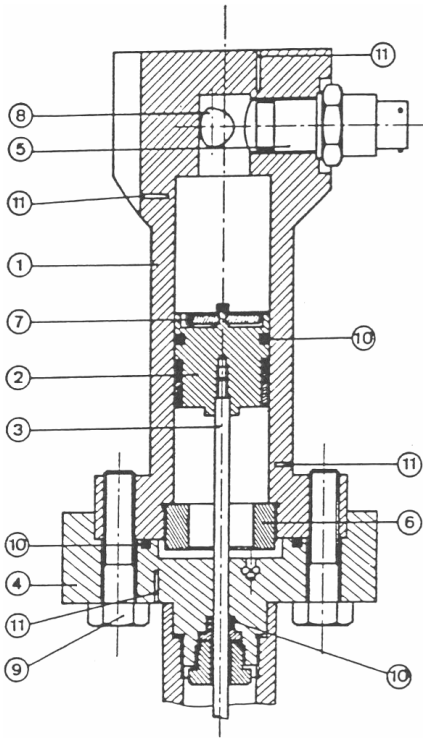


Figure 2.24 : Cellule d'équilibre

Légende :

(1) : corps de la cellule d'équilibre ; (2) : piston ; (3) : sonde de repérage du niveau du piston ; (4) : bride de pressurisation ; (5) : capteur de pression à membrane affleurante ; (6) : écrou de blocage du piston en position basse ; (7) : agitateur magnétique ; (8) : emplacement de la vanne d'alimentation ; (9) : vis de bridage ; (10) : joints toriques d'étanchéité ; (11) : puits thermométriques.

II.5.3. Etalonnage du capteur de pression :

Comme indiqué sur la figure 2.23, la capteur de pression (capteur SEDEME 250 bar à membrane affleurante) est solidaire du corps de la cellule d'équilibre. Par conséquent, l'étalonnage du capteur de pression a été effectué sous plusieurs températures à l'aide de la balance à poids morts. Les résultats de l'étalonnage sont présentés en annexe 4. La précision de ce capteur est de ±0.002 MPa.

II.5.4. Protocole expérimental :

Dans un premier temps, il est important d'effectuer le vide dans la cellule.
Puis par pesées successives, nous déterminons précisément la composition du mélange à analyser. Dans le cadre de l'étude du système ternaire, il faudra réaliser 4 pesées : la cellule vide puis la cellule après l'ajout d'un des constituants. Après avoir remonté la cellule et mis en place dans son circuit le fluide hydraulique, la température est choisie.
Une fois la température atteinte, nous déterminons par déplacement du piston le graphique reliant la pression et le déplacement du piston. La pression de bulle est donnée au niveau du point de cassure.

II.6. Conclusion :

La technique expérimentale choisie est du type statique-analytique dans le cadre de l'étude des systèmes binaires. Les données que nous obtenons sont du type PTxy (pression, température, composition de la phase liquide et composition de la phase vapeur). La prise d'échantillons est assurée par l'échantillonneur ROLSI^{TM}. Concernant l'étude du système ternaire R32+R290+R227ea, la technique employée est la cellule à volume variable (méthode synthétique) qui nous permettra d'obtenir des mesures de points bulle (nous n'aurons pas accès à la composition de la phase vapeur hormis par la modélisation). Dans le chapitre suivant, nous allons présenter les résultats expérimentaux obtenus à partir de ces techniques.

Chapitre III :
Modélisation des équilibres thermodynamiques

Dans ce chapitre, nous allons présenter les principaux modèles utilisés pour la modélisation des données expérimentales. Dans un premier temps, nous verrons la modélisation des corps purs avec les principales équations d'état ainsi que les fonctions "alpha" introduites en 1972 par Soave pour un calcul précis des tensions de vapeur. Puis nous nous intéresserons aux mélanges. Il existe deux approches pour le calcul des équilibres "liquide-vapeur" : l'approche symétrique où une même équation d'état est choisie pour décrire la phase vapeur et la phase liquide, et l'approche dissymétrique où la phase vapeur est décrite par une équation d'état tandis qu'un modèle de solution est utilisé pour la phase liquide. A travers cette partie, nous présenterons les modèles de solution ainsi que les règles de mélange utilisées plus particulièrement pour l'approche symétrique.
Enfin, nous présenterons l'outil modélisation développé au cours de ces trois années de thèse qui regroupe l'ensemble de ces modèles. Cet outil permettra le traitement des données expérimentales en vue d'une représentation continue sur un large domaine de températures et pressions.

En génie des procédés, la connaissance des grandeurs physiques des fluides et des mélanges est très importante. Elle est primordiale pour le dimensionnement et la compréhension des opérations unitaires.

Pour représenter fidèlement les propriétés thermodynamiques, divers chercheurs ont proposé plusieurs modèles (corps purs et mélanges) qui prennent en compte les comportements des différents systèmes. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux corps purs.

1ère Partie : Les corps purs.

III.1. Du modèle du gaz parfait au modèle de van der Waals :

Les premiers essais réalisés au XIXème siècle concernent l'étude des gaz. Le premier modèle thermodynamique qui a permis de comprendre le comportement des gaz est le modèle du gaz parfait.

$$Pv = RT \qquad 3.1$$

La détermination de cette équation d'état repose sur la théorie cinétique dont les hypothèses sont les suivantes :
- Le gaz est assimilé à un gaz monoatomique.
- Isotropie des vitesses.
- Densité molaire uniforme.
- Aucune interaction entre les molécules (les pressions sont relativement faibles).

Ce modèle est une équation d'état car il relie les différentes variables intensives (P,T,v). Malheureusement, il a une utilisation limitée aux gaz.
Plus tard, van der Waals [28] a tenté de prendre en compte les interactions entre les molécules. En considérant les forces de répulsion et d'attraction, il a proposé de modifier la pression cinétique par une pression moléculaire négative $\frac{-a}{v^2}$ (les interactions attractives entre les molécules où a est le paramètre énergétique). L'expression de la pression moléculaire découle de l'expression du potentiel d'interaction entre les molécules. Avec l'équation des gaz parfaits le volume devient nul lorsque la pression devient très élevée. C'est pourquoi, il a aussi pris en compte les interactions répulsives par l'intermédiaire du covolume molaire b. L'équation pour le corps pur s'écrit :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \qquad 3.2$$

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 :

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

Ainsi, on trouve :

$$a = \frac{27}{64}\frac{R^2 T_C^2}{P_C} \quad 3.4$$

$$b = \frac{1}{8}\frac{RT_C}{P_C} \quad 3.5$$

$$Z_C = \frac{P_C v_C}{RT_C} = 0.375 \quad 3.6$$

Cette équation fut la première à traduire l'existence d'une transition de phase liquide-vapeur et à rendre compte de l'existence d'un point critique. Elle représente moins bien les propriétés de la phase liquide que celles de la phase vapeur. Afin de mieux rendre compte des propriétés thermodynamiques des fluides (tensions de vapeur et volumes), d'autres chercheurs ont proposé des modifications de l'équation de Van Der Waals (VdW).

III.2. Les équations d'état :

Ces équations ne sont que des améliorations de l'équation de VdW (plus particulièrement de l'expression de la pression moléculaire qui comprend le paramètre attractif *a*). En 1949, Redlich et Kwong [29] ont proposé une première modification. En 1972, Soave [30] a modifié l'expression du terme attractif en faisant intervenir une fonction dépendant de la température. L'équation de Soave, Redlich et Kwong (SRK) qui s'applique pour des composés non polaires (ou légèrement polaires) est la suivante :

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

La détermination des paramètres a et b de cette équation s'effectue de la même manière qu'avec celle de Van Der Waals au point critique.

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \quad 3.8$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_C}{P_C} \quad 3.9$$

$$\Omega_a = 0{,}42748 \quad 3.10$$

$$\Omega_b = 0{,}086640 \quad 3.11$$

$$Z_C = \frac{1}{3} \quad 3.12$$

Cette équation permet de mieux corréler les données expérimentales dans un plus large domaine et d'améliorer la représentation de la zone critique.

En 1976, Peng et Robinson [31] ont proposé une autre modification du terme attractif. Cette équation est généralement utilisée pour des composés polaires (utilisée aussi pour les hydrocarbures) et elle donne des résultats plus proches des résultats expérimentaux (principalement pour les propriétés volumétriques) que l'équation SRK.
L'expression de l'équation de Peng et Robinson (PR) est :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v^2 + 2bv - b^2)} \qquad 3.13$$

En ce qui concerne a et b, nous obtenons :

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \qquad 3.14$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_C}{P_C} \qquad 3.15$$

$$\Omega_a = 0{,}457240 \qquad 3.16$$

$$\Omega_b = 0{,}07780 \qquad 3.17$$

$$Z_C = 0{,}3074 \qquad 3.18$$

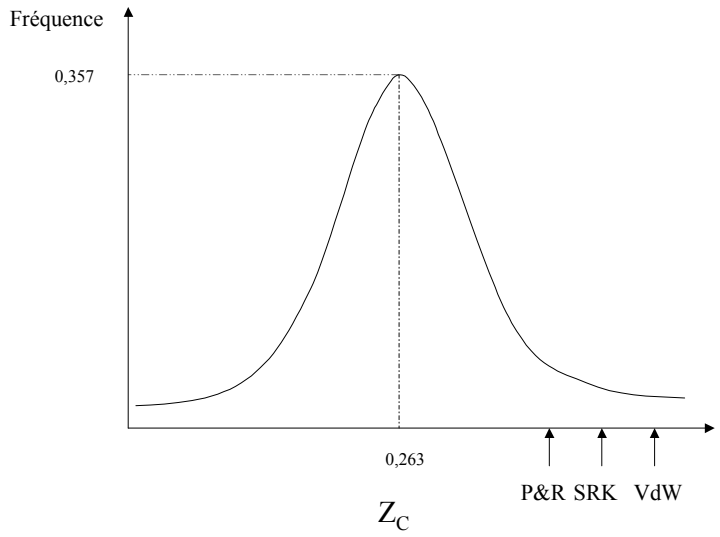


Figure 3.1 : Distribution expérimentale des facteurs de compressibilité au point critique d'après Ji et al. [32]

Si nous analysons la distribution des facteurs de compressibilité 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). Le volume est en général moins bien déterminé. Ces pourquoi les équations cubiques ont dû connaître de nombreux développements complémentaires. Pour la plupart des cas, c'est le terme attractif qui a été modifié. Schmidt et Wenzel [33] (1980) ont donné une expression générale des équations cubiques. L'expression des équations cubiques est la suivante :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + ubv + wb^2} \qquad 3.19$$

Avec les paramètres a, b, u et w.

Le tableau 3.1 donne les valeurs de u et w pour les principales équations cubiques :

Equation d'état	**u**	**w**
Van der Waals	0	0
SRK	1	0
PR	2	-1
Patel et Teja (1982)	$1+c/b$	$-c/b$
Harmens et Knapp (1980)	c	-(c-1)

Tableau 3.1 : Les différentes équations cubiques et leurs paramètres.

Contrairement aux équations cubiques SRK et PR, les équations de Patel et Teja [34] et de Harmens et Knapp [35] utilisent le facteur de compressibilité expérimental. La procédure de calcul est la suivante :

$$(v-v_C)^3 = v^3 - 3v_C v^2 + 3v_C^2 v - v_C^3 = 0 \qquad 3.20$$

L'équation (19) est développée en volume et s'écrit au point critique :

$$v^3 - \left[\frac{RT_C}{P_C} - (u-1)b\right]v^2 - \left[\frac{RT_C}{P_C}ub - (w-u)b^2 - \frac{a}{P_C}\right]v - \left[\frac{RT_C}{P_C}wb^2 + wb^3 + \frac{ab}{P_C}\right] = 0 \qquad 3.21$$

où

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \qquad 3.22$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_C}{P_C} \qquad 3.23$$

$$c = \Omega_c \frac{RT_C}{P_C} \qquad 3.24$$

Ainsi, à partir des équations (3.20) et (3.21), nous devons résoudre le système (3.25), (3.26) et (3.27) :

$$u\Omega_b = 1 + \Omega_b - 3Z_C \qquad 3.25$$

$$\Omega_b^3 + [(1-3Z_C) + (u+w)]\Omega_b^2 + 3Z_C^2\Omega_b - Z_C^3 = 0 \qquad 3.26$$

$$\Omega_a = 1 - 3Z_C(1-Z_C) + 3(1-2Z_C)\Omega_b + [2-(u+w)]\Omega_b^2 \qquad 3.27$$

Ainsi, nous accédons aux valeurs des paramètres a, b et c.

Bien entendu, il existe d'autres équations cubiques que celles qui viennent d'être présentées. Les équations cubiques peuvent finalement se généraliser en faisant apparaître les facteurs de compressibilité attractif et répulsif :

$$Z = Z^{rep} - Z^{att} \qquad 3.28$$

où, pour l'équation cubique de Van der Waals :

$$Z^{rep} = \frac{v}{v-b} \qquad 3.29$$

$$Z^{att} = \frac{a}{RTv} \qquad 3.30$$

Le tableau 3.2 présente les différentes équations cubiques où le terme attractif a été modifié. Dans ce tableau, nous n'avons représenté que la partie correspondant au facteur de compressibilité attractif (Z^{att}) de l'équation (3.28). *a(T)* signifie que les auteurs ont considéré *a* dépendant de T.

Auteurs	Terme attractif (Z^{att})
Redlich et Kwong (RK) (1949) [29]	$\frac{a(T_C)}{RT^{1.5}(v+b)}$
Soave (SRK) 1972 [30]	$\frac{a(T)}{RT(v+b)}$
Peng et Robinson (PR)(1976) [31]	$\frac{a(T)v}{RT[(v+b)v+(v-b)b]}$
Fuller (1976) [36]	$\frac{a(T)}{RT(v+cb)}$
Heyen (1980) [37]	$\frac{a(T)v}{RT[v^2+(b(T)+c)v-b(T)c]}$
Schmidt et Wenzel (1980) [33]	$\frac{a(T)v}{RT(v^2+ubv+wb^2)}$
Harmens et Knapp (1980) [35]	$\frac{a(T)v}{RT(v^2+cbv-(c-1)b^2)}$
Kubic (1972) [38]	$\frac{a(T)v}{RT(v+c)^2}$
Patel et Teja (PT) (1982) [34]	$\frac{a(T)v}{RT[v(v+b)+c(v-b)]}$
Adachi et al. (1983) [39]	$\frac{a(T)v}{RT[(v-b^2)(v+b^3)]}$
Trebble et Bishnoi (TB) (1987) [24]	$\frac{a(T)v}{RT[v^2+(b+c)v-(bc+d^2)]}$

Tableau 3.2 : Les principales équations cubiques utilisées.

En 1986, Trebble et Bishnoi [41] 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).

Le tableau 3.3 présente les comparaisons sur les pressions et les volumes liquides et vapeurs en moyenne relative absolue ($\Delta Y = \left| \frac{Y_{\exp} - Y_{cal}}{Y_{\exp}} \right|$).

Auteurs	$\Delta(P^{sat})$ %	$\Delta(v_{liq})$ %	$\Delta(v_{vap})$ %
Soave (SRK) 1972	1.5	17.2	3.1
Peng et Robinson (PR)(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 (PT) (1982)	1.3	7.5	2.6
Adachi et al. (1983)	1.1	7.4	2.5
Trebble et Bishnoi (TB) (1987)	2.0	3.0	3.1

Tableau 3.3 : Ecarts sur le calcul des tensions de vapeur, des volumes molaires liquides et vapeurs.

Nous pouvons constater que l'équation cubique SRK ne permet pas un calcul très précis des volumes liquides. Les tensions de vapeur sont en général bien calculées car les chercheurs ont développés des fonctions ALPHA qui font varier le terme attractif *a* avec la température.

III.3. Les fonctions "alpha" :

Lors d'un calcul d'équilibre de corps purs, il est important de pouvoir bien calculer les tensions de vapeur des constituants. Précédemment, nous avons montré que le paramètre d'attraction ne dépendait que de T_C et P_C, mais que se passe t il pour des températures sur ou sous critiques ?
Réécrivons l'expression du paramètre attractif a en fonction du paramètre a_c (Calculé au point critique) et de la fonction "alpha".

$$a(T) = a_C \alpha(T) \qquad 3.31$$

Le comportement de la fonction alpha en fonction de la température (ou en fonction de la température réduite T_R) est donné sur la figure 3.2.
α doit tendre vers zéro pour les hautes températures (l'agitation thermique l'emporte sur les interactions attractives), α doit être égal à 1 pour T_R=1 (point critique) et α doit tendre vers l'infini lorsque la température diminue (les molécules immobiles s'attirent plus fortement). Toutes les fonctions alpha doivent avoir une allure similaire.

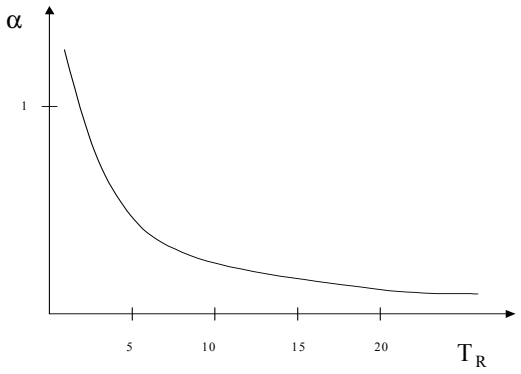


Figure 3.2 : Variation de la fonction alpha en fonction de T_R.

En 1972, Soave a introduit la fonction alpha suivante afin d'améliorer le calcul des tensions de vapeur (et des volumes liquide et vapeur). T_R est la température réduite et ω est le facteur acentrique :

$$\alpha(T) = \left[1 + m\left(1 - T_R^{1/2}\right)\right]^2 \qquad 3.32$$

$$m = 0{,}480 + 1{,}574\omega - 0.175\omega^2 \qquad 3.33$$

Les coefficients ont été ajustés pour des tensions de vapeur correspondant à T_R=0.7. Ceci découle directement de la définition du facteur acentrique. Le facteur acentrique de Pitzer permet de rendre compte de l'écart à la sphéricité des molécules. La définition du facteur acentrique provient d'une constatation : pour les gaz rares A_r, K_r, X_e, la pression de vapeur saturante réduite P_R^{sat} vaut approximativement 0.1 pour une température réduite T_R de 0.7. Ce sont des fluides simples (monoatomiques donc sphériques). Pour les autres gaz, la tension de vapeur réduite P_R^{sat} est inférieure à 0.1 pour T_R=0.7. Le facteur acentrique ω est défini par la relation suivante :

$$\omega = Log_{10}\left(P_R^{sat}\right)_{fluide\ simple\ T_R=0.7} - Log_{10}\left(P_R^{sat}\right)_{T_R=0.7} \qquad 3.34$$

or, pour les fluides simples, P_R^{sat}=0.1 pour T_R=0.7, ainsi :

$$\omega = -1 - Log_{10}\left(P_R^{sat}\right)_{T_R=0.7} \qquad 3.35$$

Le facteur acentrique ne peut être déterminé que pour T_R=0.7. Par conséquent l'expression de m (Eq 3.33) de la fonction alpha de Soave en fonction du facteur acentrique ne peut être déterminé que pour T_R=0.7 pour chacun des fluides utilisés par Soave.

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 :

Pour SRK : $m = 0{,}47830 + 1{,}6337\omega - 0{,}3170\omega^2 + 0{,}760\omega^3$ 3.36

Pour PR : $m = 0{,}374640 + 1{,}542260\omega - 0{,}26992\omega^2$ 3.37

Cependant, lorsque le composé ne satisfait pas aux conditions des fonctions alpha généralisées (composé polaire par exemple) il faut faire intervenir une fonction dont les paramètres peuvent être ajustés sur les données expérimentales.

Stryjeck et Vera [42] ont proposé une fonction alpha qui satisfait la condition pour T_R=0.7 (généralisation d'un paramètre c_0) et qui possède un paramètre ajustable à partir de données expérimentales.

$$m = c_0 + c_1\left(1 + T_R^{0.5}\right)\left(0.7 - T_R\right) \quad 3.38$$

$$c_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 \quad 3.39$$

Mathias et Copeman [43] ont proposé une fonction avec trois paramètres ajustables sur des données expérimentales :

$$\alpha(T) = \left[1 + c_1\left(1 - T_R^{1/2}\right) + c_2\left(1 - T_R^{1/2}\right)^2 + c_3\left(1 - T_R^{1/2}\right)^3\right]^2 \quad 3.40$$

Lorsque T_R>1, on utilise :

$$\alpha(T) = \left[1 + c_1\left(1 - T_R^{1/2}\right)\right]^2 \quad 3.41$$

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

Néanmoins il est possible de choisir des fonctions alpha généralisées différentes afin d'obtenir une meilleure restitution des tensions de vapeur (expérimentales) et aussi pour une meilleure représentation dans les conditions super-critiques (variation de la fonction Alpha avec la température).
Trebble et Bishnoi (1987) [40] ont proposé une expression différente que celle proposée par Soave.

$$\alpha(T) = \exp\left(m\left(1 - T_R\right)\right) \quad 3.42$$

Pour les alcanes, l'eau et le CO_2, nous pouvons utiliser la relation de Daridon et al. [44] associée à l'équation cubique de Peng et Robinson:

$$m = 0.418 + 1{,}58\omega - 0.580\omega^2 \text{ pour } \omega < 0.4 \quad 3.43$$

$$m = 0.212 + 2.20\omega - 0.831\omega^2 \text{ pour } \omega \geq 0.4 \quad 3.44$$

Enfin, Twu et al. [45], [46] ont développé une fonction alpha basée sur une approche différente. Ils ont considéré une fonction linéaire par rapport au facteur acentrique de la forme :

$$\alpha(T) = \alpha^{(0)}(T) + \omega\left(\alpha^{(1)}(T) - \alpha^{(0)}(T)\right) \quad 3.45$$

avec

$$\alpha(T) = T_R^{N(M-1)}\left[\exp(L\left(1 - T_R^{NM}\right))\right] \quad 3.46$$

Pour l'équation cubique de Peng et Robinson, les valeurs des paramètres L, M et N sont :

	$T_R \leq 1$		$T_R > 1$	
Paramètres	$\alpha^{(0)}(T)$	$\alpha^{(1)}(T)$	$\alpha^{(0)}(T)$	$\alpha^{(1)}(T)$
L	0.125283	0.511614	0.401219	0.024955
M	0.911807	0.784054	4.963075	1.248088
N	1.948153	2.812522	-0.20000	-8.00000

Tableau 3.4 : Les différents paramètres pour l'équation cubique de Peng et Robinson.

Pour l'équation cubique SRK, les valeurs des paramètres sont :

	$T_R \leq 1$		$T_R > 1$	
Paramètres	$\alpha^{(0)}(T)$	$\alpha^{(1)}(T)$	$\alpha^{(0)}(T)$	$\alpha^{(1)}(T)$
L	0.141599	0.500315	0.441411	0.032580
M	0.919422	0.799457	6.500018	1.289098
N	2.496441	3.291790	-0.200000	-8.000000

Tableau 3.5 : Les différents paramètres pour l'équation cubique SRK.

En général, le calcul des tensions de vapeur est précis. D'après le tableau 3.3, les équations cubiques ne permettent pas de calculer correctement les volumes molaires liquide et vapeur.

III.4. Les translations de volume :

Afin de rendre compte de l'écart entre le volume molaire calculé et le volume molaire expérimental la notion de translation de volume a été introduite Péneloux et al. [47] (1982). Considérons l'équation cubique SRK (Eq 3.7) et appliquons une translation de volume, nous aboutissons à :

$$P = \frac{RT}{v + c - b} - \frac{a(T)}{(v + c)(v + c + b)} \quad 3.47$$

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

$$c_C = v_C^{TVSRK} - v_C \qquad 3.48$$

De la même manière que pour le calcul des tensions de vapeur, une fonction bêta qui modifie le terme c_c a été introduite. Le paramètre c dépend alors de la température.

$$c = c_C \beta(T_R) \qquad 3.49$$

Le paramètre c_c calculé d'après l'équation (3.48) pour l'équation SRK s'écrit : (on aurait la même expression avec l'équation PR) :

$$c_C = \left(Z_C^{SRK} - Z_C\right)\frac{RT_C}{P_C} \qquad 3.50$$

La fonction bêta est définie par Ji et Lempe [48] (1997) par la relation (3.51).

$$\beta(T_R) = \frac{0.35}{\left(0.35 + \eta\left|\alpha(T_R) - T_R\right|^{\gamma}\right)} \qquad 3.51$$

η et γ sont les paramètres que l'on ajuste à partir des densités liquides.
La fonction alpha utilisée dans l'équation (3.51) est la fonction alpha généralisée fonction du facteur acentrique correspondant à l'équation cubique utilisée. Concernant les corps purs, une autre approche a été envisagée, celle qui repose sur le principe des états correspondants.

III.5. Le calcul de la tension de vapeur :

L'équilibre thermodynamique est défini par la relation (60) :

$$dg(T,P) = 0 \qquad 3.52$$

où g désigne l'enthalpie libre molaire de Gibbs.

Pour une phase liquide et une phase vapeur la relation d'équilibre s'écrit :

$$g^{vapeur}(T,P) = g^{Liquide}(T,P) \qquad 3.53$$

Or

$$g(T,P) = g^{0*}(T,P^*) + RTLn\left(\frac{f(T,P)}{P^*}\right) \qquad 3.54$$

f désigne la fugacité du composé avec l'indice ^{0} désignant le corps pur, l'indice * désignant le gaz parfait.
De là, à l'équilibre

$$f^{liquide}(T,P) = f^{vapeur}(T,P) \qquad 3.55$$

ou

$$\Phi^{liquide}(T,P) = \Phi^{vapeur}(T,P) \qquad 3.56$$

car

$$\Phi(T,P) = \frac{f(T,P)}{P} \qquad 3.57$$

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 de fugacité est calculé par la relation (3.66) :

$$Ln\left(\Phi(T,P)\right) = Z - 1 - Ln(Z) + \frac{1}{RT}\int_{\infty}^{v}\left(\frac{RT}{v} - P\right)dv \qquad 3.58$$

Ainsi on trace les courbes d'équilibre dans les diagrammes (P,V) et (P,T). Dans le diagramme (P, V) nous avons représenté les courbes de saturation (bulle et rosée) ainsi qu'une isotherme (figure 3.4) :

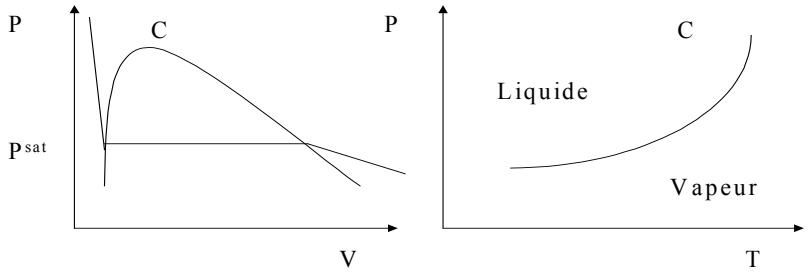


Figure 3.4 : Courbes d'équilibres.

Bien souvent, l'industriel est confronté à un mélange de composés. Le comportement d'un composé i dans un mélange sera différent du comportement du corps pur à cause de sa nature chimique. L'équilibre thermodynamique serait alors exprimé d'une manière différente. Les différentes relations thermodynamiques utilisées pour le calcul des équilibres liquide-vapeur sont en annexe 1.

2ème Partie : Les mélanges.

La plupart des opérations du génie chimique portent sur les mélanges de fluides. Il est donc indispensable de pouvoir déterminer correctement les propriétés thermodynamiques des mélanges et d'être en mesure de calculer les équilibres entre phases. Divers cas de figures peuvent se présenter :
Les Equilibres Liquide-Vapeur (ELV), les Equilibres Liquide-Liquide (ELL) et les équilibres Liquide-Liquide-Vapeur (ELLV).

III.6. Définition et caractérisation :

Intuitivement, un mélange se caractérise par l'addition d'espèces chimiques différentes. 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.
Pour le volume, intuitivement nous ajoutons les volumes des différentes espèces et théoriquement nous avons :

$$V = \sum_i V_i \qquad 3.69$$

i désigne le constituant i dans le mélange. L'expression 3.69, comme nous le verrons plus tard, ne s'applique qu'à des solutions idéales.
Cependant l'équation (3.69) ne fait intervenir que des grandeurs extensives qui dépendent des propriétés intensives du mélange (pression, température,…) et du nombre de moles de chaque constituant dans le mélange. Dans ce cas là, il est plus judicieux d'introduire les grandeurs molaires partielles qui sont des grandeurs intensives (fonction de la température et de la pression). Le volume molaire partiel $\overline{v_i}$ est défini par la relation (3.70) et le volume par la relation (3.71) :

$$\overline{v_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i}\right)_{T,P,N_j} \qquad 3.70$$

$$V = \sum_i N_i \overline{v_i} \qquad 3.71$$

On remarquera que si la fraction molaire du constituant i tend vers 1, le volume molaire partiel devient le volume molaire du corps pur i dans l'état de référence et inversement, si la fraction molaire du constituant i tend vers 0, le volume molaire partiel devient le volume du corps pur i dans l'état de « dilution infinie ».

III.7. Les grandeurs d'excès :

L'étude expérimentale précise des mélanges liquides a permis de constater un écart plus ou moins grand par rapport à ce que donne l'expression 3.69. Cet écart appelé volume d'excès (positif ou négatif), caractérise le fait que le mélange n'est pas idéal. De la même manière pour les autres propriétés thermodynamiques il y a des écarts à l'idéalité caractérisés par des grandeurs d'excès.

$$V^E = V - V^{id} \quad 3.72$$

$$H^E = H - H^{id} \quad 3.73$$

$$G^E = G - G^{id} \quad 3.74$$

$$S^E = S - S^{id} \quad 3.75$$

L'exposant ^{id} caractérise le mélange idéal.

III.7.1 Le mélange idéal et le mélange réel:

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. Ceci provient des interactions moléculaires entre les constituants de natures chimiques différentes. Ainsi nous définissons les différentes grandeurs de mélanges par les relations (3.76) à (3.79) :

$$V^M = V - \sum_i N_i v_i^0 \quad 3.76$$

$$H^M = H - \sum_i N_i h_i^0 \quad 3.77$$

$$S^M = S - \sum_i N_i s_i^0 \quad 3.78$$

$$G^M = G - \sum_i N_i g_i^0 \quad 3.79$$

Pour un mélange idéal, on a :

$$H^{id} = \sum_i N_i h_i^0 \quad 3.80$$

La fugacité est définie à partir de la variation du potentiel chimique (Eq 3.81) et de là l'enthalpie libre de mélange peut s'exprimer au moyen des fugacités :

$$d\mu_i = RTd \ln f_i \quad 3.81$$

$$G^M = RT \sum_i N_i \ln\left(\frac{f_i}{f_i^0}\right) \quad 3.82$$

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

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad 3.83$$

En 1923, Lewis a défini la solution idéale par la relation suivante (à T et P données) :

$$f_i^{id} = f_i^0 x_i \qquad 3.84$$

Où f_i désigne la fugacité du composé i dans le mélange, l'exposant ^{id} le mélange idéal et ^{0} le corps pur.
Ainsi pour un mélange idéal, l'activité se résume à la fraction molaire.

$$a_i = x_i \qquad 3.85$$

III.7.2. Calcul du coefficient d'activité :

Pour un mélange réel, nous avons introduit γ_i le coefficient d'activité permettant de mesurer l'écart à l'idéalité :

$$f_i = \gamma_i f_i^{id} \qquad 3.86$$

Ainsi, le coefficient d'activité est défini par :

$$\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^{id}} = \frac{f_i}{x_i f_i^0} \qquad 3.87$$

Nous pouvons définir l'activité d'un corps, a_i par la relation (3.88).

$$a_i = \gamma_i x_i \qquad 3.88$$

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

En développant la relation (3.82), nous faisons apparaître l'enthalpie libre d'excès dans l'expression de l'enthalpie libre de mélange :

$$G^M = \sum_i N_i RT \ln a_i = G^E + \sum_i N_i RT \ln x_i \qquad 3.89$$

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

$$G^E(T,P,x) = \sum N_i RTLn(\gamma_i) \qquad 3.90$$

où

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial N_i}\right)_{T,P,N_j} = RT \ln \gamma_i \qquad 3.91$$

C'est à partir de l'enthalpie libre d'excès que nous allons pouvoir recalculer toutes les autres grandeurs d'excès :

$$\left(\frac{\partial G^E/T}{\partial T}\right)_{P,N_i} = -\frac{H^E}{T^2} \qquad 3.92$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_{P,N_i,N_j} = -S^E \qquad 3.93$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial P}\right)_{T,N_i,N_j} = V^E \qquad 3.94$$

Toute la difficulté va maintenant être de calculer l'enthalpie libre d'excès ou le coefficient d'activité afin de prendre en compte la non idéalité d'une solution. Pour cela différents modèles ont été développés, ils sont appelés « modèles de coefficient d'activité » ou « modèles de G^E ».
Parmi ces modèles on peut citer :
- Le modèle NRTL.
- Le modèle UNIQUAC.
- Les modèles "UNIFAC" et "Modified UNIFAC" qui sont des modèles prédictifs contrairement aux deux autres.

III.7.3. Le modèle NRTL (Non Random Two Liquids) :

Il fut proposé en 1968 par Renon et Prausnitz [49] 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 :

$$Ln(\gamma_i) = \frac{\sum_j C_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_j G_{ji} x_j} + \sum_j \frac{G_{ij} x_j}{\sum_k G_{kj} x_k}\left(C_{ij} - \frac{\sum_k G_{kj} C_{kj} x_k}{\sum_k G_{kj} x_k}\right) \qquad 3.95$$

Avec :

$$C_{ji} = \frac{\tau_{ij}}{RT} \qquad 3.96$$

$$G_{i,j} = Exp\left(-\alpha_{ji}\frac{\tau_{ji}}{RT}\right) \qquad 3.97$$

$$\tau_{ii} = 0 \qquad 3.98$$

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

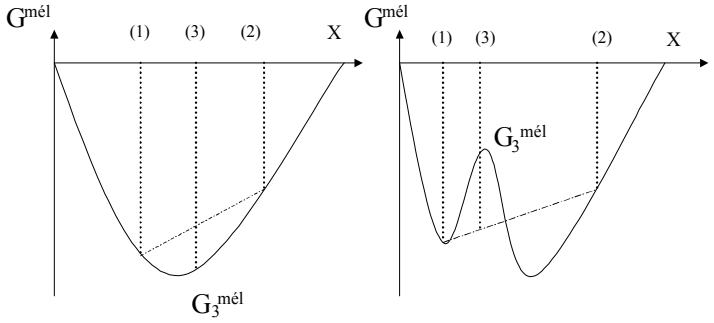
$$g^E = \sum_i x_i \sum_j \frac{x_j Exp\left(-\alpha_{ji}\frac{\tau_{ji}}{RT}\right)}{\sum_k x_k Exp\left(-\alpha_{ki}\frac{\tau_{ki}}{RT}\right)} \tau_{ji} \qquad 3.99$$

Nous pouvons constater que nous disposons de paramètres pour un mélange binaire (α_{ij} *et* τ_{ij}) qui pourront être ajustés à partir des données expérimentales. En général, les paramètres α_{ij} sont fixés (0,2 ou 0,3 et même 0,5 correspondant à des familles de mélanges). D'autres auteurs ont créé le modèle UNIQUAC qui comporte moins de paramètres.

III.8. L'équilibre entre phases :

III.8.1. 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 3.5).
Le cas a correspond à des température et pression où aucun équilibre ne se réalise.
Pour le cas b nous avons un équilibre entre phases. Les compositions des deux phases peuvent être lues sur le graphique.



Cas (a) Cas (b)

Figure 3.5 : Enthalpie de Gibbs en fonction de la composition.

A partir de la figure 3.5, les deux cas peuvent être traités de la façon suivante :
Dans le premier cas (a), on constate que 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 un mélange (3) monophasique stable.
Dans le deuxième cas (b), on constate que si on charge une cellule avec deux mélanges de composition (1) et (2), on obtient un mélange (3) dont l'enthalpie libre est inférieure à l'enthalpie libre de mélange : on a un mélange (3) instable qui se sépare alors en deux phases produisant un équilibre de phases.

III.8.2. Calcul de l'équilibre thermodynamique :

A l'équilibre thermodynamique, l'enthalpie libre de Gibbs est minimale. Pour le composé i, nous avons :

$$dg_i(T,P) = 0 \qquad 3.119$$

Par définition :

$$dg_i = RTd\ln f_i \qquad 3.120$$

En développant la relation (3.120), nous aboutissons aux relations permettant de calculer l'équilibre liquide-vapeur à partir des fugacités.
Pour le composé i, nous écrivons :

$$f_i^L(T,P,x_i) = f_i^V(T,P,y_i) \qquad 3.121$$

Il reste maintenant à déterminer les fugacités liquide et vapeur de chaque composé i.
Il existe deux approches pour le calcul des équilibres liquide-vapeur : l'approche *symétrique* et l'approche *dissymétrique*.

III.8.3. 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 :

$$\Phi_i^V y_i P = \gamma_i x_i f_i^{0L} \qquad 3.122$$

Concernant la fugacité du composé pur en phase liquide, il suffit de la réécrire en fonction de la tension de vapeur. Ainsi, nous avons :

$$f_i^{0L} = P_i^{Sat}\Phi_i^0\left(T,P_i^{SAT}\right)\exp\left(\frac{v_i^L\left(P-P_i^{Sat}\right)}{RT}\right) \qquad 3.123$$

$$\mathrm{P} = \exp\left(\frac{v_i^L\left(P-P_i^{Sat}\right)}{RT}\right) \qquad 3.124$$

Ce terme est appelé facteur correctif de Poynting. v_i^L est appelé volume molaire liquide du composé i à saturation et il peut être calculé par les corrélations de Rackett [50].

III.8.4. Solubilité des gaz:

Dans le cadre de la solubilisation des gaz, l'approche classique est utilisée pour le solvant mais une autre approche est utilisée pour les solutés. Dans la convention dite "symétrique", le coefficient d'activité est égal à 1 pour le corps pur. A dilution infinie, nous le désignons par γ_i^∞. Pour la solubilité des gaz nous utilisons la convention dissymétrique où le coefficient d'activité à dilution infinie vaut 1. La condition d'équilibre devient :

$$\Phi_i^V y_i P = \gamma_i x_i H_i \qquad 3.125$$

où H_i est le coefficient de Henry.
Le coefficient de Henry s'exprime par la relation (3.125).

$$H_i = H_{i,P_{sol}^{Sat}} \exp\left(\frac{v_i^{\infty}\left(P - P_i^{Sat}\right)}{RT}\right) \qquad 3.126$$

v_i^{∞} est appelé volume molaire du composé i à dilution infinie.

III.8.5. L'approche symétrique :

Contrairement à l'approche dissymétrique, l'approche "symétrique" utilise une équation d'état cubique identique pour la phase gaz et la phase liquide. De là, l'équilibre thermodynamique s'écrit :

$$x_i \Phi_i^L(T,P,x_i) = y_i \Phi_i^V(T,P,y_i) \qquad 3.127$$

Cette approche est appelée : "approche Φ-Φ".
Pour calculer le coefficient de fugacité à partir de l'équation cubique, il faut déterminer les paramètres *a* et *b* de l'équation cubique du mélange étudié. C'est pourquoi les récents progrès en thermodynamique ont consisté à établir des règles de mélange pour le calcul de ces différents paramètres.

III.8.6. Les règles de mélanges :

Les règles de mélanges doivent pouvoir prendre en compte les caractères idéaux et non idéaux des solutions. Avec les équations cubiques comportant deux paramètres, l'objectif consiste à recalculer les paramètres *a* et *b* en considérant l'influence mutuelle des différents composés.

Le premier ensemble de règles de mélange est celui de van Der Waals, il correspond à ce qu'il est convenu d'appeler "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 :

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \qquad 3.128$$

où

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}\left(1 - k_{ij}\right) \qquad 3.129$$

$$b = \sum_i x_i b_i \qquad 3.130$$

k_{ij} est appelé paramètre d'interaction binaire ou constante de découplage. Ce paramètre doit prendre en considération le fait que les interactions attractives entre les composés i et j sont différentes de celles entre i et i, j et j.

De nombreuses règles de mélanges ont été développées.

Leurs auteurs ont pris en compte des modèles basés sur le calcul de coefficient d'activité (enthalpie libre d'excès) et des modèles par équation d'état. En effet les premiers sont adaptés au traitement des corps polaires et/ou non polaires à basse pression, tandis que les équations d'état ne donnent des résultats satisfaisants que pour des corps apolaires mais sans limitation de pression. Ainsi, ils ont écrit que :

$$G_{\gamma}^{E}(T, P \to \infty) = G_{\text{équation d'état}}^{E}(T, P \to \infty) \qquad 3.131$$

et

$v = b$ quand P→∞.

Cette règle de mélange a été présentée par Huron et Vidal [51] :

$$a = b\left(\sum_i x_i\left(\frac{a_i}{b_i}\right) + G_{P=\infty}^{E} \times C\right) \qquad 3.132$$

et

$$b = \sum_i x_i b_i \qquad 3.133$$

avec

$$C = \frac{r_1 - r_2}{Ln\left(\frac{1-r_1}{1-r_2}\right)} \qquad 3.134$$

où r_1 et r_2 dépendent de l'équation d'état choisie.

Wong et Sandler [52] (1992) ont conservé les règles de mélanges classiques obtenues par le développement du viriel. Cependant, comme pour la règle de mélange Huron-Vidal l'égalité des enthalpies libres d'excès, suivant les approches par équation d'état et par coefficient d'activité permet d'obtenir une autre relation entre le paramètre d'attraction a et le co-volume molaire b. De là, on peut aussi écrire à partir de l'énergie libre d'Helmholtz :

$$A_{EOS}^{E}(T, P \to \infty, x) = A_{\gamma}^{E}(T, P \to \infty, x) \qquad 3.135$$

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

$$A_{\gamma}^{E}(T, P \to \infty, x) = A_{\gamma}^{E}(T, P = 1\ Bar, x) \qquad 3.136$$

En effet, la relation fondamentale de la thermodynamique s'écrit :

$$G^{E}(T, P, x) = A^{E}(T, P, x) + PV^{E} \qquad 3.137$$

Ils ont considéré qu'à basse pression le produit PV^E est négligeable devant A^E. Par conséquent, ils ont obtenu :

$$A^E_{EOS}(T, P \to \infty, x) = A^E_\gamma(T, P \to \infty, x) = A^E_\gamma(T, P = 1\ Bar, x) = G^E_\gamma(T, P = 1\ Bar, x) \qquad 3.138$$

Ainsi, après avoir exprimé l'énergie libre de mélange, nous aboutissons aux règles de mélange de Wong-Sandler :

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij}}{1 - \left(\frac{\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i}}{RT} + \frac{G^E_\gamma(T,P,x)}{CRT}\right)} \qquad 3.139$$

et

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} \text{ avec } \left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} = \frac{1}{2}\left[\left(b - \frac{a}{RT}\right)_i + \left(b - \frac{a}{RT}\right)_j\right](1 - k_{ij}) \qquad 3.140$$

Michelsen [53] (1990) a repris le concept de la règle de mélange Huron-Vidal, puis il a choisi de calculer le paramètre *a* en déterminant l'enthalpie libre d'excès à pression nulle. Pour cela, il a utilisé l'équation cubique SRK. Ainsi, il a déterminé l'enthalpie libre d'excès sous la forme suivante :

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i Ln\left(\frac{b_i}{b}\right) + q(\alpha) - \sum_i x_i q(\alpha_i) \qquad 3.141$$

avec

$$\alpha = \frac{a}{bRT} \qquad 3.142$$

Où q(α) représente $Ln\left(\frac{bf_0}{RT}\right)$ avec f_0 la fugacité sous pression nulle. La fonction q(α) est la suivante :

$$q(\alpha) = -Ln(1 + u_0) - 1 + \alpha\left(Ln\left(\frac{1 + u_0}{u_0}\right)\right) \qquad 3.143$$

où

$$u_o = \frac{v_0}{b} \qquad 3.144$$

u_0 étant la compacité, v_0 le volume sous pression nulle. Nous considérons q(α) par :

$$q(\alpha) = q_0 + q_1\alpha . \qquad 3.145$$

Les règles de mélange MHV1 s'écrivent alors :

$$b = \sum_i x_i b_i \qquad 3.146$$

$$a = b\left[\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{RT}{q_1}\sum_i x_i Ln\left(\frac{b_i}{b}\right) + \frac{G_\gamma^E}{q_1}\right] \qquad 3.147$$

La valeur numérique de q_1 est –0,593 pour l'équation cubique SRK et –0.53 pour l'équation PR.

Une autre version de MHV1 a été proposée par Michelsen et Dahl [54] (1990), elle consiste à choisir une fonction q(α) du second ordre.

$$q(\alpha) = q_0 + q_1\alpha + q_2\alpha^2 \qquad 3.148$$

C'est la règle de mélange MHV2.
Nous aboutissons à l'équation de second degré suivante :

$$q_1\left(\alpha - \sum_i x_i\alpha_i\right) + q_2\left(\alpha^2 - \sum_i x_i\alpha_i^2\right) = \frac{G^E}{RT} - \sum_i x_i Ln\left(\frac{b_i}{b}\right) \qquad 3.149$$

Sa résolution permet d'obtenir $\alpha = \frac{a}{bRT}$ et pour le co-volume, nous avons toujours

$$b = \sum_i x_i b_i \qquad 3.150$$

Les valeurs numériques de q_1 et q_2 sont respectivement : -0.478 et –0.0047 pour l'équation SRK et -0.4347 et -0.003654 pour l'équation PR.

En 1991, Holderbaum et al. ont développé une règle de mélange en conservant le principe de la règle MHV1, mais en prenant pour référence la pression atmosphérique (Predictive Soave Redlich and Kwong PSRK) [55]. La modification qu'ils ont apportée concerne le calcul de l'enthalpie libre d'excès. Ils utilisent le modèle UNIFAC pour la calculer. En revanche, le changement de pression de référence entraîne une légère modification du paramètre q_1 de MHV1 (-0,64663). Les paramètres UNIFAC ne sont plus les mêmes. C'est pourquoi, nous pouvons parler du modèle PSRK à la place de la règle de mélange PSRK.

III.9. Les différentes méthodes de calcul des équilibres entre phases :

Il existe différentes approches pour effectuer les calculs d'équilibres dans le cadre d'une approche Φ-Φ. Une première consiste à effectuer un calcul de point de bulle (où de point de rosée) : nous fixons la composition en phase liquide *x* (vapeur y) puis nous calculons la composition en phase vapeur *y* (liquide x) en incrémentant la pression à chaque itération.

Pour notre approche par équation d'état, nous calculons les coefficients de fugacité côté liquide et côté vapeur. La figure 3.6 synthétise la démarche de calcul.

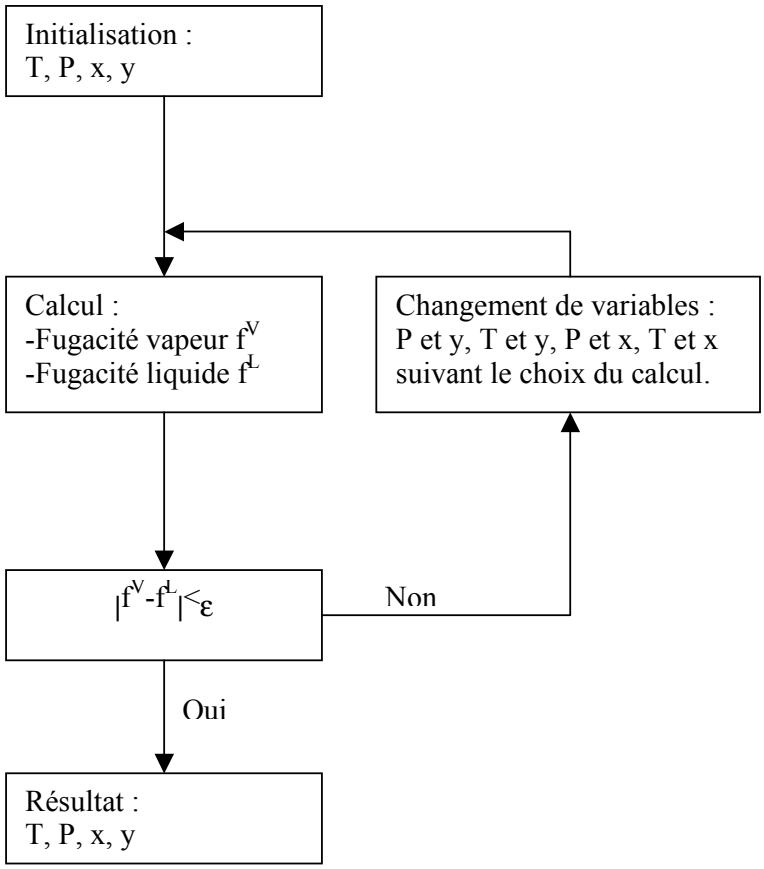


Figure 3.6 : Méthode de calcul des équilibres liquide-vapeur par la méthode du point de bulle ou du point de rosée.

Toutes les relations thermodynamiques ainsi que les dérivées sont présentées en annexe 1. Une seconde approche consiste à effectuer un calcul de flash (annexe 2). Pour cela on résout les bilans matières et thermodynamiques à partir des données de température, pression et de compositions à l'alimentation *z*.

Tous ces modèles permettent de calculer les propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges. Tous les paramètres de ces modèles sont ajustables à partir de données expérimentales. La détermination des données expérimentales est importante pour obtenir les modèles les plus précis. Un progiciel de thermodynamique a été développé au cours de cette thèse. Il permet d'effectuer des calculs prédictifs et de traiter les données expérimentales. A travers ce progiciel THERMOPACK, nous retrouvons tous les modèles précédemment cités.

3ème Partie : Présentation du progiciel THERMOPACK

III.10. Contexte et développement :

Il est primordial pour un laboratoire de thermodynamique de posséder ses propres outils de modélisation. En effet, par ce moyen, il pourra prédire ses données, ajuster ses

résultats et comparer avec d'autres auteurs. De plus, la connaissance des modèles et des algorithmes de résolution peut permettre d'optimiser ses calculs et de gérer les éventuelles erreurs ce qui ne peut être fait avec un progiciel commercial. C'est pourquoi, TEP a développé le progiciel THERMOPACK. Il a été développé avec un langage de programmation PASCAL sous un environnement DELPHI qui permet de manipuler des objets informatiques (base de données, graphiques, etc.).

III.11. Présentation du progiciel :

La fenêtre principale se présente sous la forme suivante :

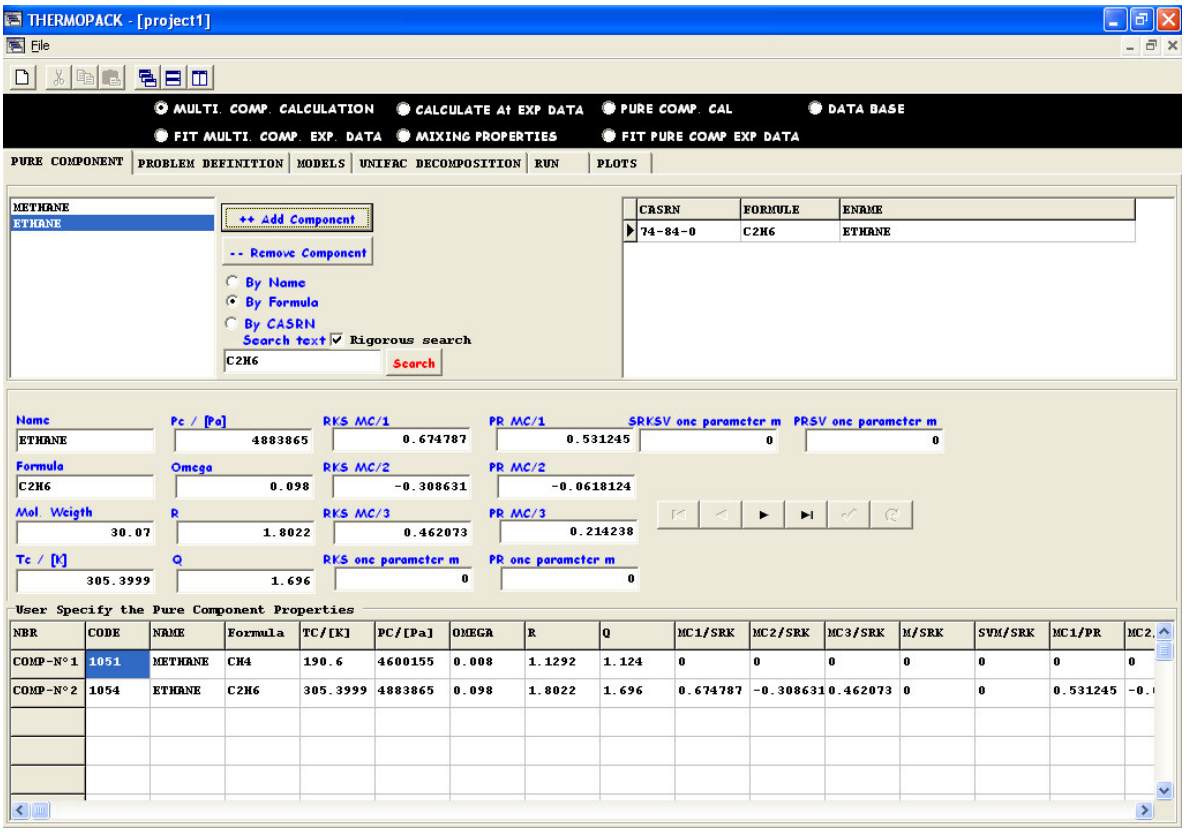


Figure 2.7 : Fenêtre principale THERMOPACK

Ainsi, nous pouvons sélectionner les composés, atteindre leurs propriétés thermodynamiques et éventuellement les modifier. L'étape suivante consiste à choisir le type de calcul que l'on souhaite réaliser (prédiction ou ajustement) ainsi que les différents modèles.

III.12. Organigramme et structure du progiciel :

THERMOPACK est un progiciel en évolution par rapport aux différents calculs que l'on peut réaliser en thermodynamique. Au cours des parties 1 et 2 du chapitre 2, nous avons présenté les différents modèles qui sont introduits dans THERMOPACK. L'organigramme suivant présente les principales dispositions du progiciel.

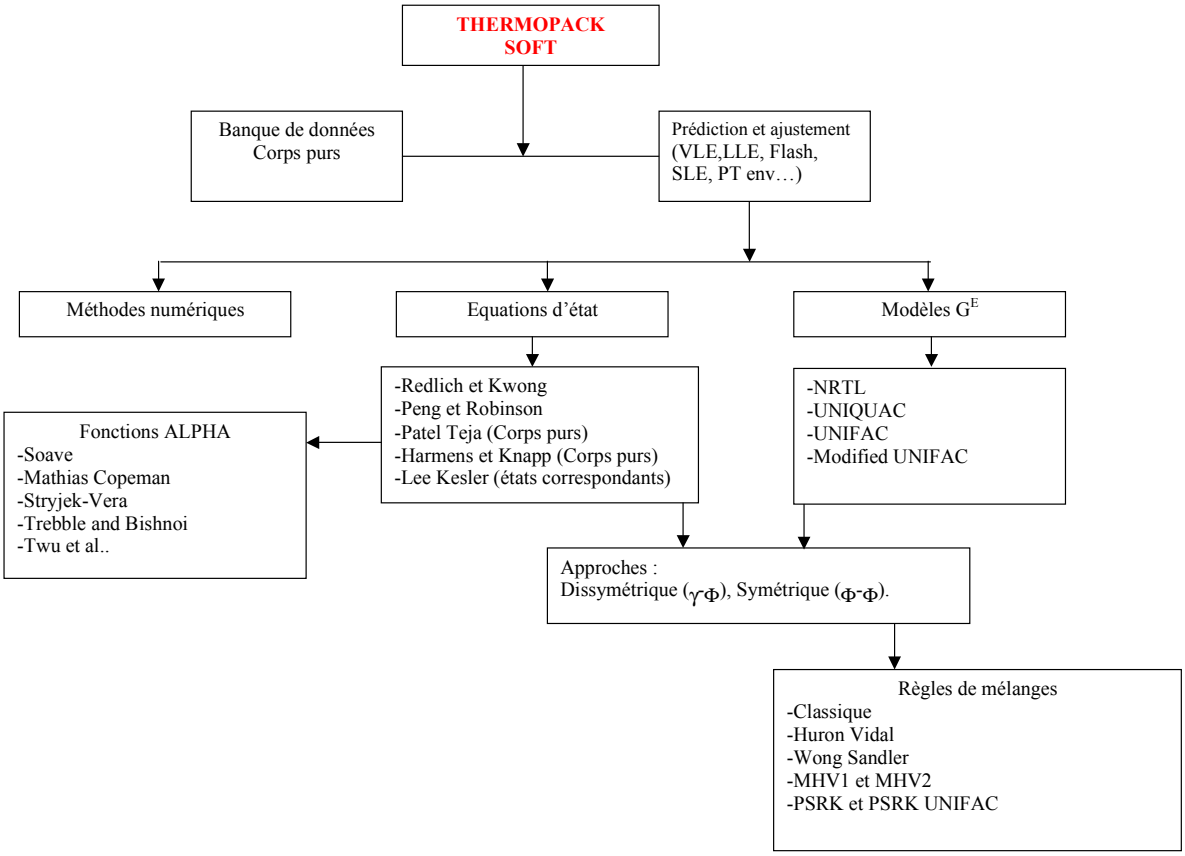


Figure 2.8 : Organigramme du progiciel THERMOPACK.

Bien entendu, nous pouvons effectuer les calculs de point de bulle, de rosée, flash, d'enveloppe de phases (*cf.* chapitre 2, partie 2). A l'heure actuelle, divers développements sont en cours et ne sont pas encore introduits dans THERMOPACK :
Mise en place des modèles thermodynamiques :
-Patel Teja (mélanges)
-Harmens et Knapp (mélanges).
Calcul des solubilités Gaz-liquide, gaz-solide, solide-liquide
Calcul des points critiques (*cf.* chapitre 6)
Calcul des courbes des résidus, très utiles en génie des procédés.
Calcul de formation des hydrates.

III.13. Exemples et résultats :

Ils se présentent selon la fenêtre suivante :

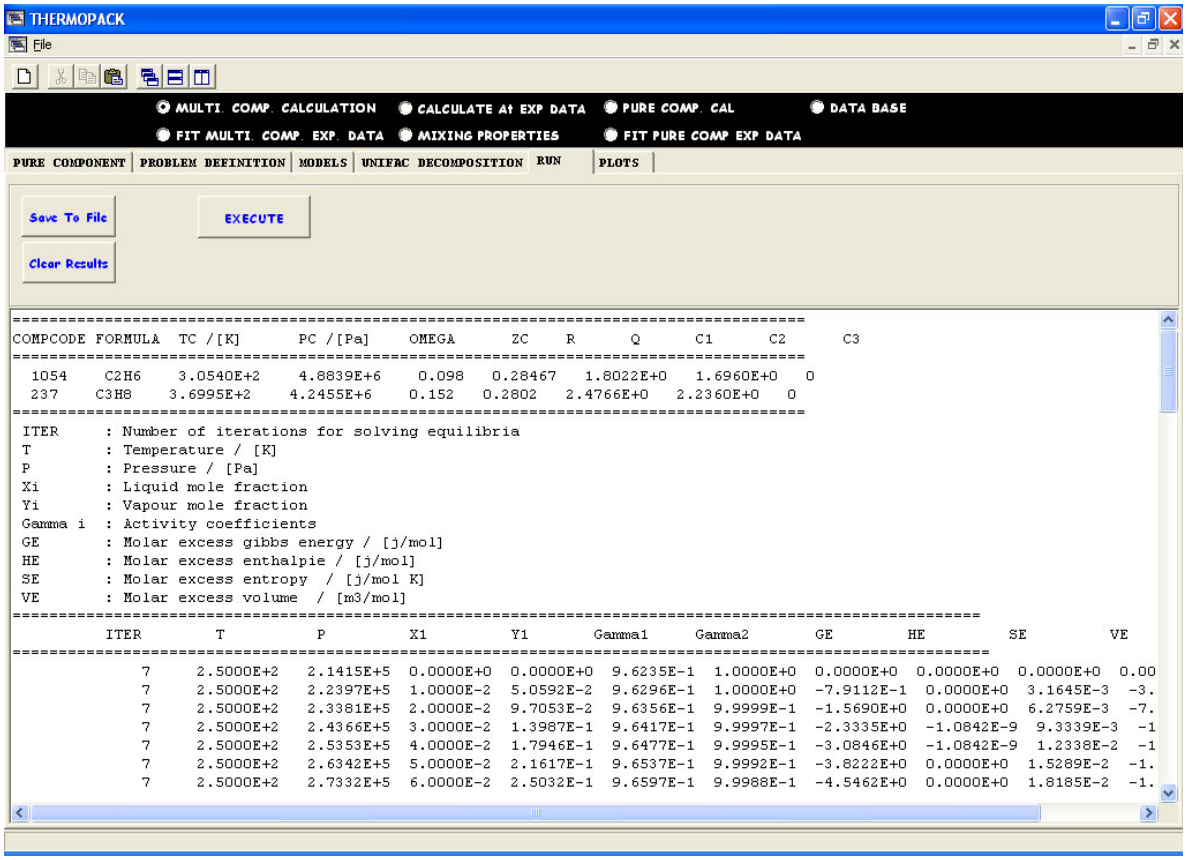


Figure 2.9 : Fenêtre de résultats.

Les propriétés des composés purs sont rappelées, ainsi que les différents résultats du calcul d'équilibre (pression, température, composition, enthalpie libre d'excès, coefficient d'activité, enthalpie d'excès, etc.). Les modèles choisis ainsi que les valeurs des paramètres sont également rappelés à la fin du tableau de résultats. Dans le cas d'un ajustement de données, les valeurs expérimentale et calculées sont également rappelées.
Puis avec ce progiciel, nous pouvons également faire apparaître les résultats sous forme de graphique. La figure 2.10 montre un exemple de calcul prédictif concernant le système R32 + propane pour une température comprise entre 287.10 et 313.26 K. Nous pouvons également tracer d'autres graphiques :
-composition vapeur en fonction de la composition liquide
-enthalpie libre d'excès molaire (g^E) en fonction de la composition
-coefficient d'activité en fonction de la composition liquide
-etc.

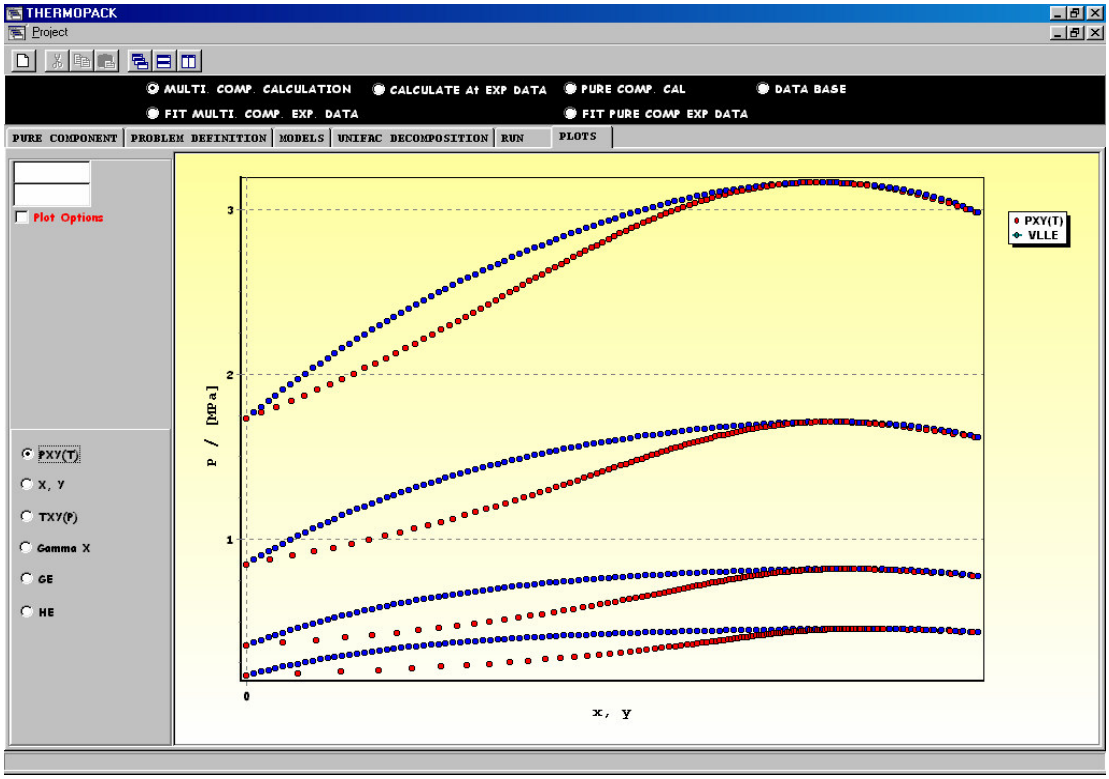


Figure 2.10 : Exemple de résultats graphiques : système R32 + propane.

III.14.. Conclusion :

Nous avons utilisé THERMOPACK pour réaliser tous les travaux de modélisation qui suivent. Ajustement des données de corps purs : détermination des paramètres de la fonction alpha. Ajustement des données mélanges : détermination des paramètres d'interactions binaires puis restitution des résultats.
Les modèles retenus pour l'étude de nos données sont :
Soave Redlich et Kwong pour l'équation d'état, associé à la fonction alpha de Mathias Copeman afin de mieux représenter les tensions de vapeur.
Les règles de mélanges MHV1, dérivées directement des règles de mélange d'Huron et Vidal dont la pression de référence est la pression nulle (P=0).
Le modèle de solution choisi est celui de NRTL, dont le paramètre α est choisi égal à 0.3, du fait qu'au moins un des composés des systèmes binaires étudiés est polaire.

Chapitre IV :

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET MODELISATION. Etude d'un système ternaire comportant le difluoromethane (R32), le propane (R290) et le 1,1,1,2,3,3,3- Heptafluoropropane (R227ea).

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats expérimentaux et leurs modélisations pour les systèmes suivants :
R32 + R227ea
R290 + R227ea
R32 + R290
R32 + R290 + R227ea
R744 + R227ea
Dans un premier temps, nous utiliserons le modèle n°1 : SRK + Mathias Copeman + MHV1 + NRTL. Nous montrerons les limites de ce modèle lors de l'étude des points critiques. Ce modèle sera modifié : PR+ Mathias Copeman + Wong Sandler + NRTL (modèle n°2). Les données sont cohérentes avec les données de la littérature et le modèle n°1 prédit correctement le système ternaire (calcul des points de bulle) étudié loin des points critiques.

IV.1. Présentation de l'étude :

Nous allons étudier le réfrigérant 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane dont le code ASHRAE est : R227ea. La formule chimique de ce réfrigérant est : CF_3-CFH-CF_3 (Masse molaire : 170 g.mol^{-1}). Les coordonnées critiques de ce composé sont :

P_C (MPa)	T_C (K)	ω
2.98	375.95	0.3632

Tableau 4.1 : Propriétés du R227ea d'après : Reid , Prausnitz and Poling, the properties of gases and liquids, Fourth edition – McGraw-Hill Book Company.

Le R227ea est principalement utilisé comme propulseur pour les aérosols (aérosols pharmaceutiques) et comme agent d'extinction des feux. Il peut aussi être utilisé dans les mélanges.
L'étude du corps pur en utilisant la cellule saphir avec échantillonneur mobile (chapitre II), nous a permis d'ajuster les coefficients de la fonction alpha de Mathias-Copeman associée à l'équation d'état cubique SRK. Le tableau 4.2 présente les différents coefficients et le tableau 4.3 montre les tensions de vapeur expérimentales (précision ± 0.001 MPa) et calculées par SRK + Mathias-Copeman.

C_1	1.104
C_2	-1.296
C_3	4.923

Tableau 4.2 : Coefficients de la fonction alpha de Mathias–Copeman pour le R227ea.

T(K)	P_{exp}(MPa)	P_{cal}(MPa)
278.18	0.234	0.234
283.20	0.279	0.279
288.19	0.331	0.331
293.18	0.389	0.389
303.21	0.530	0.530
313.24	0.704	0.704
323.28	0.920	0.919
333.26	1.179	1.179
343.27	1.491	1.491
353.32	1.864	1.866

Tableau 4.3 : Pressions expérimentales et calculées du R227ea.

Maintenant, nous allons étudier ce réfrigérant en association avec d'autres composés.

Nous étudierons les mélanges :
- HFC (R32)+R227ea
- Hydrocarbure (R290)+R227ea
- Le système ternaire R32+R290+R227ea

Puis le R227ea avec un réfrigérant naturel:
- Dioxyde de carbone+R227ea

Nous allons dans un premier temps utiliser l'équation d'état SRK, associé à la fonction alpha Mathias Copeman. Nous utiliserons la règle de mélange MHV1 du fait que sa pression de

référence est la pression nulle. Le modèle de solution est NRTL où l'un des paramètres α est fixé à 0.3 du fait que l'un des composés est un composé polaire.

Avant de poursuivre nous allons définir le biais et la déviation relative des valeurs absolues de la grandeur *U*.
Biais :

$$\frac{100}{N\exp}\sum\frac{\left(U_{cal}-U_{\exp}\right)}{U_{\exp}} \qquad 4.1$$

Déviation relative des valeurs absolues :

$$\frac{100}{N\exp}\sum\frac{\left|U_{cal}-U_{\exp}\right|}{U_{\exp}} \qquad 4.2$$

Ainsi, pour les tensions de vapeur du R227ea la déviation relative est de 0.02% avec un biais de 0.01%.

IV.2. Le système binaire HFC (R32)+R227ea :

IV.2.1. Le Difluorométhane (R32) :

Le R32 est l'un des HFCs les plus répandus. Son application principale est la réfrigération commerciale et la climatisation.

La formule chimique de ce réfrigérant est : CH_2F_2 (Masse molaire : 52.02 $g.mol^{-1}$)

Les coordonnées critiques de ce composé sont :

P_C (MPa)	T_C (K)	ω
5.83	351.55	0.271

Tableau 4.4: Propriétés du R32 d'après : Reid, Prausnitz and Poling, the properties of gases and liquids, Fourth edition – McGraw-Hill Book Company.

En préliminaire, nous avons mesuré les tensions de vapeur du R32 en utilisant la cellule avec échantillonneur mobile (chapitre II). Nous avons ajusté les coefficients de la fonction alpha de Mathias-Copeman associée à l'équation cubique SRK à partir des tensions de vapeur calculées par la corrélation de Tillner-Roth [56] pour un domaine de températures plus étendu que le domaine d'étude. Le tableau 4.5 montre que les mesures expérimentales (précision ±0.001 MPa) et les valeurs calculées par la corrélation sont en très bon accord (déviation relative de 0.21% avec un biais de 0.06%). Les valeurs des coefficients de la fonction Alpha de Mathias-Copeman sont consignées dans le tableau 4.6.

T(K)	P_{exp}(MPa)	P_{cal}(MPa)
283.19	1.111	1.108
288.21	1.286	1.282
293.24	1.481	1.477
298.26	1.697	1.692
303.27	1.935	1.931
308.28	2.197	2.194
313.30	2.485	2.485
318.28	2.801	2.802
323.30	3.147	3.153
328.31	3.526	3.536
343.26	4.892	4.905

Tableau 4.5 : Pressions expérimentales et calculées du R32.

C_1	1.034
C_2	-1.454
C_3	4.038

Tableau 4.6 : Coefficients de Mathias Copeman déterminés à partir de la corrélation de Tillner-Roth et Yokpzeki [56] pour le R32.

IV.2.2 : Etude du mélange R32+R227ea :

Nous avons étudié avec la cellule avec échantillonneur mobile (chapitre II) le système R32+R227ea à 4 températures : 283.20, 303.21, 323.21 et 343.38 K. Ce système ne présente pas d'azéotrope et a un comportement quasi idéal. Les résultats sont en annexe 5. La précision sur les compositions est de 1%. Nous avons utilisé les règles de mélange MHV1 associées au modèle de coefficient d'activité NRTL (α_{ij}=0.3) pour représenter les résultats et ajuster les différents paramètres. La fonction objectif utilisée ne porte que sur les pressions (Eq. 4.3). Nous avons choisi cette fonction objective car si l'ajustement sur les pressions expérimentales donne un bon résultat sur les compositions (faibles écarts) alors il n'est pas nécessaire de faire intervenir les compositions. De plus, la pression est l'élément déterminant de l'équilibre thermodynamique et il est plus facile de faire des erreurs de mesures sur les compostions que sur les pressions.

$$F = \frac{100}{N}\left[\sum\left(\frac{P_{\exp} - P_{cal}}{P_{\exp}}\right)^2\right] \qquad 4.3$$

Les valeurs des biais et des écarts relatifs sont données dans le tableau 4.7. Les écarts relatifs sont en général inférieurs à 0.8% pour la composition en phase vapeur et à 0.4% pour la pression.
Nous avons trouvé une dépendance en température des paramètres d'interaction binaire :

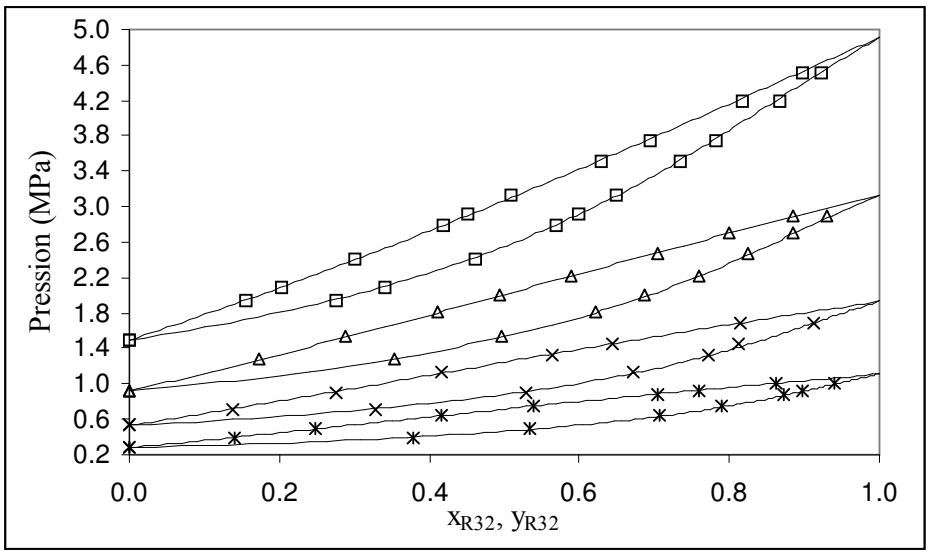
τ_{12}= 6.892×T + 1950 (J/mol) 4.4

τ_{21}= -5.184×T – 775 (J/mol) 4.5

L'écart type sur chacun des paramètres est 1500 J/mol pour le premier et 1800 J/mol pour le second.

L'indice 1 désigne le R32 et l'indice 2 désigne le R227ea.

Les différentes isothermes sont présentées sur le graphique 4.1.



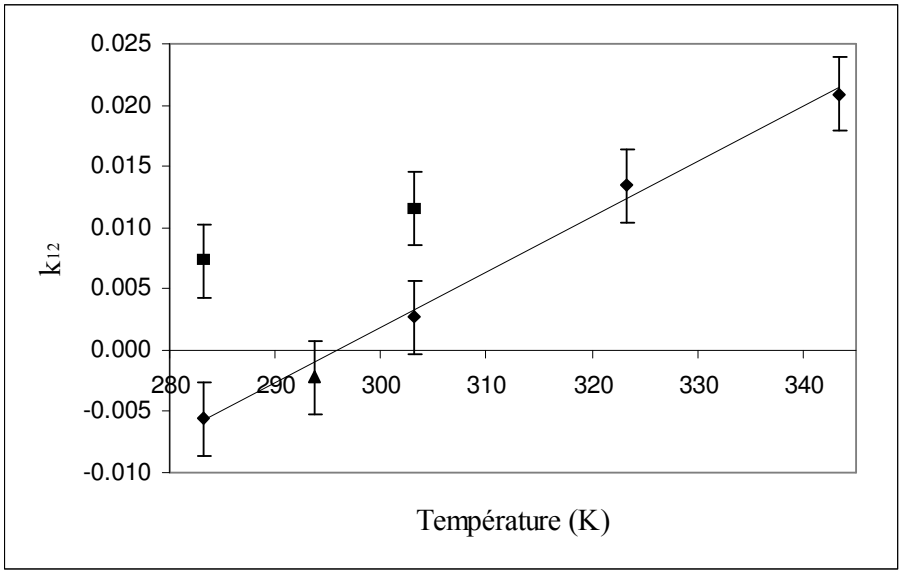
Graphique 4.1 : Isothermes d'équilibres liquide vapeur du système R32-R227ea
(*) 283.20 K ; (×) 303.21 K ; (Δ) 323.21 K, (□) 343.38 K.

	Pression		**Compositions**	
T (K)	**Biais (%)**	**Déviations relatives absolues (%)**	**Biais (%)**	**Déviations relatives absolues (%)**
283.20	0.00	0.13	0.01	0.12
303.21	0.04	0.31	-0.43	0.73
323.21	0.00	0.10	0.02	0.47
343.38	-0.09	0.32	0.51	0.54

Tableau 4.7 : Tableau des écarts relatifs et absolus.

IV.2.3. Comparaison avec la littérature :

Park et al. [23] ont étudié le système à 283.15 et 303.15 K. Nous avons utilisé les règles de mélange classiques pour comparer notre travail au leur. Nous constatons (graphique 4.2) que les paramètres ajustés sur leurs données sont différents des nôtres. C'est pourquoi pour confirmer notre travail, nous avons effectué une série de mesures au moyen de la technique statique synthétique (PVT, avec cellule à volume variable, chapitre 3, paragraphe 5). Le traitement des données expérimentales effectués par la technique synthétique révèle une cohérence avec nos précédents travaux et confirme le désaccord de notre travail avec celui de Park et al.. Le graphique 4.2, où nous avons représenté le paramètre d'interaction binaire k_{ij} en fonction de la température traduit l'incohérence entre les travaux de Park et al. et les nôtres. La technique expérimentale utilisée par Park consiste à faire re circuler la phase vapeur où des variations de pression et de température peuvent engendrer un léger déplacement de l'équilibre (nous avons déjà commenté cette technique dans le chapitre 3, paragraphe 3).



Graphique 4.2 : Paramètre k_{ij} ajusté en fonction de la température, (●) Park et al., (▲) notre travail (PVT) et (♦) notre travail (méthode statique-analytique).

Les barres d'erreur correspondent aux écarts types calculés à partir de la matrice variance-covariance lors de la détermination des paramètres d'interaction binaires.

Bien que provenant de deux techniques complètement différentes, aucune différence significative (voir tableau 4.12) ne peut être mise en évidence sur la courbe de bulle, ce qui permet une bonne garantie quand à la fiabilité de nos résultats.

IV.3. Le système binaire hydrocarbure (propane)+R227ea :

IV.3.1. Le Propane (R290) :

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

La formule chimique de ce réfrigérant est : C_3H_8 (Masse molaire : 44.9 $g.mol^{-1}$)

Les coordonnées critiques de ce composé sont :

P_C (MPa)	T_C (K)	ω
4.25	369.83	0.1523

Tableau 4.8: Propriétés du R290 d'après : Reid, Prausnitz and Poling, the properties of gases and liquids, Fourth edition – McGraw-Hill Book Company.

Dans un premier temps l'étude du R290 a nécessité la mesure des tensions de vapeur avec la cellule avec échantillonneur mobile (chapitre II). Nous avons ajusté les coefficients de la fonction alpha de Mathias-Copeman associée à l'équation cubique SRK à partir des tensions de vapeur calculées par la corrélation de Mc Linden [57] pour un domaine de température plus élargi. Le tableau 4.9 montre que les pressions expérimentales (précision ±0.001 MPa) et calculées par la corrélation sont en bon accord (déviation relative de 0.09% avec un biais de -

0.06%). Les valeurs des coefficients de la fonction Alpha de Mathias-Copeman sont consignées dans le tableau 4.10.

T(K)	P_{exp}(MPa)	P_{cal}(MPa)
277.17	0.536	0.535
283.22	0.638	0.638
288.26	0.734	0.734
293.27	0.838	0.839
298.30	0.955	0.955
302.27	1.055	1.055
308.80	1.236	1.236
311.80	1.326	1.326
313.24	1.370	1.371
318.22	1.537	1.536
323.22	1.716	1.715
328.26	1.911	1.911
333.29	2.120	2.122
338.31	2.346	2.350
343.26	2.591	2.593
348.31	2.852	2.859
353.41	3.134	3.149

Tableau 4.9 : Pressions expérimentales et calculées du R290.

C_1	0.789
C_2	-0.894
C_3	2.716

Tableau 4.10 : Coefficients de Mathias Copeman déterminés à partir de la corrélation de Mc Linden [57].

IV.3.2 : Etude du mélange :

Les résultats expérimentaux sont obtenus avec la cellule avec les deux échantillonneurs fixes (chapitre II) à différentes températures (293.16, 303.15, 313.15, 333.15, 343.15, 353.18 K). Les résultats sont présentés en annexe 5. La précision sur les compositions est de 1%. Nous avons utilisé les règles de mélange MHV1 associées au modèle de coefficient d'activité NRTL (α_{ij}=0.3) pour représenter les résultats et ajuster les paramètres. La fonction objectif utilisée porte à la fois sur les pressions et les compositions de la phase vapeur.

$$F = \frac{100}{N}\left[\sum\left(\frac{P_{\exp}-P_{cal}}{P_{\exp}}\right)^2 + \sum\left(\frac{y_{\exp}-y_{cal}}{y_{\exp}}\right)^2\right] \quad 4.6$$

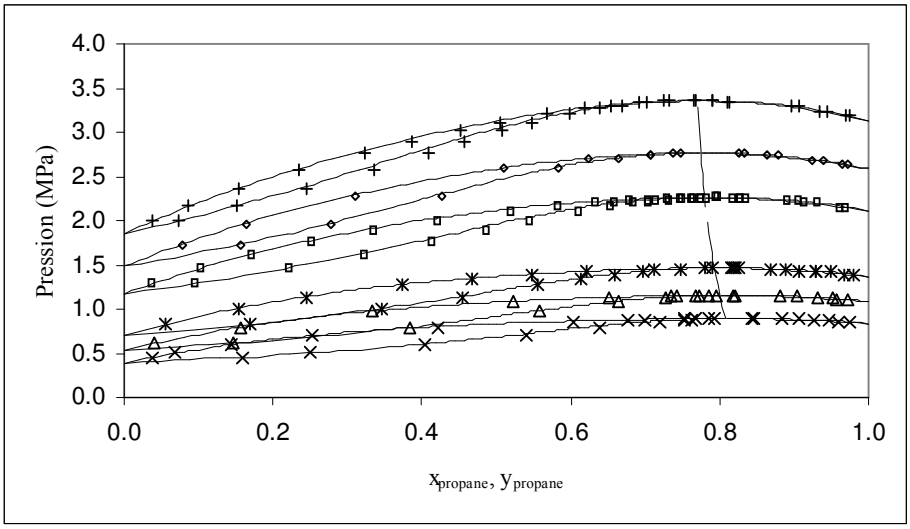
Les valeurs des biais et des écarts relatifs sont données dans le tableau 4.22.
Nous avons trouvé une dépendance en température pour les paramètres d'interaction binaire :

$$\tau_{12} = 3738 - 2.456 \times T \text{ (J/mol)} \quad 4.7$$

$$\tau_{21} = 1574 - 3.420 \times T \text{ (J/mol)} \quad 4.8$$

où l'indice 1 désigne le Propane et l'indice 2 désigne le R227ea.

Globalement, à partir de nos corrélations, les écarts relatifs (voir tableau 4.11) sont inférieurs à 1% et relativement bien dispersés (biais inférieur à 0.5% en moyenne). Les données expérimentales ainsi que la modélisation sont représentées sur le graphique 4.3. De même, nous avons représenté la ligne azéotropique. De plus, lorsque la pression augmente l'azéotrope se retrouve enrichi en composé le plus polaire, c'est à dire en R227ea.



Graphique 4.3 : Equilibre liquide vapeur du système Propane-R227ea.
(×) 293.16 K ; (Δ) 303.15 K ; (∗) 313.15 K ; (□) 333.15 K ; (◊) 343.16 K ; (+) 353.18 K.
(-) modélisation ; (--) : ligne azéotropique.

	Pression		**Compositions**	
T (K)	**Biais (%)**	**Déviations relatives absolues (%)**	**Biais (%)**	**Déviations relatives absolues (%)**
293.16	0.23	0.57	1.33	1.33
303.15	0.57	0.60	-0.11	0.63
313.15	0.33	0.36	0.34	0.53
333.15	0.31	0.38	0.57	0.57
343.15	0.11	0.37	0.17	0.54
353.18	-0.12	0.51	0.79	0.82
Moyenne	0.24	0.47	0.51	0.74

Tableau 4.11 : Tableau des biais et des déviations relatives absolues.

IV.3.3. Comparaison avec la littérature :

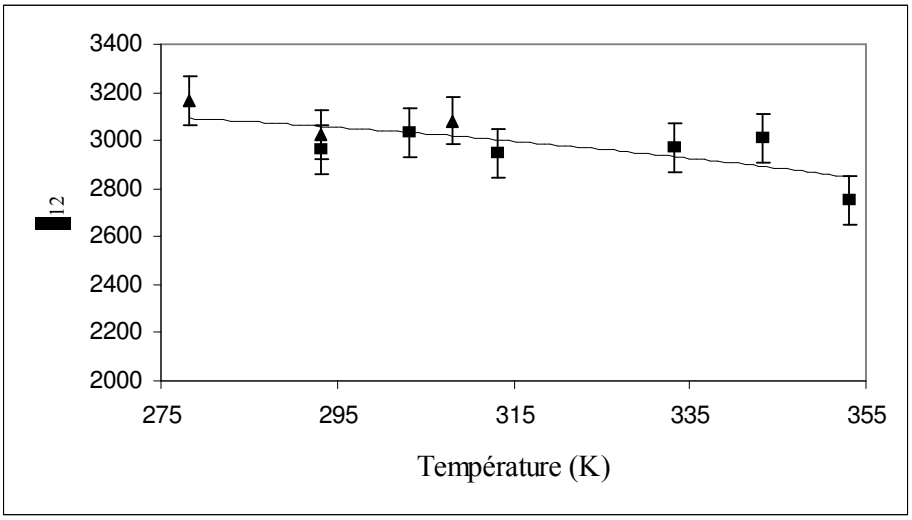
Bobbo et al. [24] ont également travaillé sur ce système au moyen d'une technique à recirculation de la phase vapeur (chapitre II) à trois températures 278.15, 293.15 et 308.15 K. Nous nous sommes comparés à leur travail en utilisant les mêmes modèles que ceux cités précédemment. Les graphiques 4.4 et 4.5 montrent l'évolution des deux paramètres NRTL, τ_{ij}, en fonction de la température. Ces paramètres sont bien corrélés entre 278.15 et 353.15 K. Les deux sources de données ne permettent pas de dégager de différences significatives de qualité de l'une ou l'autre source. Les dépendances en température pour les paramètres d'interaction binaire sont :

$$\tau_{12} = 2258 + 7.913 \times T - 0.01766 \times T^2 \text{ (J/mol)} \quad 4.9$$

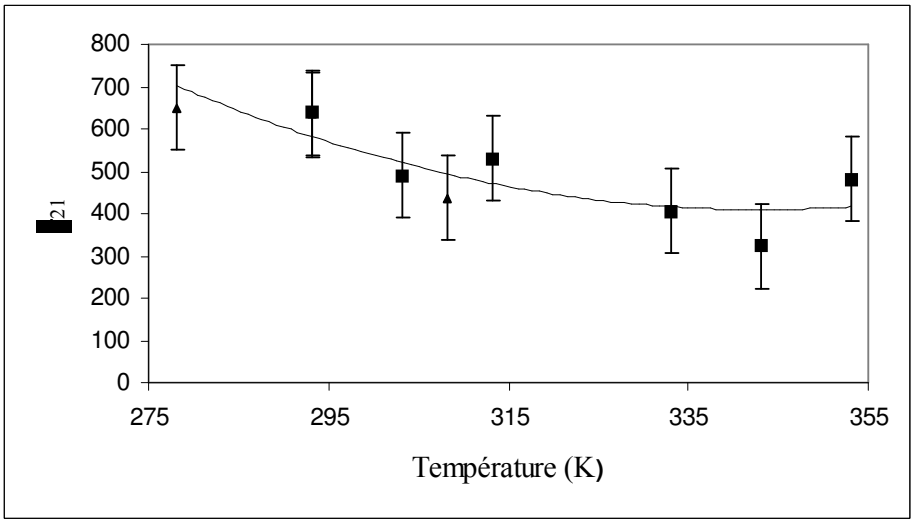
$$\tau_{21} = 8582 - 47.653 \times T + 0.06947 \times T^2 \text{ (J/mol)} \quad 4.10$$

L'indice 1 désigne le R290, l'indice 2 le R227ea.

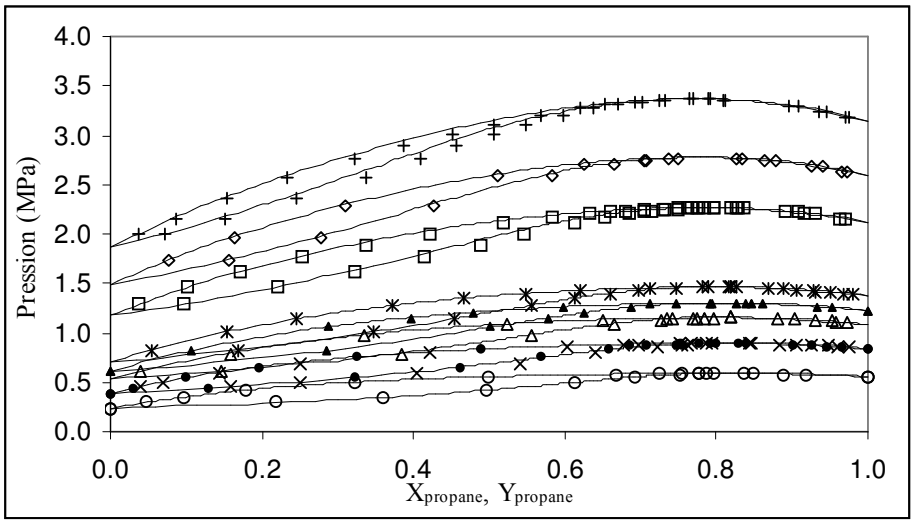
Le graphique 4.6 compare nos isothermes à celles de Bobbo et al.. Le tableau 4.23 montre les écarts en utilisant les corrélations 4.9 et 4.10. Les barres d'erreur correspondent aux écarts types calculés à partir de la matrice variance-covariance lors de la détermination des paramètres d'interaction binaires.



Graphique 4.4 : Evolution du paramètre d'interaction τ_{12} en fonction de la température, (▲) Bobbo et al. ; (■) notre travail.



Graphique 4.5 : Evolution du paramètre d'interaction τ_{21} en fonction de la température, (▲) Bobbo et al. ; (■) notre travail.



Graphique 4.6 : Equilibre liquide vapeur du système Propane-R227ea
(×) 293.16 K ; (Δ) 303.15 K ; (∗) 313.15 K ; (□) 333.15 K ; (◊) 343.16 K ; (+) 353.18 K.
Bobbo et al. : (○) 278.15 K, (●) 293.15 K ; (▲) 308.15 K.
(-) modélisation

		Pression		Compositions	
	T (K)	Biais (%)	Déviations relatives absolues (%)	Biais (%)	Déviations relatives absolues (%)
Notre travail	293.16	-0.53	0.66	1.17	1.17
	303.15	-0.42	0.43	0.36	0.42
	313.15	-0.13	0.16	0.26	0.31
	333.15	-0.39	0.49	0.93	0.93
	343.15	-0.46	0.46	0.13	0.51
	353.18	-0.66	0.67	1.01	1.02
Bobbo et al.	278.15	-0.14	0.54	-0.65	0.74
	293.15	-0.08	0.37	-0.03	0.36
	308.15	-0.15	0.19	-0.26	0.31

Tableau 4.12 : Tableau des biais et des déviations relatives absolues, comparaison avec le travail de Bobbo et al. [24].

Les valeurs des biais et des écarts relatifs sont en général inférieures à 1% pour les compositions et à 0.7% pour les pressions.

IV.4. Etude du système ternaire R32+R290+R227ea :

Nous avons étudiés les systèmes binaires R32+R227ea et R290 (propane)+R227ea. Avant d'étudier le système ternaire, il convient d'étudier le système R32+R290 (propane).

IV.4.1 Etude du système R32-R290 :

IV.4.1.1 Etude expérimentale :

Le système R32-R290 (Propane) a été étudié au moyen de la cellule avec échantillonneur mobile (chapitre II) pour 5 températures différentes : 278.10, 294.83, 303.23, 313.26 et 343.26 K. La démarche d'étude de ce système est la même que pour le système R290-R227ea. Dans un premier temps nous avons étudié les corps purs puis nous nous sommes intéressés au mélange. La particularité de ce mélange est qu'il présente le phénomène d'azéotropie et une enveloppe diphasique en deux parties à partir d'une certaine température. Les tensions de vapeur de chacun des composés sont données dans les tableaux 4.5 et 4.14.

Les tableaux 4.24, 4.25, 4.26, 4.27 et 4.28 présentent les résultats expérimentaux aux différentes températures. A 343.26 K, le système présente deux points critiques. Nous avons utilisé les règles de mélange de MHV1 associées au modèle de coefficient d'activité NRTL (α_{ij}=0.3) pour représenter les résultats et ajuster les différents paramètres. La fonction objectif utilisée ce porte sur les pressions. Nous avons choisi cette fonction objective car l'ajustement sur les pressions expérimentales donne un bon résultat sur les compositions (faibles écarts).

$$F = \frac{100}{N}\left[\sum\left(\frac{P_{\exp} - P_{cal}}{P_{\exp}}\right)^2\right] \qquad 4.11$$

Les valeurs des biais et des écarts relatifs apparaissent dans le tableau 4.13.
Nous avons trouvé une dépendance en température pour les paramètres d'interactions binaires :

$$\tau_{12} = 23580 - 133.44 \times T + 0.215 \times T^2 \text{ (J/mol)} \qquad 4.12$$

$$\tau_{21} = -8387 + 77.35 \times T - 0.139 \times T^2 \text{ (J/mol)} \qquad 4.13$$

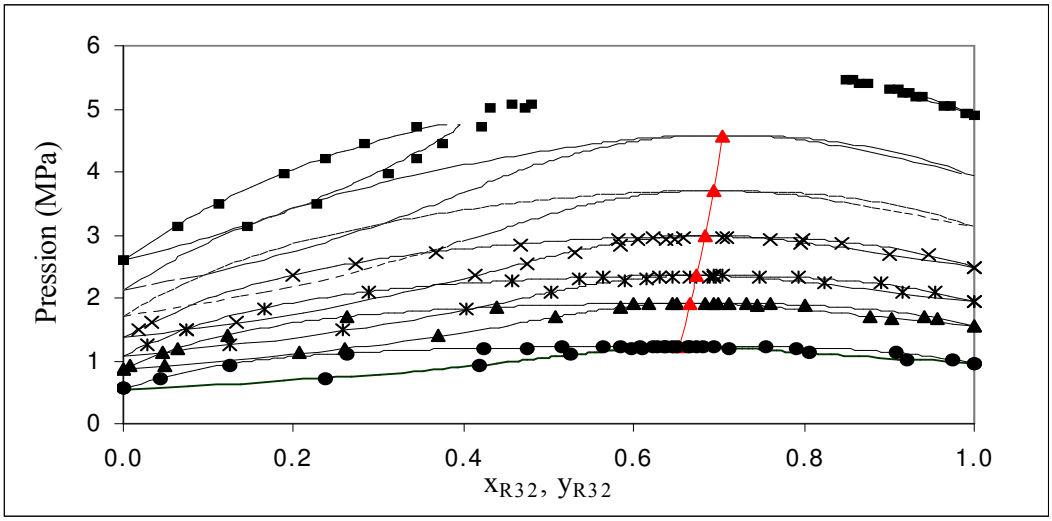
où l'indice 1 désigne le R32 et l'indice 2 désigne le Propane.

	Pression		**Compositions**	
T(K)	**Biais (%)**	**Déviations relatives absolues (%)**	**Biais (%)**	**Déviations relatives absolues (%)**
278.10	0.25	0.50	-0.18	0.96
294.83	0.10	0.33	-0.59	1.18
303.23	0.22	0.43	-0.32	1.24
313.26	0.14	0.26	0.02	1.15
343.26	0.09	0.26		

Tableau 4.13 : Tableau des biais et des déviations relatives absolues.

Lorsque la température augmente, l'azéotrope est enrichi en R32, le composé le plus polaire. L'ajustement de l'isotherme à 343.26 K s'avère plus difficile que les autres (Graphique 4.7). d'où un doute sur la qualité des résultats de cette isotherme. Pour vérifier la fiabilité de nos valeurs nous avons utilisé la technique expérimentale dîtes statique-synthétique (PVT). Les résultats complémentaires sont en annexe 5. Nous pouvons constater que les deux techniques expérimentales donnent des résultats qui sont en accord. Le problème n'est donc pas

expérimental mais lié à la modélisation et plus particulièrement au calcul des densités liquides. En effet, au point critique les densités liquides et vapeur sont identiques et une erreur de calcul des densités entraîne l'égalité des compositions liquides et vapeur. Ainsi, nous ne sommes pas dans un domaine diphasique.



Graphique 4.7 : Equilibre liquide vapeur du système R32 (1)-Propane (2)
(•) 278.10 K ; (▲) 294.83 K ; (*) 313.16 K ; (×) 333.23 K ; (■) 343.26 K.
(-) modélisation avec les règles de mélanges MHV1.
--- : prédiction à 323 K.
_ _ _ : prédiction à 333 K.
—▲—▲ : ligne azéotropique et position de l'azéotrope.

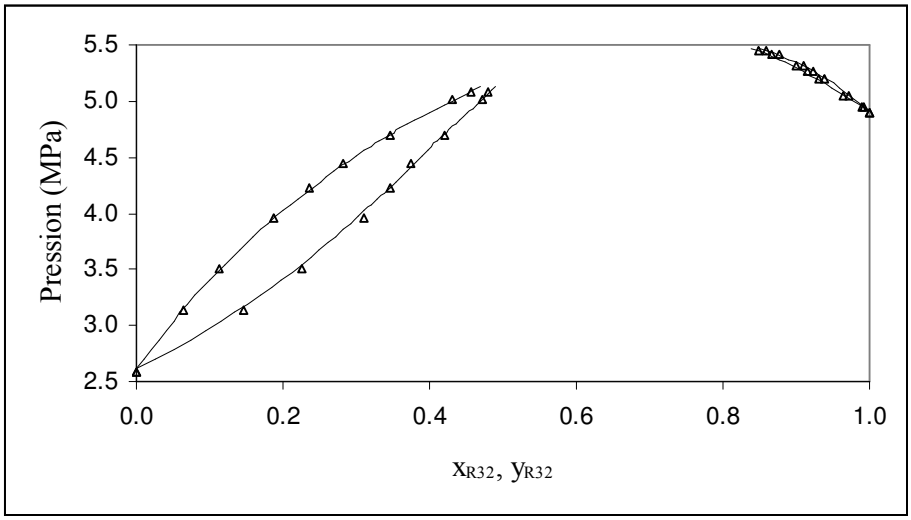
Pour cela nous avons changé notre modèle :
- L'équation cubique choisie est celle de Peng et Robinson (Avec des coefficients Mathias-Copeman données par la littérature « Reid, Prausnitz et Poling, the properties of gases and liquids, Fourth edition – McGraw-Hill Book Compagny », tableau 4.14). Nous avons préféré utiliser les valeurs des paramètres de Mathias-Copeman de la littérature car nous ne retravaillons que l'isotherme à 343.16 K.
- Les règles de mélanges utilisées sont celles de Wong-Sandler qui présentent plus de souplesse que les règles de mélanges MHV1 et permettent de mieux calculer les densités.
-Le modèle de coefficient d'activité choisi est toujours celui de NRTL.

Coefficients	R32	Propane
C_1	0.822	0.600
C_2	-0.398	-0.006
C_3	0.762	0.174

Tableau 4.14 : Coefficients de la fonction alpha de Mathias – Copeman associée avec l'équation d'état cubique de Peng et Robinson.

Les paramètres trouvés sont :
$\tau_{12} = 1883$ (J/mol) ±480
$\tau_{21} = 2725$ (J/mol) ±48
et $k_{12} = 0.35 \pm 0.015$

Le graphique 4.8 montre que les points expérimentaux et la prédiction de l'isotherme sont en accord.



Graphique 4.8 : Modélisation de l'isotherme à 343.26 K à l'aide de l'équation d'état cubique de Peng et Robinson + Les règles de mélanges de Wong-Sandler, (Δ) Points expérimentaux.

IV.4.1.2. Comparaison avec la littérature :

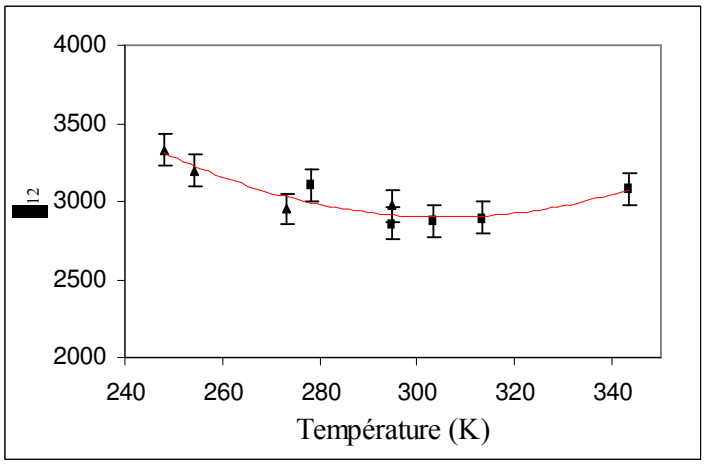
En 1997, Holcomb et al. [58] avaient prédit l'apparition d'une démixtion liquide-liquide aux alentour de 260 K. Bobbo et al. [25] qui ont également travaillé sur ce système n'ont toutefois pas mis en évidence cette démixtion liquide-liquide. Ils ont effectué plusieurs mesures entre 248.15 K et 294.91 K complémentaires à notre travail.
Nous avons ajusté leurs données avec les modèles RKS associé à la fonction alpha Mathias – Copeman, les règles de mélanges MHV1 et le modèle de coefficient d'activité NRTL.
Les graphiques 4.9 et 4.10 montrent la concordance entre leur travail et le notre, en effet les différents paramètres sont bien corrélés entre 248.15 K et 343.26 K.
Les valeurs des biais et des écarts relatifs sont indiquées dans le tableau 4.15, Les écarts relatifs sont en général inférieurs à 1% pour la composition en phase vapeur et à 0.5% pour la pression.

Nous avons trouvé une dépendance en température pour les paramètres d'interaction binaire :

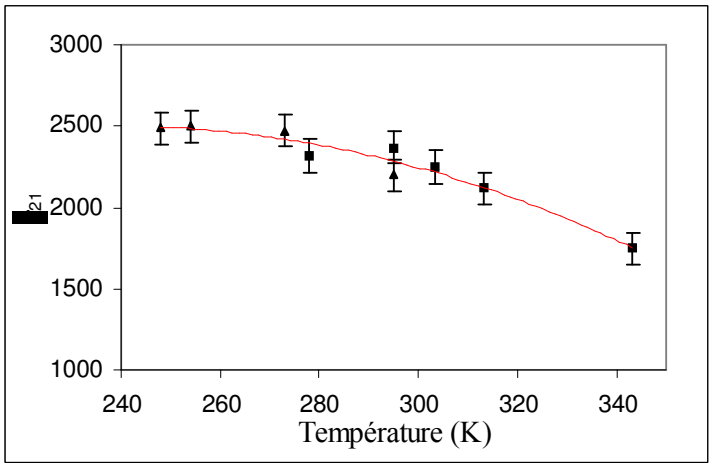
$$\tau_{12} = 19375 - 111.73 \times T + 0.189 \times T^2 \text{ (J/mol)} \quad 4.14$$

$$\tau_{21} = -3817 + 49.78 \times T - 0.098 \times T^2 \text{ (J/mol)} \quad 4.15$$

où l'indice 1 désigne le R32 et l'indice 2 désigne le R290.



Graphique 4.9 : Evolution du paramètre d'interaction τ_{12} en fonction de la température, (▲) Bobbo et al. ; (■) notre travail.



Graphique 4.10 : Evolution du paramètre d'interaction τ_{21} en fonction de la température, (▲) Bobbo et al. ; (■) notre travail.

Les barres d'erreur correspondent aux écarts types calculés à partir de la matrice variance-covariance lors de la détermination des paramètres d'interaction binaires.

		Pression		Compositions	
	T (K)	Biais (%)	Déviations relatives absolues (%)	Biais (%)	Déviations relatives absolues (%)
Bobbo and al	248.15	-0.18	0.26	0.46	0.63
	254.15	-0.11	0.45	-0.03	0.74
	273.15	-0.05	0.41	1.20	1.21
	294.91	-0.08	0.36	0.96	1.05
Notre travail	278.10	0.39	0.42	-0.09	0.74
	294.83	0.37	0.38	-0.25	0.79
	303.23	0.27	0.33	0.03	0.19
	313.26	0.12	0.16	0.29	0.75
	343.26	0.12	0.25		

Tableau 4.15 : Tableau des biais et des déviations relatives absolues, comparaison avec le travail de Bobbo et al. [25]

IV.4.1.3. Etude des points critiques :

Les appareillages de type statique-synthétique munis d'un tube saphir transparent permettent de visualiser le contenu de la cellule d'équilibre et sont bien adaptés à l'étude des points critiques. Il faut savoir que la transition super critique – sous critique s'accompagne par la formation d'un brouillard. En effet, comme les densités des phases liquide et vapeur sont voisines, nous avons des micro gouttes de liquide en suspension. La lumière se retrouve ainsi dispersée. Au cours de l'étude de ce système (R32 (1)-Propane (2)), à 343.26 K avec la méthode statique-analytique, nous avons mis en évidence la présence de deux points critiques. Deux points critiques ont été mesurés (Tableau 4.16) avec la méthode statique-synthétique.

T (K)	P (MPa)	x_1
342.50	5.210	0.527
344.00	5.532	0.866

Tableau 4.16 : Autres points critiques.

Van Poolen et al. (2001) [59] ont déterminé une corrélation permettant de représenter la ligne des points critiques. Pour cela ils ont effectué des mesures de points critiques puis ils ont ajusté les coefficients des corrélations suivantes :

$$T_{C,mélange} = x_1 T_{C,1} + (1-x_1) T_{C,2} + G_{T1} x_1 (1-x_1) + \sum_{i=2}^{3} G_{Ti} x_1 (1-x_1)(2x_1-1)^{i-1} \qquad 4.16$$

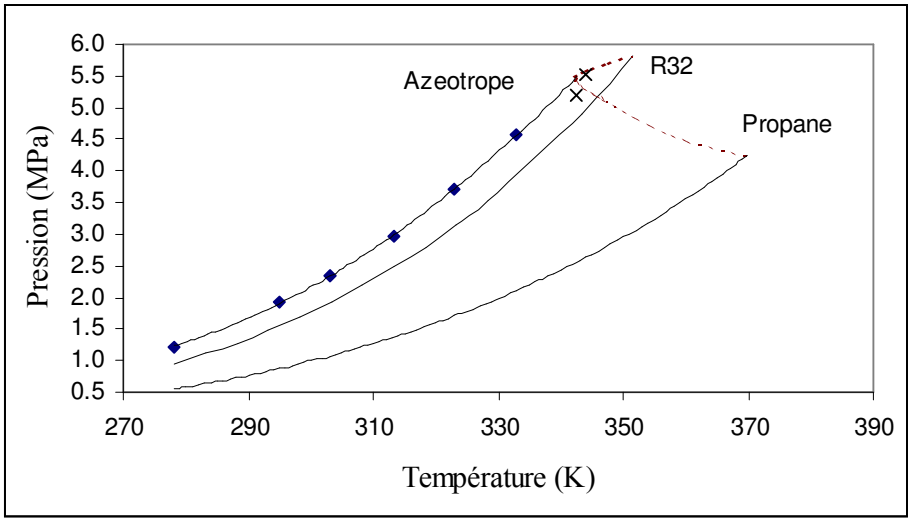
$$P_{C,mélange} = x P_{C,1} + (1-x_1) P_{C,2} + G_{P1} x_1 (1-x_1) + \sum_{i=2}^{3} G_{Pi} x_1 (1-x_1)(2x_1-1)^{i-1} \qquad 4.17$$

où les coefficients sont :

G_{T1} (K)	-0.62240×10^{2}
G_{T2} (K)	-0.37123×10^{1}
G_{T3} (K)	-0.43688×10^{2}
G_{P1} (MPa)	0.77170
G_{P2} (MPa)	-0.96431
G_{P3} (MPa)	-0.90849

Tableau 4.17 : Coefficients des corrélations de calcul des coordonnées critiques.

Les deux points critiques mesurés ne sont pas trop éloignés de la ligne des points critiques tracée à partir de la corrélation (graphique 4.11).



Graphique 4.11 : Diagramme PT du système R32-R290, (♦) calcul de l'azéotrope, (×) points critiques expérimentaux. La ligne en pointillée correspond à la ligne des points critiques calculée à partir des équations 4.16 et 4.17. La ligne continue correspond aux tensions de vapeur du composé pur (R32 et propane).

IV.4.2. Comparaison de performances des mélanges R32+R290, R227ea+R290 :

Pour comparer les deux mélanges, nous allons considérer une machine frigorifique permettant de maintenir une température constante de 293.15 K dans une enceinte. La température extérieure est fixée à 313.15 K. La machine frigorifique (chapitre I) est constituée d'un évaporateur, d'un condenseur, d'une vanne de détente (détente Joule-Thompson) et d'un compresseur (rendement isentropique de 80%).
Le calcul du COP (Coefficient de Performance) s'effectue en considérant le rapport entre la chaleur enlevée à l'enceinte par rapport au travail apporté pour réaliser cette opération (chapitre 1, équation 1.1). La valeur du COP maximum est de 14.66.
La composition du mélange R32+R290 est 0.665 (en R32), composition de l'azéotrope à 293.15 K et la composition du mélange R227ea+R290 est 0.809 (en R290).
Les graphiques 4.12 et 4.13 montrent les cycles de Perkins-Evans dans les diagrammes de Mollier (l'enthalpie de référence est prise égale à 0 pour T=298.15 K et P=1 atm).

Pour le calcul de l'enthalpie, nous avons utilisé la relation de calcul suivante (phase vapeur) :

$$H^{vapeur}(T,P,z) = H^{rèf}(298.15K, 1\ atm, z) + \int_{298.15}^{T} C_P^{GP} dT + H^{résisuel}(T,P,z) \qquad 4.18$$

Le calcul de l'enthalpie résiduelle s'effectue selon la relation 4.19.

$$H^{résiduel}(T,P,z) = \int_{\infty}^{v} \left[v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \right] dv \qquad 4.19$$

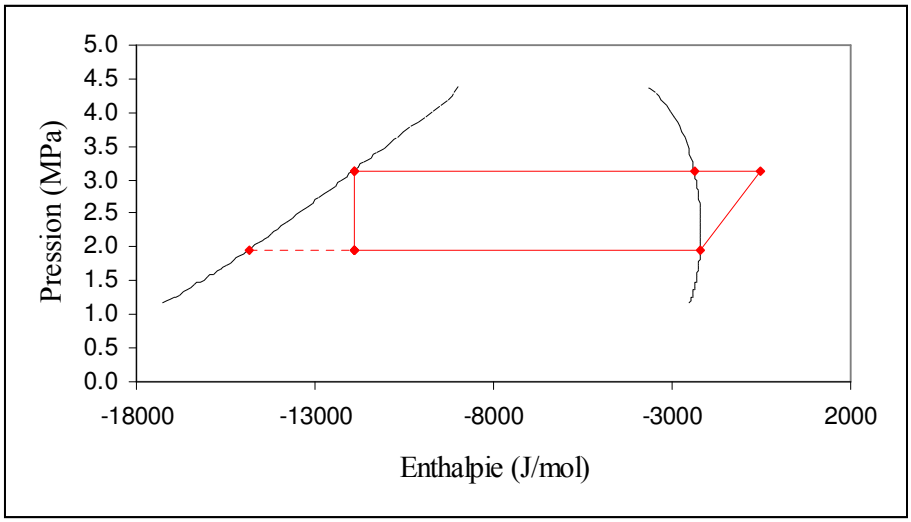
Le calcul de la pression et du volume s'effectue par le biais de l'équation d'état où les paramètres sont calculés à la composition z.

Le calcul de l'enthalpie de la phase liquide nécessite le calcul de l'enthalpie de vaporisation.

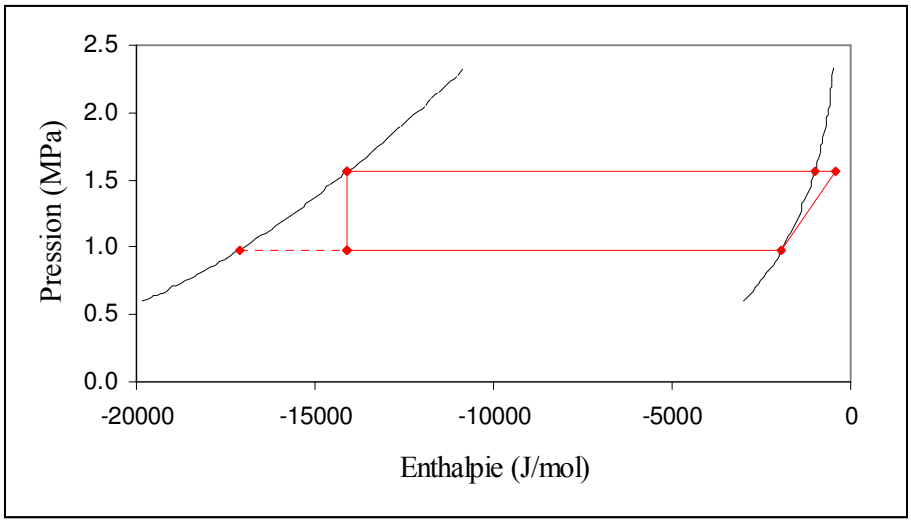
$$\Delta H^{vap}(T,z) = T\left(v^{vapeur} - v^{liquide}\right)\left(\frac{\partial P^{sat}}{\partial T}\right)_{équilibre} \qquad 4.20$$

et

$$H^{liquide}(T,P,z) = H^{vapeur}(T,P,z) - \Delta H^{vap}(T,z) \qquad 4.21$$



Graphique 4.12 : Cycle de Perkins Evans du mélange R32+R290.



Graphique 4.13 : Cycle de Perkins Evans du mélange R227ea+R290.

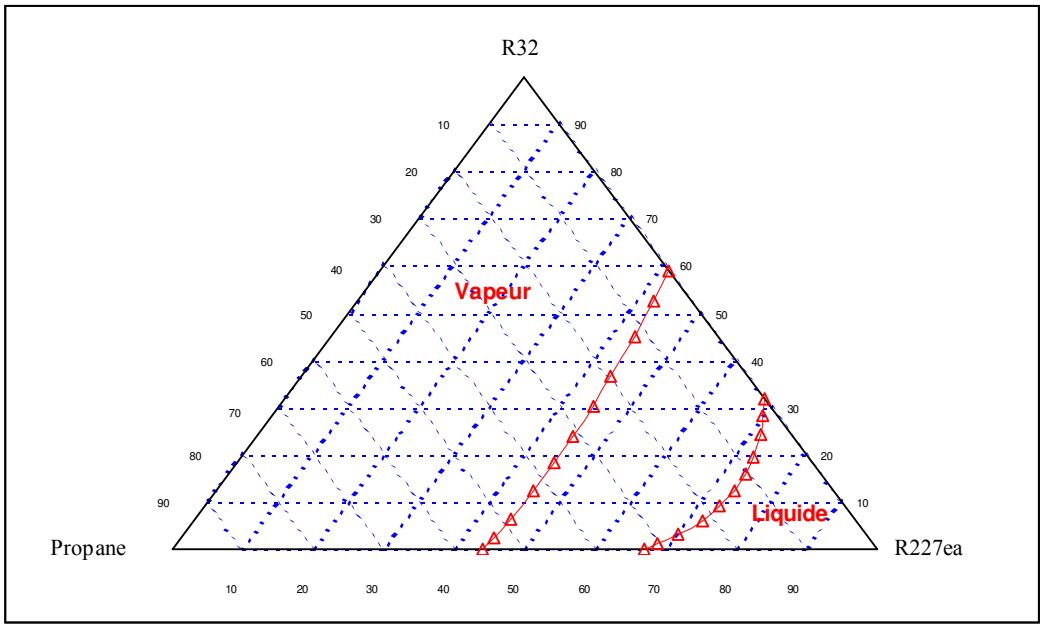
Les COP sont calculés avec les modèles suivants :
Redlich et Kwong pour l'équation d'état, Mathias-Copeman pour la fonction alpha, la règle de mélange MHV1 et le modèle de solution NRTL (α_{ij}=0.3). Les paramètres utilisés sont ceux des équations 4.7 et 4.8 pour le système R290+R227ea et ceux des équations 4.14 et 4.15 pour le système R32+R290.
Les résultats sont :

Pour le système R290+R227ea : 8.14
Pour le système R32+R290 : 5.84

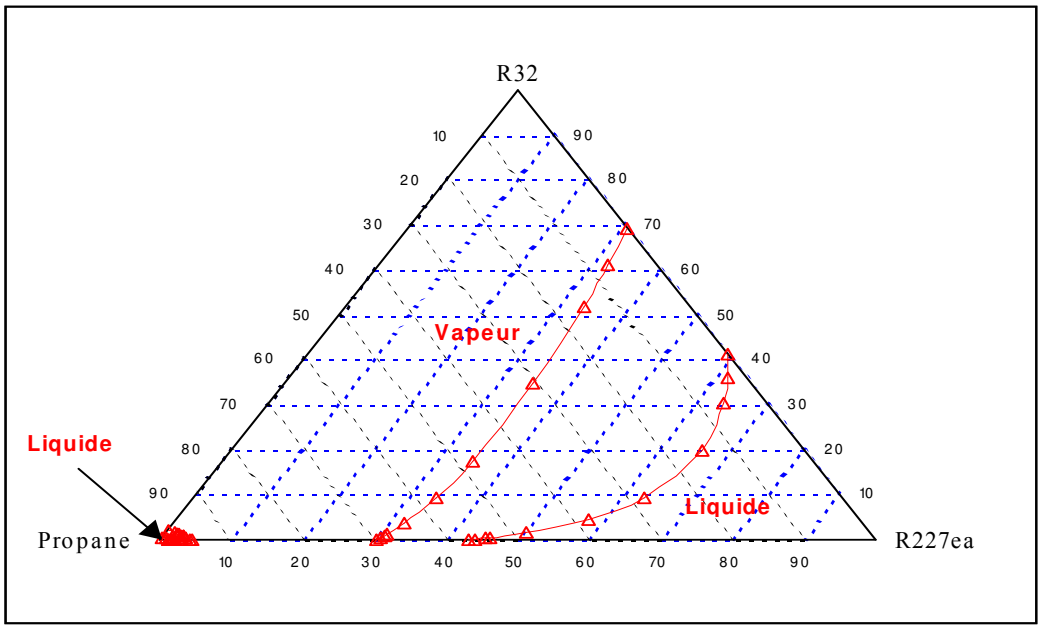
Le mélange R227ea+R290 a un meilleur coefficient de performance car il contient beaucoup d'hydrocarbure. Cependant, du point de vue sécurité, il contient beaucoup trop de propane et est par conséquent très inflammable (bien que le R227ea soit un agent d'extinction).

IV.4.3. Etude du système ternaire R32+R290+R227ea :

Pour l'étude de ce système, nous avons utilisé l'équation cubique RKS, associée à la fonction alpha de Mathias Copeman. La règle de mélange utilisée est MHV1 et le modèle de coefficient d'activité est NRTL. Tous les paramètres utilisés ont été ajustés sur les trois systèmes binaires. Nous avons représenté deux diagrammes :
-Le premier pour T= 293 K et P= 8.5 bar.
-Le second pour T=300 K et P= 9 bar.
Les graphiques 4.14 et 4.15 illustrent les diagrammes de phases.



Graphique 4.14 : Diagramme de phase du système R32-R290 (propane)-R227ea pour T=300 K et P=9 bar.

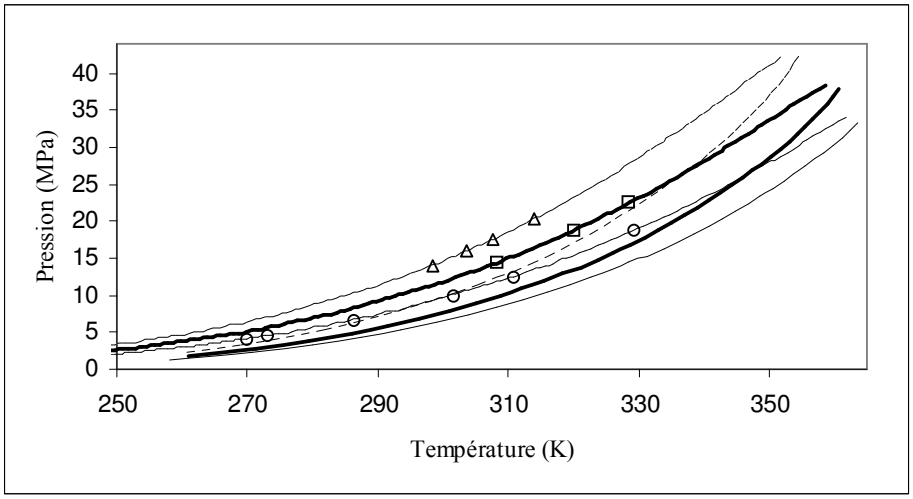


Graphique 4.15 : Diagramme de phase du système R32-R290 (propane)-R227ea pour T=293 K et P=8.5 bar.

Sur le graphique 4.15, nous constatons qu'il y a une zone d'équilibre liquide vapeur lorsque nous approchons du propane pur. Ceci s'explique par l'analyse de chacun des systèmes binaires R290+R227ea et R32+R290. Pour le système R290+R227ea à 8.5 bar, nous avons deux points d'équilibre. La phase liquide du premier point est riche en R227ea tandis que la phase liquide du second point est riche en propane. Concernant le système R32+R290 à la même pression il n'y a qu'un point d'équilibre dont la phase liquide est riche en propane.

Pour compléter le travail sur l'étude du système ternaire, nous avons effectué des mesures à l'aide de la technique synthétique de la cellule à volume variable (chapitre II). Pour trois compositions, nous avons déterminé le point de bulle pour plusieurs températures. Les résultats sont présentés en annexe 5. Nous avons comparé la valeur expérimentale de la pression avec la valeur calculée par le modèle suivant :

Redlich et Kwong + Mathias-Copeman + MHV1 + NRTL avec les paramètres d'interaction binaire déterminés lors de l'étude de chacun des systèmes binaires correspondants (Eqs 4.4, 4.5, 4.7, 4.8, 4.14, 4.15). La prédiction donne des résultats remarquables même en dehors du domaine de température d'étude (pour les températures inférieures à 273.15K).



Graphique 4.16 : Enveloppe de phases du système R32 + R290 + R227ea pour 3 compositions.

Les écarts sont inférieurs à 0.014 MPa, ce qui montre la bonne concordance entre les différents systèmes binaires et le système ternaire.

IV.5. Le Système R227ea + Dioxyde de carbone :

Nous avons étudié ce système à 8 températures 276.01, 293.15, 303.15, 305.17, 313.15, 333.15, 353.15 et 367.30 K. Ce système ne présente pas d'azéotrope. Trois températures sont inférieures à la température critique du CO_2.

IV.5.1. Etude des corps purs :

Pour le CO_2, nous avons ajusté les coefficients de la fonction alpha de Mathias-Copeman associé à l'équation cubique Peng et Robinson sur les tensions de vapeur générée par la corrélation suivante (Eq. 4.21).

$$P^{sat} = e^{\left(A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + D \times T^{E} \right)} \qquad 4.21$$

Les paramètres sont donnés dans le tableau 4.36. Dans le tableau 4.37 sont consignées les pressions calculées par la corrélation et par l'équation cubique PR. Le tableau 4.39 présente les valeurs des paramètres de Mathias-Copeman.

A	B	C	D	E
140.54	-4735	-21.268	0.040909	1

Tableau 4.18 : Paramètres de la relation de calcul des tensions de vapeur du CO_2.

T (K)	P_{cor} (MPa)	P_{cal} (MPa)
250.15	1.7969	1.7971
255.15	2.0972	2.0970
260.15	2.4329	2.4325
265.15	2.8066	2.8063
270.15	3.2210	3.2211
275.15	3.6793	3.6799
280.15	4.1845	4.1855
285.15	4.7401	4.7412
290.15	5.3498	5.3502
295.15	6.0176	6.0160
300.15	6.7477	6.7423
304.20	7.3896	7.3772

Tableau 4.19 : Pressions calculées par la corrélation (P_{cor}) et calculées par l'équation cubique (P_{cal}) du CO_2.

C_1	0.696
C_2	-0.098
C_3	0.4598

Tableau 4.20 : Coefficients de la fonction alpha de Mathias – Copeman pur le CO_2.

Nous avons remesuré les tensions de vapeur du R227ea (précision ± 0.001 MPa) (tableau 4.39) et ajustés les coefficients de la fonction alpha de Mathias-Copeman associé avec PR. La déviation relative est de 0.06% avec un biais de -0.03%.Les résultats sont dans le tableau 4.40.

T(K)	P_{exp}(MPa)	P_{cal}(MPa)
276.01	0.217	0.217
293.15	0.389	0.389
303.15	0.528	0.528
353.16	1.858	1.859
333.15	1.176	1.175
367.30	2.499	2.505

Tableau 4.21 : Pressions expérimentales et calculées du R227ea.

C_1	0.914
C_2	-0.603
C_3	2.647

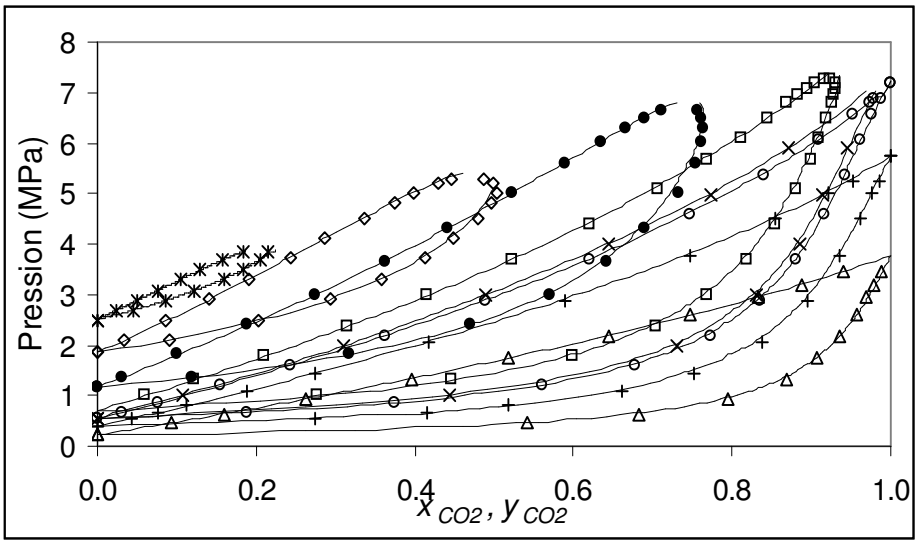
Tableau 4.21 : Coefficients de la fonction alpha de Mathias–Copeman pour le R227ea.

IV.5.2. Etude du mélange :

Les résultats expérimentaux aux différentes températures sont en annexe 5. Nous avons utilisé les règles de mélange de Wong-Sandler (chapitre III) associées au modèle de coefficient d'activité NRTL (α_{ij}=0.3) pour représenter les résultats et avons ajusté leurs différents paramètres. En effet, nous avons montré que ce modèle permettait de bien représenter les points critiques. Afin d'avoir une bonne représentation de la phase vapeur pour les températures supérieures à celle de la température critique du CO_2, nous avons choisi une fonction objectif sur les pressions et les compositions en phase vapeur.

$$F = \frac{100}{N}\left[\sum_{1}^{N}\left(\frac{P_{\exp}-P_{cal}}{P_{\exp}}\right)^2 + \sum_{1}^{N}\left(\frac{y_{\exp}-y_{cal}}{y_{\exp}}\right)^2\right] \qquad 4.22$$

Les valeurs des paramètres d'interaction binaire sont dans le tableau 4.22.
Les valeurs des biais et des écarts relatifs sont indiquées dans le tableau 4.23. Les écarts relatifs sont en général inférieures à 0.9 % pour la composition en phase vapeur et à 0.5 % pour la pression.
Les différentes isothermes sont présentées sur le graphique 4.17.



Graphique 4.17 : Isothermes d'équilibres liquide-vapeur du système CO_2 (1)-R227ea (2), (Δ) 276.01 K, (+) 293.15 K, (o) 303.15 K, (×) 305.15 K, (□) 313.15 K, (●) 333.15 K, (◊) 353.15 K, (∗) 367.30K.

T(K)	τ_{12} (J/mol)	τ_{21} (J/mol)	k_{12}
276.01	3356	-1472	0.269
293.15	3606	-1606	0.283
303.15	1951	-874	0.299
305.17	3797	-1917	0.288
313.15	1990	-890	0.308
333.15	3639	-1839	0.322
353.15	9758	-3105	0.331
367.30	17599	-2223	0.342

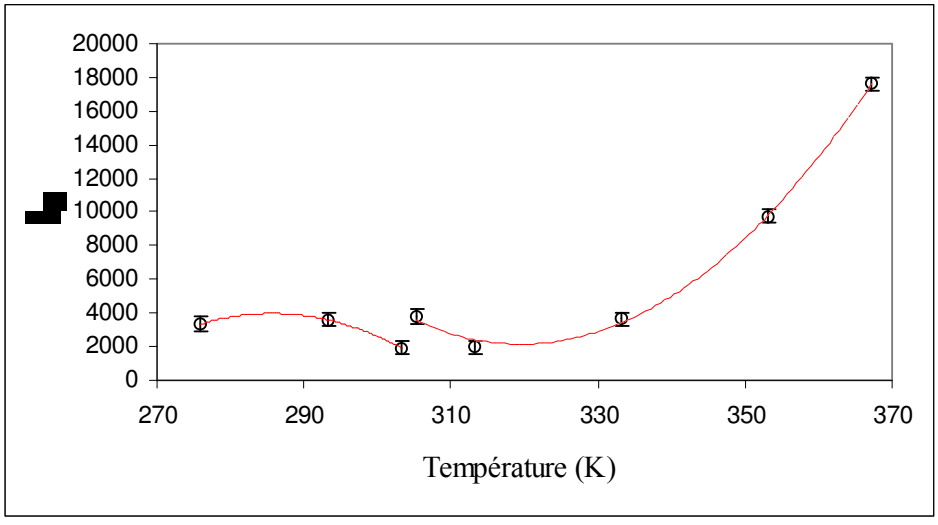
Tableau 4.22 : Valeurs des paramètres d'interaction (règles de mélange de Wong-Sandler).

IV.5.3. Etude des paramètres d'interaction binaire :

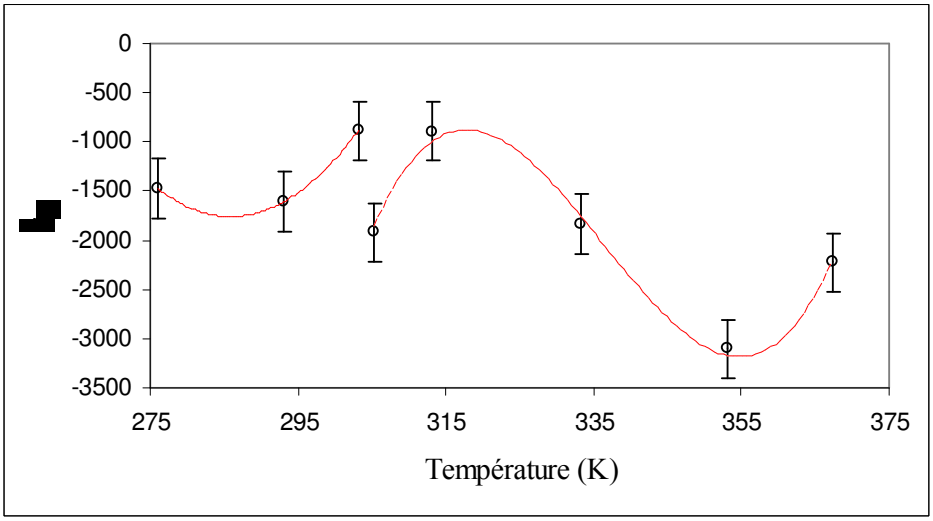
L'étude de la dépendance des paramètres d'interaction binaire en fonction de la température a révélé une discontinuité au niveau de la température critique du CO_2 pour le mélange CO_2 (1)-R227ea (2). Les graphiques 4.18, 4.19 et 4.20 montrent l'évolution des paramètres d'interaction en fonction de la température ainsi que la discontinuité.

	Pression		Composition	
T (K)	**Biais (%)**	**Déviations relatives absolues (%)**	**Biais (%)**	**Déviations relatives absolues (%)**
276.01	-0.22	0.31	0.24	0.41
293.15	-0.37	0.60	0.62	0.62
303.15	-0.19	0.27	0.24	0.28
305.15	-0.12	0.28	0.24	0.39
313.15	-0.02	0.52	0.40	0.45
333.15	-0.08	0.38	0.41	0.69
353.15	-0.26	0.34	0.49	0.86
367.30	0.02	0.21	0.02	0.80

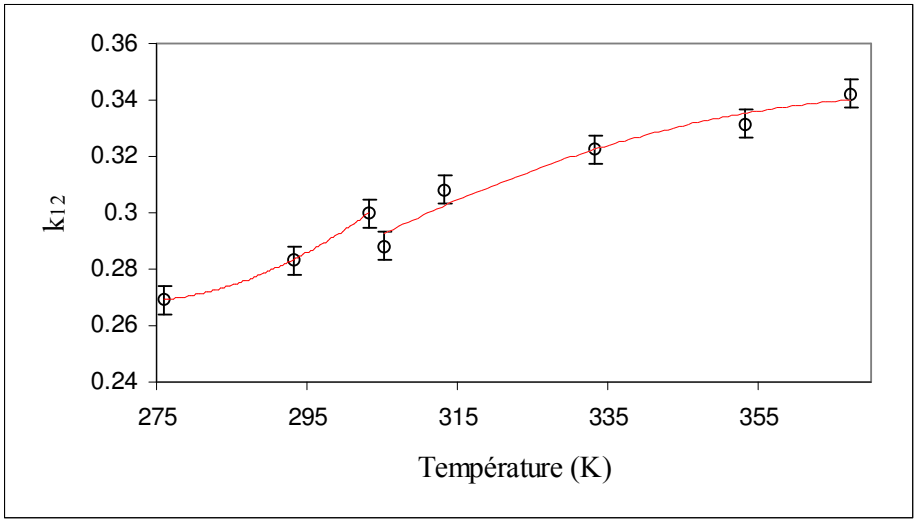
Tableau 4.23 : Tableau des biais et des déviations relatives absolues.



Graphique 4.18 : Evolution du paramètre NRTL τ_{12} en fonction de la température.



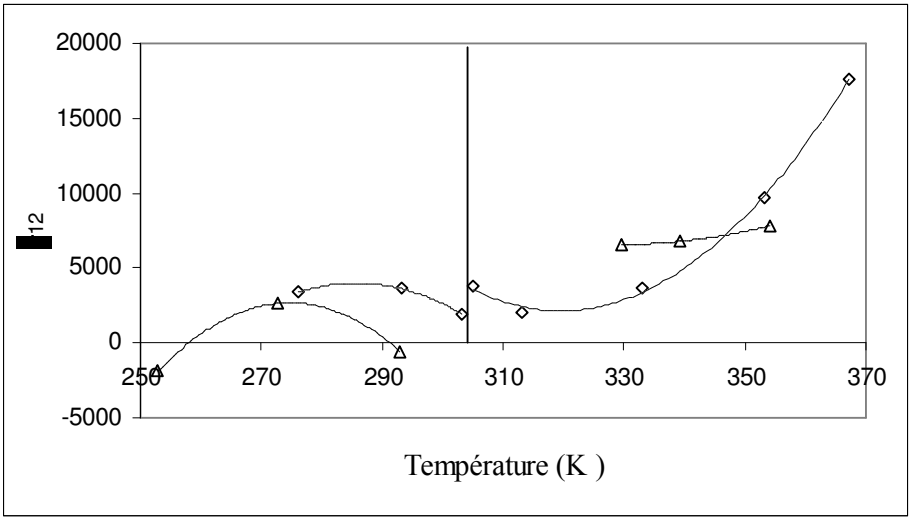
Graphique 4.19 : Evolution du paramètre NRTL τ_{21} en fonction de la température.



Graphique 4.20 : Evolution du paramètre k_{12} en fonction de la température.

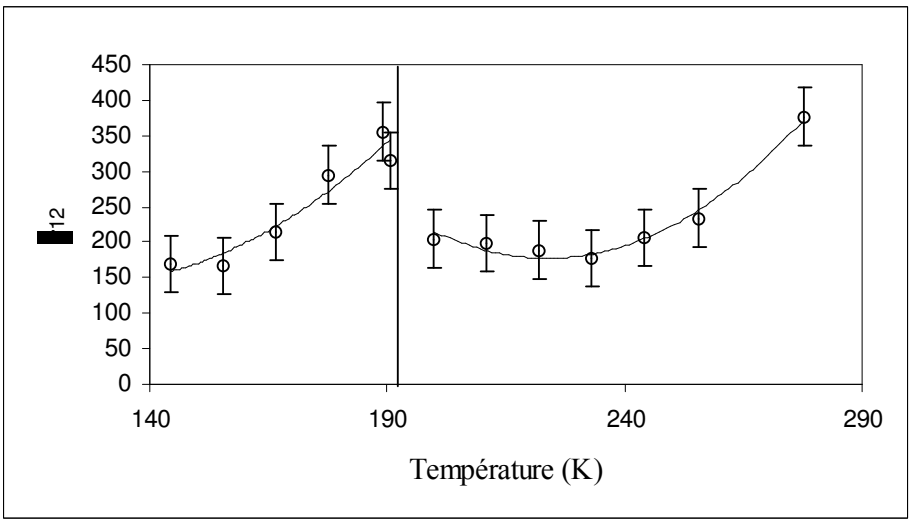
Les barres d'erreur correspondent aux écarts types calculés à partir de la matrice variance-covariance lors de la détermination des paramètres d'interaction binaires.

Nous avons étudié deux autres systèmes. Le premier concerne le système CO_2 + R134a [60], [61]. De la même manière avec le modèle de coefficient d'activité NRTL associé à la règle de mélange de Wong-Sandler. Si nous représentons τ_{12} en fonction de la température, nous retrouvons également une discontinuité. Le graphique 4.21 montre cette discontinuité pour un des paramètres du modèle NRTL.



Graphique 4.21 : Evolution du paramètre τ_{12} en fonction de la température.
(◊) CO_2 (1) + R227ea (2), (Δ) CO_2 (1) + R134a (2)

Nous avons aussi examiné le système Méthane + Butane [62]. Nous identifions une discontinuité au niveau de la température critique du méthane. Nous avons ajusté les données à l'aide du modèle de coefficient d'activité UNIQUAC associé à la règle de mélange Wong-Sandler. Sur le graphique 4.22, la discontinuité d'un des paramètres est très nette.



Graphique 4.22 : Evolution du paramètre τ_{12} UNIQUAC en fonction de la température.

IV.6. Conclusion :

Nous avons étudié différents systèmes de réfrigération incluant le R227ea (les systèmes binaires et ternaires). Aux températures d'études, certains de ces systèmes ont un comportement azéotropique. Le système R32+R290 présente deux points critiques pour une température inférieure à la température critique du R32. Nous avons également montré les limites du modèle SRK+MHV1+NRTL lors du calcul de ces points critiques. Enfin, la discontinuité des paramètres d'interaction binaire apparaît comme évidente au voisinage de la

température critique du composé le plus volatil. Les deux chapitres suivants nous permettrons de mieux comprendre les azéotropes et le calcul des points critiques.

Chapitre V
Détermination des azéotropes.

A l'intérieur de ce chapitre, nous allons présenter plus en détail le phénomène d'azéotropie. Après avoir rappelé les différents types d'azéotropes existants au moyen d'un tableau, nous présenterons le critère d'existence d'un azéotrope homogène. Enfin, nous présenterons différentes façons de calculer les azéotropes homogènes et la méthode que nous avons retenues pour les calculer.

Le phénomène d'azéotropie est assez répandu dans le domaine de la thermodynamique et du génie des procédés. Au cours des différents travaux expérimentaux, nous avons la présence d'azéotrope concernant les systèmes R32+R290 et R290+R227ea. Ce sont des azéotropes homogènes à pression maximale (pour une isotherme).

V.1. Présentation du problème :

Pour certains systèmes de réfrigérants, il existe des points (pression température et compositions) où la composition de la phase liquide et la composition de la phase vapeur est identique. La détermination précise de ce point particulier est importante en réfrigération. Pour cela, il convient d'analyser la sélectivité des produits les uns par rapport aux autres.
La sélectivité d'une espèce *i* par rapport à une espèce *j* s'exprime comme le rapport des constantes d'équilibre respectives (Eq. 1) :

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j} \qquad 5.1$$

Il convient de noter que ce rapport n'est pas constant mais qu'il évolue avec les concentrations des espèces en phase gaz et liquide, ainsi qu'avec la température et la pression. En techniques séparatives, la séparation de deux composés d'un mélange binaire n'est possible que si α_{12} est différent de 1. Cette séparation sera d'autant plus difficile que la sélectivité sera proche de 1 (le nombre d'étages théoriques sera très élevé) et impossible si la sélectivité vaut 1. En rectification, par exemple, lorsque le problème est rencontré nous parlons de frontière de distillation. Dans ce cas là, nous sommes en présence d'un azéotrope ou mélange azéotropique.

V.2. Définition de l'azéotrope :

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

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_i}\right)_T = 0 \text{ pour N composés.} \qquad 5.2$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_i}\right)_P = 0 \text{ pour N composés.} \qquad 5.3$$

$$y_i = x_i \text{ pour N composés.} \qquad 5.4$$

V.3. Les différents types d'azéotropes :

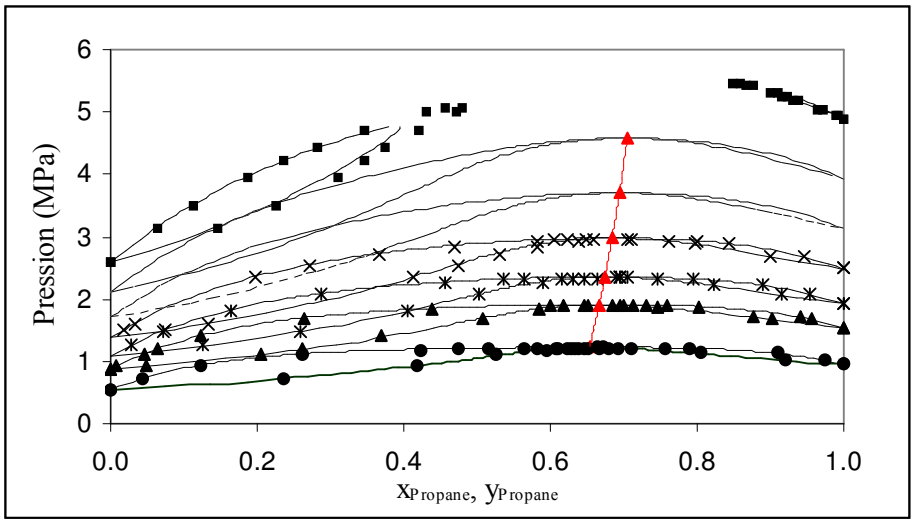
Nous pouvons classer les azéotropes en six catégories [63] :

Catégorie	Type d'azéotrope	Exemples
I	Homogène Pression maximale	1-propanol-eau éthanol -benzène
II	Hétéro azéotrope Pression maximale	1-butanol – eau eau – benzène
III	Homogène Pression minimale	Trichlorométhane – 2-butanone
IV	Homogène Pression maximale avec une zone d'immiscibilité	2-butanone – eau 2-butanol – eau
V	Double azéotrope Maximum et minimum local de la pression	Benzène – hexafluorobenzène Diéthylamine - méthanol
VI	Homogène Pression minimale avec une zone d'immiscibilité	Triéthylamine – acide acétique

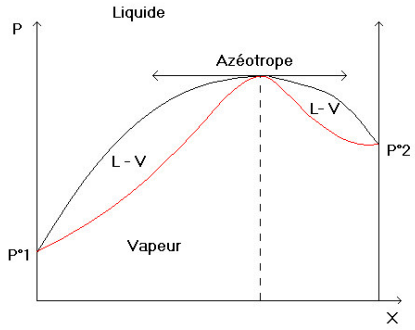
Tableau 5.1 : Les différents types d'azéotropes (température fixée).

V.4. Propriétés des azéotropes :

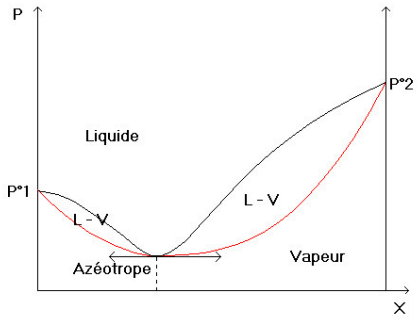
Un mélange ayant la composition de l'azéotrope se vaporise, pour une température ou une pression donnée comme un corps pur. Cependant, si la température ou la pression change, la composition de l'azéotrope évolue. Ainsi en effectuant une distillation sous deux pressions différentes, nous pourrons effectuer la séparation de deux composés d'un système azéotropique. Bien souvent, il ne peut exister un azéotrope que dans un domaine bien précis. C'est le cas du système dioxyde de carbone + éthane [64] et pour le système R32 + propane où l'azéotrope persiste jusque dans la zone critique. Au delà de la température « critique » où l'azéotrope disparaît, nous avons deux fuseaux bien distincts. Cette température est voisine des températures critiques des composés purs. Le graphique 5.1 illustre cet exemple pour le système R32 + propane étudié précédemment.



Graphique 5.1 : Equilibre liquide-vapeur du système R32-Propane
(•) 278.10 K ; (▲) 294.83 K ; (*) 313.16 K ; (×) 333.23 K ; (■) 343.16 K.
(-) modélisation avec les règles de mélanges MHV1.
--- : prédiction à 323 K, _ _ _ : prédiction à 333 K.
—▲—▲ : ligne azéotropique et position de l'azéotrope.



Graphique 5.2 : Azéotrope à maximum de pression (isotherme).



Graphique 5.3 : Azéotrope à minimum de pression (isotherme).

Un azéotrope à maximum de pression (Graphique 5.2) correspond à des déviations à l'idéalité « positives ». C'est à dire que l'enthalpie libre d'excès est positive et les coefficients d'activités sont supérieurs à l'unité (Eq. 5.5).

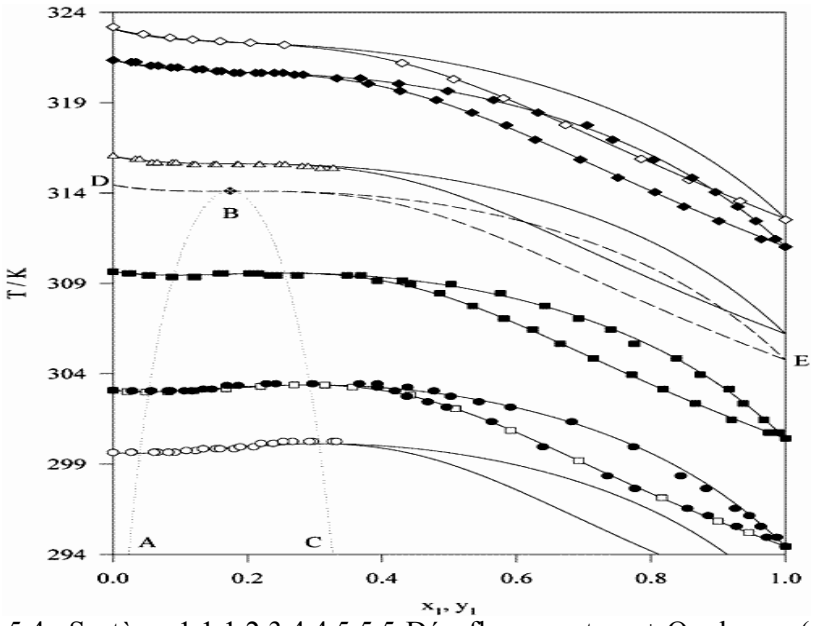
$$g^E > 0 \quad \gamma_i > 1 \qquad 5.5$$

Ces cas sont généralement observés pour des mélanges d'hydrocarbures avec des solvants polaires.
Un azéotrope à minimum de pression (Graphique 5.3) correspond à des déviations à l'idéalité « négatives ». C'est à dire que l'enthalpie libre d'excès est négative et les coefficients d'activités sont inférieurs à l'unité (Eq. 5.6).

$$g^E < 0 \quad \gamma_i < 1 \qquad 5.6$$

Dans ces cas là, nous avons des phénomènes de complexation en phase liquide (formation de liaison hydrogène ou hydratation).

Dans le cas d'un double azéotrope, nous avons à la fois un minimum et un maximum de pression. Ainsi, le coefficient d'activité peut être à la fois supérieur à 1 et inférieur à 1. Ainsi l'enthalpie libre d'excès peut être à la fois positive et négative [65]. Dans le cadre du système 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-Decafluoropentane + Oxolane [66] représenté sur la figure 5.4, les coefficients d'activité à dilution infinie sont inférieurs à 1. Nous pouvons également voir la région d'existence du double azéotrope sur le graphique 5.4.



Graphique 5.4 : Système 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-Décafluoropentane + Oxolane : (⋯) Région polyazéotropique [66].

V.4.1. Test d'existence de l'azéotrope :

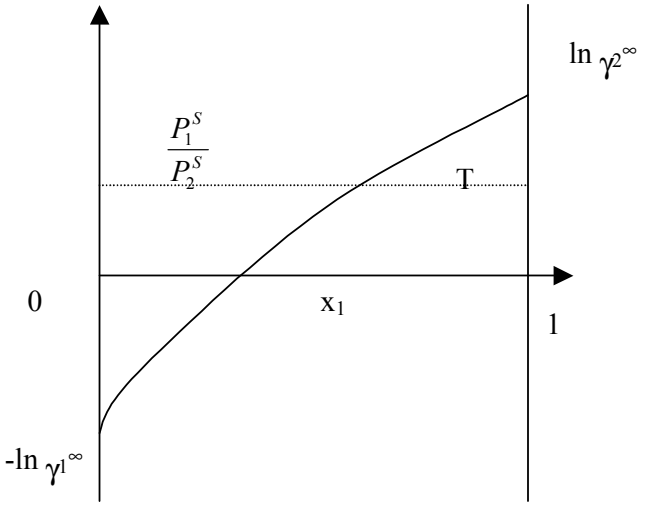
Si la pression n'est pas trop élevée, nous pouvons utiliser la relation simplifiée de la thermodynamique (approche dissymétrique) :

$$x_i \gamma_i P_i^S = y_i P \qquad 5.7$$

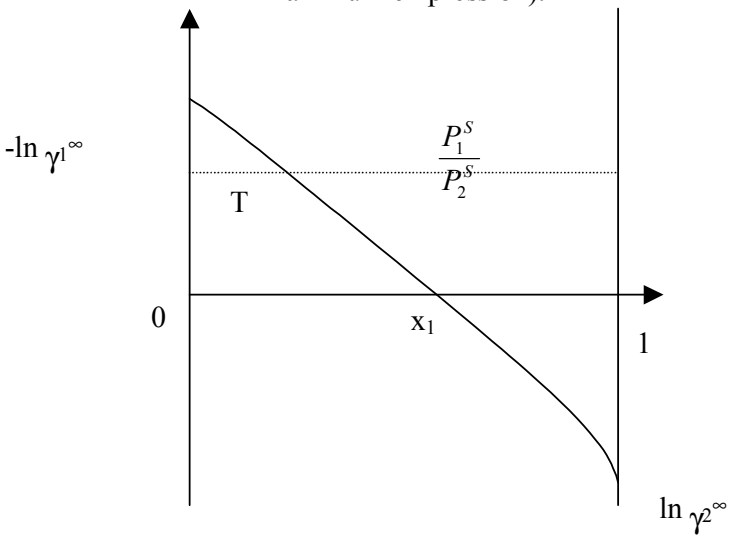
Pour un système binaire, nous avons la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{P_1^S}{P_2^S}\right) = \ln\left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right) \qquad 5.8$$

Les graphiques 5.5 et 5.6 représentent l'évolution de $\ln\left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right)$ en fonction de la composition.



Graphique 5.5 : $\ln\left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right)$ en fonction de la composition, Déviation positive (azéotrope maximum en pression).



Graphique 5.6 : $\ln\left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right)$ en fonction de la composition, déviation négative (azéotrope minimum en pression).

Dans les deux cas, l'azéotrope existe si la relation 5.8 est vérifiée.

V.4.2. Calcul des azéotropes :

Il existe plusieurs méthodes pour calculer un azéotrope.

Méthode 1 :

Pour les approches symétriques et dissymétriques, la méthode consiste à écrire les équations 5.9 et 5.10 et à les résoudre simultanément.

$$f_i\left(T,P,\bar{x}\right)=f_i^L\left(T,P,\bar{x}\right)-f_i^V\left(T,P,\bar{x}\right) \text{ pour les n composés.} \quad 5.9$$

$$f_{n+1}\left(T,P,\bar{x}\right)=1-\sum_i^n x_i \text{ (équation de fermeture).} \quad 5.10$$

La résolution de ce système d'équations s'effectue par une méthode numérique de type Newton-Raphson avec une relaxation numérique du pas afin que les compositions respectent l'inégalité 5.11.

$$0<x_i<1 \quad 5.11$$

L'inconvénient majeur de cette méthode est l'initialisation des compositions, ceci étant dû à la méthode de Newton-Raphson. La solution est de générer un maillage sur le domaine de compositions.

Méthode 2 :

Pour un système binaire en respectant les hypothèses de Mc Cabe et Thiele l'équation de la droite opératoire s'écrit :

$$y=\frac{R}{R+1}x+\frac{x_D}{R+1} \quad 5.12$$

où x_D est la composition du distillat.
Un azéotrope est une « frontière » pour la distillation. Nous pouvons calculer la position d'un azéotrope en effectuant un calcul de colonne à distiller avec un reflux infini.
La droite opératoire a une pente égale à 1, et il suffit d'appliquer une méthode numérique de type substitutions successives sur les compositions en phases vapeur et liquide.

$$y_i=x_i \quad 5.13$$

Cette méthode donne de très bons résultats pour un système binaire. En revanche pour un système ternaire le problème est de savoir si l'azéotrope se situe en pied ou en tête de colonne.

Méthode 3 :

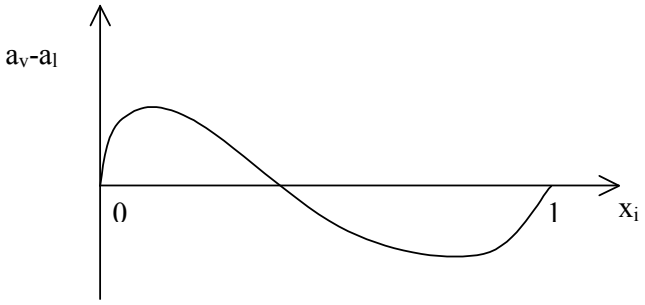
Un azéotrope se comporte comme un corps pur car les compositions liquides et vapeur sont identiques. C'est sur cette propriété d'un azéotrope qu'une nouvelle méthode de recherche a été mise au point pour une approche par équation d'état.
Considérons un corps pur et son équation cubique de type van Der Waals :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v-r_1 b)(v-r_2 b)} \qquad 5.14$$

L'équation d'état décrit à la fois le comportement du gaz et du liquide. A l'équilibre, pour un corps pur nous avons égalité des paramètres attractifs *a(T)* pour la phase liquide et la phase vapeur. La recherche va s'effectuer en déterminant la composition où a_v-a_l=*0* sur tout domaine pour une température ou une pression donnée. a_v et a_l étant les valeurs des paramètres attractifs pour les phases vapeur et liquide respectivement. Pour réaliser ceci, une simple méthode de type sécante est utilisée.

L'algorithme est le suivant :

i) Initialisation de la composition de la phase liquide et calcul de la différence a_v-a_l correspondant à l'équilibre.
ii) Recherche d'une autre composition telle que le produit des (a_v-a_l) pour les deux compositions ((i) et (ii)) soit négatif.
iii) Recherche de la composition de la phase liquide x_i tel que a_v-a_l=*0*. Durant cette étape, nous calculerons à chaque fois l'équilibre liquide-vapeur.
iv) Sortie des résultats.



Graphique 5.7 : Graphique représentant a_v-a_l en fonction de la composition.

La précision de cette méthode est de 10^{-4} sur la composition liquide. Le calcul peut être réalisé en isotherme ou isobare selon le modèle d'équation d'état choisi. Cette méthode n'a été testée que pour les systèmes binaires.

V.5. Conclusion :

Le phénomène d'azéotropie est à la fois intéressant et très difficile à étudier. Lors de l'étude des mélanges de fluides frigorigènes, la position de l'azéotrope est très recherchée à cause de ses propriétés et plus particulièrement à cause du fait qu'un azéotrope se comporte comme un corps purs. La principale difficulté réside dans le calcul précis des compositions. Les azéotropes font même l'objet d'ouvrages spécialisés [63].

Chapitre VI

Analyse de la stabilité d'un mélange. Calcul des points critiques.

Dans ce chapitre, nous allons aborder un des points particuliers de la thermodynamique : les points critiques des mélanges. Dans un premier temps nous présenterons les différents diagrammes de phases et nous présenterons l'étude des corps purs. Concernant les mélanges, lorsque que nous avons apparition d'un équilibre liquide vapeur, nous pouvons considérer le mélange comme étant instable. L'étude de cette instabilité peut être faite à partir de l'analyse de l'énergie de Gibbs. Ainsi nous verrons comment certains chercheurs ont développé les différents critères qui permettent d'affirmer ou d'infirmer le fait que l'on ait une instabilité de phases. L'étude de la stabilité d'un mélange ne peut être effectuée que sur toute la zone où apparaît l'équilibre liquide vapeur. L'étude des diagrammes de phases fait apparaître un point critique de mélange : au delà, nous avons un état monophasique et en dessous l'apparition d'une seconde. Le point critique peut être considéré comme la limite de stabilité. C'est dans ce sens, que les algorithmes de calcul des points critiques ont été développés.

Comme les corps purs, les mélanges présentent une zone super critique (monophasique) 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 6.1 illustre les différents types de ligne de points critiques que l'on peut rencontrer. Elle a été établie par Scott et van Konynenburg [67] en 1980.

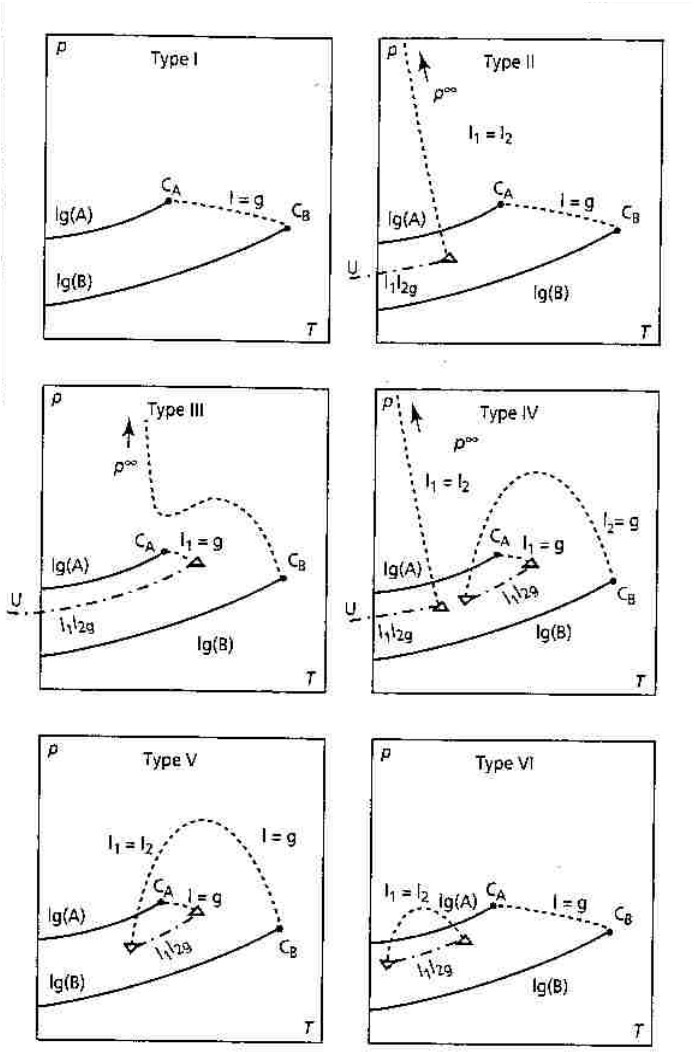


Figure 6.1 : Typologie des diagrammes de phases.

Légende :

Les lignes lg(A) et lg(B) se réfèrent à la coexistence liquide/gaz pour les composés purs A et B. C_A et C_B sont les points critiques des composés A et B. Les lignes en pointillés correspondent à des lignes critiques spécifiques l=g (liquide/gaz), l_1l_2g, etc. Les triangles sont des points critiques terminaux de ces lignes critiques. Les lignes en traits et pointillés sont associées à la coexistence de trois phases.

VI.1. Le corps pur :

VI.1.1. L'énergie interne:

Griffiths et Wheeler [68] ont mentionné que les propriétés thermodynamiques pouvaient être classées en deux catégories : Les variables intensives *f* (« fields » en anglais) et les variables extensives ρ (« densities » en anglais). Les variables intensives ou champs sont 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 (par exemple dans un équilibre liquide-vapeur la densité de la phase liquide est supérieure à celle de la phase vapeur). Par contre les variables intensives sont identiques dans les deux phases. Parmi les variables extensives on trouve l'entropie S, le volume V et le nombre de moles n.

Ainsi nous pouvons réécrire le premier principe de la thermodynamique (appelé aussi seconde loi de la thermodynamique, la première loi concernant l'équilibre thermodynamique).

$$dU = \sum_j f_j d\rho_j \qquad 6.1$$

L'énergie interne est alors considérée comme une surface thermodynamique.

Les champs sont alors déterminés en dérivant U par rapport aux densités ρ.
Ainsi :

$$\rho_j = \left(\partial U \middle/ \partial \rho_j \right)_{\rho_{j0}} \qquad 6.2$$

VI.1.2. Stabilité :

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 (dans ce cas là le déplacement de la balle). La position d'équilibre est stable si la dérivée seconde est positive. La figure 6.2 illustre les équilibres stables et instables.

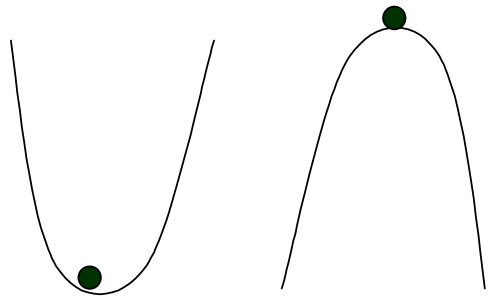


Figure 6.2 : Equilibres stable et instable.

Pour l'étude de la stabilité en thermodynamique, il faut faire intervenir la matrice des dérivées secondes de *U* par rapport à toutes les variables et calculer le déterminant *D* :

$$D(S,V,n_1,...,n_{C-1}) = \begin{vmatrix} U_{SS} & U_{SV} & U_{Sn_1} \\ U_{VS} & U_{VV} & U_{Vn_1} \\ U_{n_1S} & U_{n_1V} & U_{n_1n_1} \end{vmatrix} \quad 6.3$$

où,

$$U_{\rho_j\rho_k} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial\rho_j \partial\rho_k} \right)_{\rho_{i\neq j,k}} \quad \text{avec } \rho_j,\ \rho_k = S,\ V,\ n_1,\ \ldots,\ n_{C-1}. \quad 6.4$$

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

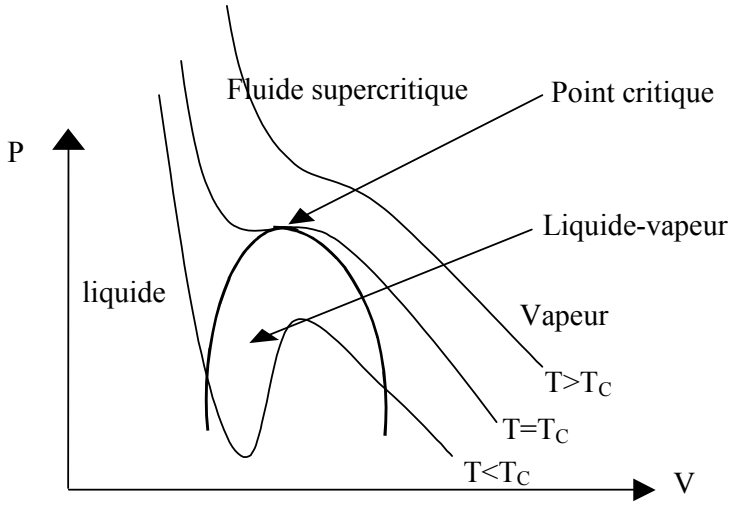


Figure 6.3 : Isothermes sous critique, critique et supercritique.

Le système devient instable lorsque le déterminant est négatif. Par conséquent, C_V devient négatif. Ainsi, nous avons une démixtion de phases (par exemple, une phase liquide et une phase vapeur).

VI.1.3. Le point critique :

A la limite de stabilité c'est à dire au point critique, le déterminant est nul.
Ainsi, nous obtenons la relation bien connue concernant le calcul du point critique d'un corps pur :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0 \quad 6.5$$

La figure 6.3 illustre les zones stables et instables. La zone d'équilibre liquide-vapeur apparaît comme une zone d'instabilité.

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 (on a une variation de volume dV) :

$$U = U^0(T,V^0) + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T dV^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3 U}{\partial V^3}\right)_T dV^4 + \frac{1}{24}\left(\frac{\partial^4 U}{\partial V^4}\right)_T \times dV^4 + \theta(T,v) \qquad 6.6$$

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

$$U - \left(U^0 - PdV\right) > 0 \qquad 6.7$$

et ainsi :

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T dV^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3 U}{\partial V^3}\right)_T dV^4 + \frac{1}{24}\left(\frac{\partial^4 U}{\partial V^4}\right)_T \times dV^4 > 0 \qquad 6.8$$

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

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad 6.9$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \qquad 6.10$$

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0 \qquad 6.11$$

Ces conditions peuvent être réécrites en utilisant l'énergie libre d'Helmholtz A et en reprenant les équations (6.4) :

$$A_{2V} = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T = 0 \;;\; A_{3V} = \left(\frac{\partial^3 A}{\partial V^3}\right)_T = 0 \;;\; A_{4V} = \left(\frac{\partial^4 A}{\partial V^4}\right)_T > 0 \qquad 6.12$$

Ces relations peuvent être écrites avec toutes les fonctions thermodynamiques.

VI.2. Les mélanges :

VI.2.1. Critère de stabilité :

Bien souvent, 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 (mélange binaire) pour une température et une pression données (Figure 6.4). Baker et al. [69] ont analysé différents systèmes à partir de l'enthalpie libre de Gibbs.

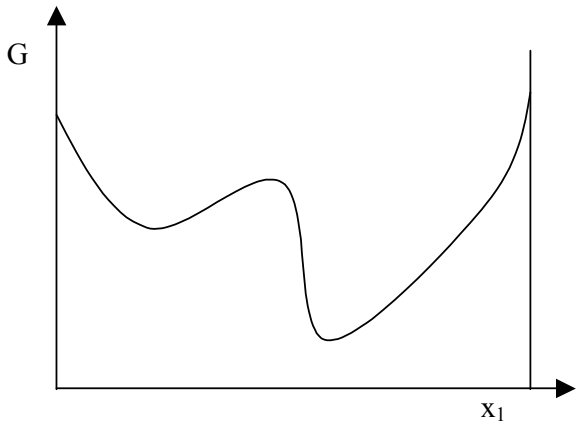


Figure 6.4 : Enthalpie libre de Gibbs (G) en fonction de la composition (x_1) à T et P données.

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 par conséquent une démixtion. En 1982, Michelsen [70] a mis en œuvre le critère de stabilité par une minimisation du plan tangent (Figure 6.5). A partir d'une hypothétique démixtion de phases il a écrit :

$$\Delta G = \varepsilon \sum_i y_i \left(\mu_i(y) - \mu_i^0 \right) \geq 0 \qquad 6.13$$

où ε représente le nombre de moles de la phase II, N-ε est le nombre de moles de la phase I et y la composition de la phase II.

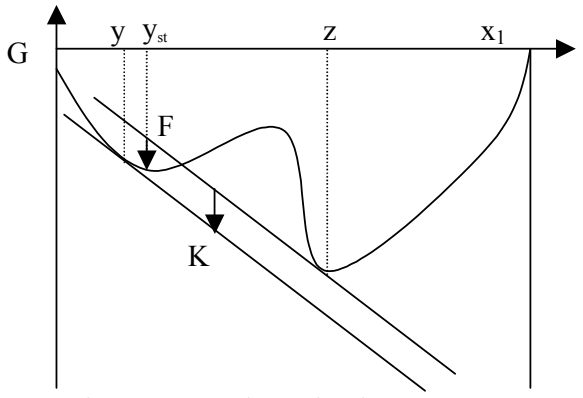


Figure 6.5 : Critère du plan tangent.

Puis, Michelsen a appliqué ce critère pour les points stationnaires (toutes les dérivées par rapport aux différentes variables sont nulles).
Ainsi, le critère de stabilité ou critère du plan tangent s'écrit :

$$F(y) = \sum_i y_i \left(\ln(y_i) + \ln(\Phi_i) - h_i \right) \geq 0 \qquad 6.14$$

Au point stationnaire $(k \geq 0)$,

$$\ln(y_i) + \ln(\Phi_i) - h_i = k \qquad 6.15$$

et en posant, $Y_i = \exp(-k) y_i$

$$\ln(Y_i) + \ln(\Phi_i) - h_i = 0 \qquad 6.16$$

où

$y_i = \dfrac{Y_i}{\sum_i Y_i}$ et $\sum_i Y_i \leq 1$.

La méthode consiste à minimiser la distance entre l'hyperplan tangent et la surface de l'enthalpie 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.

VI.2.2. 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 (condition isotherme) :

$$G = \sum_i n_i^0 \mu_i^0 + \sum_i \mu_i^0 \Delta n_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,P} \Delta n_i \Delta n_j + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^3 G}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right)_{T,P} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k + \Theta(\Delta n^5) \qquad 6.17$$

avec

$n_i = n_i^0 + \Delta n_i$
$V = V^0 + \Delta V$

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

$$G - \sum_i n_i^0 \mu_i^0 - \sum_i \mu_i^0 \Delta n_i \geq 0 \qquad 6.18$$

soit

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,P} \Delta n_i \Delta n_j + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^3 G}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right)_{T,P} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k + \Theta(\Delta n^5) \geq 0 \qquad 6.19$$

Au point critique la relation précédente devient nulle et nous obtenons l'expression suivante (où *x* désigne les fractions molaires) :

$$G_{2x} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,P} = 0 \; ; \; G_{3x} = \left(\frac{\partial^3 G}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right)_{T,P} = 0 \; ; \; G_{4x} = \left(\frac{\partial^4 G}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k \partial n_l} \right)_{T} > 0 \qquad 6.20$$

Heidemann et Khalil [71] ont montré que la condition de stabilité (Eq 6.17) peut être réécrite à partir de l'énergie libre d'Helmholtz en considérant que la variation de densité est constante au point critique (tout comme la variation de moles, de pression et du potentiel chimique). Ainsi $\Delta V = 0$.

D'où :

$$A - A^0 - \sum_i \mu_i^0 \Delta n_i \geq 0 \qquad 6.21$$

où A^0 correspond à l'énergie libre d'Helmholtz dans l'état initial. Ainsi le développement en série de Taylor entraîne :

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,V} \Delta n_i \Delta n_j + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^3 A}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right)_{T,V} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k + \Theta\left(\Delta n^5\right) \geq 0 \qquad 6.22$$

Nous désignons par,

$$q_{ij} = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial Ln(f_i)}{\partial n_j} \right)_{T,V} \qquad 6.23$$

élément 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 :

$$\det(Q) = 0 \qquad 6.24$$

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

$$Q\Delta N = 0 \text{ et } \Delta N^T \Delta N = 1 \qquad 6.25$$

La deuxième condition se ramène a :

$$C = \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^3 A}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right)_{T,V} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k = 0 \qquad 6.26$$

VI.2.3. Algorithme

L'algorithme de calcul comporte deux étapes. La première étape du calcul va consister à déterminer la température T pour laquelle $\det(Q) = 0$. Puis à partir des conditions (6.25), nous allons déterminer le vecteur ΔN qui nous permettra de calculer C et de l'annuler. Dans les deux cas, la méthode utilisée est celle de la sécante et son temps de convergence est très rapide.
L'organigramme est le suivant :

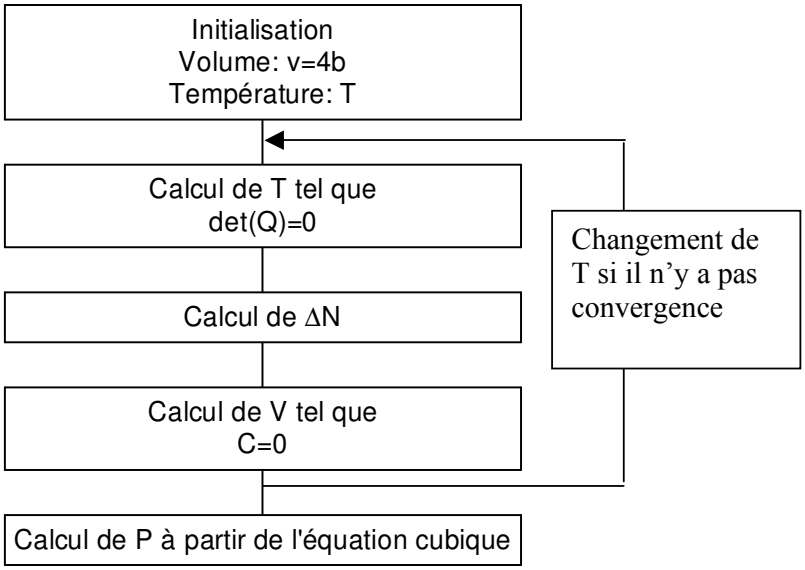


Figure 6.6 : Organigramme de résolution.

L'initialisation de la température s'effectue par la relation suivante (pour les équilibres « liquide-vapeur ») :

$$T = \sum_i z_i T_{C_i} \qquad 6.27$$

Actuellement, le calcul analytique des fugacités n'est effectué que pour la règle de mélange classique à partir des relations établies par Michelsen et Heidemann [72].

VI.2.4. Calcul du point critique pour la règle de mélange classique :

Nous allons considérer les équations cubiques de la forme :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v-\delta_1 b)(v-\delta_2 b)} \qquad 6.28$$

L'expression du coefficient de fugacité est :

$$\ln \Phi_i = \ln\left(\frac{v}{v-b}\right) - \ln(Z) + \frac{B_i}{v-b} + \frac{1}{bRT(\delta_1-\delta_2)}\left(A_i - \frac{a}{b}B_i\right)\ln\left(\frac{v+\delta_2 b}{v+\delta_1 b}\right) + \frac{aB_i}{bRT(\delta_1-\delta_2)}\left(\frac{\delta_2}{v+\delta_2 b} - \frac{\delta_1}{v+\delta_1 b}\right) \qquad 6.29$$

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

$$f_i = \Phi_i z_i P \qquad 6.30$$

$$\ln f_i = \ln\left(\frac{z_i RT}{v-b}\right) + \frac{B_i}{v-b} + \frac{1}{bRT(\delta_1-\delta_2)}\left(A_i - \frac{a}{b}B_i\right)\ln\left(\frac{v+\delta_2 b}{v+\delta_1 b}\right) + \frac{aB_i}{bRT(\delta_1-\delta_2)}\left(\frac{\delta_2}{v+\delta_2 b} - \frac{\delta_1}{v+\delta_1 b}\right) \quad 6.31$$

Les expressions de A_i et B_i sont :

$$A_i = \frac{1}{n}\frac{\partial n^2 a}{\partial n_i} \text{ et } B_i = \frac{\partial nb}{\partial n_i} \quad 6.32$$

Michelsen [73] a exprimé différemment le critère de Heidemann et Khalil.
Du point de vue analytique, à partir de l'expression du logarithme de la fugacité, nous pouvons évaluer chaque élément de la matrice Q (Eq 6.23) :

$$n_T Q_{ij} = RT\left\{\frac{\delta_{ij}}{z_i} + F_1(\beta_i+\beta_j) + F_1^2\beta_i\beta_j + F_1 S_{ij}\right\} + \frac{a}{b}\left\{F_3\beta_i\beta_j + F_6(2\beta_i\beta_j - \alpha_i\beta_j - \alpha_j\beta_i) - F_5\frac{R_{ij}}{a} - F_6\frac{S_{ij}}{b}\right\} \quad 6.33$$

où :

$$\beta_i = \frac{B_i}{b},\ \alpha_i = \frac{A_i}{a},\ S_{ij} = \frac{\partial nB_i}{\partial n_j},\ R_{ij} = \frac{\partial nA_i}{\partial n_j} \quad 6.34$$

$$F_1 = \frac{1}{\nu-1},\ F_2 = \frac{1}{\delta_1-\delta_2}\left(\frac{\delta_1}{\nu+\delta_1} - \frac{\delta_2}{\nu+\delta_2}\right),\ F_3 = \frac{1}{\delta_1-\delta_2}\left(\frac{\delta_1^2}{(\nu+\delta_1)^2} - \frac{\delta_2^2}{(\nu+\delta_2)^2}\right) \quad 6.35$$

$$F_5 = \frac{1}{\delta_1-\delta_2}\ln\left(\frac{\nu+\delta_1}{\nu+\delta_2}\right),\ F_6 = F_2 - F_5 \text{ et } \nu = \frac{v}{b} \quad 6.36$$

Le calcul du vecteur ΔN s'effectue par la résolution de la triangularisation de la matrice Q.
Pour le calcul de C, nous avons :

$$n_T^2 C = RT\left\{-\sum_i \frac{\Delta N_i^3}{y_i^2} + 3\overline{N}(F_1\overline{\beta})^2 + 2(F_1\overline{\beta})^3 + F_1\left(\overline{\overline{b}} + 3\overline{b}\overline{N}\right) + F_1^2\overline{\beta}\overline{b}\right\} + \frac{a}{b}\left\{3\overline{\beta}^2(\overline{\alpha}-\overline{\beta})(2F_6+F_3) - 2\overline{\beta}^3 F_4 - 3F_6\overline{\beta}\overline{a} + F_6\overline{b}(5\overline{\beta}-3\overline{\alpha}) - F_6\overline{\overline{b}} - F_5\overline{\overline{a}} - F_5\overline{Q} + F_3\overline{b}(2\overline{N}+\overline{\beta})\right\} \quad 6.37$$

où :

$$F_4 = \frac{1}{\delta_1-\delta_2}\left(\frac{\delta_1^3}{(\nu+\delta_1)^3} - \frac{\delta_2^3}{(\nu+\delta_2)^3}\right) \quad 6.38$$

$$\overline{\alpha} = \sum_i \Delta N_i\alpha_i,\ \overline{\beta} = \sum_i \Delta N_i\beta_i,\ \overline{N} = \sum_i \Delta N_i,\ \overline{a} = \sum_i\sum_j \Delta N_i\Delta N_j\frac{1}{a}\frac{\partial nA_i}{\partial n_j} \quad 6.39$$

$$\bar{b} = \sum_i \sum_j \Delta N_i \Delta N_j \frac{1}{b} \frac{\partial n B_i}{\partial n_j},\ \bar{\bar{a}} = \sum_i \sum_j \sum_k \Delta N_i \Delta N_j \Delta N_k \frac{1}{a} \frac{\partial^2 n A_i}{\partial n_j \partial n_k} \quad 6.40$$

$$\bar{\bar{b}} = \sum_i \sum_j \sum_k \Delta N_i \Delta N_j \Delta N_k \frac{1}{b} \frac{\partial^2 n B_i}{\partial n_j \partial n_k},\ \bar{Q} = \sum_i \sum_j \sum_k \Delta N_i \Delta N_j \Delta N_k \frac{1}{b^2} \frac{\partial n B_i}{\partial n_j} \frac{\partial n B_i}{\partial n_k} \quad 6.41$$

Pour les règles de mélange classiques, nous avons :

$$a = \sum_i \sum_j z_i z_j a_{ij} \quad 6.42$$

$$b = \sum_i z_i b_i \quad 6.43$$

où $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}\left(1 - k_{ij}\right)$ 6.44

Ainsi :

$$B_i = b_i,\ A_i = 2\sum_i z_i a_{ij} \quad 6.45$$

$$S_{ij} = 0,\ R_{ij} = 2\frac{a_{ij}}{a} \quad 6.46$$

$$\bar{a} = \sum_i \sum_j \Delta N_i \Delta N_j 2\frac{a_{ij}}{a},\ \bar{b} = 0 \quad 6.47$$

$$\bar{Q} = 0,\ \bar{\bar{a}} = 0,\ \bar{\bar{b}} = 0 \quad 6.48$$

Dans le cadre de la règle de mélange classique, la détermination du point critique est rapide par la méthode analytique. Si nous utilisons d'autres règles de mélange le calcul des différents paramètres de la fugacité peut s'avérer difficile, c'est pourquoi il est préférable d'utiliser une méthode basée sur des différentielles numériques.

VI.2.5. Méthode numérique :

En 1980, Michelsen [73] a proposé une méthode de calcul du point critique en utilisant des différentielle numériques. Ces recommandations ont été reprises par Stockfleth et Dohrn [74] en 1998.

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

$$q_{ij} = \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial n_j}\right)_{T,V,n_{l\neq j}} = \frac{\ln f_i\left(T,\bar{v},\bar{x}\right) - \ln f_i\left(T,v,x\right)}{h} \quad 6.49$$

avec,

$$\bar{v} = v\frac{n_{tot}}{\bar{\bar{n}}_{tot}},\ \overline{n_{tot}} = n_{tot} + h \text{ et } \overline{x_i} = \frac{\overline{n_i}}{n_{tot} + h} \quad 6.50$$

h est la perturbation numérique (h=0.0001) et $\overline{n_j} = n_j + h$ (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 :
-

$$C = \sum_k \sum_j \sum_i \left(\frac{\partial^2 \ln f_i}{\partial n_j \partial n_k} \right)_{T,V,n_{l \neq j,k}} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k = \sum_i \sum_j \left[\Delta n_i \Delta n_j \sum_k \left(\frac{\partial q_{ij}}{\partial n_k} \right)_{T,V,n_{l \neq k}} \Delta n_k \right] \quad 6.51$$

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

$$\sum_k \left(\frac{\partial q_{ij}}{\partial n_k} \right)_{T,V,n_{l \neq k}} \Delta n_k = \lim_{s \to 0} \left(\frac{\partial \left[q_{ij} \left(n + s\Delta n, T, V \right) \right]}{\partial s} \right) = q_{ij}^* \quad 6.52$$

Et finalement,

$$C = \sum_k \sum_j \sum_i \left(\frac{\partial^2 \ln f_i}{\partial n_j \partial n_k} \right)_{T,V,n_{l \neq j,k}} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k = \sum_i \sum_j \Delta n_i \Delta n_j q_{ij}^* \quad 6.53$$

Pour calculer q_{ij}^* nous utilisons la relation suivante :

$$q_{ij}^* = \frac{q_{ij}\left(T, \bar{v}, \bar{n}\right) - q_{ij}\left(T, v, n\right)}{\varepsilon} \quad 6.54$$

avec :

$$\overline{n_i} = \left(x_i + \varepsilon \frac{\Delta n_i}{n_{tot}} \right) n_{tot}, \ \overline{n_{tot}} = \sum_i \overline{n_i} \text{ et } \bar{v} = v \frac{n_{tot}}{\overline{n_{tot}}} \quad 6.55$$

ε est la perturbation numérique (0.001).

VI.3. Exemples sur les systèmes de réfrigérants :

VI.3.1. Le système CO_2 + R227ea :

Après avoir ajusté les paramètres à partir des données sur les isothermes supercritiques, nous pouvons calculer la ligne des points critiques. La figure 6.7 permet de mettre en évidence les lieux des points critiques calculés à partir des modèles :

Modèle 1 : équation d'état cubique de Peng et Robinson + fonction alpha de Mathias Copeman + règles de mélanges de Wong-Sandler et modèle de solution NRTL.
Modèle 2 : équation d'état cubique de Peng et Robinson + fonction alpha de Mathias Copeman + règles de mélange classiques.

Nous pouvons constater que le choix de la règles de mélange est très important pour le calcul des paramètres *a* et *b* de l'équation cubique et sa résolution pour le mélange.

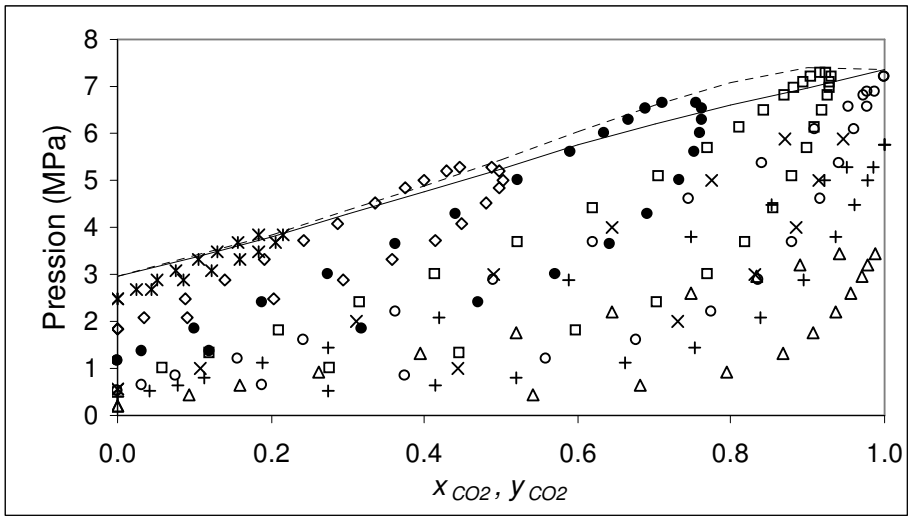


Figure 6.7 : Lieu des points critiques pour le système CO_2 (1) + R227ea (2)
(---), calculé avec le modèle (1), (—), calculé avec le modèle (2)

VI.3.2. Le système R32 + propane :

Au chapitre IV, nous avons mis en évidence l'existence de deux points critiques, et ce, à partir d'une certaine température. Comme au § VI.3.1, nous avons calculé le lieu des points critiques avec deux modèles différents (Figure 6.7) :

Modèle 3 : équation d'état cubique de Peng et Robinson + fonction alpha Mathias Copeman + règles de mélanges de Wong-Sandler et modèle de solution NRTL.
Modèle 4 : équation d'état cubique de Peng et Robinson + fonction alpha Mathias Copeman + règles de mélange classiques.

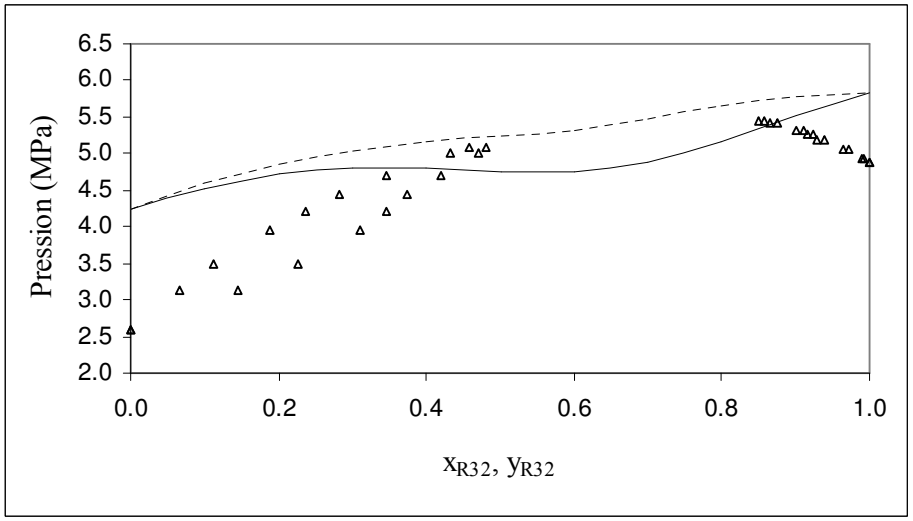


Figure 6.8 : Lieu des points critiques pour le système R32 (1) + Propane (2)
(---), calculé avec le modèle (3), (—), calculé avec le modèle (4)

Sur la figure 6.9, nous pouvons comparer le calcul de la ligne des points critiques effectué à partir de l'isotherme à 343.26 K, avec celle de Van Poolen et al. [59]. Les deux courbes en pointillés sont en accord. La petite différence vient du fait que nous n'avons pas effectué de mesures pour des températures supérieures à la température critique du R32 (il devrait y avoir une discontinuité des paramètres d'interactions binaires). En revanche, la différence entre la ligne de point critique calculée avec le modèle 4 et celle calculée avec le modèle 3 provient du choix de la règle de mélange. La règle de mélange classique ne permet pas d'avoir une évaluation correcte du paramètre répulsif *b* ce qui entraîne une mauvaise détermination des densités au point critique.

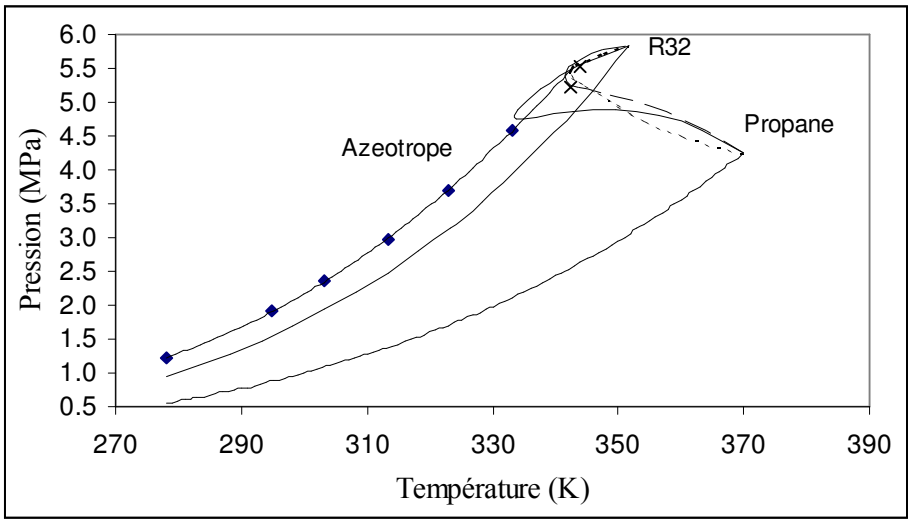


Figure 6.9 : Diagramme de phases le système R32 (1) + Propane (2) (— - — -), calculée avec le modèle (3), (—), calculée avec le modèle (4), (---), calculée à partir de la corrélation de Van Poolen et al., × : Points expérimentaux mesurés.

VI.4. Conclusion :

A travers ce chapitre, nous avons vu que le calcul de la ligne des points critiques est très différent d'un calcul d'équilibre liquide-vapeur. Nous avons également vu l'importance du choix du modèle pour le calcul du point critique. En effet, les modèles SRK + MHV1 + NRTL ne donnent pas le même résultat que PR + Wong-Sandler + NRTL. Pour finir, la connaissance précise de la position du point critique est importante car il est la limite du domaine d'instabilité de phases.

Conclusion générale :

Le travail que nous avons présenté ici concerne d'une part l'aspect expérimental (techniques et mesures) et l'aspect modélisation.

Sur le plan expérimental, nous avons utilisés deux techniques expérimentales pour effectuer des mesures sur les systèmes suivants : R32+R227ea, R290+R227ea, R32+R290ea, CO_2+R227ea et R32+R290+R227ea. Ces mélanges ont un intérêt tout particulier pour les industries de la climatisation et de la réfrigération. Les techniques expérimentales sont de type statique analytique pour l'obtention des données PTxy et de type synthétique (cellule à volume variable) pour l'étude du système ternaire et la validation des résultats obtenus par la technique précédente. Les incertitudes expérimentales sur la pression sont de ±0.001 MPa et sur les compositions de l'ordre de 1%. Il est important de souligner que les résultats déterminés pour l'étude du système ternaire sont parfaitement prédits à partir des études effectuées sur les différents systèmes binaires (les écarts relatifs sur la pression sont inférieurs à 0.6 %).

Sur le plan modélisation et thermodynamique, tous les systèmes ont été traités par le progiciel THERMOPACK. Nous nous sommes attachés à comparer nos données avec la littérature dans la mesure du possible. Nos données sont parfaitement cohérentes. L'étude du système binaire R32+R290 a révélé la présence de deux points critiques pour une température inférieure à la température du composé le plus volatil (le R32) et cette étude a également montré les limites de certains modèles pour la représentation des points critiques : La ligne des points critiques est mieux représentée si l'équation cubique de Peng et Robinson (fonction alpha de mathias-Copeman) associée aux règles de mélange de Wong-Sandler impliquant le modèle NRTL est choisie à la place de l'équation cubique de Redlich et Kwong (fonction alpha de mathias-Copeman) associée avec les règles de mélange MHV1 impliquant le modèle NRTL.

Concernant les systèmes azéotropiques, une nouvelle méthode de calcul des azéotropes pour une approche Phi-Phi, basée sur l'égalité des paramètres attractifs d'une équation cubique pour un mélange a été mise en place et validée sur des exemples. L'étude du système CO_2+R227ea a révélé la discontinuité des paramètres d'interactions binaires lorsque la température atteint la température critique du CO_2.

Plusieurs articles ont été rédigés au cours de cette thèse concernant les divers systèmes étudiés ainsi que sur d'autres différents domaines tel que la solubilité des hydrocarbures dans l'eau et l'étude de coefficients d'activité à dilution infinie. Sur ce dernier exemple, seuls les compétences du "modélisateur" et THERMOPACK ont été utilisés.

Au cours de cette étude, nous avons été amenés à prendre conscience de l'importance de la thermodynamique dans le domaine du génie des procédés et plus particulièrement de l'importance des mesures pour l'industrie. Ceci en fait une étude fort enrichissante d'un point de vue personnel.

Publications réalisées au cours de la thèse :

A. Valtz, C. Coquelet, A. Baba-Ahmed, D. Richon, 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, 2002, 29-47.

A. Valtz, C. Coquelet, A. Baba-Ahmed, D. Richon, Vapor-liquid equilibrium data for the CO_2 + 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (R227ea) system at temperatures from 276.01 to 367.30 K and pressures up to 7.4 MPa, Fluid Phase Equilib., 207, 2003, 53-67.

C. Coquelet, A. Chareton, A. Valtz , A. Baba-Ahmed, D. Richon, Vapor-liquid equilibrium data for the difluoromethane + propane system at temperatures from 294.83 to 343.26 K and pressures up to 5.4 MPa, J. Chem. Eng. Data, 48, 2003, 317-323.

C. Coquelet, D. Nguyen Hong, A. Chareton, A. Baba-Ahmed, D. Richon, 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 and pressures up to 4.5 MPa, Int. Journal of Refrigeration, 26, 2003, 559-565.

A. Chapoy, C. Coquelet, D. Richon, Measurement and modelling of the water solubility in the gas phase of the ethane/water binary system near hydrate forming conditions, J. Chem. Eng. Data, 48, 2003, 957-966.

A. Chapoy, C. Coquelet, D. Richon, Solubility Measurement and Modeling of Methane/Water Binary System at Temperatures from 283.15 to 318.15 K and Pressures up to 35 MPa, Fluid Phase Equilib. acceptée.

C. Coquelet, A. Chareton, D. Richon, Vapour-Liquid Equilibrium Measurements 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. acceptée.

F. Rivollet, A. Chapoy, C. Coquelet, D. Richon, Vapor – Liquid Equilibrium Data for the Carbon dioxide (CO_2) + Difluoromethane (R32) System at Temperatures from 283.12 to 343.25 K and Pressures up to 7.46 MPa, Fluid Phase Equilib. acceptée.

C. Coquelet, A. Chapoy, D. Richon, Development of a new alpha function for the Peng-Robinson equation of state: Comparative study of alpha function models for pure compounds and water – gas systems, Int. J. Thermophysics acceptée.

Perspectives et études futures :

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

1. Continuer l'étude des systèmes de fluides frigorigènes incluant le R227ea avec l'ammoniac (NH_3), le dioxyde de soufre (SO_2). Etudier le système R32+NH_3 afin de savoir s'il existe un phénomène de poly-azéotropie.

2. Continuer à développer le progiciel THERMOPACK en incluant différents modèles thermodynamiques et les réseaux de neurones.

3. Etudier des modèles spécifiques pour l'étude des systèmes thermodynamiques au voisinage des points critiques (cubic crossover par exemple).

Bibliographie :

[1] M. Duminil, Théorie des machines frigorifiques : Machine à compression mécanique, Techniques de l'ingénieur, B9730, 1-60.

[2] M. Feidt, Production de froid et revalorisation de la chaleur : principes généraux, Techniques de l'ingénieur, BE 8095, 1-19.

[3] P. Rapin, P. Jacquard, Formulaire du froid, ISBN : 2-10-002693-3, Dunod, 1996.

[4] ASHRAE Handbook, American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers, Inc., Atlanta ; Shan K. Wang, Handbook of Air Conditioning and Refrigeration, McGraw-Hill, New York, 1993.

[5] 15th Informatory Note on Refrigerants, Carbon Dioxide as a Refrigerant, International institute of refrigeration, February 2000.

[6] 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

[7] F. S. Rowland, M. J. Molina, stratospheric sink for chlorofluoromethanes : chlorine atom-catalysed destruction of ozone. Nature 1974 ; 249 :810-2

[8] J. T. McMullan, Refrigeration and the environnement issues and strategies for the future, International Journal of Refrigeration, 2002, 25, 89-99.

[9] J. Steven Brown, Samuel F. Yana-Motta and Piotr A. Domanski, Comparitive analysis of an automotive air conditioning systems operating with CO_2 and R134a. International Journal of Refrigeration, 2001, 24, 519-530.

[10] D. B. Bivens, J. R. Morley, « Are we near an industry standard for refrigerant properties? », IUPAC Workshop, Paris (France), April 9-11, 2001.

[11] A. Yokozeki, V.P. Zhelezny, D.V. Kornilov, Phase behaviors of ammonia/R125 mixtures, Fluid Phase Equilib., 2001, 185, 177-188.

[12] M. Huber, J. Gallagher, M. O. McLinden, G. Morrison, Thermodynamic Properties of Refrigerants and Refrigerant Mixtures Database, REFPROP V.6.01, National Institute of Standards and Technology, Boulder, CO, 1996.

[13] M. Christov, R. Dohrn, High-pressure fluid phase Equilibria. Experimental methods and systems investigated (1994-1999), Fluid Phase Equilib., 202, 2002, 153-218.

[14] 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 Chemistry Research, 37, 1998, 3295-3304.

[15] 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.

[16] 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.

[17] 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.

[18] C. P. Chai Kao, M. E. Paulaitis, Double azeotropy in binary mixtures of NH_3 and CHF_2CF_3, Fluid Phase Equilib., 127, 1997, 191-203.

[19] M. B. Shiflett, S. I. Sandler, Modeling fluorocarbon vapor-liquid equilibria using the Wong-Sandler model, Fluid Phase Equilib., 147, 1998, 145-162.

[20] S. Benmansour, D. Richon, Vapor-liquid equilibria and densities of a difluoromethane (R32, 23 wt. %) + Pentafluoroethane (R125, 25 wt. %) + 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a, 52 wt. %) mixture (R407 C) at temperatures between 253 K and 333 K and pressures up to 20 MPa (11600 data points), ELDATA : int. Electrn. J. Phys.-Chem. Data, 4, 1998, 29-38.

[21] J. D. Raal, A. L. Mühlbauer, Phase Equilibria : Measurement and Computation, Taylor & Francis ed., 1997. ISBN: 156032550X.

[22] S. Bobbo, R.Stryjek, N. Elvassore, A. Bertucco, A recirculation apparatus for vapor liquid equilibrium measurements of refrigerants. Binary mixtures of R600a, R134a and R236fa, Fluid Phase Equilib., 150-151, 1998, 343-352.

[23] J. Y. Park, J. S. Lim, B. G. Lee, Y. W. Lee, Phase Equilibria of CFC Alternative Refrigerant Mixtures : 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane (HFC-227ea) + Difluoromethane (HFC-32), + 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a), and +1,1-Difluoroethane (HFC-152a), International Journal of Thermophysics, 22 (3), 2001, 901-917.

[24] S. Bobbo, G. Artico, L. Fedele, R. Camporese, Vapor-Liquid Equilibrium Measurements and correlation of the binary Refrigerant Mixture Propane (HC-290) + 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane (HFC-227ea) at 278.15, 293.15, and 308.15 K, J. Chem. Eng. Data, 47, 2002, 839-842.

[25] S .Bobbo, L. Fedele, R. Camporese, R. Stryjek, VLE measurements and modeling for the strongly positive azeotropic R32 + propane system, Fluid Phase Equilib., 199, 2002, 175-183.

[26] P. Guilbot, A. Valtz, H. Legendre, D. Richon, Rapid on Line Sampler-Injector : a reliable tool for HT-HP Sampling and on line GC analysis, analusis, 28, 2000, 426-431.

[27] F. Rouessac, A. Rouessac, Analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes, DUNOD, 1998. ISBN : 2-10-003954-7.

[28] J. D. Van der Waals, Over de Continuiteit van den Gas- en Vloestoftoestand. (Über die Kontinuittät des Gas- und Flüssigkeitszustands) , 1873, Dissertation, Universität Leiden, Niederlande, deutsche Übersetzung, Leipzig, (1899).

[29] 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.

[30] G. Soave. Equilibrium constants for modified Redlich-Kwong equation of state. Chem. Eng. Sci. 1972, 4, 1197-1203.

[31] D. Y. Peng, D. B. Robinson, A new two parameters Equation of State. Ind. Eng. Chem. Fundam. 1976, 15, 59-64.

[32] W. R. Ji, D. A. Lempe, A systematic study of cubic three-parameter equations of state for deriving a structurally optimised *PVT* relation, Fluid Phase Equilib., 1998, 147, 85-103.

[33] G. Schmidt, H. Wenzel, A modified van der Waals Type Equation of state, Chem. Eng. Sci., 1980, 35, 1503–1512.

[34] N. C. Patel, A. S. Teja, A new Cubic Equation of State for Fluids and Fluid mixtures, Chem. Eng. Sci., 1982, 37, 463-473.

[35] A. Harmens, H. Knapp, Three-Parameter Cubic Equation of State for Normal Substances, Ind. Eng. Chem. Fundam., 1980, 19, 291-294.

[36] G. G. Fuller, A modified Redlich-Kwong-Soave Equation of state capable of representing the liquid state, Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34(12), 4351-4363.

[37] G. Heyen, A cubic equation of state with extended range of application, Chemical Engineering Thermodynamics, S. A. Newman, 1980, p 175, Ann Arbor Science.

[38] W. L. Kubic, A modification of the Martin Equation of state for calculating vapour liquid equilibria, Fluid phase Equilib., 1982, 9, 79-97.

[39] Y. Adachi, B. C.-Y. Lu, A. H. Sugie, Three parameter equation of state , Fluid Phase Equilib., 1983, 13, 133-142.

[40] M. A., Trebble, P. R. Bishnoi, Development of a new Four-Parameter Equation of State, Fluid Phase Equilib., 1987, 35, 1-18.

[41] M. A. Trebble, P. R. Bishnoi, Accuracy and Consistency Comparison of Ten Cubic Equations of State for Polar and Non Polar Compounds, Fluid Phase Equilib., 1986, 29, 465-474.

[42] R. Stryjek, J. H. Vera, PRSV : An improved Peng-Robinson Equation of State for pure Compounds and mixtures, Can. J. Chem. Fundam., 1976, 15, 59-64.

[43] 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.

[44] J. L. Daridon, B. Lagourette, H. Saint-Guirons, P. Xans, A cubic Equation of state model for phase equilibrium calculation of alkane + carbon dioxide + water using a group contribution k_{ij}, Fluid Phase Equilib., 1993, 91, 31-54.

[45] C. H. Twu, J. E. Coon, J. R. Cunningham, A New Generalized Alpha Function for a Cubic Equation of State. Part 1. Peng Robinson Equation, Fluid Phase Equilib., 1995, 105, 49-59.

[46] C. H. Twu, J. E. Coon, J. R. Cunningham, A New Generalized Alpha Function for a Cubic Equation of State. Part 2. Redlich-Kwong Equation, Fluid Phase Equilib., 1995, 105, 61-69.

[47] A. Peneloux, E. Rauzy, R. Fréze, A consistent correction for Redlich - Kwong - Soave volumes, Fluid Phase Equilib., 1982, 8, 7-23

[48] W. R. Ji, D. A. Lempe, Density improvement of the SRK equation of state, Fluid Phase Equilib., 1997, 130, 49-63.

[49] H. Renon, J. M. Prausnitz, Local Composition in Thermodynamic Excess Function for Liquid Mixtures. AIChE J. 1968, 14, 135-144.

[50] H. G. Rackett, Equation of state for saturated liquids, J. Chem. Eng. Data, 15, 1970, 514-517.

[51] M. J. Huron, J. Vidal, New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non ideal mixtures, Fluid Phase Equilib., 1979, 3, 255-271.

[52] D. S. H. Wong, S.I. Sandler, A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equation of State. AIChE. 1992, 38, 671-680.

[53] M. Michelsen, A modified HURON-VIDAL mixing rule for cubic equations of state. Fluid Phase Equilib. 1990, 60, 213-219.

[54] S. Dahl, M. L. Michelsen, High Pressure Vapor-Liquid Equilibrium with a UNIFAC-based Equation of state, AIChE J., 1990, 36, 1829-1836.

[55] T. Holderbaum, J. Gmehling, PSRK : A group contribution equation of state based on UNIFAC, Fluid Phase Equilib., 1991, 70, 251-265.

[56] R. Tillner-Roth, A. Yokpzeki, An international standard equation of state for difluoromethane (R32) for temperatures from triple point at 136.34 K to 435 K and pressures up to 70 MPa, J. Phys. Ref. Data, 26, 1997, 1273-1328.

[57] M. O. McLinden, Thermodynamic properties of CFC alternatives: a survey of the available data, Rev. Int. Froid, 13, 1990, 149-162.

[58] C. D. Holcomb, J. W. Magee, J.R. Scott, Outcalt S.L., Haynes W.M., NIST Technical Note 1397, December 1997.

[59] L. J. Van Poolen, C. D. Holcomb, J. C. Rainwater, Isoplethic method to Estimate Critical lines for Binary Fluid Mixtures from Subcritical Vapor-Liquid Equilibrium: Application to the azeotropic Mitures R32 + C_3H_8 and R125 + C_3H_8, Ind. Eng. Chem. Res., 40, 2001, 4610-4614.

[60] G. Silva-Oliver, L. A. Galicia-Luna, Vapor–liquid equilibria for carbon dioxide + 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R-134a) systems at temperatures from 329 to 354 K and pressures up to 7.37 MPa, Fluid Phase Equilib., 199, 2002, 213-222.

[61] C. Duran-Valencia, G. Pointurier, A. Valtz, P. Guilbot, D. Richon, Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) Data for the Carbon Dioxide (CO_2) + 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (R134a) System at Temperatures from 252.95 K to 292.95 K and Pressures up to 2 MPa, J. Chem. Eng. Data, 47, 2002, 59-61.

[62] D. G. Elliot, R. J. J. Chen, P. S. Chappelear, R. Kobayashi, Vapour liquid Equilibrium of Methane + N Butane system at low Temperatures and High Pressures, J. Chem. Eng. Data, 19, 1974, 71-77

[63] J. Gmehling, J. Menke, J. Krafczyk, K. Fischer, Azeotropic Data Part I,ISBN : 3-527-28671-3, VCH, 1994.

[64] J. Vidal, Thermodynamique : Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière, ISBN : 2-7108-07154-7, Editions Technip, 1997.

[65] S. I. Sandler, Chemical and engineering thermodynamics, third edition, ISBN : 0-471-18210-9, John Wiley & Sons, 1999.

[66] S. Loras, A. Aucejo, J. B. Monton, J. Wisniak, H. Segura, Polyazeotropic Behavior in the binary System 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-Decafluoropentane + Oxolane, J. Chem. Eng. Data, 6, 2001, 1351-1356.

[67] R. L. Scott, P. H. van Konynenburg, Critical lines and Phase Equilibria in Binary van der Waals mixtures, Philos. Trans. R. Soc., 298, 1980, 495-594.

[68] R. B. Griffiths, J. C. Wheeler, Critical points in multicomponent systems, Phys. Rev. A, 2, 1970, 1047-1064.

[69] L. E. Baker, A. C. Pierce, K. D. Luks, Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria, Society of Petroleum Engineers Journal, 1982, 731-742.

[70] M. L. Michelsen, The Isothermal Flash Problem. Part 1. Stability, Fluid Phase Equilib., 9, 1982, 1-19.

[71] R. A. Heidemann and A. M. Khalil, The Calculation of Critical Points, AIChE journal, 26 (5), 1980, 769-779.

[72] M. L. Michelsen and R. A. Heidemann, Calculation of Critical points from Two-Constant Equations of State, AIChE journal, 27 (3), 1981, 521-523.

[73] M. L. Michelsen, Calculation of Phase Envelopes and Critical Points for Multicomponent Mixtures, Fluid Phase Equilib., 4, 1980, 1-10.

[74] 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.

Annexe 1 : Relations Thermodynamiques pour le calcul des équilibres.

1. Corps purs.

Considérons l'équation cubique sous la forme :

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v-br_1)(v-br_2)} \qquad 1$$

avec r_1=0, r_2=-1 pour Soave, Redlich et Kwong et $r_1 = -1-\sqrt{2}$, $r_1 = -1+\sqrt{2}$ pour Peng et Robinson.

L'expression du coefficient de fugacité s'écrit :

$$\ln(\Phi) = Z - 1 - \ln\left(\frac{p(v-b)}{RT}\right) + \frac{a}{bRT}\frac{1}{r_1 - r_2}\ln\left(\frac{v-br_1}{v-br_2}\right) \qquad 2$$

2. Mélanges.

2.1. Le modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemical) :

Ce sont Abrams et Prausnitz (1975) [1] qui ont mis au point ce modèle. Comme pour le modèle NRTL, il est fondé sur le concept de composition locale. Ils ont considéré que chaque constituant pouvait être décomposé en segments (paramètre r_i) et que les interactions dépendaient de la surface externe des constituants (paramètre de surface q_i). Ainsi en exprimant l'énergie interne de mélange, ils ont fait apparaître deux enthalpies libres d'excès qui prennent en compte les interactions entre les constituants (enthalpie libre d'excès résiduelle) et les paramètres de tailles (r_i et q_i) de chaque constituant (enthalpie libre d'excès combinatoire).
Les expressions des coefficients d'activité et de l'enthalpie libre d'excès sont :

$$Ln(\gamma_i) = Ln(\gamma_i)^{combinatoire} + Ln(\gamma_i)^{Résiduel} \qquad 3$$

avec

$$Ln(\gamma_i)^{Combinatoire} = Ln\left(\frac{\Phi_i}{x_i}\right) + \frac{z}{2}q_i Ln\left(\frac{\Theta_i}{\Phi_i}\right) + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i}\sum_j x_j l_j \qquad 4$$

$$l_i = (r_i - q_i)\frac{z}{2} - (r_i - 1) \qquad 5$$

$$\Theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \qquad 6$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \qquad 7$$

et $z = 10$.

De plus,

$$Ln(\gamma_i)^{Résiduel} = q_i \left[1 - Ln\left(\sum_j \Theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\Theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \Theta_k \tau_{kj}} \right] \qquad 8$$

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

$$g^E = g^{E,combinatoire} + g^{E,résiduel} \qquad 9$$

$$g^{E,combinatoire} = RT \left[\sum_i x_i Ln\left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} \sum_i x_i q_i Ln\left(\frac{\Theta_i}{\Phi_i} \right) \right] \qquad 10$$

$$g^{E,résiduel} = -RT \left(\sum_i q_i x_i Ln\left(\sum_j \Theta_j \tau_{ji} \right) \right) \qquad 11$$

Ainsi, le modèle UNIQUAC ne nécessite que la connaissance de seulement deux paramètres par binaire. Les paramètres de volume et de surface (surface et volume de Van der Waals) ont été déterminés à partir des volumes et des surfaces des molécules. Malgré tout, si nous ne disposons d'aucune donnée expérimentale, il n'est pas possible d'effectuer de calculs prédictifs. A partir du modèle UNIQUAC, les chercheurs ont mis en place des modèles prédictifs basés sur les contributions de groupes. Un des premiers modèles prédictifs est le modèle UNIFAC.

2.2. Le modèle UNIFAC :

Il fut proposé par Fredenslund et al. en 1975 [2] Son principe repose sur celui du modèle UNIQUAC, à savoir que l'enthalpie libre d'excès peut être décomposée en deux enthalpies libres : combinatoire et résiduelle. Cependant, les auteurs ont considéré des interactions entre des groupes au lieu de considérer des interactions entre les constituants, tout en sachant qu'un constituant est un assemblage de ces groupes. Ainsi, dans le cadre d'un binaire par exemple, nous ne devons plus considérer une solution de deux composés mais une solution de groupes. Toute la difficulté réside dans la décomposition UNIFAC de la molécule. Les valeurs des paramètres d'interaction binaire sont en général disponibles dans la littérature et elles sont constamment mises à jour. L'expression du coefficient d'activité résiduel est :

$$Ln\left(\gamma_i^{résiduel}\right) = \sum_k \upsilon_k^{(i)} \left[Ln(\Gamma_k) - Ln\left(\Gamma_k^{(i)}\right) \right] \qquad 12$$

$$Ln(\Gamma_k) = Q_k\left[1 - Ln\left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk}\right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}}\right] \quad 13$$

où :

$$\Theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n} \quad 14$$

et X_m est la fraction molaire du groupe dans le mélange.
υ_k est le nombre de sous groupes k présents dans le mélange.

$$\Psi_{mn} = Exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad 15$$

où a_{mn} est le paramètre d'interaction entre les différents sous groupes.
En ce qui concerne le terme combinatoire, les r_i et q_i sont calculés par des règles d'additivé simples :

$$r_i = \sum_m \upsilon_{m,i} R_m \quad 16$$

$$q_i = \sum_m \upsilon_{m,i} Q_m \quad 17$$

où R_m et Q_m sont les paramètres de volume et de surface de chaque sous groupe.

Une version modifiée du modèle UNIFAC (Modified UNIFAC [3]) est apparue en 1993. L'expression du coefficient d'activité combinatoire a été transformée pour faire intervenir les volumes et surfaces (r_i et q_i) de van der Waals. Ainsi :

$$Ln(\gamma_i)^{Combinatoire} = 1 - V'_i + Ln(V'_i) - 5q_i\left(1 - \frac{V_i}{F_i} + Ln\left(\frac{V_i}{F_i}\right)\right) \quad 18$$

où :

$$V'_i = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j r_j^{3/4}} \quad 19$$

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad 20$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad 21$$

Les paramètres d'interaction de groupes sont différents de ceux d'UNIFAC.

2.2 Calcul coefficient de fugacité.

Pour le composé i dans le mélange, nous avons le coefficient de fugacité :

$$\ln(\Phi_i) = \ln\left(\frac{v}{v-b}\right) - \ln(Z) + \frac{bB_i}{v-b} + \frac{A_i - \frac{a}{b}B_i}{bRT}\frac{1}{r_1 - r_2}\ln\left(\frac{v-br_1}{v-br_2}\right) + \frac{aB_i}{bRT}\frac{1}{r_2 - r_1}\left(\frac{r_1}{v-br_1} - \frac{r_2}{v-br_2}\right) \quad 22$$

où

$$B_i = \frac{\partial nb}{\partial n_i} \quad 23$$

$$A_i = \frac{1}{n}\frac{\partial n^2 a}{\partial n_i} \quad 24$$

Les paramètres a et b et leurs dérivées sont calculés à partir des règles de mélange.

3. Les dérivées des paramètres.

Les dérivées des différents paramètres pour les différentes règles de mélange sont :

- Règles de mélange classique :

$$A_i = 2\sum_i x_i a_{ij} \quad 25$$

$$B_i = b_i \quad 26$$

- Huron Vidal :

$$A_i = \frac{a}{b}b_i + b\left(\frac{a_i}{b_i} + CRT\ln(\gamma_i)\right) \quad 27$$

$$B_i = b_i \quad 28$$

$$C = \frac{(r_1 - r_2)}{\ln\left(\frac{1-r_1}{1-r_2}\right)} \quad 29$$

- Wong-Sandler

$$D = \frac{1}{RT}\sum_i\left(CRTx_i\ln(\gamma_i) + x_i\frac{a_i}{b_i}\right) \quad 30$$

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad 31$$

$$D_i = \frac{\partial nD}{\partial n_i} = \frac{1}{RT} \left(CRT \ln(\gamma_i) + \frac{a_i}{b_i} \right) \quad 32$$

$$Q_i = \frac{1}{n} \frac{\partial n^2 D}{\partial n_i} = 2 \sum_i x_i \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad 33$$

$$B_i = \frac{1}{1-D} Q_i - \frac{nQ}{(1-D)^2} (1 - D_i) \quad 34$$

$$A_i = RT(DB_i + bD_i) \quad 35$$

$$C = \frac{(r_1 - r_2)}{\ln\left(\frac{1-r_1}{1-r_2} \right)} \quad 36$$

- MHV1 et PSRK

$$A_i = \frac{a}{b} b_i + b \left(\frac{a_i}{b_i} + \frac{RT}{q_1} \ln(\gamma_i) - \frac{RT}{q_1} \left(\ln\left(\frac{b_i}{b} \right) + 1 - \frac{b_i}{b} \right) \right) \quad 37$$

$$B_i = b_i \quad 38$$

- MHV2

$$\alpha = \frac{a}{bRT} \quad 39$$

$$A_i = \frac{a}{b} b_i + \frac{q_2 \alpha^2 + q_1 \alpha_i + q_2 \alpha_i^2 + \ln(\gamma_i) + \ln\left(\frac{b}{b_i} \right) + 1 - \frac{b_i}{b}}{2 q_2 \alpha + q_1} \quad 40$$

$$B_i = b_i \quad 41$$

Bibliographie.

[1] D. S. Abrams, J. M. Prausnitz, Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems, AIChE J., 1975, 21, 116-128.

[2] Aa. Fredenslund, R. L. Jones, J. M. Prausnitz, Group contribution Estimation of Activity Coefficients in non ideal-liquid Mixtures, AIChE J., 1975, 21, 1086-1099.

[3] J. Gmehling, J. Li, M. Schiller, A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties, Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 32, 178-193.

Annexe 2 : Calcul d'un FLASH adiabatique.

1. Mise en place du problème.

Le flash est l'opération unitaire qui permet de réaliser un équilibre thermodynamique à température et pression données. L'unité FLASH se présente de la façon suivante :

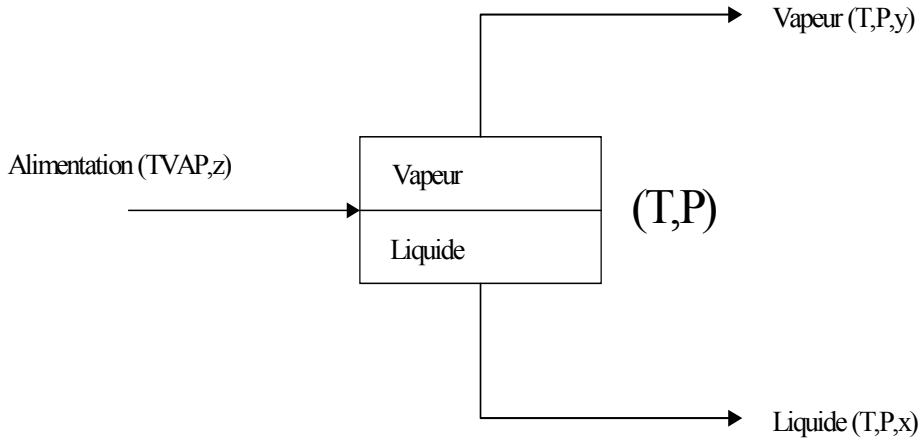


Figure 1 : Flash adiabatique.

Comme pour toutes les opérations unitaires, la résolution d'un FLASH nécessite d'effectuer des bilans matières et de résoudre les équilibres thermodynamiques.

2. Mise en équation [2] :

Nous travaillons à température et pression constantes. Ecrivons les différents bilans :

Bilan Matière Global : $F = L + V$ 1

Bilan Matière pour le composé i : $Fz_i = Lx_i + Vy_i$ 2

Si on introduit Φ le taux de vaporisation défini par $\Phi = \frac{V}{F}$, nous obtenons :

$z_i = \Phi y_i + (1-\Phi)x_i$ 3

pour le composé i.

Concernant **les équilibres thermodynamiques**, il suffit d'écrire pour le composé i :

$y_i = K_{EQ} x_i$ 4

Où

$K_{EQ} = mK_{EQ}(T, P, x_i, y_i)$ 5

est le modèle de calcul de la constante d'équilibre (approche dissymétrique, symétrique).
Enfin, nous écrivons **l'équation de fermeture** qui normalise les fractions molaires :

$\sum_i (y_i - x_i) = 0$ 6

En utilisant (3) et (4), nous aboutissons à :

$$z_i = \left(\Phi\left(K_{EQ} - 1\right) + 1\right)x_i \qquad 7$$

De (5) et (7) nous déduisons :

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \Phi\left(K_{EQ} - 1\right)} \qquad 8$$

et

$$y_i = \frac{K_{EQ} z_i}{1 + \Phi\left(K_{EQ} - 1\right)} \qquad 9$$

Et en injectant les équations (8) et (9) dans l'équation (6), nous obtenons finalement l'équation qui va nous permettre de résoudre l'unité FLASH :

$$F = \sum_i \left(y_i - x_i\right) = \sum_i \frac{z_i\left(K_{EQ} - 1\right)}{1 + \Phi\left(K_{EQ} - 1\right)} \qquad 10$$

3. Résolution :

L'unité FLASH nécessite la résolution de deux boucles imbriquées. La première boucle correspond aux bilans matières (détermination du taux de vaporisation ou liquéfaction), la seconde correspond à l'équilibre thermodynamique.
La méthode numérique utilisée est celle de Newton, qui utilise la dérivée de la fonction F (Equation 10) par rapport au taux de vaporisation :

$$\Phi^{k+1} = \Phi^k - \frac{F(\Phi^k)}{\partial F / \partial \Phi^k} \qquad 11$$

La figure 2 présente l'organigramme de résolution.

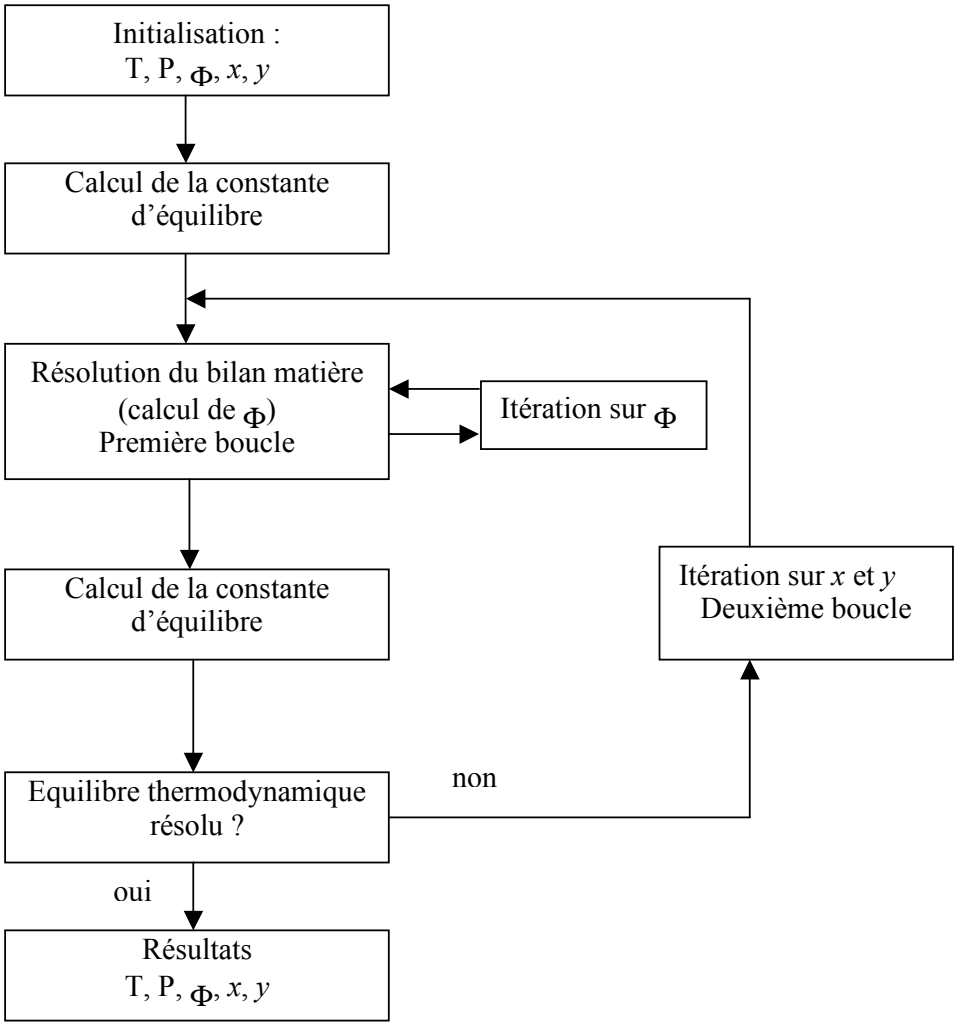


Figure 2 : Organigramme de résolution de l'unité FLASH.

4. Initialisation de K_{EQ} :

Nous utilisons la relation de WILSON [1], [2], [3] :

$$Ln\,K_{EQ} = Ln\frac{P_{C,i}}{P} + 5{,}373(1+\omega_i)\left(1-\frac{T_{C,i}}{T}\right) \qquad 12$$

Cette relation ne fait intervenir que les propriétés des corps purs de chaque composé. Elle n'a été établi que pour les hydrocarbures. Mais elle donne une première approximation de la constante d'équilibre pour les calculs. Toutefois, il faut faire attention aux systèmes que l'on étudie.

5. Conclusion :

Dans THERMOPACK, la résolution du FLASH s'effectue à l'aide de la procédure de calcul évoquée ci dessus. L'unité FLASH s'utilise pour le calcul des équilibres liquide–vapeur mais aussi pour le calcul des équilibres liquide-liquide. En général, il est intéressant d'effectuer une analyse de stabilité avant d'effectuer un calcul pour éviter tout calcul inutile. C'est une méthode rapide et robuste.

Bibliographie.

[1] M. L. Michelsen, The isothermal Flash Problem. Part I Stability, Fluid Phase Equilib., 1982a, 9, 1-19.

[2] M. L. Michelsen, The isothermal Flash Problem. Part II Phase Split Calculation, Fluid Phase Equilibria, 1982a, 9, 21-40.

[3] L. X. Nghiem, R. A. Heidmann, General Acceleration Procedure for Multiphase Flash Calculation with Application to Oil-Gas Water Systems, 2nd Eur. Symp. Enhanced oil Recovery, Paris, 1982, 303-316.

Annexe 3 : Calcul des enveloppes de phases (PT enveloppes).

1. Principe et généralités :

L'étude d'un mélange nécessite la connaissance de son diagramme de phases et plus particulièrement de son enveloppe de phases. C'est à dire que pour un taux de vaporisation donné et une composition donnée, l'industriel veut connaître la pression du point bulle et du point de rosée. La connaissance de ces informations est très utile pour la prospection et l'exploitation du gaz naturel ainsi que pour le calcul et le dimensionnement des compresseurs.
Principe de détermination d'une enveloppe P, T :
Pour un taux de vaporisation fixé et une composition d'alimentation donnée, nous recherchons la température et la pression d'équilibre.

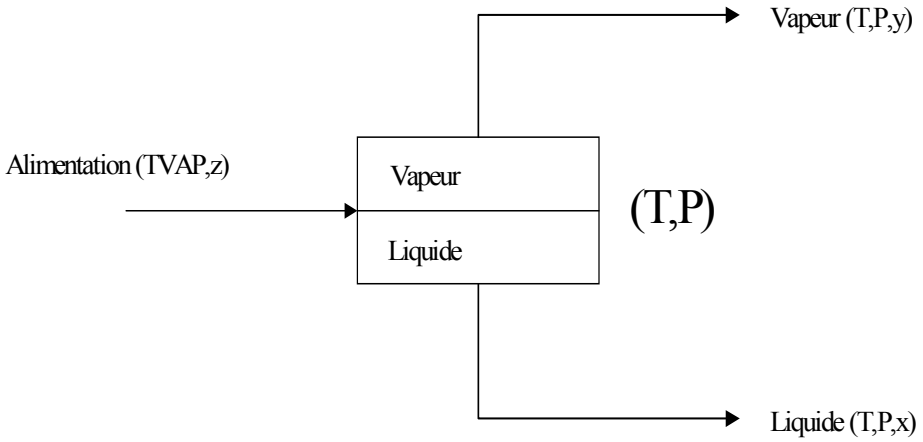


Figure 1 : Aperçu du flash.

2. Mise en équation :

Le traitement mathématique est analogue à celui du FLASH [1], [2], [3], [4] dont nous rappelons les équations :

$$z(i) = \phi.y(i) + (1-\phi).x(i) \quad (1)$$
$$y(i) = x(i).K(T,P,x,y) \quad (2)$$
$$\sum_i (x(i) - y(i)) = 0 \quad (3)$$

Nous avons (2*NCOMP+1) équations à résoudre et (2*NCOMP+3) variables. Le degré de liberté est donc de 2, c'est à dire que nous devons fixer une variable parmi T ou P.

3. Résolution :

Combinons les équations (1) et (2) pour un composé :

$$z = \phi.K.y + (1-\phi).x \quad (4)$$

où K=K(T,P,x,y)

$$z = x(1+\phi.(K-1)) \quad (5)$$

Dès lors nous obtenons :

$$x = \frac{z}{1+\phi.(K-1)} \quad (6)$$

Or pour tous les composés :

$$\sum x = 1 \quad (7)$$

Ainsi, nous définissons une nouvelle fonction f(T,P,x,y) :

$$f(T,P,x,y) = \sum \frac{z}{1+\phi.(K-1)} - 1 \quad (8)$$

La méthode numérique employée est celle de Newton:
Le calcul de la dérivée suivant T ou P (variable notée Θ) est le suivant :

$$\frac{\partial f}{\partial \Theta} = \sum \frac{z}{(1+\phi.(K-1))^2} \times (-\phi) \times \frac{dK}{d\Theta} \quad (9)$$

Si ϕ=0 (point de bulle) le calcul se ramène à :

$$f(T,P,x,y) = \sum K.x - 1 \quad (10)$$

et

$$\frac{\partial f}{\partial \Theta} = \sum x.\frac{dK}{d\Theta} \quad (11)$$

Par conséquent le calcul de Θ :

$$\Theta^{k+1} = \Theta^k - f \Big/ \left(\frac{\partial f}{\partial \Theta} \right) \quad (12)$$

4. Organigramme:

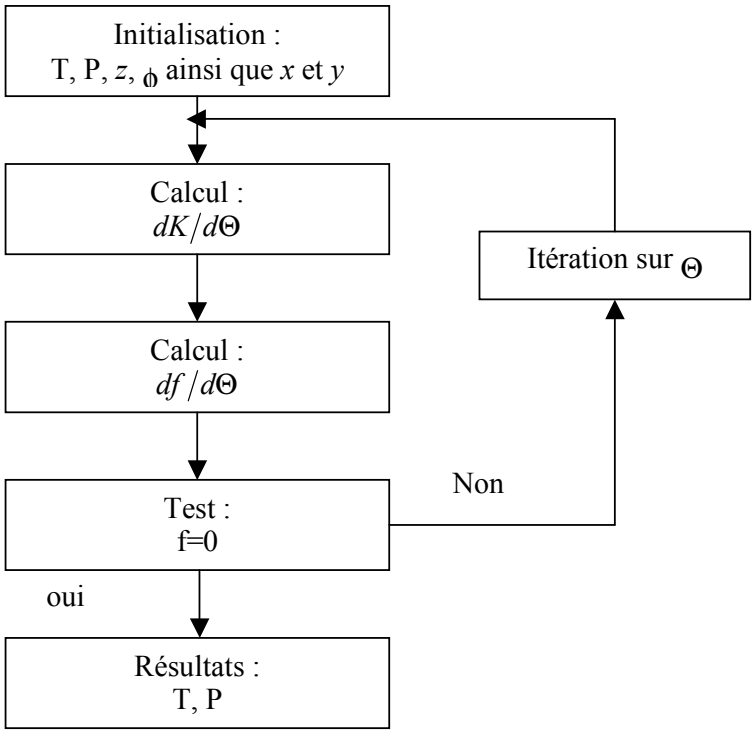


Figure 2 : Organigramme de calcul.

5. Résultats :

Différents tests ont été réalisés sur plusieurs mélanges. Le critère pour l'arrêt des calculs au voisinage du point critique est le nombre d'itérations (100 itérations). En effet, nous savons qu'au voisinage du point critique le nombre d'itérations augmente considérablement.

De plus, il est préférable de fixer la variable P pour les calculs ($\phi \neq 0$) afin d'éviter les problèmes de convergence. En revanche lorsque [5] :

$$\beta = \frac{dLnP}{dLnT} < 2 \qquad 13$$

Il est conseillé de fixer la variable T (et de faire décroître P) car cela signifie que l'on atteint le maximum en pression. De plus si le calcul fait apparaître un palier de pression ou de température, le calcul doit être stoppé.

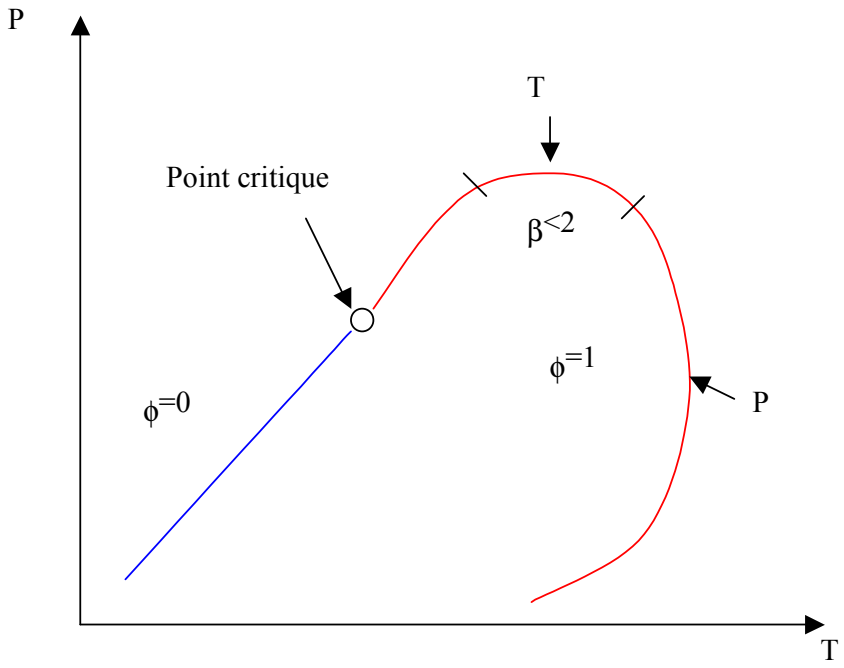


Figure 3 : enveloppe P, T.

Bibliographie.

[1] L. X. Nghiem, R. A. Heidmann, General acceleration procedure for multiphase flash calculation with application to oil-gas-water systems, Proc. Second. Evr. Symp. On Enhancel oil Recovery, 1982, 303-316.

[2] M. L. Michelsen, Calculation of phase envelopes and critical point for multicomponent mixtures, Fluid Phase Equilib., 4, 1980, 1-10.

[3] M. L. Michelsen, The isothermal flash problem. Part II. Phase split calculation, Fluid Phase Equilib., 9, 1982, 21-40.

[4] Li Yau-Kun, L. X. Nghiem, The development of a general phase envelope construction algorithm for reservoir fluid studies, Computer modeling group, SPE 11198, 1982.

[5] R. G. Ziervogel, B. E Poling, A simple method for constructing phase envelopes for multicomponent mixtures, Fluid Phase Equilib., 11, 1983, 127-135.

Annexe 4 : Etalonnage du capteur de pression Sedeme 250 bar. Cellule à volume variable.

1. Principe :

Nous avons utilisé la balance à poids morts de chez Desgranges & Huot. Nous avons étalonné le capteur de pression (Sedeme à membrane affleurante avec jauge de contrainte) pour 4 températures pour des pressions allant jusqu'à 90 bars. Les résultats sont les suivants : Nous rappelons que pour la balance à poids morts 100 g est équivalent à 1 bar.

Masse (g)	P_{atm} (mbar)	P_{tot} (bar)	P_{lue} (bar)	T (°C)
1000	993.31	10.99	10.98	-4.1
600	993.27	6.99	6.94	-4.1
1000	993.71	10.99	10.95	-3.7
2500	993.6	25.99	26.07	-3.6
3500	993.43	35.99	36.16	-3.6
5500	993.34	55.99	56.29	-3.6
7500	993.41	75.99	76.44	-3.6
9000	993.43	90.99	91.53	-3.6
7000	993.33	70.99	71.42	-3.7
5000	993.29	50.99	51.28	-3.9
3000	993.28	30.99	31.15	-3.9
200	993.19	2.99	2.9	-4.1
0	994.16	0.99416	0.87	-4

Tableau 1 : Résultats des étalonnages à –3.8°C.

Masse (g)	P_{atm} (mbar)	P_{tot} (bar)	P_{lue} (bar)	T (°C)
1000	992.09	10.99	10.80	13.6
600	992.36	6.99	6.75	13.6
1000	992.28	10.99	10.80	13.6
2500	992.00	25.99	25.91	13.6
3500	991.86	35.99	35.99	13.3
5500	991.96	55.99	56.12	13.5
7500	992.04	75.99	76.25	13.7
9000	992.11	90.99	91.33	13.8
7000	992.21	70.99	71.22	13.8
5000	992.35	50.99	51.08	13.7
3000	992.33	30.99	30.96	13.6
200	992.33	2.99	2.72	13.5
0	992.34	0.99	0.71	13.5

Tableau 2 : Résultats des étalonnages à 13.5°C.

Masse (g)	P_{atm} (mbar)	P_{tot} (bar)	P_{lue} (bar)	T (°C)
1000	1007.4	11.01	10.67	28.4
600	1007.39	7.01	6.64	28.3
1000	1007.6	11.01	10.66	28.4
2500	1007.54	26.01	25.79	28.4
3500	1007.56	36.01	35.87	28.5
5500	1007.52	56.01	55.99	28.5
7500	1007.43	76.01	76.12	28.5
9000	1007.46	91.01	91.21	28.5
7000	1007.48	71.01	71.09	28.5
5000	1007.42	51.01	50.98	28.4
3000	1007.44	31.01	30.84	28.3
200	1007.44	3.01	2.60	28.3
0	1007.36	1.01	0.59	28.4

Tableau 3 : Résultats des étalonnages à 28.3°C.

Masse (g)	P_{atm} (mbar)	P_{tot} (bar)	P_{lue} (bar)	T (°C)
1000	995.98	11.00	10.48	56.6
600	995.75	7.00	6.46	56.3
1000	995.79	11.00	10.49	56.3
2500	995.82	26.00	25.58	56.6
3500	995.83	36.00	35.63	56.7
5500	995.74	56.00	55.74	56.8
7500	995.76	76.00	75.82	56.9
9000	995.72	91.00	90.89	56.9
7000	995.68	71.00	70.82	56.7
5000	995.7	51.00	50.73	56.6
3000	995.71	31.00	30.62	56.4
200	995.68	3.00	2.44	56.3
0	995.78	0.99578	0.42	56.6

Tableau 4 : Résultats des étalonnages à 56.6°C.

2. Corrélation :

A partir de ces données, nous avons établi une corrélation pour chacune des températures. Nous avons choisi un polynôme d'ordre 2.

$$P = A \times P_{lue}^2 + B \times P_{lue} + C \qquad 1$$

Les valeurs des coefficients sont consignées dans le tableau 5.

T (°C)	A (bar^{-1})	B	C (bar)
-3.8	1.603E-05	0.99132	0.12178
13.5	2.053E-05	0.99125	0.29093
28.3	2.011E-05	0.99133	0.42683
56.6	1.930E-05	0.99307	0.57848

Tableau 5 : Valeurs des paramètres.

Pour chacune des températures, la précision expérimentale est de l'ordre de ±0.02 bar.

Cependant, pour chacun des coefficients nous avons constaté une dépendance avec la température. Les relations 2, 3 et 4 traduisent ces relations tandis que les figures 1,2 et 3 montrent graphiquement la dépendance en température.

$$A = -2.257\times10^{-9}\times T^2 + 1.421\times10^{-7}\times T + 1.840\times10^{-5} \quad 2$$

$$B = 7.996\times10^{-7}\times T^2 - 1.124\times10^{-5}\times T + 9.911\times10^{-1} \quad 3$$

$$C = -5.822\times10^{5} T^2 + 0.0106\times T + 0.1656 \quad 4$$

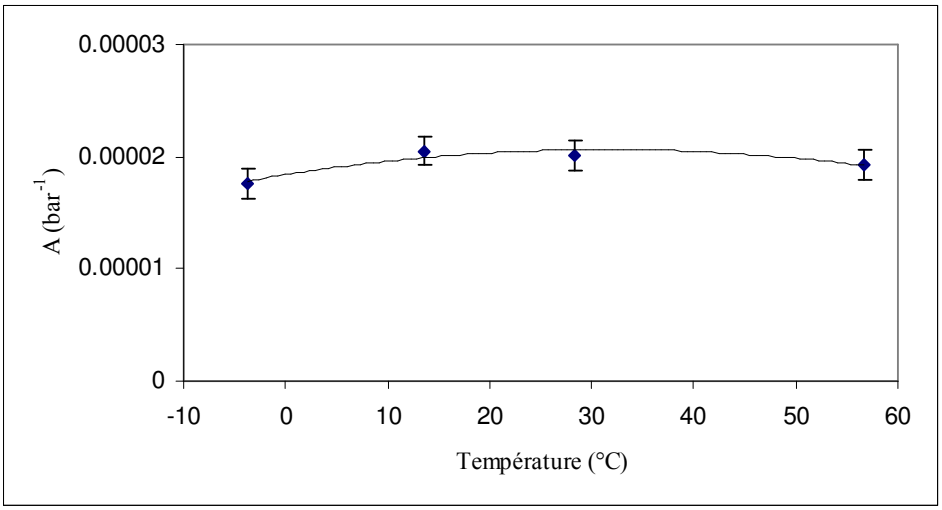


Figure 1 : Evolution du paramètre *A* en fonction de la température.

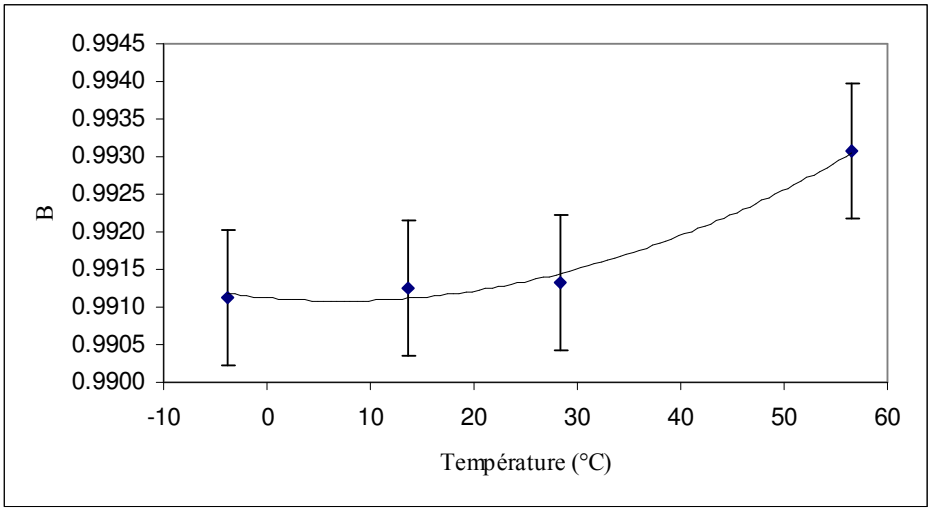


Figure 2 : Evolution du paramètre *B* en fonction de la température.

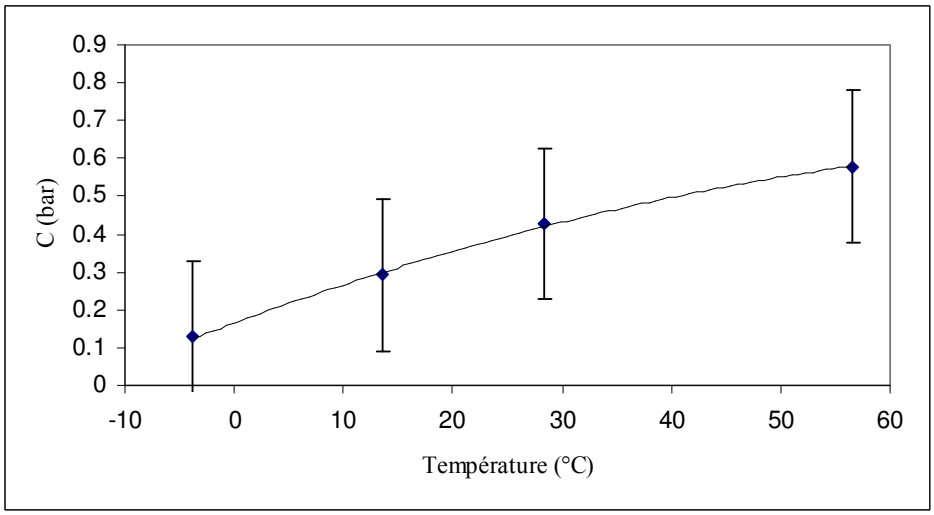


Figure 3 : Evolution du paramètre *C* en fonction de la température.

Ainsi, pour la cellule à volume variable, nous utiliserons les corrélations 1, 2, 3 et 4 pour la mesure des pressions. En utilisant les corrélations, la précision expérimentale est de ±0.02 bar.

3. Conclusion :

Pour l'étude des systèmes par la cellule à volume variable, nous utiliserons les corrélations précédentes avec la précision de ±0.02 bar (±0.002 MPa). Nous avons utilisé un capteur de pression dont la pression maximale est supérieure à la pression d'étude car pour avoir un bon mélange, nous pressurisons l'ensemble sous une pression de 100 bars minima.

Annexe 5 : Résultats expérimentaux.

Système R32 + R227ea.

T (K)	P_{exp} (MPa)	x_{1exp}	y_{1exp}
Technique statique analytique			
280.20	0.279	0.000	0.000
280.20	0.398	0.140	0.378
280.20	0.492	0.249	0.535
280.20	0.642	0.415	0.708
280.20	0.747	0.539	0.789
280.20	0.887	0.705	0.873
280.20	0.928	0.759	0.898
280.20	1.007	0.862	0.941
303.21	0.530	0.000	0.000
303.21	0.717	0.137	0.328
303.21	0.909	0.275	0.528
303.21	1.126	0.416	0.671
303.21	1.333	0.564	0.771
303.21	1.453	0.643	0.813
303.21	1.697	0.814	0.912
323.21	0.918	0.000	0.000
323.21	1.278	0.173	0.353
323.21	1.534	0.289	0.497
323.21	1.813	0.411	0.621
323.21	1.999	0.493	0.687
323.21	2.217	0.588	0.759
323.21	2.474	0.704	0.825
323.21	2.701	0.800	0.884
323.21	2.887	0.884	0.931
343.38	1.488	0.000	0.000
343.38	1.940	0.155	0.275
343.38	2.087	0.203	0.342
343.38	2.402	0.302	0.460
343.38	2.783	0.419	0.570
343.38	2.908	0.451	0.600
343.38	3.130	0.510	0.649
343.38	3.520	0.628	0.735
343.38	3.756	0.693	0.783
343.38	4.194	0.816	0.866
343.38	4.511	0.898	0.923
Technique statique synthétique			
293.73	0.000	0.393	0.396
293.73	0.221	0.643	0.644
293.73	0.410	0.862	0.859
293.73	0.629	1.105	1.108
293.73	1.000	1.493	1.501

Système R290 + R227ea

T (K)	P_{exp} (MPa)	x_{1exp}	y_{1exp}
Technique statique analytique			
293.16	0.4572	0.0388	0.1600
293.16	0.5035	0.0689	0.2510
293.16	0.5981	0.1442	0.4038
293.16	0.6944	0.2515	0.5398
293.16	0.7906	0.4213	0.6397
293.16	0.8579	0.6027	0.7209
293.16	0.8750	0.6768	0.7534
293.16	0.8799	0.6985	0.7619
293.16	0.8881	0.7526	0.7861
293.16	0.8896	0.7666	0.7935
293.16	0.8921	0.8469	0.8434
293.16	0.8849	0.9068	0.8833
293.16	0.8714	0.9467	0.9257
293.16	0.8563	0.9744	0.9596
303.15	0.6064	0.0406	0.1455
303.15	0.7897	0.1578	0.3841
303.15	0.9686	0.3346	0.5569
303.15	1.0816	0.5234	0.6639
303.15	1.1269	0.6513	0.7265
303.15	1.1446	0.7343	0.7689
303.15	1.1458	0.7430	0.7739
303.15	1.1514	0.7845	0.7963
303.15	1.1529	0.8197	0.8180
303.15	1.1409	0.9037	0.8808
303.15	1.1179	0.9529	0.9315
303.15	1.1036	0.9731	0.9580
313.15	0.8233	0.0550	0.1685
313.15	1.0055	0.1529	0.3467
313.15	1.1367	0.2450	0.4542
313.15	1.2719	0.3725	0.5567
313.15	1.3447	0.4673	0.6128
313.15	1.3933	0.5482	0.6592
313.15	1.4262	0.6204	0.6969
313.15	1.4544	0.7118	0.7476
313.15	1.4645	0.7812	0.7892
313.15	1.4647	0.8197	0.8152
313.15	1.4623	0.8251	0.8179
313.15	1.4504	0.8892	0.8686
313.15	1.4314	0.9286	0.9059
313.15	1.4181	0.9503	0.9303
313.15	1.3911	0.9796	0.9683

T (K)	P_{exp} (MPa)	x_{1exp}	y_{1exp}
Technique statique analytique			
333.15	1.2941	0.0381	0.0958
333.15	1.4660	0.1025	0.2220
333.15	1.6187	0.1713	0.3228
333.15	1.7665	0.2527	0.4146
333.15	1.8944	0.3368	0.4882
333.15	2.0009	0.4229	0.5453
333.15	2.1111	0.5194	0.6118
333.15	2.1682	0.5824	0.6535
333.15	2.2053	0.6331	0.6848
333.15	2.2228	0.6598	0.7036
333.15	2.2326	0.6797	0.7155
333.15	2.2442	0.7038	0.7318
333.15	2.2539	0.7304	0.7502
333.15	2.2594	0.7482	0.7628
333.15	2.2632	0.7661	0.7750
333.15	2.2643	0.7756	0.7833
333.15	2.2661	0.7957	0.7972
333.15	2.2642	0.8283	0.8189
333.15	2.2605	0.8358	0.8275
333.15	2.2306	0.9074	0.8904
333.15	2.2107	0.9316	0.9144
333.15	2.1574	0.9708	0.9618
343.15	1.7245	0.0774	0.1555
343.15	1.9596	0.1637	0.2784
343.15	2.2803	0.3110	0.4273
343.15	2.5895	0.5108	0.5830
343.15	2.7010	0.6246	0.6650
343.15	2.7515	0.7059	0.7079
343.15	2.7644	0.7369	0.7482
343.15	2.7633	0.8341	0.8261
343.15	2.7432	0.8779	0.8645
343.15	2.6807	0.9401	0.9251
343.15	2.6363	0.9731	0.9648

T (K)	P_{exp} (MPa)	x_{1exp}	y_{1exp}
Technique statique analytique			
353.18	1.9982	0.0378	0.0727
353.18	2.1598	0.0870	0.1525
353.18	2.3681	0.1541	0.2450
353.18	2.5681	0.2343	0.3367
353.18	2.7618	0.3229	0.4083
353.18	2.8896	0.3865	0.4568
353.18	3.0174	0.4511	0.5069
353.18	3.1112	0.5062	0.5489
353.18	3.2068	0.5681	0.5986
353.18	3.2708	0.6194	0.6389
353.18	3.3075	0.6538	0.6696
353.18	3.3390	0.6931	0.7025
353.18	3.3516	0.7257	0.7318
353.18	3.3657	0.7653	0.7689
353.18	3.3674	0.7917	0.7901
353.18	3.3440	0.8119	0.8100
353.18	3.3003	0.9072	0.8965
353.18	3.2445	0.9450	0.9345
353.18	3.1876	0.9752	0.9691

Système R32 + R290

T (K)	P_{exp} (MPa)	x_{1exp}	y_{1exp}
Technique statique analytique			
278.10	0.553	0.000	0.000
278.10	0.727	0.043	0.236
278.10	0.936	0.124	0.419
278.10	1.109	0.262	0.526
278.10	1.189	0.424	0.596
278.10	1.201	0.474	0.610
278.10	1.209	0.516	0.622
278.10	1.215	0.563	0.634
278.10	1.218	0.583	0.639
278.10	1.220	0.608	0.646
278.10	1.221	0.628	0.651
278.10	1.222	0.673	0.664
278.10	1.221	0.680	0.666
278.10	1.214	0.756	0.693
278.10	1.205	0.791	0.711
278.10	1.131	0.909	0.805
278.10	1.023	0.975	0.921
278.10	0.956	1.000	1.000
294.83	0.874	0.000	0.000
294.83	0.926	0.008	0.049
294.83	1.123	0.046	0.206
294.83	1.206	0.064	0.261
294.83	1.406	0.123	0.370
294.83	1.693	0.264	0.508
294.83	1.840	0.439	0.584
294.83	1.897	0.599	0.645
294.83	1.900	0.618	0.650
294.83	1.906	0.694	0.684
294.83	1.903	0.731	0.699
294.83	1.897	0.759	0.713
294.83	1.880	0.802	0.746
294.83	1.715	0.941	0.877
294.83	1.677	0.957	0.903
294.83	1.547	1.000	1.000

T (K)	P_{exp} (MPa)	x_{1exp}	y_{1exp}
Technique statique analytique			
303.23	1.255	0.027	0.126
303.23	1.492	0.073	0.258
303.23	1.824	0.165	0.404
303.23	2.076	0.287	0.503
303.23	2.262	0.456	0.590
303.23	2.311	0.535	0.615
303.23	2.317	0.564	0.630
303.23	2.336	0.646	0.665
303.23	2.340	0.694	0.689
303.23	2.345	0.705	0.695
303.23	2.318	0.794	0.747
303.23	2.226	0.890	0.824
303.23	2.094	0.953	0.916
303.23	1.937	1.000	1.000
313.26	1.496	0.017	0.075
313.26	1.608	0.034	0.133
313.26	2.344	0.198	0.412
313.26	2.540	0.272	0.475
313.26	2.720	0.367	0.530
313.26	2.844	0.468	0.583
313.26	2.931	0.582	0.639
313.26	2.940	0.605	0.649
313.26	2.952	0.622	0.658
313.26	2.964	0.710	0.705
313.26	2.923	0.799	0.761
313.26	2.880	0.844	0.797
313.26	2.685	0.947	0.901
313.26	2.491	1.000	1.000
343.26	2.591	0.000	0.000
343.26	3.139	0.065	0.146
343.26	3.499	0.113	0.226
343.26	3.964	0.188	0.310
343.26	4.222	0.237	0.345
343.26	4.442	0.282	0.375
343.26	4.702	0.345	0.420
343.26	5.009	0.432	0.472
343.26	5.077	0.457	0.480
343.26	5.451	0.858	0.849
343.26	5.413	0.876	0.866
343.26	5.308	0.911	0.901
343.26	5.259	0.924	0.915
343.26	5.201	0.939	0.930
343.26	5.049	0.972	0.965
343.26	4.940	0.992	0.989
343.26	4.892	1.000	1.000

Technique synthétique : cellule à volume variable.

T *(K)*	P_{exp} (MPa)	x_{1exp}	P_{cal} (MPa)	y_{1cal}	ΔP
287.53	1.533	0.439	1.542	0.593	-0.009
323.25	3.455	0.439	3.482	0.542	-0.027
333.04	4.186	0.439	4.207	0.509	-0.021
343.10	3.876	0.173	3.884	0.284	-0.008
343.18	4.821	0.388	4.780	0.388	0.041
333.49	4.090	0.388	4.109	0.477	-0.019
342.15	4.874	0.406	4.823	0.406	0.051
333.49	4.129	0.406	4.156	0.487	-0.027
295.38	1.869	0.465	1.890	0.594	-0.021
303.67	2.278	0.465	2.302	0.586	-0.024
313.02	2.817	0.465	2.841	0.574	-0.024
323.35	3.497	0.465	3.532	0.556	-0.035
333.17	4.251	0.465	4.278	0.524	-0.027
337.85	4.629	0.465	4.641	0.493	-0.012
340.42	4.739	0.465	4.698	0.465	0.041
332.75	4.404	0.866	4.391	0.838	0.013
323.16	3.572	0.866	3.570	0.824	0.002

Système R32 + R290 + R227ea.

x_{1exp}	x_{2exp}	y_{1cal}	y_{2cal}	T (K)	P_{exp}(MPa)	P_{cal} (MPa)	Déviation (MPa)
0.322	0.123	0.480	0.221	308.25	1.444	1.442	0.002
0.322	0.123	0.466	0.204	319.95	1.881	1.873	0.008
0.322	0.123	0.453	0.191	328.35	2.255	2.241	0.014
0.135	0.174	0.258	0.379	286.34	0.672	0.673	-0.001
0.135	0.174	0.267	0.422	269.85	0.415	0.414	0.001
0.135	0.174	0.265	0.413	273.18	0.457	0.459	-0.002
0.135	0.174	0.247	0.343	301.55	1.004	1.002	0.002
0.135	0.174	0.240	0.324	310.69	1.250	1.249	0.001
0.135	0.174	0.221	0.285	329.15	1.876	1.872	0.004
0.493	0.127	0.620	0.215	298.55	1.411	1.413	-0.002
0.493	0.127	0.612	0.195	313.85	2.025	2.028	-0.003
0.493	0.127	0.616	0.202	307.75	1.761	1.764	-0.003
0.493	0.127	0.618	0.208	303.75	1.597	1.604	-0.007

Système R744 + R227ea.

T (K)	P_{exp} (MPa)	x_{1exp}	y_{1exp}
Technique statique analytique			
276.01	0.2170	0.0000	0.0000
276.01	0.4566	0.0934	0.5408
276.01	0.6378	0.1592	0.6822
276.01	0.9358	0.2615	0.7944
276.01	1.3352	0.3950	0.8680
276.01	1.7432	0.5188	0.9070
276.01	2.1842	0.6434	0.9366
276.01	2.5847	0.7471	0.9561
276.01	2.9437	0.8335	0.9696
276.01	3.1932	0.8887	0.9779
276.01	3.4423	0.9400	0.9875
293.15	0.3886	0.0000	0.0000
293.15	0.5341	0.0423	0.2750
293.15	0.6599	0.0774	0.4153
293.15	0.7964	0.1125	0.5189
293.15	1.1036	0.1887	0.6622
293.15	1.4506	0.2752	0.7528
293.15	2.0758	0.4184	0.8385
293.15	2.8931	0.5886	0.8953
293.15	3.7823	0.7482	0.9360
293.15	4.4873	0.8539	0.9610
293.15	5.0116	0.9216	0.9769
293.15	5.2605	0.9518	0.9853
293.15	5.7433	1.0000	1.0000
303.15	0.5281	0.0000	0.0000
303.15	0.6556	0.0312	0.1894
303.15	0.8491	0.0767	0.3752
303.15	1.1931	0.1559	0.5598
303.15	1.5947	0.2432	0.6768
303.15	2.1875	0.3619	0.7744
303.15	2.8907	0.4899	0.8353
303.15	3.6928	0.6202	0.8806
303.15	4.5827	0.7460	0.9167
303.15	5.3774	0.8400	0.9424
303.15	6.0664	0.9103	0.9618
303.15	6.5547	0.9532	0.9772
303.15	6.8124	0.9728	
303.15	6.8799	0.9779	0.9885
303.15	7.1946	1.0000	1.0000

T (K)	P_{exp} (MPa)	x_{1exp}	y_{1exp}
Technique statique analytique			
305.17	0.5606	0.0000	0.0000
305.17	1.0143	0.1083	0.4431
305.17	2.0000	0.3108	0.7310
305.17	2.9975	0.4899	0.8317
305.17	3.9966	0.6448	0.8848
305.17	4.9859	0.7736	0.9149
305.17	5.8863	0.8708	0.9453
313.15	0.9918	0.0596	0.2760
313.15	1.3022	0.1213	0.4468
313.15	1.7830	0.2097	0.5982
313.15	2.3864	0.3160	0.7046
313.15	2.9856	0.4152	0.7693
313.15	3.6832	0.5230	0.8198
313.15	4.3831	0.6206	0.8551
313.15	5.0909	0.7070	0.8797
313.15	5.6829	0.7691	0.8988
313.15	6.1118	0.8119	0.9098
313.15	6.4782	0.8442	0.9186
313.15	6.7879	0.8695	0.9254
313.15	6.9506	0.8832	0.9285
313.15	7.0737	0.8943	0.9298
313.15	7.1921	0.9048	0.9303
333.15	1.1763	0.0000	0.0000
333.15	1.3690	0.0308	0.1200
333.15	1.8202	0.1010	0.3176
333.15	2.3899	0.1896	0.4701
333.15	2.9974	0.2740	0.5704
333.15	3.6513	0.3619	0.6428
333.15	4.2966	0.4417	0.6903
333.15	4.9977	0.5231	0.7322
333.15	5.5951	0.5899	0.7533
333.15	6.0181	0.6360	0.7610
333.15	6.2945	0.6670	0.7628
333.15	6.5034	0.6886	0.7614
333.15	6.6457	0.7118	0.7559

T (K)	P_{exp} (MPa)	x_{1exp}	y_{1exp}
Technique statique analytique			
353.15	1.8577	0.0000	0.0000
353.15	2.0983	0.0339	0.0897
353.15	2.4903	0.0871	0.2023
353.15	2.8951	0.1402	0.2929
353.15	3.3031	0.1914	0.3588
353.15	3.7351	0.2435	0.4140
353.15	4.0976	0.2864	0.4497
353.15	4.5032	0.3357	0.4804
353.15	4.8324	0.3756	0.4972
353.15	5.0140	0.3996	0.5032
353.15	5.2042	0.4298	0.4985
353.15	5.2734	0.4466	0.4871
367.30	2.4999	0.0000	0.0000
367.30	2.6866	0.0246	0.0453
367.30	2.8856	0.0506	0.0860
367.30	3.0862	0.0763	0.1222
367.30	3.3137	0.1058	0.1601
367.30	3.4966	0.1299	0.1833
367.30	3.6889	0.1571	0.2053
367.30	3.8395	0.1843	0.2146