

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider-Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle
Réf :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم : الكيمياء الصناعية
المرجع :

Thèse présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de

Doctorat en sciences en : Chimie Industrielle
Spécialité : Génie Chimique

Etude et modélisation d'une machine frigorifique :
Application des nouveaux fluides frigorigènes

Présentée par : **ABDOU Chaabane**

Soutenue publiquement le : 26 /06 /2024

Devant le jury composé de :

Dr. MERZOUGUI Abdelkrim	Professeur	Président	Université de Biskra
Dr. HASSEINE Abdelmalek	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Dr. MADANI Hakim	Professeur	Co-Rapporteur	Université de Batna2
Dr. MEBARKI Ghazali	Professeur	Examineur	Université de Batna2
Dr. DEMAGH Yassine	Professeur	Examineur	Université de Batna2
Dr. FADEL Ammar	Professeur	Examineur	Université de Biskra

Résumé

L'impact négatif des réfrigérants actuels sur l'environnement a exhorté à rechercher de nouveaux réfrigérants à faible potentiel de réchauffement (GWP). Le CO₂ fait partie des solutions prometteuses alternatives ; cependant, ses propriétés thermodynamiques imposent un cycle transcritique qui a une faible efficacité énergétique. L'ajout d'autres composés purs au CO₂ déplace le point critique et modifie l'équilibre des phases entraînant une réduction des pressions de fonctionnement et une augmentation dans l'efficacité énergétique du cycle frigorifique. Dans notre étude, une première partie consacrée à l'étude du comportement thermodynamique des fluides frigorigènes prises en compte puis une seconde partie qui se penche sur l'étude de la performance d'un cycle frigorifique à éjecteur fonctionnant avec trois Mélanges à base de CO₂ : (CO₂+R290), (CO₂+R1234yf), et (CO₂+R600a) selon mode sous-critique et (R116+CO₂) en mode transcritique. Les résultats de la simulation ont montré que la chute de pression de la tuyère d'aspiration (SNPD) a un impact significatif sur la performance du cycle et n'a aucun effet sur le rapport d'entraînement de l'éjecteur. De plus, on a constaté qu'il existe un SNPD optimal qui donne un COP maximum et une pression de recouvrement maximale. On a également remarqué que la performance optimale du cycle frigorifique avec un éjecteur en mode sous-critique dépend des températures de l'évaporation et du condenseur.

دراسة ونمذجة آلة التبريد: تطبيق المبردات الجديدة

إن التأثير السلبي لموانع التبريد على البيئة حث الباحثين في القطاع لاستكشاف موانع جديدة تضمن حلول تبريد أكثر فعالية و ذات قدرة منخفضة على الاحتراق (GWP). يعد ثاني أكسيد الكربون أحد الحلول البديلة الواعدة؛ ومع ذلك، فإن خصائصها الديناميكية الحرارية تفرض دورة فوق الحرجة ذات كفاءة منخفضة في استخدام الطاقة. تؤدي إضافة مركبات نقية أخرى إلى ثاني أكسيد الكربون إلى تغيير النقطة الحرجة وتعديل توازن الطور مما يؤدي إلى تقليل ضغوط التشغيل وزيادة كفاءة استخدام الطاقة في دورة التبريد. في دراستنا خصص الجزء الأول لدراسة السلوك الديناميكي الحراري لغازات التبريد المأخوذة بعين الاعتبار ثم الجزء الثاني الذي يركز على دراسة أداء دورة تبريد مع قاذفة تعمل بثلاثة مخاليط أساسها ثاني أكسيد الكربون: (CO₂+R290) و (CO₂+R1234yf) و (CO₂+R600a) في الوضع دون الحرج و (R116+CO₂) في الوضع فوق الحرج. أظهرت نتائج المحاكاة أن انخفاض ضغط فوهة الشفط (SNPD) له تأثير كبير على أداء الدورة وليس له أي تأثير على نسبة محرك القاذف. علاوة على ذلك، فقد وجد أن هناك SNPD الأمثل الذي يعطي أقصى قدر من COP وأقصى ضغط استرداد. وقد لوحظ أيضاً أن الأداء الأمثل لدورة التبريد باستخدام القاذف في الوضع دون الحرج يعتمد على درجات حرارة التبخر والمكثف.

Abstract

The negative impact of current refrigerants on the environment has urged the search for new refrigerants with low warming potential (GWP). CO₂ is one of the promising alternative solutions; however, its thermodynamic properties impose a transcritical cycle which has low energy efficiency. The addition of other pure compounds to CO₂ shifts the critical point and modifies the phases equilibrium leading to a reduction in operating pressures and an increase in the energy efficiency of the refrigeration cycle. In our study, a first part devoted to the study of the thermodynamic behavior of refrigerants taken into account then a second part which focuses on the study of the performance of an ejector refrigeration cycle operating with three CO₂-based mixtures: (CO₂+R290), (CO₂+R1234yf), and (CO₂+R600a) in subcritical mode and (R116+CO₂) in transcritical mode. The simulation results showed that the suction nozzle pressure drop (SNPD) has a significant impact on the cycle performance and has no effect on the ejector entrainment ratio. Furthermore, it is found that there exists an optimal SNPD which gives maximum COP and maximum recovery pressure. It was also noted that the optimal performance of the refrigeration cycle with an ejector in subcritical mode depends on the evaporator and condenser temperatures.

Remerciements

Mes remerciements profonds à Allah tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donnée durant ces longues années d'études afin que je puisse arriver à terminer cette tâche. Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Professeur HASSEINE Abdelmalek, professeur à l'université de Mohamed Khider Biskra et mon Co-directeur de thèse, MADANI Hakim, Professeur à l'université de Batna 2 d'avoir dirigé ce travail me faisant ainsi bénéficier de leurs savoirs et de leurs expériences. Merci pour le soutien, l'attention et le temps qu'ils m'ont accordé pour la réalisation de ce travail dans les meilleures conditions. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur MERZOUGUI Abdelkrim, professeur à l'université de Biskra qui m'a honoré de présider le jury de ma thèse. Mes vifs remerciements vont également à Monsieur DEMAGH Yassine et Monsieur MEBARKI Ghazali, professeurs à l'université de Batna 2, et Monsieur FADEL Ammar professeur à l'université de Mohamed Khider Biskra avoir accepter d'expertiser ce modeste travail et participer à cette commission. Mes remerciements vont aussi à mes amies, mes collègues de travail et ma famille, pour les conseils et le soutien moral. Je remercie, également, toute personne qui a participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail, j'espère que ce dernier soit la bonne expression de ma gratitude.

Table des matière

Remerciement	
Nomenclature	
Listes des figures	
Listes des tableaux	
Introduction générale	

Chapitre I. techniques de production du froid

I.1. Introduction	3
I.2. Généralités sur le froid	3
I.2.1. Réfrigération	3
I.2.2. Réfrigération au fil du temps	4
I.3. Production de froid	4
I.4. Cycle frigorifique	5
I.5. Fonctionnement du cycle frigorifique en 4 étapes	5
I.5.1. Compression	5
I.5.2. Condensation	5
I.5.3. Détente	6
I.5.4. Evaporation	6
I.6. Fluide frigorigène	6
I.6.1. Rappels historiques sur les fluides frigorigènes	6
I.6.2. Définition des fluides frigorigènes	7
I.6.3. Choix d'un fluide frigorigène	7
I.6.4. Familles de fluides frigorigènes	8
I.6.5. Nomenclature	10
I.6.6. Dioxyde de carbone	10
I.7. Conclusion	13

Chapitre II Etude du comportement thermodynamique

II.1 Introduction	16
II.2. Equilibre liquide-vapeur	16
II.3. Modélisation des équilibres thermodynamiques	18
II.3.1. Systèmes binaires	18
II.3.2. Equations d'état	19
II.3.3. Fonction alpha de Mathias-Copeman	20
II.3.4. Modèle NRTL (Non Random Two Liquids)	20

II.3.5. Approche de calcul des équilibres entre phases	21
II.3.6. Règle de mélange	21
II.4. Résultats et interprétations	22
II.4.1. Propriétés des corps purs	22
II.4.2. Présentation de l'étude	23
II.4.3. Etude du comportement thermodynamique des mélanges	23
II.5. Conclusion	42
Chapitre III Evaluation de la performance des cycles à éjecteur	
III.1. Introduction	45
III.2. Description du cycle	46
III.3. Modélisation thermodynamique	47
III.3.1. Tuyère primaire	48
III.3.2. Tuyère secondaire	48
III.3.3. Chambre de mélange	49
III.3.4. Modèle de la section diffuseur	49
III.3.5. Évaluation de la performance du système	50
Chapitre IV Résultats et interprétation de l'étude énergétique	
IV.1. Résultats et discussions	56
IV.1.1. Cycle subcritique	57
IV.1.2 Cycle transcritique	67
IV.2. Conclusion	71

Nomenclature

Alphabet latin

Symboles	Désignations	Unités
a	Paramètre de l'équation d'état (paramètre énergétique)	J.m ³ .mol ⁻²
b	Paramètre de l'équation d'état (covolume molaire)	m ³ .mol ⁻¹
C ₁ , C ₂ , C ₃	Coefficient de Mathias-Copeman	---
g	Enthalpie libre de GIBBS molaire	J.mol ⁻¹
h	Enthalpie	kJ/kmol
<i>m</i>	Débit massique	Kg/s
P	Pression	MPa
Q	Chaleur	J
q	Capacité de refroidissement spécifique	KJ/kg
R	Constante universelle des gaz parfait	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
T	Temperature	°C
u	Taux d'entraînement de l'éjecteur	---
V	Phase vapeur	---
v	Volume molaire	m ³ .mol ⁻¹
v	Vitesse	m/s
w	Travail spécifique	kJ/kg
x	Titre molaire ou massique de la phase liquide	---
y	Titre molaire ou massique de la phase vapeur	---

Lettre grecques

α	Fonction alpha	---
α_{ij}	Paramètres d'interaction binaire NRTL	---
τ_{ij}, τ_{ji}	Paramètres d'interaction binaire NRTL	J.mol ⁻¹
k_{ij}	Paramètre d'interaction binaire entre les molécules i et j	---
γ_i	Coefficient d'activité du constituant i	---
ϕ_i	Coefficient de fugacité du constituant i dans un mélange	---
ϑ	Variance	---
φ	Nombre de phases	---
Δ	Déviation	
η	Efficacité	

Indices et exposants

b	Ébullition
c	Condenseur
C	Chaude
com	Compresseur
cb	Cricondenbar
ct	Cricondentherm
cr	Point critique
diff	Diffuseur
e	Évaporateur
F	Froide
gc	Refroidisseur de gaz
i, j	Espèce moléculaire
L	Liquide
mn	Tuyère motrice
opt	Optimale
rec	Recouvrement
s	Isentropique
sn	Tuyère d'aspiration
V	Vapeur

Abréviations

BIASU	Biais
CFC	Chlorofluorocarbon
COP	Coefficient de performance
F_{obj}	Fonction objective
GWP	Potentiel de réchauffement d'un gaz
HFC	Hydrofluorocarbone
HCFC	Hydrochlorofluorocarbone
HP	Haute pression
MRDU	Déviations relatives de valeurs absolues
NRTL	Non random two liquids
ODP	Potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone
R1234yf	2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ène
R290	Propane
R600a	Isobutane
R116	Hexafluoroéthane
SAO	Substances Appauvrissant la couche d'Ozone
SNPD	Chute de pression dans la tuyère d'aspération

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1	Cycle frigorifique à compression	5
Figure I-2	Diagramme de phases du CO ₂	12

Chapitre II

Figure II-1	Équilibre liquide-vapeur	16
Figure II-2	Diagramme P-V pour un système binaire	18
Figure II-3	Diagramme P-T pour un système binaire	18
Figure II-4	Distribution expérimentale des facteurs de compressibilité au point critique	19
Figure II-5	Isothermes d'équilibre liquide vapeur du mélange CO ₂ +R1234yf	25
Figure II-6	Paramètres d'interaction binaires (τ_{12}) et (τ_{21}) en fonction de la température.	26
Figure II-7	Variation des paramètres d'interaction (k_{12}) en fonction de la température.	26
Figure II-8	Isothermes d'équilibre liquide vapeur du mélange CO ₂ +R290	31
Figure II-9	Paramètres d'interaction binaires (τ_{12}) et (τ_{21}) en fonction de la température.	32
Figure II-10	Variation des paramètres d'interaction (k_{12}) en fonction de la température	33
Figure II-11	Isothermes d'équilibre liquide vapeur du mélange CO ₂ +R600a	36
Figure II-12	Paramètres d'interaction binaires (τ_{12}) et (τ_{21}) en fonction de la température.	37
Figure II-13	Variation des paramètres d'interaction (k_{12}) en fonction de la température	37
Figure II-14	Isothermes d'équilibre liquide vapeur du mélange R116+CO ₂	40
Figure II-15	Paramètres d'interaction binaires (τ_{12}) et (τ_{21}) en fonction de la température	41
Figure II-16	Variation des paramètres d'interaction (k_{12}) en fonction de la température	42

Chapitre III

Figure III-1	Schéma de principe (a) et diagramme P-h (b) de cycle avec éjecteur	46
Figure III-2	Organigramme de la procédure de calcul de l'éjecteur	51

Chapitre IV

Figure IV-1	COP du cycle de réfrigération à éjecteur fonctionnant avec du CO ₂	56
Figure IV-2	Taux d'entraînement et la pression de recouvrement en fonction de la haute pression à différentes valeurs du SNPD pour CO ₂ +R1234yf (a), CO ₂ +R290(b) et CO ₂ +R600a (c)	59
Figure IV-3	COP en fonction de HP pour différentes températures d'évaporateur pour les mélanges CO ₂ +R1234yf (a), CO ₂ +R290 (b) et CO ₂ +R600a (c).	60
Figure IV-4	COP en fonction de HP pour différentes températures de condenseur pour les mélanges CO ₂ +R1234yf (a), CO ₂ +R290 (b) et CO ₂ +R600a (c)	61
Figure IV-5	COP en fonction de la SNPD a différentes températures d'évaporations pour les mélanges CO ₂ +R1234yf (a), CO ₂ +R290 (b) et CO ₂ +R600a (c)	63
Figure IV-6	COP en fonction de la SNPD pour deux valeurs de températures de condensation pour les mélanges CO ₂ +R1234yf (a), CO ₂ +R290 (b) et CO ₂ +R600a (c)	64
Figure IV-7	Pression de recouvrement en fonction de la SNPD pour plusieurs températures	65

	d'évaporation pour CO ₂ +R1234yf (a) , CO ₂ +R290 (b) et CO ₂ +R600a (c)	
Figure IV-8	Pression de recouvrement en fonction de la SNPD pour plusieurs températures du condenseur pour CO ₂ +R1234yf (a) , CO ₂ +R290 (b) et CO ₂ +R600a (c)	66
Figure IV-9	Taux d'entraînement et la pression de recouvrement en fonction de la pression du refroidisseur de gaz à différentes valeurs SNPD pour R116+CO ₂ .	67
Figure IV-10	COP en fonction de la pression du refroidisseur de gaz pour plusieurs températures d'évaporation (a) et de refroidisseur de gaz (b).	68
Figure IV-11	COP en fonction de la SNPD pour plusieurs températures d'évaporation (a) et de refroidisseur de gaz (b).	69
Figure IV-12	Pression de récupération par rapport à la SNPD pour plusieurs températures d'évaporation (a) et de refroidisseur de gaz (b).	69

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau II-1	Différentes équations cubiques et leurs paramètres	20
Tableau II-2	Propriétés physiques et l'impact environnemental des différents réfrigérants et leurs mélanges	22
Tableau II-3	Paramètres de Mathias Copeman pour le mélange CO ₂ +R1234yf	23
Tableau II-4	Pressions et compositions des phases vapeur et liquide et équilibre pour le mélange CO ₂ +R1234yf	24
Tableau II-5	Ecart relatifs et absolus pour le mélange CO ₂ +R1234yf.	25
Tableau II-6	Paramètres de Mathias Copeman pour le mélange CO ₂ +R290	27
Tableau II-7	Pressions et compositions des phases vapeur et liquide et équilibre pour le mélange CO ₂ +R290	30
Tableau II-8	Ecart relatifs et absolus pour le mélange CO ₂ +R290	31
Tableau II-9	Paramètres de Mathias Copeman pour le mélange CO ₂ +R600a	33
Tableau II-10	Pressions et compositions des phases vapeur et liquide et équilibre pour le mélange CO ₂ +R600a	35
Tableau II-11	Ecart relatifs et absolus pour le mélange CO ₂ +R600a	36
Tableau II-12	Paramètres de Mathias Copeman pour le mélange R116+CO ₂	38
Tableau II-13	Pressions et compositions des phases vapeur et liquide et équilibre pour le mélange R116+CO ₂	40
Tableau II-14	Ecart relatifs et absolus pour le mélange R116+CO ₂	41

Chapitre III

Tableau III-1	Propriétés physiques, de sécurité et environnementales pour les fluides frigorigènes.	52
---------------	---	----

Chapitre IV

Tableau IV-1	Paramètres de travail pour le cycle en mode subcritique.	57
Tableau IV-2	Résultats obtenus pour le cycle en mode subcritiques	66
Tableau IV-3	COP en fonction de HP pour différentes températures d'évaporateur pour les mélanges CO ₂ +R1234yf (a), CO ₂ +R290 (b) et CO ₂ +R600a (c).	67
Tableau IV-4	Résultats obtenus pour le cycle en mode transcritiques	70
Tableau IV-5	Comparaison du COP et de HP optimal entre la simulation actuelle et celles d'un cycle à compression de vapeur simple utilisant le CO ₂ comme fluide de travail	70

Introduction Générale

En raison du changement et du réchauffement climatique au cours du siècle dernier en plus des déchets de CFC et de HCFC et de leurs effets nocifs sur l'environnement, cela a conduit à considérer les réfrigérants comme des polluants, il a été découvert que ces réfrigérants sont les principaux responsables de l'appauvrissement de la couche d'ozone et l'augmentation de l'effet de serre, cela a également conduit au développement des accords internationaux [Protocole de Montréal et Protocole de Kyoto] sur l'usage de la réfrigération et que ces fluides doivent être mis sous contrôle des instances internationales pour les systèmes de production de froid et les pompes à chaleur, donc le but est de rechercher des composés sans impacts environnementaux et hautement efficaces. Les chercheurs ont fait appel aux anciens réfrigérants naturels avec un faible ODP et un GWP inférieur à 150.

Dans ce contexte, de nombreuses enquêtes ont été menées à la recherche d'une éventuelle alternative comme les réfrigérants naturels et leurs mélanges [1]

Dû à ses avantages environnementaux, le dioxyde de carbone (CO_2), est un composé naturel qui ne contient pas de ODP et considéré comme un gaz de référence, selon l'Institut international du froid et fait partie des solutions les moins nocives proposées qui représente une alternative prometteuse. En raison du paradoxe de la température critique basse (31°C) et pression critique élevée (7.3 MPa), il fonctionne dans un système appelé surchauffe critique, cependant, il présente de sérieux inconvénients, notamment une pression de vapeur élevée et une efficacité moindre du cycle thermodynamique [2]. L'ajout d'autres composés au dioxyde de carbone modifie le point critique et modifie les lignes d'équilibre de phase en général. La diminution des pressions de fonctionnement et une performance de l'efficacité énergétique peuvent alors être attendues dans le cycle thermodynamique.

L'étude de la performance du cycle standard à compression détente a révélé qu'il est influencé par les pertes isenthalpiques, donc il présente un défi intéressant pour réduire ces pertes pour améliorer le COP du cycle. Comme première solution à ce problème, Kornhauser [3] a proposé la substitution du détendeur par l'expansion de l'éjecteur. Cela nécessite de remplacer le processus d'expansion isenthalpique en un processus isentropique qui permet la réduction du rapport de pression du compresseur, l'enthalpie du réfrigérant entrant dans l'évaporateur et la consommation spécifique.

Notre travail repose sur l'étude du CO_2 pur et de quatre mélanges à base de CO_2 [CO_2 +R290

; CO₂+R600a ; CO₂+R1234yf et R116+CO₂] qui seront utilisés comme des fluides de travail dans un Cycle à éjecteur afin d'étudier leurs efficacités thermiques.

La présente thèse se compose des parties suivantes :

Le premier chapitre présente un état d'art sur les réfrigérants, ainsi qu'une étude bibliographique sur l'utilisation du CO₂ dans la réfrigération, puis une étude comparative entre le CO₂ et les autres fluides frigorigènes et leurs impacts environnementales.

Le deuxième chapitre présente une étude du comportement thermodynamique des mélanges binaires à base de CO₂.

Le troisième chapitre se penche sur l'étude énergétique des phénomènes physiques qui se présentent aux différents composants du Cycle à éjecteur ainsi l'organigramme du programme informatique simulant le modèle mathématique.

Le quatrième chapitre représente les résultats de simulation trouvés et leurs discussions

Enfin, nous achevons ce travail par une conclusion générale regroupant tous les résultats obtenus, ainsi que les problèmes rencontrés lors de la réalisation de ce manuscrit, citant que peu de recherches menues avec les mélanges à base CO₂ qui rend difficile la validation des résultats obtenus dans ce modeste travail.

Chapitre I

Techniques de production du froid

I.1 Introduction :

La réfrigération est devenue l'un des besoins quotidiens les plus importants de l'humanité et est considérée comme une forme d'énergie importante. Il s'est répandu tout au long de nos vies et de nos activités avec ses nombreuses applications.

Dans ce chapitre, nous fournissons un aperçu bibliographique des processus de réfrigération et la génération du froid par compression de vapeur (Perkins Evans), nous présentons le cycle de réfrigération et son fonctionnement, les différents fluides frigorigènes ainsi que leurs aspects environnemental (le potentiel de destruction de la couche d'ozone (ODP) et le pouvoir de réchauffement global (GWP)) et en particulier le dioxyde de carbone, ses mélanges binaires et leurs utilisation en cycles transcritique et subcritique, Cette partie est sanctionnée par une conclusion et les références des documents utilisés.

I.2 Généralités sur le froid :

Le froid est la sensation ressentie aux basses températures, il sert à conserver les denrées et de ce fait ralentit les évolutions physiologiques, biochimiques etc...

Le froid est produit artificiellement en créant le vide dans une chambre ou par des systèmes de réfrigérations tels que les réfrigérateurs ou les congélateurs qui sont utiles pour le traitement par le froid des denrées alimentaire. [1]

I.2.1 Réfrigération :

Le traitement par le froid "réfrigération" consiste à baisser la température des denrées, jusqu'à une valeur positive (à 0°C) pour les conservées de telle façon que l'eau contenue dans ces denrées, ne puisse être transformée en glaces.

Le principe de base de la réfrigération ou la climatisation et de stabiliser une matière, un corps à une basse température en lui dépouillant de la chaleur qui aura comme conséquence un effet de refroidissement. Toutes machines produisant le froid ou du chaud à partir d'un fluide frigorigène est la conséquence du passage d'une phase à une autre. [2]

I.2.2 Réfrigération au fil du temps :

De nos jours, la réfrigération domine notre actualité. Que ce soit pour conservation des aliments ou à nous rafraîchir aux saisons chaudes. Les Chinois furent les premiers à s'acquérir de la glace pour rendre leurs boissons plus fraîches. À l'époque des Romains et des Grecs, les esclaves sont employés pour déplacer la glace des sommets des montagnes, puis elle est conservée dans des silos bien isolés en vue d'une utilisation future. Au XVI^{ème} siècle, cette technique de conservation des aliments est aussi adoptée par les Français et les Européens. En 1612, Francis Bacon était le premier à utiliser la neige pour la conservation des denrées alimentaires. [3]

En 1857, Ferdinand Carre, a conçu la première machine frigorifique à compression ensuite il réalisa la première machine à absorption à fonctionnement continu en 1860 et fut le premier à utiliser le gaz ammoniac comme fluide frigorifique.

En 1876 Charles Tellier aménagea le premier navire à cales réfrigérées qui transportait des viandes conservées en parfait état sur le trajet Ronen Buenos Aires. [4]

I.3 Production de froid :

Les procédés de production du froid se base sur des transformations endothermiques citant :

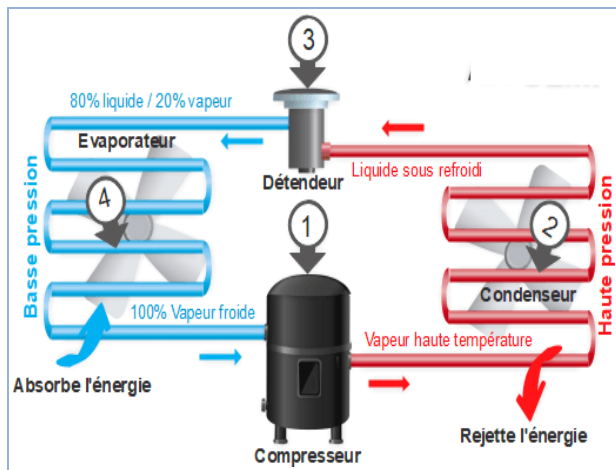
- Fusion et sublimation d'un solide ;
- Vaporisation d'un liquide ;
- Détente d'un gaz ;
- Effet Peltier, Thomson ;
- Dissolution des solides, liquides, gaz.

La génération du froid dans la chambre froide est assurée par des machines fonctionnent en vaporisant le fluide frigorigène. C'est précisément au cours de cette opération que la chaleur est absorbée.

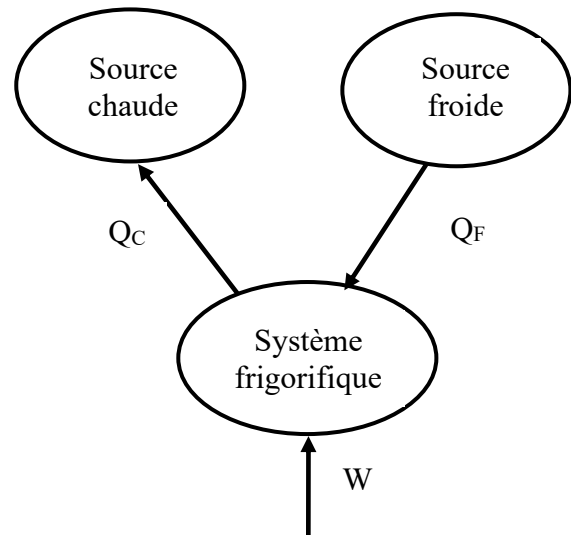
La production en continue du froid consiste à réaliser un cycle frigorifique qui combine deux phénomènes, l'un exothermique et l'autre endothermique. Ces machines frigorifiques sont donc appelées machines bi thermes. [4]

I.4 Cycle frigorifique :

Un cycle frigorifique comporte les dispositifs suivants : un compresseur, un condenseur, un détendeur et un évaporateur. Il se base sur un principe thermodynamique utilisant les propriétés physiques du fluide frigorigène pour assurer un transfert de chaleur ou d'énergie. Le cycle frigorifique permet ainsi de capter ou de soustraire l'énergie contenue dans une source appelée "source froide" pour la transférer ou la rejeter vers une "source chaude". [5]



(a) Cycle frigorifique de base



(b) Principe de la réfrigération

Figure I-1 Cycle frigorifique à compression [5]

I.5 Fonctionnement du cycle frigorifique en 4 étapes :

Ces cycles présentent un intérêt majeur à cause des changements d'états du fluide frigorigène. Grâce à ce phénomène, nous pouvons récupérer la chaleur de vaporisation du fluide et opérer à des pressions constantes lors des changements de phases.

La description du cycle est la suivante :

I.5.1 Compression :

Le fluide frigorigène à basse pression et à basse température est aspiré par le compresseur, l'énergie mécanique de la compression provoque une augmentation nette de la pression et de la température. Le gradient de pression assure la circulation du fluide dans le cycle frigorifique. Dans cette étape, le fluide est à l'état gazeux.

I.5.2 Condensation :

Les gaz comprimés à haute pression et à haute température sortant du compresseur sont acheminés vers le condenseur, le condenseur est un échangeur de chaleur qui va permettre la

condensation du fluide frigorigène par échange avec un fluide extérieur (l'eau, l'air..) à température et pression constantes et les vapeurs se transforment progressivement en liquide.

I.5.3 Détente :

Au passage par le détendeur, le liquide sous refroidi est partiellement vaporisé par une chute brusque de la pression. L'orifice calibrée du détendeur assure la régulation du débit du fluide entrant à l'évaporateur.

I.5.4 Évaporation :

L'évaporateur est lui aussi un échangeur de chaleur, le fluide frigorigène en phase liquide provenant du détendeur poursuit son cheminement à travers l'évaporateur et subit une ébullition ou évaporation en absorbant de la chaleur du fluide extérieur (l'eau, l'air..) provoquant un changement d'état liquide /vapeur. Le fluide est de nouveau aspiré par le compresseur. [5]

I.6 Fluide frigorigène :

I.6.1 Rappels historiques sur les fluides frigorigènes :

I.6.1.1 Passé :

Le berceau de la production du froid par compression de vapeur est attribué au professeur William Cullen de Glasgow, dès l'année 1755, il utilisa de l'eau à basse pression pour produire de la glace par évaporation, il étudia également l'abaissement de température par évaporation d'éther éthylique.

En 1834, l'Américain Jacob Perkins breveta un cycle frigorifique fermé à compression de vapeur utilisant l'éther éthylique comme fluide de travail, ce brevet couvre tous les éléments (compresseur, détendeur, évaporateur, condenseur). désormais, les chercheurs se sont mis en quête du fluide frigorigène idéal respectant l'empreinte environnementale, donc l'eau fut le premier fluide frigorigène depuis l'antiquité.

I.6.1.2 Présent :

La substitution de tous les frigorigènes CFC et HCFC nous ramène à l'époque actuelle. Le seul HFC à composant simple couramment utilisé est le R134a, qui remplace efficacement le R12.

I.6.1.3 Future :

Le grand souhait des chercheurs est que l'usage de certains fluides frigorigènes soit durable, par contre la proportion de R134a dans l'atmosphère croît d'une manière exponentielle, à cause de la climatisation automobile, donc ce fluide frigorigène ne peut pas subsister. [6]

I.6.2 Définition des fluides frigorigènes :

Un fluide frigorigène est un composé pur ou un mélange de fluides présentant des particularités physiques permettant d'exploiter un cycle de compression/détente pour refroidir des dispositifs réfrigérants (réfrigérateur, congélateur, climatiseur...) [7]

Actuellement il n'existe pas de fluides parfaits, les HFC ont un GWP élevé, les hydrocarbures sont inflammables, l'ammoniac est toxique en cas de fuite, le dioxyde de carbone (CO₂) fonctionne à des pressions très élevées. Pour des installations de froid et de climatisation utilisant l'un de ces fluides, il faut que les émissions soient minimisées (confinement) pour fonctionner proprement, efficacement, et en sécurité. [8]

I.6.3 Choix d'un fluide frigorigène :

Le choix d'un fluide frigorigène (substance pur ou mélange de substances) le mieux adapté selon son domaine d'utilisation, soit pour les systèmes de réfrigération ou de pompe à chaleur se fait par trois critères fondamentaux qui sont les suivants :

I.6.3.1 Critères thermodynamiques :

- Propriétés thermodynamiques adéquates ;
- Production frigorifique volumétrique élevée ;
- Pression (Température) critique élevée ;
- Point de congélation basse ;
- Taux de compression inférieur à 10 (pression condensation/pression évaporation) ;
- Pression adaptée aux conditions d'utilisation ;
- Bonne miscibilité avec le lubrifiant ;
- Stabilité chimique et thermique.

I.6.3.2 Critères environnementaux :

Impact sur la couche d'ozone, elle permet en partie de faire barrière aux rayons ultra-violet, certains fluides frigorigènes chlorés détruisent la couche d'ozone.

Le coefficient nommé ODP est un indice qui caractérise la participation de la molécule à l'appauvrissement de la couche d'ozone. La valeur de cet indice est calculée par rapport à une molécule de référence, à savoir le R11 qui a un ODP = 1. Le GWP (ou PRG = Potentiel de Réchauffement global) représente l'action sur l'effet de serre (réchauffement climatique) qui donne le taux de nocivité d'un gaz par rapport à l'effet de serre. La molécule de référence est le CO₂ avec un GWP=1, la nocivité des fluides est proportionnelle aux valeurs élevée de GWP.

I.6.3.3 Critères de sécurité :

- Fluide frigorigène non inflammable ;
- A faible valeur de concentration, Non toxique pour êtres vivants [8].

I.6.4 Familles de fluides frigorigènes :

I.6.4.1 Fluides frigorigènes naturels :

Parmi les fluides naturels on cite le R717 (ammoniac), R744 (CO₂), R290 (propane), R600a (isobutane) et R718 (eau) qui n'affecte pas la couche d'ozone et l'effet de serre.

I.6.4.2 Composés inorganiques (série 700) :

Les composés inorganiques utilisés pour la réfrigération sont l'eau, le dioxyde de carbone et l'ammoniac. Ils sont inoffensifs envers l'environnement, mais présente quelques inconvénients.

- L'utilisation de l'eau comme fluide frigorigène reste théorique, car il nécessite une grande quantité d'énergie. L'eau a aussi une importante masse volumique, ce qui engendre des problèmes en phase d'évaporation :

- Le CO₂ se trouve en abondance sur terre, mais présente des capacités thermodynamiques faibles. Le fonctionnement transcritique de ces installations et les hautes pressions sont des inconvénients majeurs au développement de cette solution ;

- Enfin, l'ammoniac apparaît comme meilleur fluide frigorigène inorganique, il possède une capacités thermodynamiques considérable, mais il est toxique, corrosif et inflammable. Son emploi est limité aux grandes installations industrielles.

I.6.4.3 Hydrocarbures (Composés organiques)(série 200 et 600) :

Les hydrocarbures, se sont des composés organiques contenant exclusivement du carbone et de l'hydrogène, possèdent des bonnes propriétés thermodynamiques qui en font d'excellents fluides frigorigènes. En plus de ces qualités meilleures, ils offrent l'avantage d'être écologiques et avec une toxicité assez faible. Cependant, ils sont inflammables, ce qui les rendent difficile à manipuler. Pour utiliser ces hydrocarbures, il faut prendre des mesures sécuritaires sévères.

Ces hydrocarbures sont le propane, le butane et l'isobutane. particulièrement le R290 (propane) dédié au froid commercial et le R600a (isobutane) pour le froid domestique deviennent des fluides frigorigènes incontournables.

I.6.4.4 Hydrocarbures halogénés (série 400 et 500) :

La première catégorie de cette famille est aussi la plus répandue qui a une vaste utilisation dans le monde et à durée jusqu'à ce que l'on découvre leur dangerosité pour l'environnement.

- Les CFC ou Chlorofluorocarbures ont été reconnus responsables de la dégradation de la couche d'ozone et ils sont interrompus à l'heure actuelle, interdits depuis le 1^{er} janvier 2001 ;
- La deuxième catégorie de fluides hydrocarbures halogénés regroupe les HCFC ou Hydro Chloro Fluoro Carbures. Composés essentiellement de chlore, de fluor, de carbone et d'hydrogène, ils sont considérés comme dangereux au même grade que les CFC et sont eux aussi totalement interdits depuis le début de l'année 2015, par exemple le R22, nocif pour la couche d'ozone et générateurs d'effet de serre ;
- Enfin, la troisième génération de cette famille présente l'avantage de la moindre menace de la couche d'ozone. Il s'agit des HFC ou HydroFluoroCarbures, constitués d'hydrogène, de carbone et de fluor. Il semblerait toutefois que les HFC sont capable de contribuer à l'effet de serre, par exemple les R134a, R404A, R407C, R410A et R507A, ont un impact sur l'effet de serre.

La série 400 sont des **mélanges zéotropiques** présentant un glissement de température, la charge en fluides des installations frigorigènes s'effectue habituellement à l'état liquide.

La série 500 sont des **mélanges azéotropiques**, n'ayant pas de glissement de température. [7, 8]

I. 6.5 Nomenclature

La nomenclature des fluides frigorigènes est régie par la norme ANSI/ASHRAE 34 [6]. La codification RXYZ des fluides obéit à des spécifications bien déterminées et permet ainsi dans la plupart des cas de déduire la nature la formule chimique du fluide [3-6]:

D'une manière générale la signification de cette codification est la suivante :

R : Réfrigérant

X : Nombre d'atome de carbone moins un (C-1)

Y : Nombre d'atome d'hydrogène plus un (H+1)

Z : Nombre d'atome de Fluor (F)

I.6.6. Dioxyde de carbone :

L'utilisation du CO₂ (dioxyde de carbone) comme fluide frigorigène se justifie au point de vue écologique, car son impact sur la couche d'ozone est nul et sur l'effet de serre est négligeable. En plus il procure des propriétés thermodynamiques intéressantes, celles-ci permettent de réduire les volumes de fluide des cycles frigorifiques ainsi que les consommations énergétiques.

Par contre le CO₂ présente un inconvénient majeur lié aux pressions de fonctionnement très élevées ce qui cause un problème de fiabilité du matériel, de formation du personnel qualifié et d'ordre sécuritaire.

I.6.6.1. Historique :

Suivant son état, le CO₂ est très bon marché, il entre dans plusieurs applications : il sert, à carbonater les boissons gazeuses et à créer des couches isolantes dans l'agroalimentaire ou la mécanique. Le CO₂ liquide est utilisé comme fluide frigorigène, neige carbonique ou agent propulseur, À l'état solide, il est appelé carboglace et sert au décapage cryogénique, à la conservation de denrées périssables. Ces dernières années, il est utilisé dans les procédés d'extractions solide fluide supercritique (cafés, arômes.).

En 1638, le médecin belge Jan Baptist Van Helmont fait la découverte du dioxyde de carbone. Vers l'année 1750, Joseph Black, chimiste et physicien écossais à développer une étude sur le CO₂. Joseph Priestley, pasteur anglais, isola le gaz carbonique en 1766 et c'est en 1776 que le chimiste français Antoine Laurent de Lavoisier met en évidence la production du CO₂ lors de la combustion du carbone en présence d'oxygène.

Le déploiement des fluides frigorigènes est fonction des progrès des installations. En plus de l'ammoniac, plusieurs substances ont été développées au cours des années. Dès 1973, la réfrigération occupe une partie de l'actualité scientifique et politique, on se penche sur l'aspect environnemental des CFC qui endommage la couche d'ozone. Le Protocole de Montréal a établi un calendrier de mettre fin à l'utilisation des CFC et de leurs substituts, leurs successeurs sont les HCFC et les HFC qui épargnent la couche d'ozone, mais ce sont des gaz à effet de serre (GES) ; Ils deviennent la cible du Protocole de Kyoto.

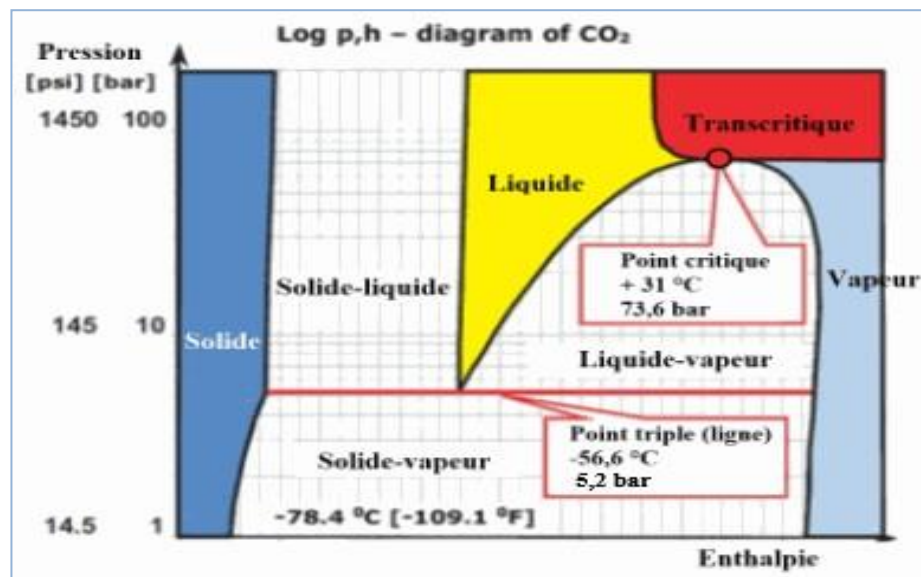
Les chercheurs examinent d'autres candidats, des réfrigérants naturels comme l'ammoniac et les hydrocarbures, quoique sont non nocifs pour l'environnement, mais peuvent présenter un certain degré de risque en raison de leur inflammabilité et/ou de leur toxicité. De ce fait, Le dioxyde de carbone est récidivé comme un éventuel substitut des fluides frigorigènes de la famille des hydrofluorocarbures en 1989, et Les premiers résultats majeurs ont été publiés par Lorentzen et Pettersen au colloque de l'IIF en Norvège de 1992. Ultérieurement, des importantes recherches ont été entamées dans plusieurs universités aux Etats-Unis et en Asie.

Du point de vue sécuritaire, parmi les "anciens" frigorigènes, seul le CO₂ peut rivaliser avec les HFC, non inflammables. Si le CO₂ a un impact important sur le réchauffement planétaire, c'est en raison des quantités énormes de CO₂ émises par une grande variété d'applications industrielles. Cependant, à l'inverse des HFC, son GWP est négligeable quand il est utilisé comme frigorigène, Ainsi, sans incidence dommageable sur l'environnement et sûre, l'utilisation du CO₂ comme fluide frigorigène présente un intérêt majeur. [8]

I.6.6.2. Fonctionnement transcritique :

Les installations frigorifiques fonctionnant en cycle transcritique sont principalement les centrales frigorifiques avec des températures moyennes et les pompes à chaleur.

Tous les fluides frigorigènes classiques ont un point critique c'est-à-dire un point dans une courbe de saturation reliant pression, température et masse volumique, ce point n'est jamais dépassé, car il marque les limites du couple d'échange thermique l'évaporation et la condensation au-delà de ce point, l'état est qualifié de « transcritique » et dans cette zone le corps ne se comporte ni comme liquide ni comme gaz, c'est un état qui n'existe pas dans la nature.

Figure I-2: Diagramme de phases du CO₂ [9]

Le CO₂ possède une température critique extrêmement basse (31,1 °C) comparée aux autres fluides frigorigènes obligeants son utilisation en cycle transcritique et une pression critique 73,6 bar, donc il fonctionne à des températures et des pressions supérieures à la normale de l'ordre de 140 bars en haute pression et de 40 à 50 bars en basse pression.

En conséquence de ces pressions élevées surgies des problèmes d'étanchéité et de fiabilité de matériel. Notons que dans ce cycle thermodynamique la relation pression température n'existe plus. Compte tenu de son mode de fonctionnement thermodynamique, le CO₂ modifie profondément le circuit frigorifique, l'utilisation d'un refroidisseur de gaz (gaz cooler) dont le rôle permet d'optimiser l'efficacité de la détente, on utilise aussi une bouteille de séparation. L'utilisation du CO₂ en mode transcritique présente l'avantage d'améliorer le coefficient de performance, ainsi que l'élévation de haute pression de quelques degrés améliore nettement le COP des pompes à chaleur.

I.6.6.3. Avantages :

Fluide naturel écologique, disponible, non corrosif, canalisations de faible diamètre, non inflammable, amélioration des performances énergétiques.

I.6.6.4. Inconvénients :

Pressions très élevées, coût des organes frigorifiques, fiabilité, déshydratation du circuit frigorifique (acides). [9]

I.7 Conclusion :

Cette partie de la synthèse bibliographique donne une vue préalable sur l'histoire du CO₂ en tant que fluide frigorigène tout en partant de sa découverte, son déclin suite à l'invention des fluides frigorigènes synthétiques jusqu'à sa renaissance en raison de ses avantages environnementaux et à cause de la destruction de la couche d'ozone et le réchauffement planétaire qui sont des conséquences de l'utilisation des fluides synthétiques.

Cependant, l'utilisation du CO₂ comme fluide frigorigène présente des inconvénients et pose quelques problèmes techniques à cause de sa faible température critique. Notamment lorsque la température extérieure est élevée, ce qui constitue un inconvénient majeur dans les pays chauds comme le nôtre. [11]

Une analyse récente a montré que pour surmonter les limitations imposées par le faible point critique du CO₂, la plupart des recherches se sont concentrées sur l'utilisation des mélanges à base de CO₂ suivant deux modes : sub et transcritiques. Cependant, d'un point de vue thermodynamique, en raison des hautes pressions de fonctionnement, le cycle subcritique présente des performances relativement faibles par rapport aux cycles classiques fonctionnant avec des fluides frigorigènes de synthèse, ce qui nécessite une modification structurelle de ce cycle et d'ajouter d'autres dispositifs afin d'améliorer ses performances.

L'objectif de cette thèse est d'étudier le comportement thermodynamique des fluides de nouvelle génération. Notre travail a été en particulier focalisé sur quatre réfrigérants qui sont des mélanges à base de CO₂ puis une étude énergétique d'un cycle à éjecteur en application de ces fluides frigorigènes qui présente une bonne modification afin d'améliorer les performances du système.

Bibliographie

- [1] J. M. Calm traduction M. Youbi-Idrissi. La future génération des frigorigènes, Revue Générale du Froid & du Conditionnement d'Air, 2008.
- [2] Bases du froid et de la climatisation ; <https://www.abcclim.net/les-bases.html>
- [3] C. Coquelet. Etude des fluides frigorigènes, mesures et modélisation. Thèse Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2003.
- [4] Y. Maalem. Etude thermodynamique des systèmes ternaires : Application sur les cycles frigorifiques, Thèse de Doctorat, Université de Batna, 2021.
- [5] F. Meunier, D. Colbourne. Les fluides frigorigènes, composé halogénés et fluide. Revue
- [6] S. Fedali. Recherche de Nouveaux Réfrigérants : Modélisation et Expérimentation, Thèse de Doctorat, Université de Batna, 2016.
- Pratique du Froid (RPF), 2014. larpf.fr
- [7] H. Madani. Modélisation des systèmes de production de froid. Thèse Doctorat, Université de Batna, 2010.
- [8] Abdelkader BOUZIANE, Amélioration de l'efficacité des machines frigorifiques au CO₂ à l'aide d'un éjecteur, thèse de Magistère 2009, Université M'hamed BOUGARA de Boumerdes.
- [9] D. Clodic, Y.S. Chang, A.M. Pougin. Evaluation des fluides frigorigènes à faible GWP pour le froid domestique et commercial, les transports réfrigérés et la climatisation automobile. Rapport final pour le ministère français de l'environnement, Centre d'Energétique de l'Ecole des Mines de Paris, 1999.
- [10] S. Fedali, H. Madani, C. Bougriou. Modeling of the thermodynamic properties of the mixtures: Prediction of the position of azeotropes for binary mixtures, Fluid Phase Equilibria.379 (2014) 120-127.
- [11] KHELLAF Nabil, Performances des systèmes frigorifiques trans-critiques utilisant le CO₂ comme fluide frigorigène, thèse de doctorat 2017, Université des Frères Mentouri Constantine1.

Chapitre II

Etude du comportement thermodynamique

II.1. Introduction

La connaissance des propriétés thermodynamiques exactes des corps purs et des mélanges, en particulier les équilibres des phases, dans des intervalles de température et de pression très larges est nécessaire pour optimiser et développer les procédés des industries chimiques, biochimiques et environnementaux. Ces données sont extraites essentiellement des mesures expérimentales ou des prédictions à partir de modèles thermodynamiques. Les deux sources d'informations sont complémentaires. Cependant, la modélisation mathématique ne peut remplacer les mesures expérimentales précises qui ne sont pas applicables pour toutes les conditions opératoires. Pour une meilleure compréhension et prédiction des équilibres de phases des systèmes plus complexes, un important nombre de recherches sont menées. Dans la littérature, peu de données thermodynamiques concernant la position des points azéotropiques et critiques pour les équilibres de phases liquide-vapeur des mélanges binaires sont disponibles.

L'objectif de cette partie est d'aborder quelques concepts de base sur les équilibres de phases liquide-vapeur des mélanges binaires à basse et haute pression qui seront suivies par un préface sur diagrammes de phase, mesurer les points critiques de mélanges binaires puis de les utiliser dans le but de développer un modèle thermodynamique prédictif utilisable pour des applications telles que l'étude du comportement de phases de mélanges de nouveaux fluides frigorigènes appliqués dans la réfrigération et la climatisation. [1-2]

II.2. Equilibre de phase liquide-vapeur

La connaissance d'un certain nombre de propriétés thermodynamiques concernant les corps purs et de mélanges binaires nous donne la possibilité d'étudier un tel système d'équilibre. Ces propriétés nous permettent de comprendre les phénomènes mis en jeu et déterminer les propriétés thermodynamiques à l'équilibre (Figure II-1). Ou P , T désigne respectivement la pression et la température des deux phases, x_i et y_i sont les fractions molaires du constituant i dans la phase liquide et vapeur respectivement.

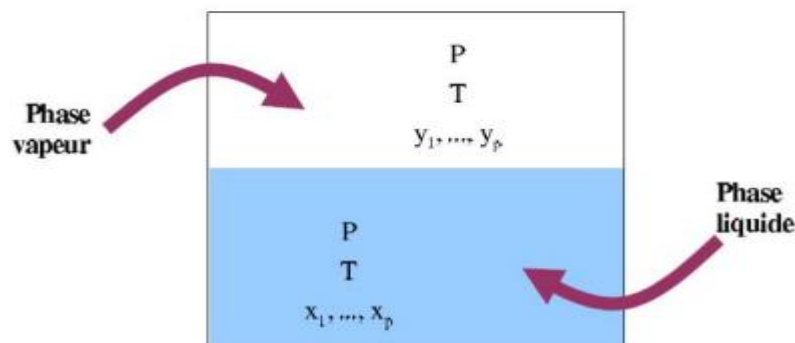


Figure II-1. Équilibre de phase liquide-vapeur [2].

La compréhension de la relation entre les deux variables intensives qui sont indépendantes de la quantité de matière : pression P , température T , ne sont pas toutes indépendantes les unes des autres, elles sont reliées entre elles par l'équation d'état et éventuellement, par des relations d'équilibres de phases, de plus la connaissance de la fraction molaire (x , y) d'un seul composé est la base fondamentale pour mieux interpréter le comportement thermodynamique des mélanges binaires et de suivre graphiquement les changements de phases.

La règle des phases de Gibbs présente le nombre de variables intensives indépendantes dans un système donné. On définit tout d'abord la variance v (nombre de degrés de liberté), qui est le nombre de variables intensives des phases qu'il est préférable de fixer pour définir l'état intensif de chacune des phases d'un système, c'est-à-dire toutes les autres variables intensives des phases en équilibre prennent une valeur bien définie. La règle des phases de Gibbs permet de calculer la variance d'un système en connaissant le nombre de constituants C , le nombre de phases φ et le nombre de relations supplémentaires r auxquelles le nombre de variables sont susceptibles d'être soumises (relations liées à une éventuelle azéotropie, à un état critique, etc.).

La règle des phases de Gibbs s'écrit

$$v = C + 2 - \varphi - r \quad (\text{II-1})$$

D'après la règle des phases de Gibbs, pour un système binaire ($C = 2$) et lorsque $r = 0$,

- Si $\varphi = 1$: la variance du système est égale à 3 (on parle de système trivariant). Il faut fixer 3 variables intensives indépendantes pour définir l'état intensif du système. Les domaines monophasiques sont représentés par des volumes.
- Si $\varphi = 2$: la variance du système est égale à 2 (système divariant). Il suffit de fixer deux variables intensives pour définir l'état du système. Les domaines diphasiques sont des surfaces.
- Si $\varphi = 3$: la variance du système est égale à 1 (système monovariant). Il faut fixer une variable intensive pour définir l'état intensif du système. Les domaines triphasiques sont représentés par des courbes.

Dans cette partie nous présenterons les principaux modèles utilisés pour la représentation des données expérimentales. Puisque l'étude se penche sur les mélanges, nous présentons les principales équations d'état.

II.3. Modélisation des équilibres thermodynamiques

II.3.1. Systèmes binaires

Trois caractéristiques importantes sont envisageables pour ce type de systèmes. Contrairement au corps pur, les systèmes binaires présentent une composition de mélange variable supplémentaire, comme il est illustré sur la Figure II-2.

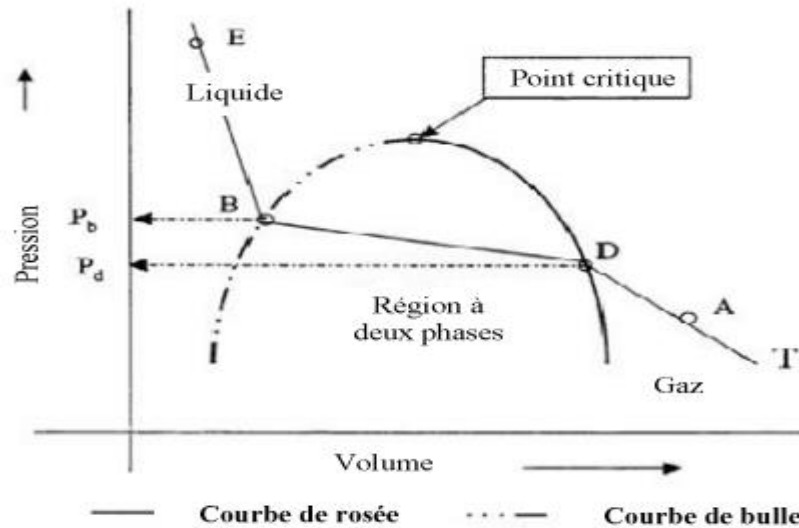


Figure II-2. Diagramme P-V pour un système binaire [2-3].

Deuxièmement, la composition du mélange binaire joue un rôle important dans la détermination des propriétés thermodynamiques et physiques du mélange. Elle est généralement exprimée en fraction molaire ou massique. La troisième caractéristique des systèmes binaires est représentée par la relation pression-température de la Figure II.3.

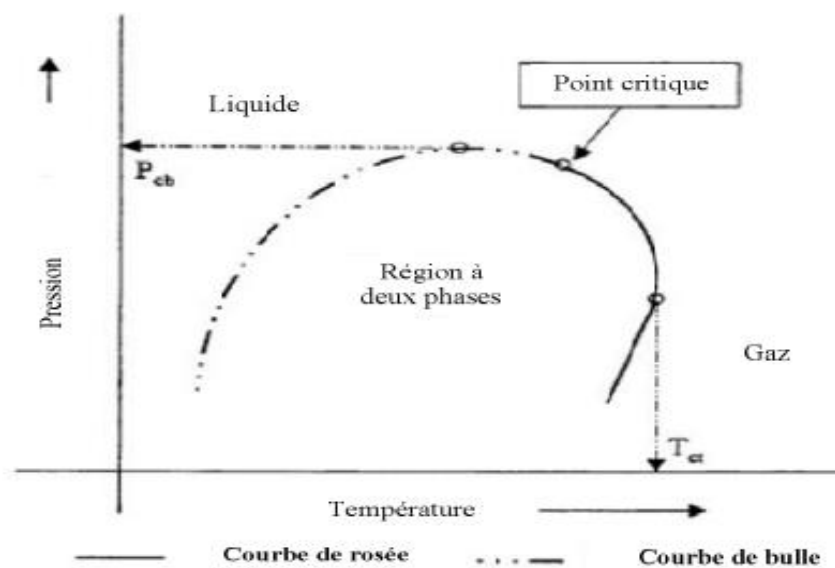


Figure II-3. Diagramme P-T pour un système binaire [2-3].

Les valeurs maximales des pressions et températures situées sur la courbe d'équilibre d'un mélange binaire sont appelés cricondenbar et cricondentherm respectivement. Ils sont désignés dans la Figure II-4 par les symboles P_{cb} et T_{ct} .

II.3.2 Equations d'état

L'équation d'état permet de reproduire les propriétés thermodynamiques du corps purs et des mélanges. La célèbre équation d'état est celle de Van der Waals proposé en 1873 qui a beaucoup contribué à la recherche des propriétés thermodynamiques des fluides, ensuite elle a subi des améliorations par Redlich et Kwong en 1949 [4-5] puis Soave [4-6] en 1972.

Pour la bonne présentation de la zone polaire, le modèle de Peng et Robinson proposé en 1976[4-7] est considéré comme l'un des meilleurs modèles pour prédire les propriétés thermodynamiques des mélanges binaires zéotropiques, leurs interventions se porte sur la modification du paramètre attractif :

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

avec :

$$a = 0,4527240 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \tag{II-3}$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \tag{II-4}$$

$$Z_c = 0,3074 \tag{II-5}$$

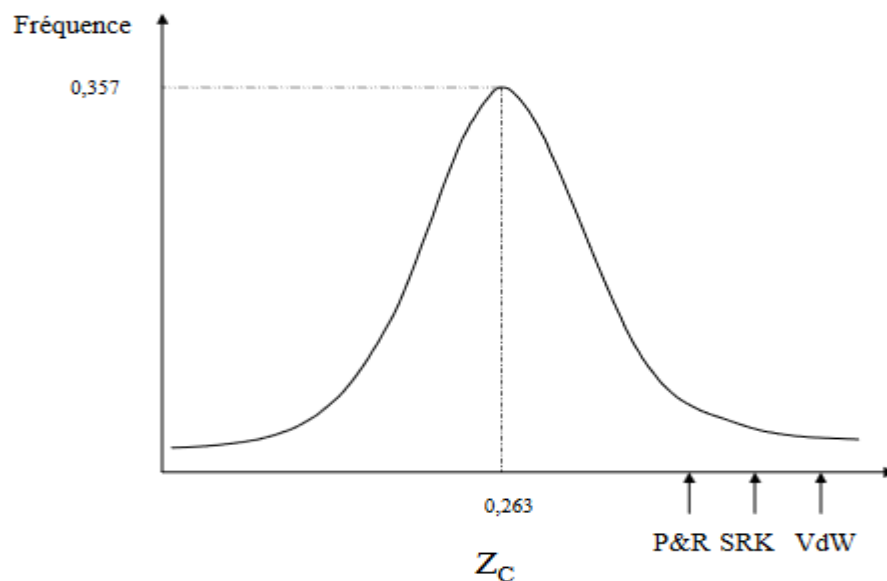


Figure II-4 Distribution expérimentale des facteurs de compressibilité au point critique d'après Ji et al [8]

L'analyse de la distribution des facteurs de compressibilité au point critique figure II-4, nous constatons que les valeurs de Z_c déduites par les équations SRK et PR ne correspondent pas à la majorité des Z_c des corps purs. Cela signifie qu'une équation cubique avec deux paramètres (a et b) ne peut refléter exactement que deux variables expérimentales (P et T), par contre le volume est en général moins déterminé. Ce qui a nécessité l'ajout d'un autre paramètre, pour une représentation meilleure des volumes molaires.

Les paramètres u et v sont donnés dans le tableau II-1

Equations d'état	u	V
Van der Waals	0	0
SRK	1	0
PR	2	-1

Tableau II-1 Paramètres des différentes équations cubiques

II.3.3. Fonction alpha de Mathias-Copeman

Dans la fonction de Mathias-Copeman [2-9], on a trois paramètres ajustables (C_1 , C_2 et C_3) sur des données expérimentales :

$$\alpha(T) = \left[1 + C_1(1 - T_r^{0,5}) + C_2(1 - T_r^{0,5})^2 + C_3(1 - T_r^{0,5})^3 \right]^2 \quad (\text{II-6})$$

Pour $Tr > 1$, on exprime juste le premier terme de la fonction alpha :

$$\alpha(T) = \left[1 + C_1(1 - T_r^{0,5}) \right]^2 \quad (\text{II-7})$$

Avec $T_r = \frac{T}{T_c}$, T_r est la température réduite. Elle permet l'acquisition d'une représentation plus performante des tensions de vapeur que les autres fonctions alpha.

II.3.4. Modèle NRTL (Non Random Two Liquids)

Modèle proposée par Renon et Prausnitz en 1968 [2-10], il repose sur l'expression de l'énergie interne de mélange en fonction du concept de la compositions locales. Le coefficient d'activité (γ_i) est exprimé comme suit :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^n x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} \right) \quad (\text{II-8})$$

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

$$C_{ji} = \frac{\tau_{ij}}{RT} \quad (\text{II-9})$$

$$G_{ij} = \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{\tau_{ji}}{RT}\right) \quad (\text{II-10})$$

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0 \quad (\text{II-11})$$

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

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

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

II.3.5 Approche de calcul des équilibres entre phases

L'approche symétrique Φ - Φ [2], utilise une équation d'état identique pour les deux phases vapeur et liquide. L'équilibre entre ces phases se traduit par :

$$y_i \phi_i^V(T, P, y_i) P = x_i \phi_i^L(T, P, x_i) P \quad (\text{II-13})$$

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

II.3.6 Règle de mélange

La règle des mélanges de Wong et Sandler [2-11] pour l'équation d'état de Peng-Robinson est donnée par :

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT}\right)}{1 - \left(\frac{\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g^E(T, P = \infty, x)}{CRT}}{RT}\right)} \quad (\text{II-14})$$

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} \text{ avec } \left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[\left(b - \frac{a}{RT}\right)_i + \left(b - \frac{a}{RT}\right)_j \right] (1 - k_{ij}) \quad (\text{II-15})$$

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

II.4. Résultats et interprétations

Dans cette partie d'étude, les résultats obtenus se base sur l'utilisation du modèle thermodynamique pour confirmer leurs fiabilités par l'approche basée sur les données expérimentale. Dans notre cas on a utilisé l'équation d'état de Peng-Robinson (PR) associée à la fonction alpha de Mathias-Copeman, la règle le mélange de Wong-Sandler (WS) et l'énergie de Gibbs en excès du mélange en utilisant le modèle NRTL (approche Φ - Φ).

Nous présentons en détail les résultats de la modélisation des données expérimentales, la méthode et l'application du modèle pour déterminer les points critiques et les points azeotropiques si elle existe. Après, une comparaison consacrée aux résultats de la modélisation des points critiques tirées de la littérature, le modèle a été testé sur des résultats expérimentaux des travaux publiés pour les quatre mélanges à base de CO₂ :

- CO₂+R1234yf
- CO₂+R290
- CO₂+R600a
- R116+CO₂

II.4.1. Propriétés des corps purs

Les propriétés des corps purs associée au CO₂ avec leurs mélanges sont présentées au tableau II-2.

Substances Chimiques	Tc [°C]	Pc (MPa)	Tb [°C] à 1atm	GWP	Inflammabilité
CO2 (R744) [18]	30.98	7.377	-78.46*	1	Non-Inflammable
Propane (R290) [18]	96.75	4.25	-42.11	~20	Inflammable
HFO (R1234yf) [18]	94.7	3.382	-29.50	< 4.4	Inflammable
Isobutane (R600a) [19]	134.7	3.63	-11.75	~20	Inflammable
Exafluoroethane (R116) [23]	19.9	3.05	-78.2	11900	Non-Inflammable
(CO2+R290) [21]	64.20	6.82	/	10.50	Faible Inflammabilité
(CO2+R1234yf) [2]	58.15	6.67	/	<2.7	/
(CO2+R600a)	90.45	7.67	/	10.50	/
(R116+CO2)	17	5.37	/	5950.5	Non-Inflammable

Tableau II-2. Propriétés physiques et l'impact environnemental des différents réfrigérants et leurs mélanges.

Il existe des points (pression, température et compositions) où les compositions de la phase liquide et de la phase vapeur sont identiques. La détermination précise de ce point particulier est importante dans le domaine de réfrigération.

II.4.2. Présentation de l'étude

Nous allons étudier le réfrigérant dioxyde de carbone CO₂ (R744) comme base des mélanges avec les corps purs : R1234yf, R290, R600a et R116. Le dioxyde de carbone est un composé majeur dans le cycle de carbone, ininflammable et non explosif, il est très important pour un équilibre normal de plusieurs espèces ainsi dans le globe. Nous allons déterminer la position des points critiques (x_c : fraction molaire, P_c : pression en MPa) et le confirmer par un modèle thermodynamique pour chaque système. Pour le calcul de la fraction molaire l'approche utilisée est celle d'un modèle thermodynamique cité ci-dessus. La fonction objective utilisée porte à la fois sur les compositions de la phase vapeur et la phase liquide :

$$F_{obj} = \frac{100}{N} \left[\sum \frac{(x_{exp} - x_{cal})^2}{x_{exp}} + \frac{(y_{exp} - y_{cal})^2}{y_{exp}} \right] \quad (\text{II-16})$$

Le BIASU et le MRDU de la grandeur U sont donnés par

$$BIASU = \frac{100}{N_{exp}} \sum \frac{(U_{cal} - U_{exp})}{U_{exp}} \quad (\text{II-17})$$

$$MRDU = \frac{100}{N_{exp}} \sum \left| \frac{(U_{cal} - U_{exp})}{U_{exp}} \right| \quad (\text{II-18})$$

II.4.3. Etude du comportement thermodynamique des mélanges

II.4.3.1 CO₂+R1234yf

Les paramètres de Mathias Copeman pour les deux corps purs sont déterminés soit de la base de données ou calculés par le modèle, ces valeurs sont illustrées dans le tableau II-3.

	CO ₂	R1234yf
C ₁	0.704606	0.80519
C ₂	-0.314862	-0.33942
C ₃	1.89083	1.01599

Tableau II-3 Paramètres de Mathias Copeman pour le mélange CO₂+R1234yf

Les résultats calculés par le modèle choisi sont présentés dans le tableau ci-dessous :

$T_{exp}/[K]$	$P_{Exp}/[MPa]$	X_{1Exp}	X_{1Cal}	Y_{1Exp}	Y_{1Cal}	Δx	Δy
283,15	0,4374	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
283,15	0,4828	0,0136	0,0140	0,0958	0,0952	-0,0004	0,0006
283,15	0,8193	0,1149	0,1141	0,4781	0,4767	0,0008	0,0014
283,15	1,5240	0,3146	0,3115	0,7436	0,7408	0,0031	0,0029
283,15	2,4513	0,5448	0,5524	0,8629	0,8665	-0,0076	-0,0036
283,15	2,7127	0,6234	0,6168	0,8888	0,8885	0,0066	0,0003
283,15	3,3063	0,7605	0,7567	0,9295	0,9298	0,0038	-0,0002
283,15	3,6692	0,8314	0,8367	0,9525	0,9516	-0,0053	0,0009
283,15	4,0190	0,9042	0,9088	0,9712	0,9717	-0,0046	-0,0005
283,15	4,5029	1,0000	0,0000	1,0000	1,0000		

$T_{exp}/[K]$	$P_{Exp}/[MPa]$	X_{1Exp}	X_{1Cal}	Y_{1Exp}	Y_{1Cal}	Δx	Δy
293,15	0,5927	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
293,15	0,8752	0,0719	0,0732	0,3195	0,3261	-0,0013	-0,0066
293,15	1,1921	0,1516	0,1514	0,5116	0,5122	0,0003	-0,0006
293,15	1,4648	0,2182	0,2160	0,6043	0,6100	0,0022	-0,0057
293,15	2,1270	0,3648	0,3650	0,7477	0,7471	-0,0001	0,0006
293,15	2,7909	0,5072	0,5046	0,8239	0,8235	0,0026	0,0004
293,15	3,2694	0,6006	0,5998	0,8607	0,8621	0,0008	-0,0014
293,15	3,9783	0,7329	0,7321	0,9069	0,9068	0,0008	0,0002
293,15	4,3929	0,8006	0,8040	0,9292	0,9293	-0,0034	-0,0001
293,15	5,0674	0,9079	0,9100	0,9641	0,9642	-0,0021	0,0000
293,15	5,7258	1,0000	0,0000	1,0000	1,0000		

$T_{exp}/[K]$	$P_{Exp}/[MPa]$	X_{1Exp}	X_{1Cal}	Y_{1Exp}	Y_{1Cal}	Δx	Δy
313,15	1,0190	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
313,15	1,2780	0,0509	0,0529	0,1909	0,1968	-0,0020	-0,0059
313,15	1,9724	0,1828	0,1827	0,4810	0,4798	0,0001	0,0012
313,15	2,1254	0,2123	0,2095	0,5244	0,5185	0,0028	0,0060
313,15	3,1149	0,3813	0,3702	0,6767	0,6805	0,0111	-0,0038
313,15	3,4684	0,4343	0,4233	0,7157	0,7170	0,0110	-0,0013
313,15	4,8156	0,6197	0,6101	0,8084	0,8111	0,0096	-0,0027
313,15	5,5506	0,7067	0,7028	0,8429	0,8460	0,0039	-0,0031
313,15	6,5148	0,8117	0,8145	0,8898	0,8836	-0,0028	0,0062
313,15	6,8721	0,8460	0,8531	0,8935	0,8956	-0,0071	-0,0021
313,15	6,9377	0,8538	0,8601	0,8945	0,8976		

Tableau II-4 Pressions et compositions des phases vapeur et liquide à équilibre pour le mélange CO₂+R1234yf

La Figure II-5 illustre la variation de la pression en fonction de la fraction molaire du corps pur le plus volatil aux différentes isothermes pour le mélange binaire CO₂+R1234yf, ou les courbes en symboles présentent les valeurs expérimentales extraites de la littérature et les courbes en lignes discontinues les résultats calculés par le modèle thermodynamique PR-MC-WS-NRTL.

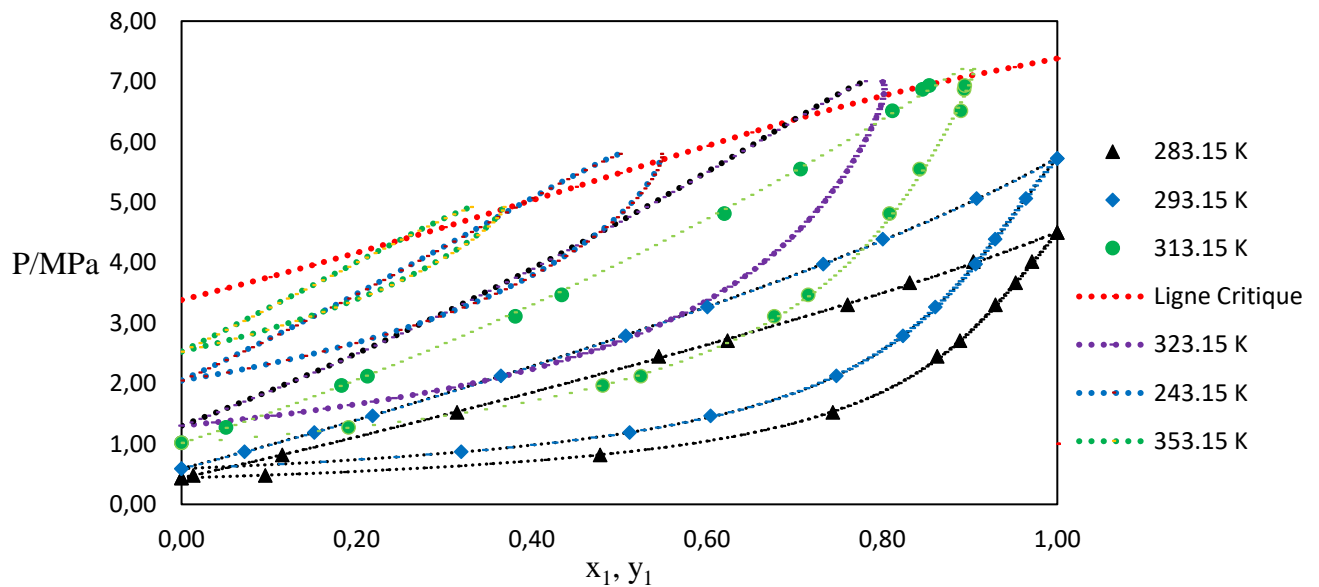


Figure II-5 Isothermes d'équilibre liquide vapeur du mélange CO₂+R1234yf

Les données d'équilibres liquide-vapeur de ce système ont été étudiés dans un intervalle de température qui correspond à 3 isothermes (283.15 - 293.15 et 313.15) K et 3 autres isothermes prédictives (323.15 – 343.15 et 353.15) K, le système ne présente pas un comportement azéotropique.

Les valeurs de Biais et de MRD de chaque isotherme sont illustrées dans le tableau ci-dessous :

T(K)	Bias x %	MRD x %	Bias y %	MRD y %
283,15	-0,27	1,08	0,12	0,24
293,15	-0,07	0,50	-0,35	0,38
313,15	0,42	1,57	-0,30	0,76

Tableau II-5 Ecartés relatifs et absolus pour le mélange CO₂+R1234yf.

Les paramètres d'interaction binaires τ_{ij} et k_{12} en fonction de la température sont implantés dans les figures II-6 et II-7 ci-dessous :

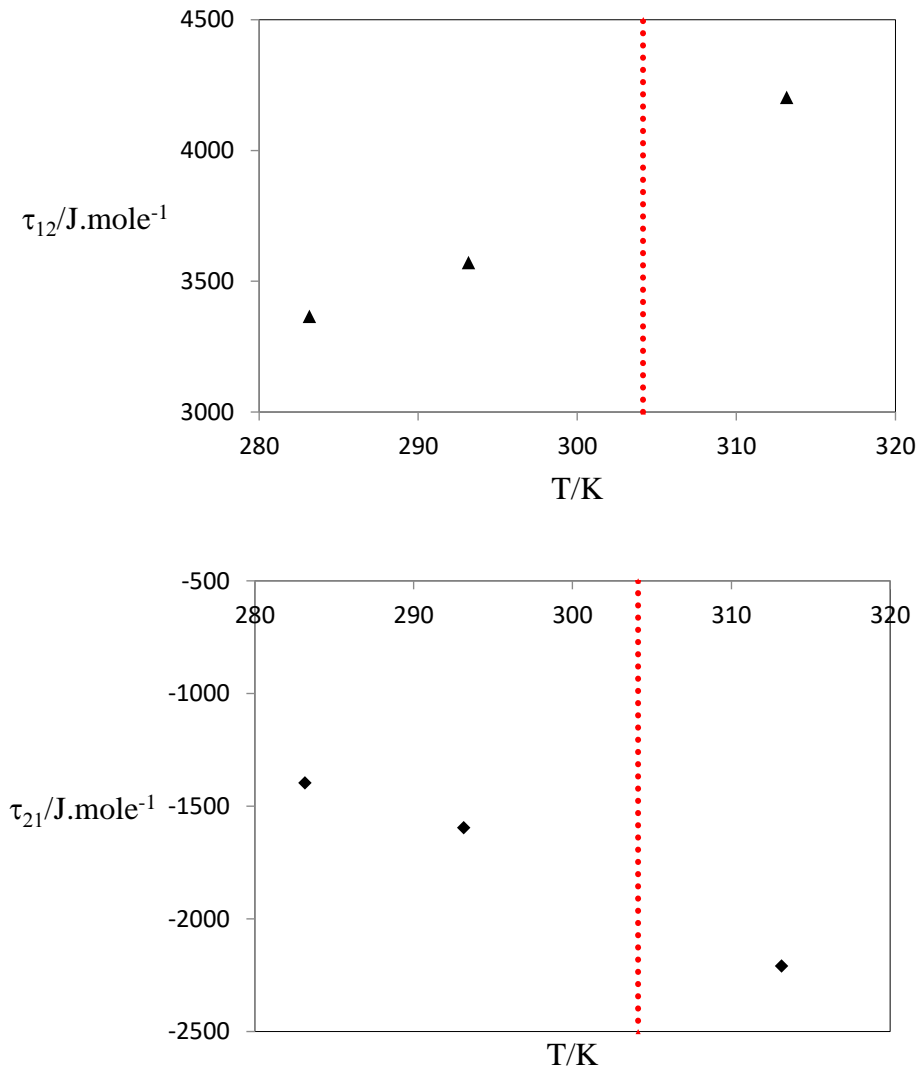


Figure II-6 Paramètres d'interaction binaires τ_{12} (▲) et τ_{21} (◆) en fonction de la température. La ligne verticale en pointillés représente la température critique du CO_2

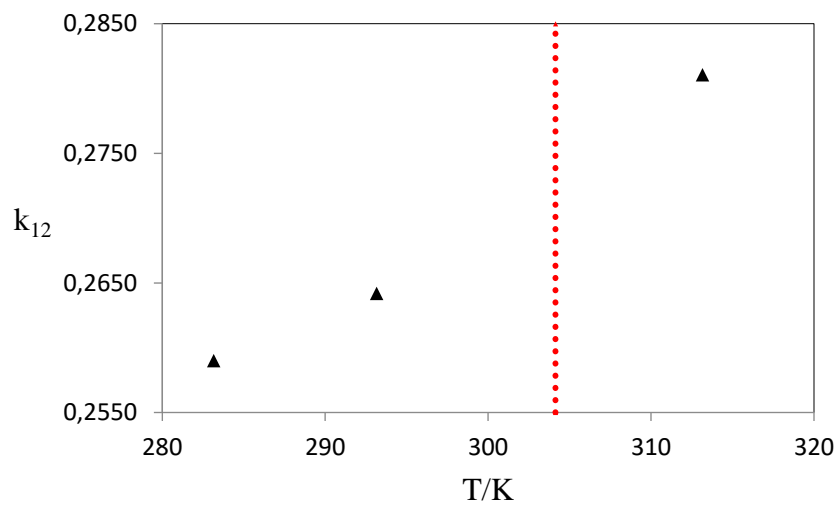


Figure II-7 Variation des paramètres d'interaction k_{12} (▲) en fonction de la température.

On remarque que les valeurs calculées sont très proches des valeurs expérimentales, l'erreur relative absolue ne dépasse pas 1.58 % pour la phase liquide et 0.76 % pour la phase vapeur. Les isothermes (323.15 – 343.15 et 353.15) K ont été prédit par le biais de notre modèle pour vérifier l'allure de la ligne critique.

II.4.3.2 CO₂+R290

Les paramètres de Mathias Copeman pour les deux corps purs sont déterminés soit de la base des données ou calculés par le modèle, ces valeurs sont illustrées dans le tableau II-6.

	CO ₂	R290
C1	0.704606	0.600066
C2	-0.314862	-0.00630377
C3	1.89083	0.173899

Tableau II-6 Paramètres de Mathias Copeman pour le mélange CO₂+R290

La pression et les compositions des deux phases liquide et vapeur en équilibre du mélange CO₂+R290 sont représentées dans le tableau II-7.

T _{exp} /[K]	P _{Exp} /[MPa]	X _{1Exp}	X _{1Cal}	Y _{1Exp}	Y _{1Cal}	Δx	Δy
253,15	0,2442	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
253,15	0,3092	0,0160	0,0165	0,1910	0,2125	-0,0005	-0,0215
253,15	0,4075	0,0420	0,0420	0,3880	0,4029	0,0000	-0,0149
253,15	0,5560	0,0840	0,0835	0,5440	0,5651	0,0005	-0,0211
253,15	0,8199	0,1700	0,1683	0,6930	0,7117	0,0017	-0,0187
253,15	1,1012	0,2790	0,2817	0,7830	0,7947	-0,0027	-0,0117
253,15	1,1617	0,3050	0,3106	0,7980	0,8080	-0,0056	-0,0099
253,15	1,2818	0,3850	0,3743	0,8340	0,8316	0,0107	0,0024
253,15	1,4033	0,4550	0,4499	0,8550	0,8529	0,0051	0,0021
253,15	1,4734	0,5000	0,5000	0,8660	0,8646	0,0000	0,0014
253,15	1,5191	0,5360	0,5356	0,8750	0,8721	0,0004	0,0029
253,15	1,5746	0,5820	0,5824	0,8820	0,8813	-0,0004	0,0007
253,15	1,6566	0,6570	0,6589	0,8950	0,8955	-0,0019	-0,0005
253,15	1,8041	0,8150	0,8139	0,9240	0,9264	0,0011	-0,0024
253,15	1,8481	0,8700	0,8617	0,9350	0,9387	0,0083	-0,0037
253,15	1,9648	1,0000	0,0000	1,0000	1,0000	1,0000	
T _{exp} /[K]	P _{Exp} /[MPa]	X _{1Exp}	X _{1Cal}	Y _{1Exp}	Y _{1Cal}	Δx	Δy
263,15	0,3447	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
263,15	0,4231	0,0170	0,0167	0,1770	0,1850	0,0003	-0,0080
263,15	0,5354	0,0400	0,0410	0,3270	0,3542	-0,0010	-0,0272
263,15	0,7139	0,0820	0,0821	0,4980	0,5161	-0,0001	-0,0181

263,15	1,0380	0,1670	0,1662	0,6580	0,6715	0,0009	-0,0135
263,15	1,1883	0,2120	0,2104	0,7080	0,7162	0,0016	-0,0082
263,15	1,3962	0,2740	0,2788	0,7520	0,7637	-0,0048	-0,0117
263,15	1,4667	0,3010	0,3043	0,7690	0,7772	-0,0033	-0,0082
263,15	1,6319	0,3730	0,3695	0,8060	0,8054	0,0035	0,0006
263,15	1,8083	0,4540	0,4494	0,8340	0,8318	0,0046	0,0022
263,15	1,9634	0,5310	0,5302	0,8540	0,8533	0,0008	0,0007
263,15	2,0537	0,5750	0,5823	0,8640	0,8657	-0,0073	-0,0017
263,15	2,1733	0,6480	0,6570	0,8850	0,8826	-0,0090	0,0024
263,15	2,2418	0,7010	0,7025	0,8930	0,8929	-0,0015	0,0001
263,15	2,3967	0,8200	0,8103	0,9180	0,9196	0,0097	-0,0016
263,15	2,6418	1,0000	0,0000	1,0000	1,0000		

$T_{\text{Exp}}/[\text{K}]$	$P_{\text{Exp}}/[\text{MPa}]$	$X_{1\text{Exp}}$	$X_{1\text{Cal}}$	$Y_{1\text{Exp}}$	$Y_{1\text{Cal}}$	Δx	Δy
273,15	0,4739	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
273,15	0,5823	0,0200	0,0200	0,1730	0,1832	0,0000	-0,0102
273,15	0,6971	0,0420	0,0415	0,3020	0,3147	0,0005	-0,0127
273,15	0,9038	0,0850	0,0820	0,4590	0,4696	0,0030	-0,0106
273,15	1,2931	0,1650	0,1660	0,6150	0,6309	-0,0010	-0,0159
273,15	1,4716	0,2090	0,2087	0,6730	0,6778	0,0003	-0,0048
273,15	1,7370	0,2750	0,2782	0,7240	0,7314	-0,0032	-0,0074
273,15	1,8180	0,3000	0,3011	0,7380	0,7451	-0,0011	-0,0071
273,15	2,0345	0,3760	0,3668	0,7810	0,7774	0,0092	0,0036
273,15	2,2812	0,4510	0,4507	0,8080	0,8092	0,0003	-0,0012
273,15	2,3859	0,4900	0,4896	0,8230	0,8217	0,0004	0,0013
273,15	2,4796	0,5240	0,5261	0,8340	0,8326	-0,0021	0,0014
273,15	2,6219	0,5820	0,5845	0,8440	0,8489	-0,0025	-0,0049
273,15	2,7885	0,6560	0,6572	0,8680	0,8684	-0,0012	-0,0004
273,15	2,8816	0,6990	0,6995	0,8800	0,8798	-0,0005	0,0002
273,15	3,1132	0,8140	0,8085	0,9150	0,9117	0,0055	0,0033
273,15	3,4785	1,0000	0,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000

$T_{\text{Exp}}/[\text{K}]$	$P_{\text{Exp}}/[\text{MPa}]$	$X_{1\text{Exp}}$	$X_{1\text{Cal}}$	$Y_{1\text{Exp}}$	$Y_{1\text{Cal}}$	Δx	Δy
283,15	0,6363	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
283,15	0,7718	0,0210	0,0213	0,1580	0,1693	-0,0003	-0,0113
283,15	0,8950	0,0410	0,0410	0,2650	0,2785	0,0000	-0,0135
283,15	1,1290	0,0810	0,0798	0,4130	0,4223	0,0012	-0,0093
283,15	1,5859	0,1620	0,1623	0,5770	0,5849	-0,0003	-0,0079
283,15	1,7972	0,2080	0,2040	0,6300	0,6335	0,0040	-0,0035
283,15	2,1280	0,2730	0,2750	0,6870	0,6920	-0,0020	-0,0050
283,15	2,2228	0,2950	0,2967	0,7010	0,7060	-0,0017	-0,0050
283,15	2,4902	0,3680	0,3618	0,7460	0,7409	0,0062	0,0051
283,15	2,8290	0,4530	0,4527	0,7750	0,7786	0,0003	-0,0036
283,15	2,9421	0,4830	0,4851	0,7930	0,7902	-0,0021	0,0028
283,15	3,0688	0,5210	0,5225	0,8090	0,8029	-0,0015	0,0061
283,15	3,2858	0,5900	0,5889	0,8290	0,8242	0,0011	0,0048

283,15	3,5693	0,6750	0,6785	0,8520	0,8527	-0,0034	-0,0007
283,15	3,9654	0,8080	0,8059	0,8970	0,8979	0,0021	-0,0009
283,15	4,4978	1,0000	0,0000	1,0000	1,0000		
$T_{\text{Exp}}[\text{K}]$	$P_{\text{Exp}}[\text{MPa}]$	$X_{1\text{Exp}}$	$X_{1\text{Cal}}$	$Y_{1\text{Exp}}$	$Y_{1\text{Cal}}$	Δx	Δy
293,15	0,8363	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
293,15	0,9977	0,0220	0,0232	0,1390	0,1530	-0,0012	-0,0140
293,15	1,1287	0,0430	0,0421	0,2400	0,2454	0,0009	-0,0054
293,15	1,3922	0,0830	0,0812	0,3800	0,3810	0,0018	-0,0010
293,15	1,9220	0,1660	0,1644	0,5320	0,5454	0,0016	-0,0134
293,15	2,1666	0,2060	0,2053	0,5900	0,5956	0,0008	-0,0056
293,15	2,5739	0,2740	0,2773	0,6530	0,6597	-0,0033	-0,0067
293,15	2,7267	0,3040	0,3057	0,6800	0,6794	-0,0017	0,0006
293,15	3,0049	0,3690	0,3598	0,7110	0,7111	0,0092	0,0000
293,15	3,4475	0,4520	0,4521	0,7550	0,7536	0,0000	0,0014
293,15	3,5621	0,4770	0,4772	0,7640	0,7635	-0,0002	0,0005
293,15	3,7566	0,5190	0,5209	0,7760	0,7798	-0,0019	-0,0038
293,15	4,0357	0,5840	0,5856	0,8000	0,8025	-0,0016	-0,0025
293,15	4,4928	0,6940	0,6940	0,8400	0,8401	0,0000	-0,0001
293,15	4,9666	0,8030	0,8055	0,8850	0,8843	-0,0024	0,0007
293,15	5,1598	0,8510	0,8506	0,9100	0,9056	0,0004	0,0044
293,15	5,7237	1,0000	0,0000	1,0000	1,0000		
$T_{\text{Exp}}[\text{K}]$	$P_{\text{Exp}}[\text{MPa}]$	$X_{1\text{Exp}}$	$X_{1\text{Cal}}$	$Y_{1\text{Exp}}$	$Y_{1\text{Cal}}$	Δx	Δy
303,15	1,0796	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
303,15	1,2605	0,0250	0,0226	0,1340	0,1313	0,0024	0,0027
303,15	1,4110	0,0460	0,0419	0,2240	0,2158	0,0041	0,0082
303,15	1,7022	0,0840	0,0810	0,3390	0,3394	0,0030	-0,0004
303,15	2,3106	0,1690	0,1699	0,4930	0,5028	-0,0009	-0,0098
303,15	2,5880	0,2130	0,2133	0,5540	0,5538	-0,0003	0,0002
303,15	3,2143	0,3080	0,3160	0,6370	0,6400	-0,0080	-0,0030
303,15	3,5825	0,3560	0,3782	0,6700	0,6788	-0,0222	-0,0088
303,15	4,1423	0,4500	0,4734	0,7170	0,7275	-0,0234	-0,0105
303,15	4,4516	0,5180	0,5256	0,7470	0,7508	-0,0076	-0,0038
303,15	4,8987	0,5990	0,5998	0,7760	0,7813	-0,0008	-0,0053
303,15	5,3989	0,6900	0,6806	0,8120	0,8125	0,0094	-0,0005
303,15	5,5230	0,7080	0,7002	0,8160	0,8199	0,0078	-0,0039
303,15	6,1115	0,8070	0,7900	0,8660	0,8545	0,0170	0,0115
303,15	6,4117	0,8590	0,8745	0,8900	0,8745	-0,0155	0,0155
$T_{\text{Exp}}[\text{K}]$	$P_{\text{Exp}}[\text{MPa}]$	$X_{1\text{Exp}}$	$X_{1\text{Cal}}$	$Y_{1\text{Exp}}$	$Y_{1\text{Cal}}$	Δx	Δy
313,15	1,3698	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
313,15	1,5972	0,0260	0,0257	0,1230	0,1252	0,0003	-0,0022
313,15	1,7500	0,0430	0,0433	0,1880	0,1925	-0,0003	-0,0045
313,15	2,0794	0,0850	0,0825	0,3050	0,3063	0,0025	-0,0013
313,15	2,7779	0,1690	0,1698	0,4610	0,4631	-0,0008	-0,0021

313,15	3,1027	0,2110	0,2121	0,5120	0,5133	-0,0011	-0,0013
313,15	3,6508	0,2860	0,2853	0,5840	0,5792	0,0007	0,0048
313,15	4,2530	0,3690	0,3678	0,6350	0,6333	0,0012	0,0017
313,15	4,5584	0,4090	0,4100	0,6550	0,6557	-0,0010	-0,0007
313,15	5,0247	0,4750	0,4750	0,6850	0,6850	0,0000	0,0000
313,15	5,3471	0,5290	0,5202	0,7070	0,7023	0,0088	0,0047
$T_{\text{Exp}}[\text{K}]$	$P_{\text{Exp}}[\text{MPa}]$	$X_{1\text{Exp}}$	$X_{1\text{Cal}}$	$Y_{1\text{Exp}}$	$Y_{1\text{Cal}}$	Δx	Δy
323,15	1,7145	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
323,15	1,9108	0,0210	0,0202	0,0880	0,0858	0,0008	0,0022
323,15	2,1239	0,0440	0,0428	0,1640	0,1634	0,0012	0,0006
323,15	2,4583	0,0790	0,0791	0,2570	0,2600	-0,0001	-0,0030
323,15	3,2304	0,1650	0,1666	0,4070	0,4106	-0,0016	-0,0036
323,15	3,5631	0,2040	0,2057	0,4550	0,4563	-0,0017	-0,0012
323,15	4,1269	0,2690	0,2736	0,5130	0,5173	-0,0046	-0,0042
323,15	4,8423	0,3570	0,3622	0,5750	0,5739	-0,0052	0,0011
323,15	5,2907	0,4160	0,4193	0,6020	0,6006	-0,0033	0,0014
323,15	5,7375	0,4780	0,4779	0,6210	0,6211	0,0001	-0,0001
323,15	6,0745	0,5250	0,5246	0,6320	0,6316	0,0004	0,0004
323,15	6,2813	0,5590	0,5560	0,6360	0,6345	0,0031	0,0015

Tableau II-7 Pressions et compositions des phases vapeur et liquide et équilibre pour le mélange CO₂+R290

La figure II-8 illustre la variation de la pression en fonction de la fraction molaire du corps pur le plus volatile aux différentes températures pour le système binaire CO₂+R290, ou les courbes en symboles présentent les valeurs expérimentales extraites de la littérature et les courbes en lignes discontinues les résultats calculés par le modèle thermodynamique PR-MC-WS-NRTL.

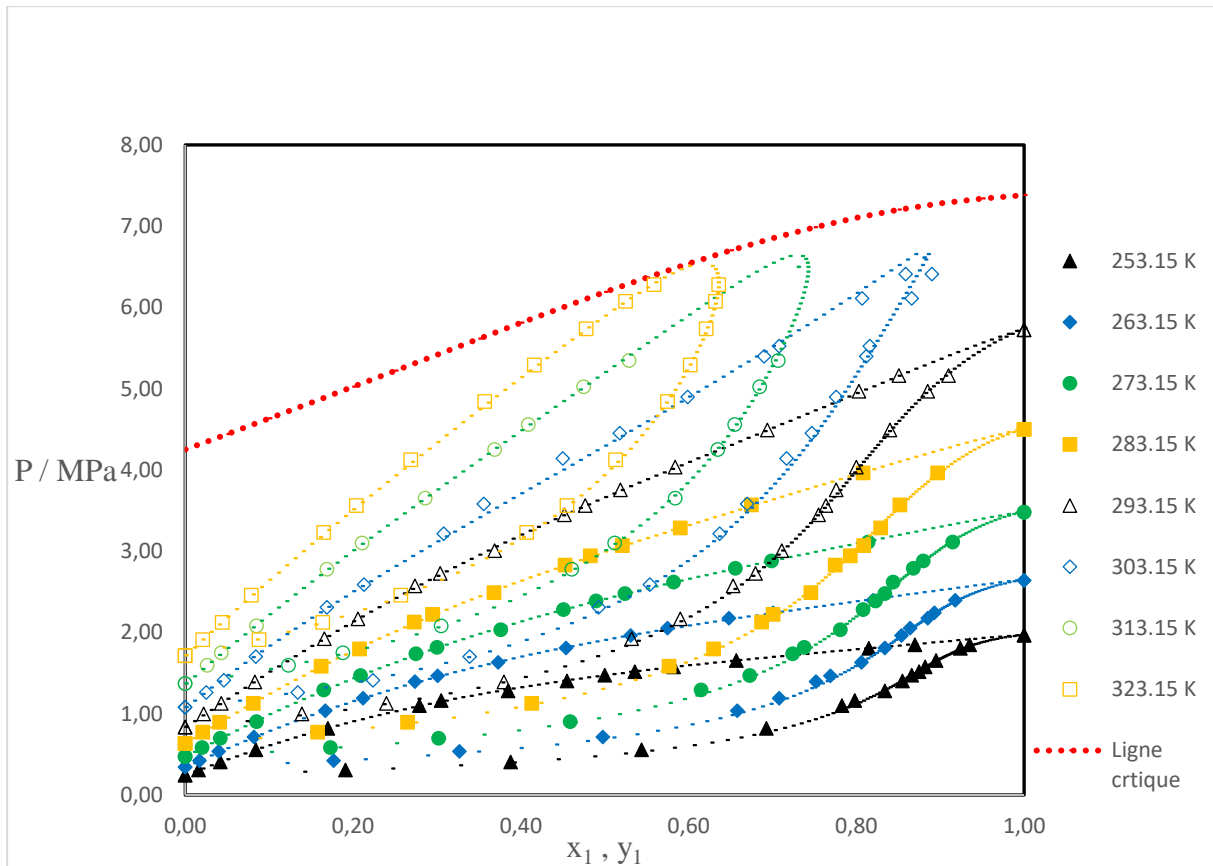


Figure II-8 Isothermes d'équilibre liquide vapeur du mélange CO₂+R290

Les données d'équilibres liquide-vapeur de ce système ont été étudiés dans un intervalle de température qui correspond à 8 isothermes (253.15 - 263.15 - 273.15 - 283.15 - 293.15 - 303.15 - 313.15 et 323.15) K. le système ne présente pas un comportement azéotropique.

Les valeurs de Biais et de MRD de chaque isotherme sont illustrées dans le tableau ci-dessous :

T(K)	Bias x %	MRD x %	Bias y %	MRD y %
253,15	0.04	0.91	-1.72	1.88
263,15	-0.12	1.06	-1.57	1.67
273,15	0.34	0.78	-1.16	1.31
283.15	0.11	0.71	-1.15	1.49
293.15	0.00	1.07	-1.14	1.25
303.15	0.62	3.21	0.12	1.13
313.15	0.46	0.85	-0.36	0.71
323.15	0.15	1.20	0.04	0.62

Tableau II-8 Ecartes relatifs et absolus pour le mélange CO₂+R290

Les paramètres d'interaction binaires τ_{ij} et k_{12} en fonction de la température sont implantés dans les figures ci-dessous :

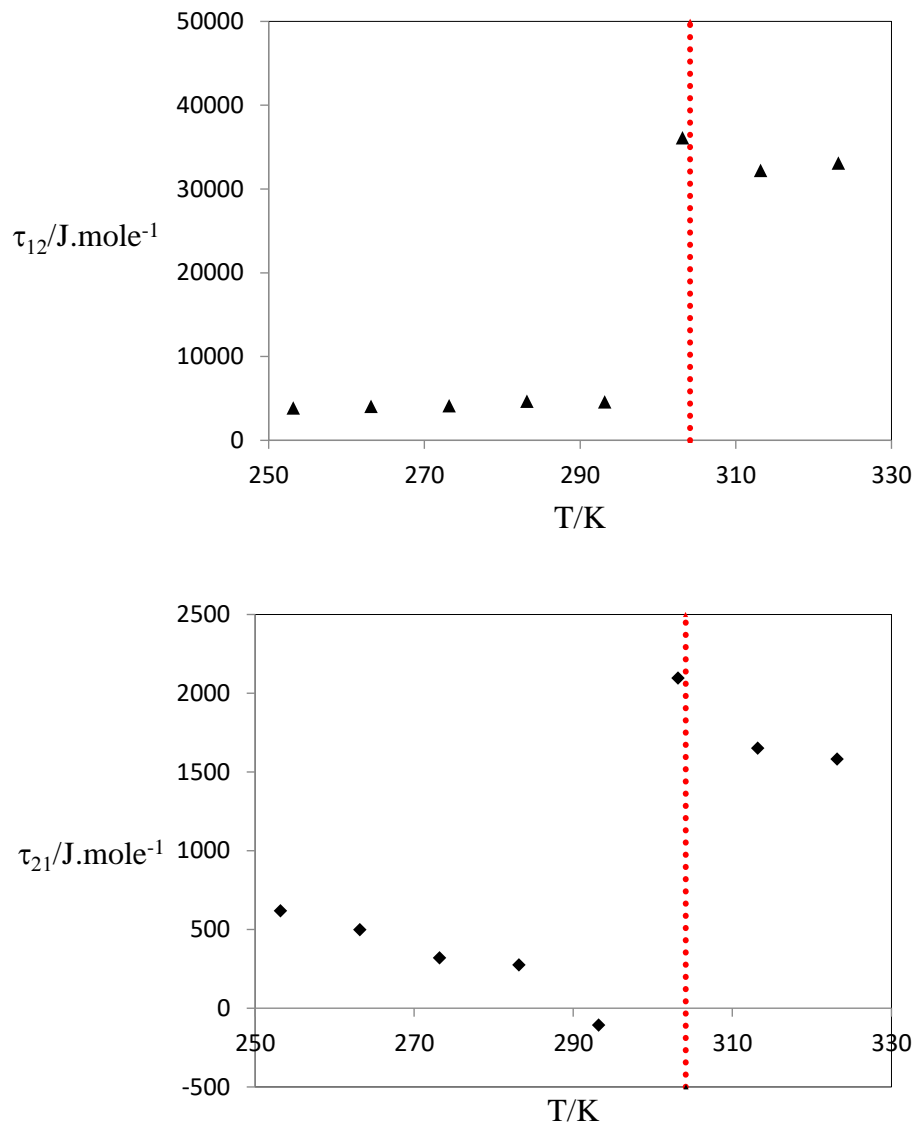


Figure II-9 Paramètres d'interaction binaires τ_{12} (\blacktriangle) et τ_{21} (\blacklozenge) en fonction de la température. La ligne verticale en pointillés représente la température critique du CO_2

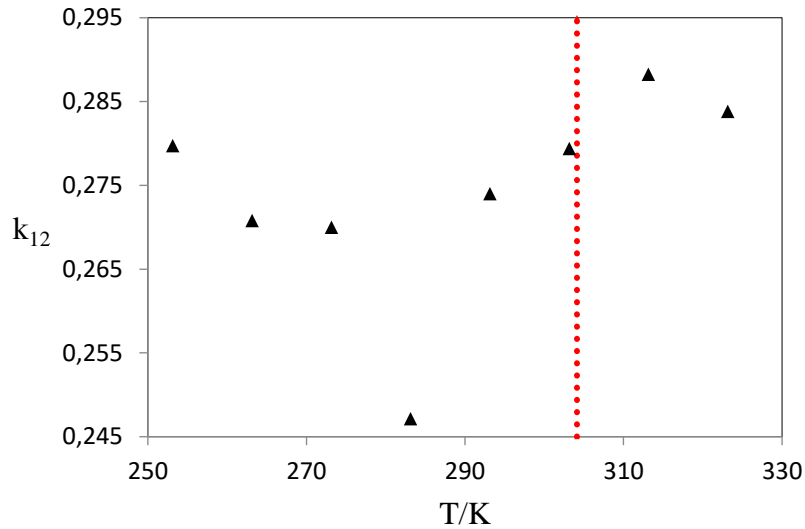


Figure II-10 Variation des paramètres d'interaction k_{12} (Δ) en fonction de la température.

On remarque que les valeurs calculées sont très proches que les valeurs expérimentales, l'erreur relative absolue ne dépasse pas 3.21 % pour la phase liquide et 1.88 % pour la phase vapeur.

II.4.3.3 CO₂+R600a

Les paramètres de Mathias Copeman pour les deux corps purs sont déterminés soit de la base des données ou calculés par le modèle, ces valeurs sont illustrées dans le tableau II-9.

	CO ₂	R600a
C1	0.704606	0.652444
C2	-0.314862	-0.149356
C3	1.89083	0.599234

Tableau II-9 Paramètres de Mathias Copeman pour le mélange CO₂+R600a

La pression et les compositions des deux phases liquide et vapeur en équilibre du mélange CO₂+R600a sont représentées dans le tableau II-10.

T _{exp} /[K]	P _{Exp} /[MPa]	X _{1Exp}	X _{1Cal}	Y _{1Exp}	Y _{1Cal}	Δx	Δy
250,00	0,0641	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
250,00	0,2000	0,0430	0,0380	0,6800	0,6850	0,0050	-0,0049
250,00	0,4300	0,1150	0,1085	0,8520	0,8533	0,0065	-0,0013
250,00	0,6090	0,1700	0,1712	0,8960	0,8970	-0,0012	-0,0010
250,00	0,7910	0,2430	0,2448	0,9210	0,9217	-0,0018	-0,0007
250,00	0,9870	0,3380	0,3403	0,9390	0,9389	-0,0023	0,0001
250,00	1,1570	0,4440	0,4440	0,9500	0,9500	0,0000	0,0000

250,00	1,2840	0,5450	0,5404	0,9460	0,9572	0,0046	-0,0112
250,00	1,4300	0,6910	0,6767	0,9670	0,9655	0,0143	0,0015
250,00	1,7860	1,0000	0,0000	1,0000	1,0000		
$T_{\text{Exp}}[\text{K}]$	$P_{\text{Exp}}[\text{MPa}]$	$X_{1\text{Exp}}$	$X_{1\text{Cal}}$	$Y_{1\text{Exp}}$	$Y_{1\text{Cal}}$	Δx	Δy
260,00	0,0962	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
260,00	0,2660	0,0460	0,0423	0,6370	0,6401	0,0037	-0,0031
260,00	0,3170	0,0580	0,0552	0,6960	0,6975	0,0028	-0,0015
260,00	0,3670	0,0680	0,0681	0,7300	0,7384	-0,0001	-0,0084
260,00	0,4450	0,0910	0,0886	0,7780	0,7840	0,0024	-0,0060
260,00	0,5900	0,1230	0,1282	0,8300	0,8369	-0,0052	-0,0069
260,00	0,975	0,2190	0,2450	0,9000	0,9021	-0,0260	-0,0021
260,00	1,362	0,3480	0,3895	0,9310	0,9322	-0,0415	-0,0012
260,00	1,498	0,4140	0,4505	0,9400	0,9398	-0,0365	0,0002
260,00	1,653	0,5010	0,5296	0,9470	0,9475	-0,0286	-0,0005
260,00	1,689	0,5410	0,5496	0,9470	0,9492	-0,0086	-0,0022
260,00	1,787	0,6090	0,6077	0,9540	0,9538	0,0013	0,0002
260,00	1,844	0,6780	0,6438	0,9580	0,9565	0,0342	0,0015
260,00	1,849	0,6480	0,6470	0,9570	0,9567	0,0010	0,0003
260,00	1,953	0,7410	0,7168	0,9430	0,9619	0,0242	-0,0189
260,00	2,419	1,0000	0,0000	1,0000	1,0000		
$T_{\text{Exp}}[\text{K}]$	$P_{\text{Exp}}[\text{MPa}]$	$X_{1\text{Exp}}$	$X_{1\text{Cal}}$	$Y_{1\text{Exp}}$	$Y_{1\text{Cal}}$	Δx	Δy
270,00	0,1404	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
270,00	0,3340	0,0400	0,0387	0,5660	0,5781	0,0013	-0,0121
270,00	0,4010	0,0550	0,0524	0,6370	0,6472	0,0026	-0,0102
270,00	0,4790	0,0710	0,0686	0,6960	0,7035	0,0024	-0,0075
270,00	0,5480	0,0840	0,0833	0,7330	0,7401	0,0007	-0,0071
270,00	0,6180	0,0970	0,0984	0,7630	0,7689	-0,0014	-0,0059
270,00	0,6900	0,1140	0,1144	0,7890	0,7926	-0,0003	-0,0035
270,00	0,8000	0,1400	0,1394	0,8150	0,8206	0,0007	-0,0056
270,00	0,8670	0,1530	0,1550	0,8310	0,8342	-0,0020	-0,0032
270,00	1,0220	0,1920	0,1927	0,8560	0,8590	-0,0007	-0,0030
270,00	1,1130	0,2140	0,2158	0,8680	0,8705	-0,0018	-0,0025
270,00	1,1750	0,2310	0,2320	0,8750	0,8774	-0,0010	-0,0024
270,00	1,3540	0,2800	0,2812	0,8910	0,8939	-0,0012	-0,0029
270,00	1,5850	0,3500	0,3509	0,9090	0,9102	-0,0009	-0,0012
270,00	1,7680	0,4130	0,4120	0,9200	0,9206	0,0010	-0,0006
270,00	1,9110	0,4670	0,4640	0,9280	0,9277	0,0030	0,0003
270,00	2,0160	0,5030	0,5048	0,9340	0,9326	-0,0018	0,0014
270,00	2,1450	0,5530	0,5580	0,9370	0,9383	-0,0050	-0,0013
270,00	2,3660	0,6530	0,6561	0,9480	0,9479	-0,0031	0,0001
270,00	2,4510	0,6900	0,6954	0,9520	0,9516	-0,0054	0,0004
270,00	2,6020	0,7350	0,7654	0,9590	0,9587	-0,0304	0,0003
270,00	2,6820	0,8080	0,8017	0,9630	0,9627	0,0064	0,0003
270,00	2,7660	0,8380	0,8385	0,9680	0,9672	-0,0005	0,0008

270,00	2,8270	0,8660	0,8643	0,9710	0,9707	0,0017	0,0003
270,00	2,8640	0,8780	0,8794	0,9730	0,9730	-0,0014	0,0000
270,00	3,2030	1,0000	0,0000	1,0000	1,0000		
$T_{\text{exp}}/[\text{K}]$	$P_{\text{Exp}}/[\text{MPa}]$	$X_{1\text{Exp}}$	$X_{1\text{Cal}}$	$Y_{1\text{Exp}}$	$Y_{1\text{Cal}}$	Δx	Δy
280,00	0,1977	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		
280,00	0,4480	0,0440	0,0427	0,5360	0,5509	0,0013	-0,0149
280,00	0,4900	0,0500	0,0500	0,5780	0,5883	0,0000	-0,0103
280,00	0,5960	0,0680	0,0687	0,6460	0,6594	-0,0007	-0,0134
280,00	0,6300	0,0790	0,0748	0,6660	0,6772	0,0042	-0,0112
280,00	0,6870	0,0880	0,0850	0,6940	0,7031	0,0030	-0,0091
280,00	0,7780	0,1000	0,1017	0,7250	0,7367	-0,0017	-0,0117
280,00	0,7990	0,1010	0,1056	0,7370	0,7434	-0,0046	-0,0064
280,00	0,9060	0,1250	0,1257	0,7650	0,7727	-0,0007	-0,0077
280,00	0,9710	0,1380	0,1382	0,7810	0,7874	-0,0002	-0,0064
280,00	0,9980	0,4590	0,4555	0,9120	0,9123	0,0036	-0,0003
280,00	1,1230	0,5320	0,5372	0,9220	0,9237	-0,0052	-0,0017
280,00	1,3650	0,5850	0,5944	0,9300	0,9307	-0,0094	-0,0007
280,00	1,5970	0,6300	0,6278	0,9350	0,9346	0,0022	0,0004
280,00	1,8570	0,6800	0,6836	0,9420	0,9411	-0,0036	0,0009
280,00	2,0230	0,7340	0,7344	0,9490	0,9470	-0,0004	0,0020
280,00	2,3320	0,7710	0,7753	0,9170	0,9522	-0,0043	-0,0352
280,00	2,6080	1,0000	0,0000	1,0000	1,0000		

Tableau II-10 Pressions et compositions des phases vapeur et liquide et équilibre pour le mélange $\text{CO}_2+\text{R600a}$

La figure II-11 illustre la variation de la pression en fonction de la fraction molaire du corps pur le plus volatile aux différentes températures pour le système binaire $\text{CO}_2+\text{R600a}$, ou les courbes en symboles présentent les valeurs expérimentales extraites de la littérature et les courbes en lignes discontinues les résultats calculés par le modèle thermodynamique PR-MC-WS-NRTL.

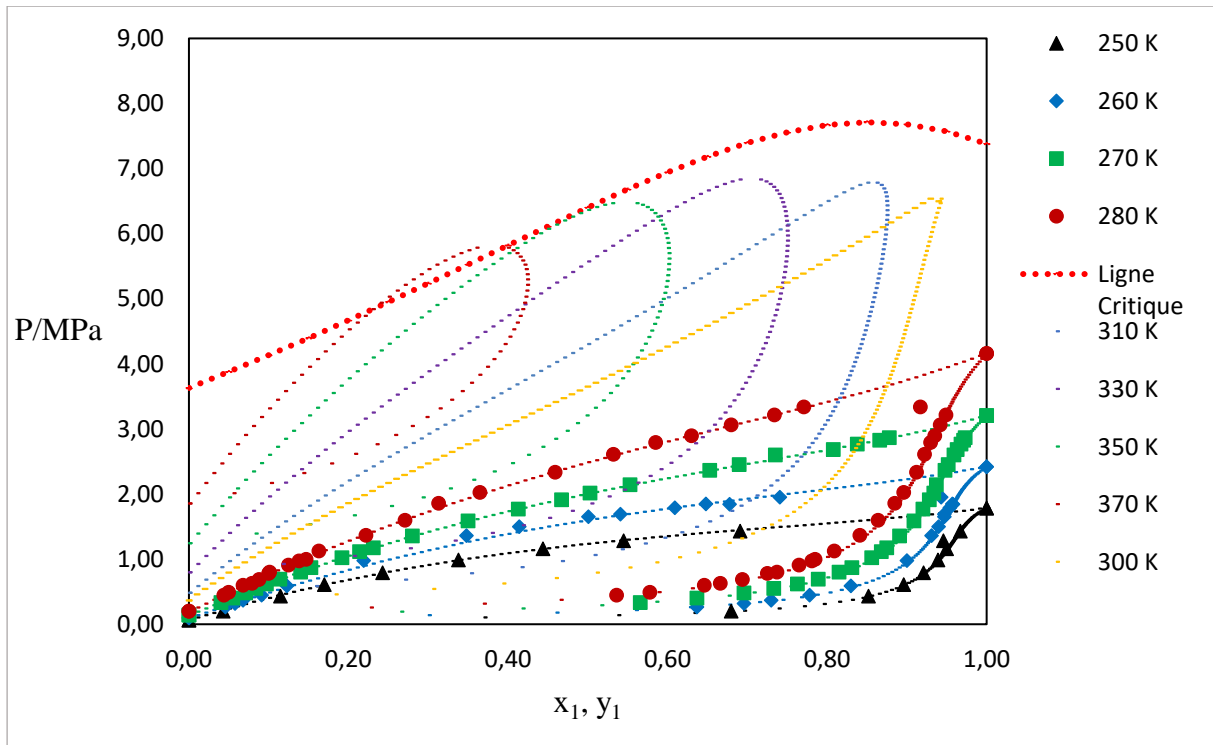


Figure II-11 Isothermes d'équilibre liquide-vapeur du mélange CO₂+R600a

Les données d'équilibres liquide-vapeur de ce système ont été étudiés dans un intervalle de température qui correspond à 4 isothermes (250 – 260 - 270 et 280) K, 5 autres isothermes prédictives (300 – 310 – 330 – 350 et 370) K, le système ne présente pas un comportement azéotropique.

Les valeurs de Biais et de MRD de chaque isotherme sont illustrées dans le tableau ci-dessous :

T(K)	Bias x %	MRD x %	Bias y %	MRD y %
250.00	2.25	2.78	-0.26	0.30
260.00	-1.42	4.90	-0.73	0.45
270.00	0.09	1.11	-0.38	0.42
280.00	0.07	1.54	-1.11	1.15

Tableau II-11. Ecart relatifs et absolus pour le mélange CO₂+R600a

Les paramètres d'interaction binaires τ_{ij} et k_{12} en fonction de la température sont implantés dans les figures II-12 et II-13 ci-dessous :

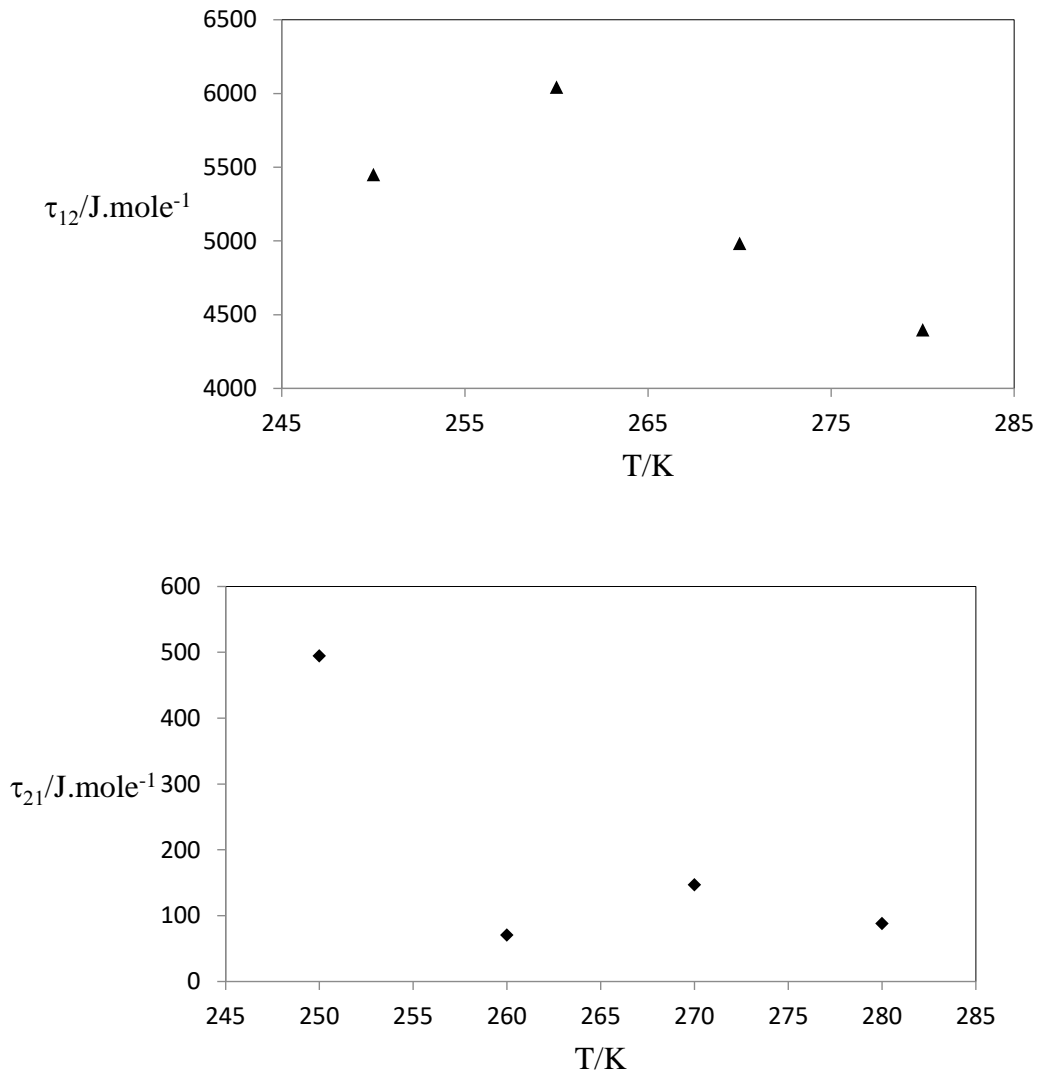


Figure II-12 Paramètres d'interaction binaires τ_{12} (\blacktriangle) et τ_{21} (\blacklozenge) en fonction de la température.

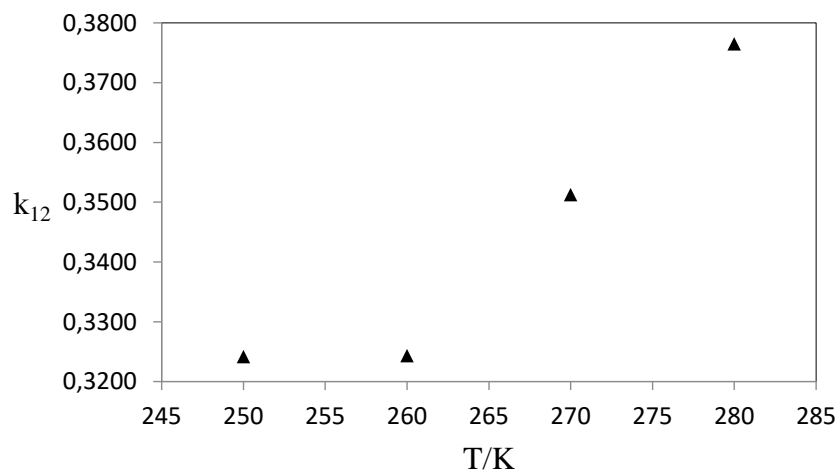


Figure II-13 Variation des paramètres d'interaction k_{12} (\blacktriangle) en fonction de la température.

On remarque que les valeurs calculées sont très proches que les valeurs expérimentales, l'erreur relative absolue ne dépasse pas 4.90 % pour la phase liquide et 1.15 % pour la phase vapeur.

II.4.3.4 R116+CO₂

Les paramètres de Mathias Copeman pour les deux corps purs sont déterminés soit de la base des données ou calculés par le modèle, ces valeurs sont illustrées dans le tableau II-12.

	R116	CO ₂
C ₁	0.704606	0.704606
C ₂	-0.314862	-0.314862
C ₃	1.89083	1.89083

Tableau II-12 Paramètres de Mathias Copeman pour le mélange R116+CO₂

La pression et les compositions des deux phases liquide et vapeur en équilibre du mélange R116+ CO₂ sont représentées dans le tableau II-13.

T _{exp} /[K]	P _{Exp} /[MPa]	X _{1Exp}	X _{1Cal}	Y _{1Exp}	Y _{1Cal}	Δx	Δy
253,29	2,0430	0,0284	0,0275	0,0505	0,0486		
253,29	2,0810	0,0504	0,0506	0,0809	0,0807	-0,0002	0,0002
253,29	2,1130	0,0769	0,0775	0,1104	0,1112	-0,0006	-0,0008
253,29	2,1430	0,1144	0,1176	0,1434	0,1473	-0,0032	-0,0039
253,29	2,1590	0,1540	0,1598	0,1720	0,1776	-0,0058	-0,0056
253,29	2,1630	0,1872	0,1836	0,1928	0,1926	0,0036	0,0002
253,29	2,1590	0,2526	0,2549	0,2306	0,2326	-0,0023	-0,0020
253,29	2,1550	0,2742	0,2721	0,2424	0,2416	0,0021	0,0008
253,29	2,1470	0,2978	0,2978	0,2551	0,2551	0,0000	0,0000
253,29	2,1000	0,3872	0,3888	0,3028	0,3033	-0,0016	-0,0005
253,29	2,0000	0,5050	0,5029	0,3719	0,3702	0,0021	0,0017
253,29	1,7950	0,6585	0,6558	0,4821	0,4818	0,0027	0,0003
253,29	1,5980	0,7684	0,7663	0,5891	0,5892	0,0021	0,0000
253,29	1,3940	0,8636	0,8626	0,7137	0,7149	0,0010	-0,0012
253,29	1,1860	0,9477	0,9486	0,8681	0,8719	-0,0009	-0,0038

T _{exp} /[K]	P _{Exp} /[MPa]	X _{1Exp}	X _{1Cal}	Y _{1Exp}	Y _{1Cal}	Δx	Δy
273,27	3,5760	0,0281	0,0268	0,0385	0,0382	0,0013	0,0003
273,27	3,6320	0,0531	0,0538	0,0685	0,0707	-0,0007	-0,0022
273,27	3,6830	0,0909	0,0903	0,1046	0,1076	0,0006	-0,0030
273,27	3,7110	0,1225	0,1239	0,1345	0,1371	-0,0014	-0,0026
273,27	3,7210	0,1466	0,1443	0,1521	0,1535	0,0023	-0,0014
273,27	3,7250	0,1993	0,2010	0,1922	0,1958	-0,0016	-0,0036
273,27	3,724	0,2047	0,2075	0,1962	0,2005	-0,0028	-0,0042
273,27	3,705	0,2548	0,2554	0,2335	0,2346	-0,0006	-0,0011
273,27	3,685	0,2833	0,2835	0,2534	0,2544	-0,0001	-0,0010
273,27	3,487	0,4364	0,4319	0,3640	0,3636	0,0045	0,0004

273,27	3,287	0,5367	0,5291	0,4425	0,4406	0,0076	0,0019
273,27	2,889	0,6905	0,6835	0,5772	0,5758	0,0070	0,0014
273,27	2,494	0,8177	0,8141	0,7150	0,7135	0,0036	0,0015
273,27	2,093	0,9327	0,9327	0,8771	0,8771	0,0000	0,0000

$T_{\text{Exp}}[\text{K}]$	$P_{\text{Exp}}[\text{MPa}]$	$X_{1\text{Exp}}$	$X_{1\text{Cal}}$	$Y_{1\text{Exp}}$	$Y_{1\text{Cal}}$	Δx	Δy
283,24	4,6770	0,0592	0,0598	0,0685	0,0719	-0,0006	-0,0034
283,24	4,7300	0,0948	0,0954	0,1034	0,1067	-0,0006	-0,0033
283,24	4,7610	0,1298	0,1311	0,1351	0,1385	-0,0013	-0,0034
283,24	4,7700	0,1509	0,1508	0,1535	0,1552	0,0001	-0,0017
283,24	4,7720	0,1593	0,1581	0,1609	0,1613	0,0012	-0,0004
283,24	4,7730	0,1863	0,1866	0,1830	0,1847	-0,0003	-0,0017
283,24	4,7700	0,2003	0,2017	0,1954	0,1970	-0,0014	-0,0016
283,24	4,7640	0,2171	0,2168	0,2089	0,2093	0,0003	-0,0004
283,24	4,7570	0,2294	0,2293	0,2189	0,2195	0,0001	-0,0006
283,24	4,7450	0,2452	0,2459	0,2317	0,2331	-0,0007	-0,0014
283,24	4,7360	0,2569	0,2561	0,2421	0,2417	0,0008	0,0004
283,24	4,6990	0,2900	0,2892	0,2706	0,2696	0,0008	0,0011
283,24	4,5810	0,3631	0,3594	0,3348	0,3316	0,0037	0,0032
283,24	4,4940	0,4044	0,3986	0,3723	0,3675	0,0058	0,0048
283,24	4,2820	0,4860	0,4777	0,4460	0,4411	0,0083	0,0049
283,24	3,8950	0,6100	0,6004	0,5569	0,5523	0,0096	0,0046
283,24	3,4760	0,7283	0,7214	0,6657	0,6627	0,0069	0,0030
283,24	3,0200	0,8469	0,8441	0,7899	0,7886	0,0028	0,0014
283,24	2,4980	0,9732	0,9742	0,9575	0,9587	-0,0010	-0,0012
283,24	2,3820	1,0000	0,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000
283,24	4,6770	0,9732	0,9654	0,9575	0,9654	0,0078	-0,0079
283,24	4,7300	1,0000	0,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000

$T_{\text{Exp}}[\text{K}]$	$P_{\text{Exp}}[\text{MPa}]$	$X_{1\text{Exp}}$	$X_{1\text{Cal}}$	$Y_{1\text{Exp}}$	$Y_{1\text{Cal}}$	Δx	Δy
291,22	5,5500	0,0212	0,0228	0,0244	0,0250	-0,0016	-0,0006
291,22	5,6210	0,0453	0,0482	0,0510	0,0514	-0,0029	-0,0004
291,22	5,6960	0,0811	0,0844	0,0877	0,0873	-0,0033	0,0004
291,22	5,7460	0,1223	0,1239	0,1254	0,1251	-0,0016	0,0003
291,22	5,7590	0,1431	0,1437	0,1442	0,1437	-0,0005	0,0005
291,22	3,2090	0,9308	0,9295	0,9252	0,9238	0,0013	0,0014
291,22	3,1560	0,9430	0,9429	0,9365	0,9363	0,0001	0,0002
291,22	3,1280	0,9498	0,9498	0,9431	0,9431	0,0000	0,0000
291,22	3,0570	0,9654	0,9668	0,9599	0,9610	-0,0013	-0,0011
291,22	3,0000	0,9782	0,9800	0,9747	0,9759	-0,0018	-0,0012
291,22	2,9060	1,0000	0,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000

$T_{\text{Exp}}[\text{K}]$	$P_{\text{Exp}}[\text{MPa}]$	$X_{1\text{Exp}}$	$X_{1\text{Cal}}$	$Y_{1\text{Exp}}$	$Y_{1\text{Cal}}$	Δx	Δy
294,22	5,9230	0,0132	0,0139	0,0145	0,0146	-0,0007	-0,0001
294,22	5,9650	0,0242	0,0262	0,0282	0,0276	-0,0020	0,0006
294,22	6,0230	0,0438	0,0459	0,0480	0,0482	-0,0021	-0,0002

294,22	6,0700	0,0614	0,0632	0,0650	0,0632	-0,0018	0,0018
294,22	6,1140	0,0852	0,0867	0,0881	0,0867	-0,0015	0,0014
294,22	6,1380	0,1005	0,1013	0,1020	0,1013	-0,0008	0,0007
294,22	6,1550	0,1154	0,1153	0,1152	0,1153	0,0001	-0,0001
$T_{exp}/[K]$	$P_{Exp}/[MPa]$	X_{1Exp}	X_{1Cal}	Y_{1Exp}	Y_{1Cal}	Δx	Δy
296,72	6,2610	0,0090	0,0093	0,0096	0,0096	-0,0003	0,0000
296,72	6,2950	0,0177	0,0182	0,0186	0,0187	-0,0004	-0,0001
296,72	6,3340	0,0284	0,0293	0,0301	0,0302	-0,0009	-0,0001
296,72	6,3870	0,0461	0,0475	0,0488	0,0475	-0,0014	0,0014
296,72	6,4480	0,0705	0,0711	0,0717	0,0711	-0,0006	0,0006
296,72	6,4480	0,0705	0,0711	0,0717	0,0711	-0,0006	0,0006

Tableau II-13 Pressions et compositions des phases vapeur et liquide et équilibre pour le mélange R116+CO₂

La figure II-16 illustre la variation de la pression en fonction de la fraction molaire du corps pur le plus volatile aux différentes températures pour le système binaire R116+CO₂, ou les courbes en symboles présentent les valeurs expérimentales extraites de la littérature et les courbes en lignes discontinues les résultats calculés par le modèle thermodynamique PR-MC-WS-NRTL

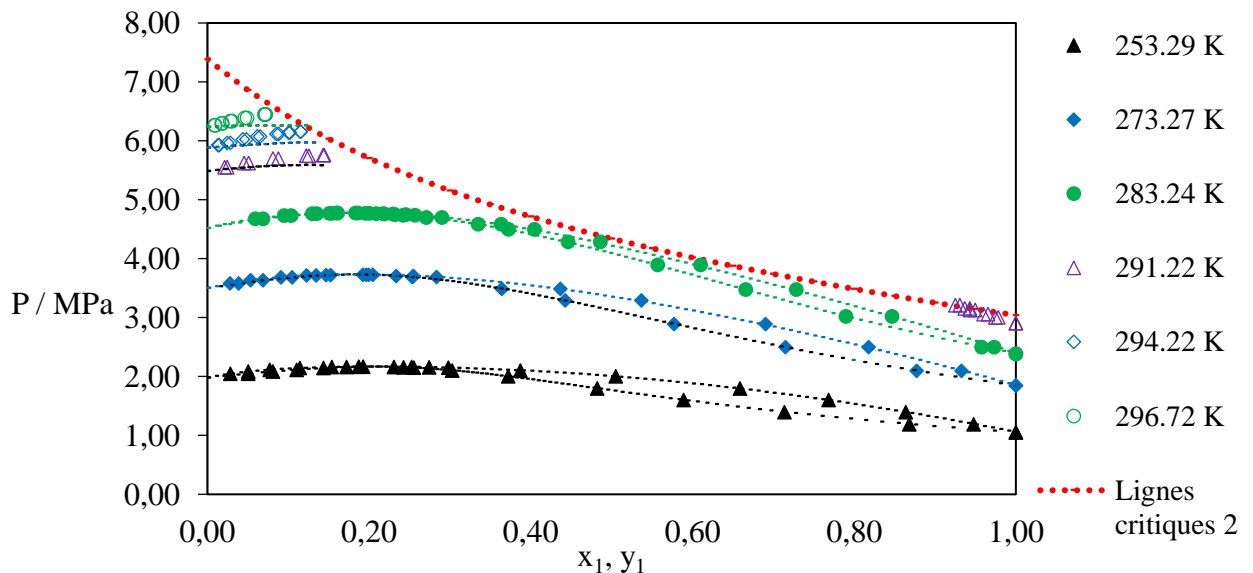


Figure II-14 Isothermes d'équilibre liquide vapeur du mélange R116+CO₂

Les données d'équilibres liquide-vapeur de ce système ont été étudiés dans un intervalle de température qui correspond à 6 isothermes (253.29 – 273.27 – 283.24 – 291.22 – 294.22 et 296.72) K. Le système présente un comportement azéotropique.

Les valeurs de Biais et de MRD de chaque isotherme sont illustrées dans le tableau ci-dessous :

T(K)	Bias x %	MRD x %	Bias y %	MRD y %
253.29	-0.37	0.93	-0.50	0.68
273.27	0.45	1.13	-0.93	1.19
283.24	5.02	5.40	-0.49	1.01
291.22	-1.97	2.00	-0.21	0.47
294.22	-3.33	3.35	0.86	1.24
296.72	-2.25	2.25	0.64	0.91

Tableau II-14 Ecartés relatifs et absolus pour le mélange R116+CO₂

Les paramètres d'interaction binaires τ_{ij} et k_{12} en fonction de la température sont implantés dans les figures II-15 ci-dessous :

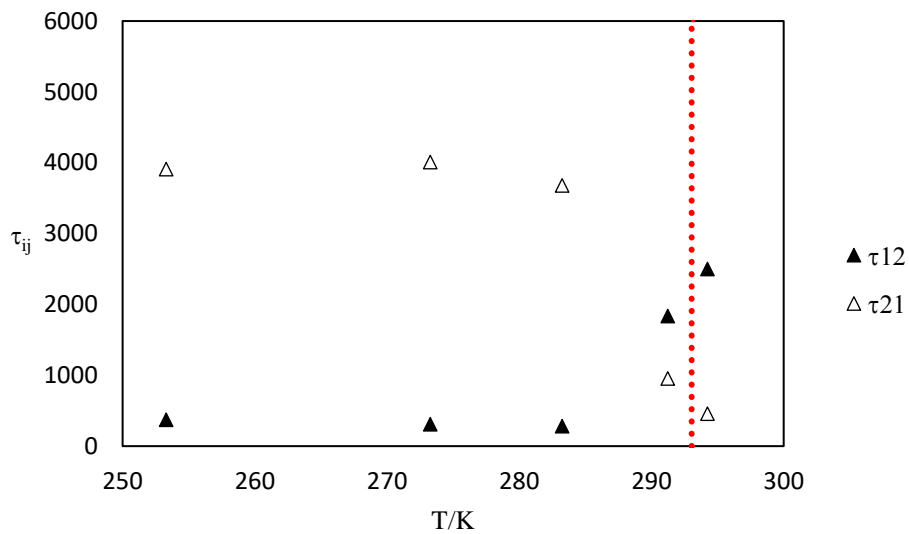


Figure II-15 Paramètres d'interaction binaires τ_{12} (\blacktriangle) et τ_{21} (\triangle) en fonction de la température. La ligne verticale en pointillés représente la température critique du R116

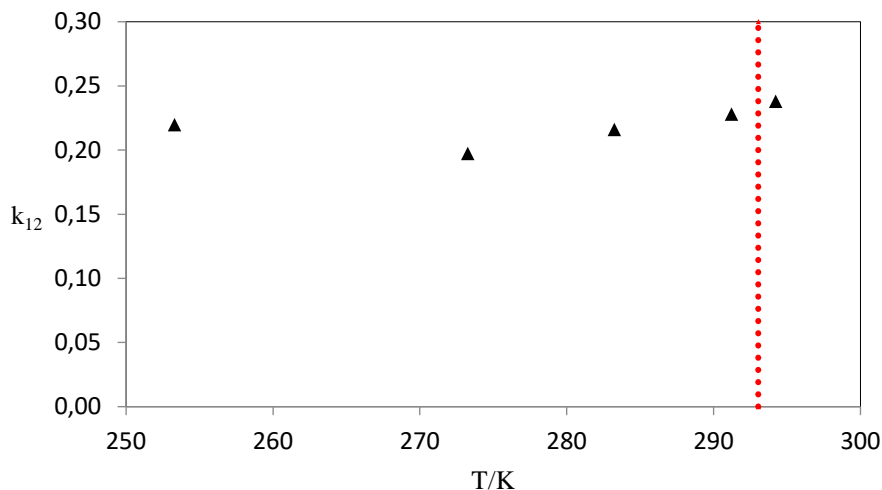


Figure II-16 Variation des paramètres d'interaction k_{12} (▲) en fonction de la température.

On remarque que les valeurs calculées sont très proches que les valeurs expérimentales, l'erreur relative absolue ne dépasse pas 5.40 % pour la phase liquide et 1.24 % pour la phase vapeur.

II.5. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié quatre mélanges binaires à base de CO_2 à différentes isothermes ainsi que l'étude des diagrammes de phases de ces mélanges frigorigènes par le biais d'un modèle thermodynamique constitué de l'équation d'état de Peng-Robinson (PR) associée à la fonction alpha de Mathias-Copeman (MC), la règle de mélange de Wong-Sandler (WS) avec le modèle de calcul du coefficient d'activité (NRTL). On a observé l'existence de phénomène azéotrope pour le mélange R116+ CO_2 . Cependant les autres mélanges sont des non azéotropiques (zéotropiques) qui présentent un retard thermodynamique au niveau de l'évaporateur. D'après les résultats obtenus pour l'étude de ces mélanges on a constaté que notre méthode a une capacité à déterminer les propriétés azéotropiques ou non azéotropiques (composition et pression) des mélanges binaires, où un bon accord a été établi entre les valeurs de mesures de la littérature et les valeurs calculées. Le modèle thermodynamique (PR-MC-WS-NRTL) permet d'avoir des résultats très satisfaisants à la représentation du comportement thermodynamique des mélanges binaires sur de larges gammes de températures et de pressions.

Bibliographie

- [1] Niramol Juntarachat. Utilisation de mesures de points critiques pour la caractérisation de nouveaux réfrigérants et la modélisation d'un procédé de synthèse de biodiesel. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2014. Français. ffNNT : 2014LORR0026ff. fftel-01750733f
- [2] S. FEDALI. Recherche de Nouveaux Réfrigérants : Modélisation et Expérimentation. Thèse Doctorat, Université de Batna, 2016.
- [3] A. Ortiz, B.S.P.E. Prediction of critical properties for mixtures of carbon dioxide and reservoir fluids. Master science en génie pétrolier. Université de Texas, 2001.
- [4] H. Madani. Modélisation des systèmes de production de froid, Thèse de Doctorat, Université de Batna, 2010.
- [5] 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.
- [6] G. Soave. Equilibrium constants for modified Redlich-Kwong Equation of State. Chem. Eng. Sci. 1972, 4, 1197-1203.
- [7] D.Y. Peng, D.B. Robinson. A new two-constant equation of state. Ind. Eng. Chem. Fundam, 15 (1976) 59-64.
- [8] C. Coquelet. Etude des fluides frigorigènes, mesures et modélisation. Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2003.
- [9] P.M. Mathias, T.W. Copeman. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: evaluation of various forms of the local composition concept. Fluid Phase Equilibria, 13(1983)91-108.
- [10] H. Renon, J.M. Prausnitz, Local composition in thermodynamic excess function for liquid mixtures. AIChE J, 14(1968)135-144.
- [11] D.S.H. Wong, S.I. Sandler. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state, AIChE J, 38(1992)671-680.
- [12] A. Valtz, C. Coquelet, D. Richon, Vapor-liquid equilibrium data for the hexafluoroethane + carbon dioxide system at temperatures from 253 to 297 K and pressures up to 6.5 MPa. Fluid Phase Equilibria 258 (2007) 179-185.
- [13] N. Juntarachat, A. Valtz, C. Coquelet, R. Privat, J.N. Jauber. Experimental measurements and correlation of vapor liquid equilibrium and critical data for the CO₂ + R1234yf and CO₂ + R1234ze (E) binary Mixtures, International Journal of Refrigeration, 47(2014)141-152.

Chapitre III

Évaluation de la performance des cycles à éjecteur

III.1 Introduction

Les industriels de la réfrigération et de conditionnement de l'air, ont mené de nombreuses recherches pour des éventuelles alternatives à la conservation de l'énergie et aux réfrigérants à impact négatif sur l'environnement comme les réfrigérants naturels et mélanges de réfrigérant [1]. Dû à leurs avantages environnementaux, le dioxyde de carbone (CO_2) comme composé naturel et ses mélanges font partie de ces réfrigérants alternatifs ; cependant, ils présentent de sérieux inconvénients, notamment la pression de vapeur très élevée et une efficacité moindre du cycle thermodynamique [2].

L'étude de la performance du cycle standard à compression de vapeur a révélé qu'il est influencé par les pertes isenthalpiques, donc il présente un défi intéressant pour réduire ces pertes pour améliorer le COP du cycle.

Comme une première solution à ce problème, Kornhauser [3] a proposé la substitution de la valve d'expansion par un éjecteur qui représente une solution potentiellement prometteuse. Cela nécessite de changer le processus d'expansion isenthalpique en un processus isentropique qui produira du travail et permettra la réduction du rapport de pression du compresseur, l'enthalpie du réfrigérant entrant dans l'évaporateur et la consommation spécifique.

La caractérisation d'un cycle à éjecteur utilisant le CO_2 comme fluide frigorigène, basée sur les données expérimentales, a été présentée par Lucas et al.[4]. Des corrélations ont été développées pour exprimer l'efficacité de l'éjecteur et le taux d'entraînement du débit massique. Il a été constaté que ces corrélations représentent les données expérimentales dans une marge d'erreur de 10 % et 5 %, respectivement. Ensuite, ils ont été utilisés pour simuler un simple cycle à éjecteur au CO_2 pour démontrer leur faisabilité. Nakagawa et coll.[5] ont effectué une expérience pour l'étude de la dynamique d'un système de réfrigération à éjecteur au CO_2 et comparer l'effet de l'échangeur thermique interne (IHX) sur les performances de ce système par rapport au système de réfrigération à expansion conventionnelle.

Récemment, de nombreux travaux de recherche, soit théoriques ou expérimentales, ont été consacrés à l'évaluation des cycles transcritique à éjecteur sous différents aspects. Liu et al.[6] ont effectué une Analyse thermodynamique du cycle de réfrigération transcritique à éjecteur au CO_2 en utilisant l'approche de modélisation de Kornhauser, et il a constaté une amélioration théorique du COP entre 6 % et 14 % pour ce système. Un cycle frigorifique transcritique au CO_2 avec éjecteur comme dispositif de détente est analysé par D. Li, et E.A. Groll [7] en utilisant un modèle de mélange à pression constante pour le dispositif d'expansion de l'éjecteur. Le système a été simulé dans des conditions opératoires typiques à l'air conditionné pour étudier l'amélioration de ses performances par rapport à un système de

réfrigération transcritique de base au CO_2 . S. Elbel, P. Hrnjak, [8] ont présenté les données expérimentales obtenues à partir d'un système transcritique au CO_2 avec éjecteur et comparé les résultats obtenus à un système de base avec vanne d'expansion dans des conditions de laboratoire identiques.

Ce chapitre est consacré à l'étudier un Cycle de réfrigération muni d'un éjecteur avec trois mélanges binaires comme fluides frigorigènes à base de CO_2 ($\text{CO}_2+\text{R290}$, $\text{CO}_2+\text{R1234yf}$ et $\text{CO}_2+\text{R600a}$) en mode subcritique et un mélange binaire ($\text{R116}+\text{CO}_2$) en mode transcritique.

La simulation de l'écoulement du fluide frigorigène dans les différents dispositifs constituant le cycle est basée sur la thermodynamique, bilan énergétique et massique. Pour améliorer les performances du cycle, les effets sur le COP du SNPD, la haute pression, et les deux températures du condenseur et l'évaporateur sont étudiés.

III.2 Description du cycle

La substitution de la vanne de détente par un éjecteur comme un organe de détente réduit les pertes de détente d'une part et d'autre part augmente la pression à l'aspiration du compresseur, en conséquence réduisant le travail du compresseur. La figure III-1 montre le schéma de principe et le diagramme P-h correspondant d'un cycle à éjecteur. Son principe de fonctionnement est comme suit :

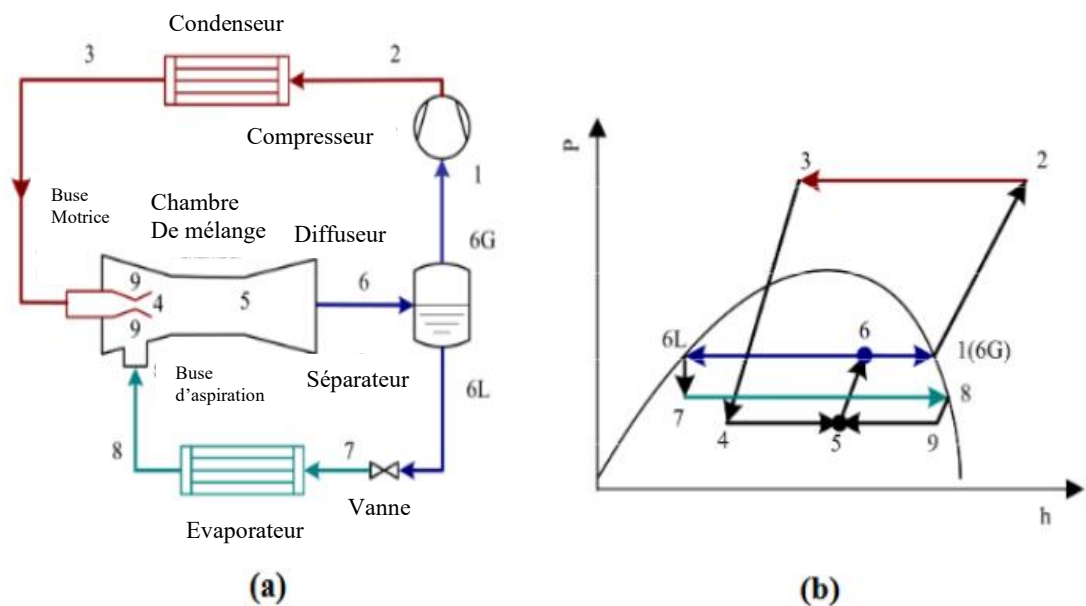


Figure III-1 Schéma de principe (a) et diagramme P-h (b) de cycle avec éjecteur [11]

La vapeur saturée du réfrigérant, quittant le séparateur, est aspiré par le compresseur à la pression P_1 (état 1) et est subit une compression isentropique à la haute pression P_2 (état 2) passant à l'état surchauffé, ensuite le fluide est refroidi dans le refroidisseur de gaz (Condenseur) à pression constante jusqu'à la température de fin de refroidissement (état 3).

Ensuite le fluide est acheminé à haute pression, accéléré dans le convergent de la tuyère motrice pour atteindre des vitesses supersoniques et crée une zone de dépression à la sortie du divergent à l'état (4). Ainsi, Les vapeurs quittant l'évaporateur à plus basse pression à l'état (8) sont alors entraînées dans l'éjecteur par la tuyère d'aspiration (état 9) et sa pression à la sortie est égal à celui de l'état (4). Ensuite, les deux courants mélangent à pression constante entrent dans la chambre de mélange (état 5), un diffuseur est utilisé pour augmenter la pression du fluide tout en abaissant sa vitesse. Enfin, le fluide pénètre dans le séparateur vapeur-liquide (état 6) dont la vapeur est aspirée par le compresseur (état 6G) et le liquide est réintroduit dans l'évaporateur (état 6L) via une vanne d'étranglement (état 7).

III.3 Modélisation thermodynamique

La formulation des équations régissant le fonctionnement du cycle à éjecteur sont basées sur les trois phénomènes de transfert qui sont : la conservation de masse, la quantité de mouvement et de l'énergie. En outre, Les pertes lors de la détente du fluide primaire et du fluide secondaire ainsi que lors de la compression du mélange dans le diffuseur sont prises en compte à l'aide de rendements isentropiques.

Pour simplifier les calculs, les hypothèses suivantes ont été formulées comme suit [9-11]:

1. Ecoulement du fluide de travail dans le cycle est stationnaire unidimensionnel.
2. Différence de pression entre la sortie de la tuyère motrice, la sortie de la tuyère d'aspiration et du mélange est négligeable.
3. Chute de pression négligeables dans les échangeurs chaleur, dans le séparateur, et dans les tubes de connexions.
4. Réfrigérants à la sortie de l'évaporateur et du condenseur sont à l'état saturé.
5. À la sortie du séparateur, le liquide et le flux de vapeur sont saturés.
6. Processus d'expansion et de compression sont tous adiabatiques.
7. Coefficients d'efficacité de la tuyère primaire, la tuyère secondaire et le diffuseur prennent des Valeurs constantes.
8. Taux d'entraînement de l'éjecteur u est défini comme le rapport du flux massique d'aspiration en (8) par le flux massique moteur en (3).

Basé sur les hypothèses ci-dessus, la pression de recouvrement est donnée par :

$$P_{\text{rec}} = P_5 - P_8 \quad (\text{II-1})$$

La chute de pression dans la tuyère secondaire (SNPD) est :

$$\text{SNPD} = P_8 - P_9 \quad (\text{III-2})$$

Les équations de bilan énergétique suivantes peuvent être exprimées dans les sections de la tuyère primaire et de la tuyère secondaire de l'éjecteur [10, 11, 13]

III.3.1. Tuyère primaire

Le débit massique dans la tuyère primaire est :

$$\dot{m}_{mn} = \frac{1}{1+u} \quad (\text{III-3})$$

L'enthalpie spécifique du fluide h_4 est calculée en utilisant la définition du rendement isentropique de la détente du fluide primaire à travers la tuyère motrice η_{mn} Comme suit :

$$h_4 = h_3 - \eta_{mn}(h_3 - h_{4s}) \quad (\text{III-4})$$

Où h_3 est l'enthalpie spécifique du fluide d'entrée, h_4 est l'enthalpie spécifique du fluide de sortie et h_{4s} est l'enthalpie spécifique du fluide de sortie avec un processus d'expansion isentropique de la pression du condenseur P_3 à la pression de mélange P_4 , h_{4s} peut être calculé à partir de P_4 et s_3 . Par conséquent, h_4 peut être déterminé pour un rendement de la tuyère η_{mn} donné. En utilisant l'équation du bilan énergétique dans la tuyère primaire, la vitesse de l'écoulement dans la tuyère primaire peut être calculée comme suit :

$$v_4 = \sqrt{2(h_3 - h_4)} \quad (\text{III-5})$$

III.3.2. Tuyère secondaire

Le débit massique dans la tuyère secondaire est :

$$\dot{m}_{sn} = \frac{u}{1+u} \quad (\text{III-6})$$

L'enthalpie spécifique du fluide secondaire à la sortie de la tuyère d'aspiration h_9 peut être exprimée à partir de la définition du rendement isentropique de la tuyère d'aspiration donnée par :

$$h_9 = h_8 - \eta_{sn}(h_8 - h_{9s}) \quad (\text{III-7})$$

Où h_8 est l'enthalpie spécifique du fluide d'entrée et h_{9s} l'enthalpie spécifique du fluide de sortie avec un processus d'expansion isentropique. En utilisant l'équation du bilan énergétique dans la tuyère secondaire, la vitesse du fluide de sortie peut être calculée comme suit :

$$v_9 = \sqrt{2(h_8 - h_9)} \quad (\text{III-8})$$

III.3.3. Chambre de mélange

À l'aide des bilans de transfert de quantité de mouvement et d'énergie, la vitesse de sortie et l'enthalpie spécifique du fluide dans la chambre de mélange de l'éjecteur à pression constante sont données par :

$$v_5 = \frac{v_4 + u \cdot v_9}{1 + u} \quad (\text{III-9})$$

$$h_5 = \frac{1}{1 + u} \left(h_4 + \frac{v_4^2}{2} \right) + \frac{u}{1 + u} \left(h_9 + \frac{v_9^2}{2} \right) - \frac{v_5^2}{2} \quad (\text{III-10})$$

III.3.4. Modèle de la section diffuseur

Le rendement isentropique du diffuseur est défini comme suit :

$$\eta_{\text{diff}} = \frac{h_{6s} - h_5}{h_6 - h_5} \quad (\text{III-11})$$

Et pour la section diffuseur, le bilan énergétique est donné par :

$$h_6 - h_5 = \frac{v_5^2}{2} \quad (\text{III-12})$$

Où h_6 est l'enthalpie spécifique du mélange à la sortie, h_{6s} est l'enthalpie spécifique du mélange à sortie avec un processus de compression isentropique et h_5 est l'enthalpie spécifique du mélange à l'entrée.

L'enthalpie spécifique du mélange à la sortie du diffuseur h_6 peut également être déterminée à partir de l'équation globale du bilan énergétique de l'éjecteur :

$$h_6 = \frac{1}{1 + u} h_3 + \frac{u}{1 + u} h_8 \quad (\text{III-13})$$

La pression et la fraction massique du réfrigérant à la sortie de l'éjecteur sont déterminées par :

$$p_6 = p(h_{6s}, s_5) \quad (\text{III-14})$$

$$x_6 = x(h_6, p_6) \quad (\text{III-15})$$

Pour vérifier la valeur initiale supposée pour le rapport d'entraînement, la condition suivante doit être satisfaite avec une précision raisonnable :

$$x'_6 = \frac{1}{1 + u} \quad (\text{III-16})$$

III.3.5. Évaluation de la performance du système

Le rendement isentropique du compresseur est :

$$\eta_{\text{com}} = \frac{h_{2s} - h_1}{h_2 - h_1} \quad (\text{III-17})$$

Où h_{2s} est l'enthalpie spécifique du fluide à la sortie du compresseur avec un processus de compression isentropique, h_2 est l'enthalpie spécifique du fluide à la sortie du compresseur et h_1 est l'enthalpie spécifique du fluide à l'entrée du compresseur.

La relation empirique [20] donne le rendement isentropique du compresseur :

$$\eta_{\text{com}} = 1.003 - 0.121 \left(\frac{p_1}{p_2} \right) \quad (\text{III-18})$$

Le travail spécifique du compresseur et la puissance frigorifique sont respectivement exprimés par

$$w_{\text{com}} = \frac{1}{1+u} (h_2 - h_1) \quad (\text{III-19})$$

$$q_e = \frac{u}{1+u} (h_8 - h_7) \quad (\text{III-20})$$

Le coefficient de performance COP du cycle frigorifique menu d'un éjecteur peut être calculé par :

$$\text{COP} = \frac{q_e}{w_{\text{com}}} \quad (\text{III-21})$$

Sur la base du modèle théorique décrit ci-dessus, un programme de simulation a été élaboré pour étudier les performances d'un cycle de réfrigération à éjecteur fonctionnant avec quatre mélanges à base de CO_2 en deux modes subcritique et transcritique, la procédure de modélisation de l'éjecteur est illustrée par l'organigramme présenté à la Figure III-2, et les propriétés thermodynamiques des composés associés au CO_2 et à leurs mélanges sont présentés dans le tableau III.1.

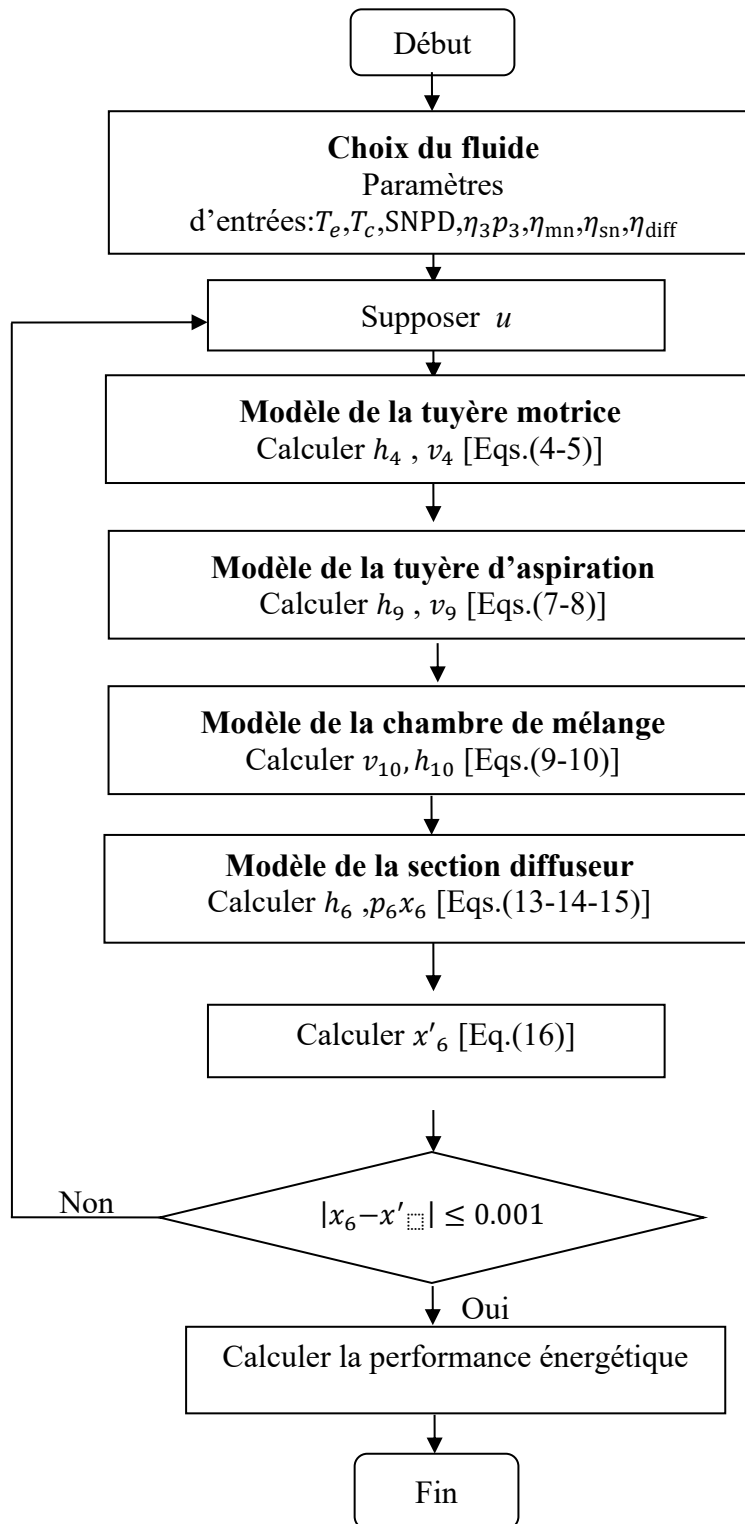


Figure III-2 Organigramme de la procédure de calcul de l'éjecteur

Chemical substance	T _c [°C]	P _c (MPa)	T _b [°C] at 1atm	GWP	Inflammabilité
CO ₂ (R744) [18]	30.98	7.377	-78.46*	1	Ininflammable
Propane (R290) [18]	96.75	4.25	-42.11	~20	Inflammable
HFO (R1234yf) [18]	94.7	3.382	-29.50	< 4.4	Inflammable
Isobutane (R600a) [19]	134.7	3.63	-11.75	~20	Inflammable
Exafluoroethane (R116) [23]	19.9	3.05	-78.2	11900	Ininflammable
(CO ₂ +R290) [21]	64.20	6.82	/	10.50	Faible inflammabilité
(CO ₂ +R1234yf) [2]	58.15	6.67	/	<2.7	/
(CO ₂ +R600a)	90.45	7.67	/	10.50	/
(CO ₂ +R116)	17	5.37	/	5950.5	Ininflammable

*Température de sublimation du CO₂ à la pression atmosphérique.

Tableau III-1. Propriétés physiques, de sécurité et environnementales pour les fluides frigorigènes.

Bibliographie

- [1] Y. Zhao, Z. Li, X. Zhang, X. Wang, X. Dong, B. Gao, M. Gong, J. Shen, Azeotropic refrigerants and its application in vapor compression refrigeration cycle, *Int. J. Refrig.* 108 (2019) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2019.08.024>.
- [2] N. Juntarachat, A. Valtz, C. Coquelet, R. Privat, J.N. Jaubert, Experimental measurements and correlation of vapor-liquid equilibrium and critical data for the CO₂+R1234yf and CO₂ + R1234ze(E) binary mixtures, *Int. J. Refrig.* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2014.09.001>.
- [3] A.A. Kornhauser, The Use of An Ejector as Refrigerant Expander, *Int. J. Refrig. Air Cond.* (1990). <https://doi.org/10.1109/IECEC.1990.747930>.
- [4] C. Lucas, J. Koehler, A. Schroeder, C. Tischendorf, Experimentally validated CO₂ ejector operation characteristic used in a numerical investigation of ejector cycle, *Int. J. Refrig.* (2013). <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2012.10.035>.
- [5] M. Nakagawa, A.R. Marasigan, T. Matsukawa, Experimental analysis on the effect of internal heat exchanger in transcritical CO₂ refrigeration cycle with two-phase ejector, *Int. J. Refrig.* (2011). <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2010.03.007>.
- [6] C.Z.. Liu J.P., Chen J.P., Thermodynamic analysis on trans-critical R744 vapor compression/ejection hybrid refrigeration cycle, in: *Proc. Fifth IIR-GUSTAV Lorentzen Conf. Nat. Work. Fluids, 2002*: pp. 184–188.
- [7] D. Li, E.A. Groll, Transcritical CO₂ refrigeration cycle with ejector-expansion device, *Int. J. Refrig.* (2005). <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2004.10.008>.
- [8] S. Elbel, P. Hrnjak, Experimental validation of a prototype ejector designed to reduce throttling losses encountered in transcritical R744 system operation, *Int. J. Refrig.* (2008). <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2007.07.013>.
- [9] J. Sarkar, Performance characteristics of natural-refrigerants- based ejector expansion refrigeration cycles, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part A J. Power Energy.* (2009). <https://doi.org/10.1243/09576509JPE753>.
- [10] Z.Y. Zhang, Y.T. Ma, H.L. Wang, M.X. Li, Theoretical evaluation on effect of internal heat exchanger in ejector expansion transcritical CO₂ refrigeration cycle, in: *Appl. Therm. Eng.*, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.08.022>.
- [11] Z. Zhang, L. Tian, Effect of suction nozzle pressure drop on the performance of an ejector-expansion transcritical CO₂ refrigeration cycle, *Entropy.* (2014). <https://doi.org/10.3390/e16084309>.

- [12] X.X. Xu, G.M. Chen, L.M. Tang, Z.J. Zhu, S. Liu, Experimental evaluation of the effect of an internal heat exchanger on a transcritical CO₂ ejector system, *J. Zhejiang Univ. Sci. A.* (2011). <https://doi.org/10.1631/jzus.A1000212>.
- [13] M.E. Ahammed, S. Bhattacharyya, M. Ramgopal, Thermodynamic design and simulation of a CO₂ based transcritical vapour compression refrigeration system with an ejector, *Energy Econ.* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2014.06.010>.
- [14] J. qiang Deng, P. xue Jiang, T. Lu, W. Lu, Particular characteristics of transcritical CO₂ refrigeration cycle with an ejector, *Appl. Therm. Eng.* (2007). <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.07.016>.
- [15] L. Zhao, X. Yang, S. Deng, H. Li, Z. Yu, Performance analysis of the ejector-expansion refrigeration cycle using zeotropic mixtures, *Int. J. Refrig.* (2015). <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2015.05.006>.
- [16] G. Yan, T. Bai, J. Yu, Thermodynamic analysis on a modified ejector expansion refrigeration cycle with zeotropic mixture (R290/R600a) for freezers, *Energy.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.11.067>.
- [17] B. Dai, S. Liu, H. Li, Z. Sun, M. Song, Q. Yang, Y. Ma, Energetic performance of transcritical CO₂ refrigeration cycles with mechanical subcooling using zeotropic mixture as refrigerant, *Energy.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.02.111>.
- [18] P. Bouteiller, M.F. Terrier, P. Tobaly, Experimental study of heat pump thermodynamic cycles using CO₂ based mixtures - Methodology and first results, in: *AIP Conf. Proc.*, 2017. <https://doi.org/10.1063/1.4976271>.
- [19] B. Yu, D. Wang, C. Liu, F. Jiang, J. Shi, J. Chen, Performance improvements evaluation of an automobile air conditioning system using CO₂-propane mixture as a refrigerant, *Int. J. Refrig.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2017.12.016>.
- [20] J. Sarkar, S. Bhattacharyya, Assessment of blends of CO₂ with butane and isobutane as working fluids for heat pump applications, *International Journal of Thermal Sciences* 48 (2009) 1460–1465.
- [21] L. Pan, X. Wei, W. Shi, Performance analysis of a zeotropic mixture (R290/CO₂) for trans-critical power cycle, *Chinese J. Chem. Eng.* (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2014.04.003>.
- [22] E. Bellos, C. Tzivanidis, A comparative study of CO₂ refrigeration systems, *Energy Convers. Manag. X.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2018.100002>.
- [23] J.M. Calm, G.C. Hourahan, Refrigerant data update, *HPAC Heating, Piping, AirConditioning Eng.* (2007).

Chapitre IV

Résultats et discussion de l'étude énergétique

IV.1 Résultats et discussions

En raison de la pauvreté des données expérimentales sur les mélanges à base de CO₂, on se référant aux études réalisées de B. Yu et al. [1], J. Sarkar et al. [2] et L.Pan et al. [3] ; différentes fractions de masse ont été prise en compte pour étudier la performance des systèmes avec des mélanges à base CO₂. Il a été constaté que la chute de pression et la température diminues de manière significative à une fraction massique de 50 % de CO₂ et de 50 % de propane que les autres fractions massiques, dans notre étude, la fraction massique de 50 % pour CO₂ et 50 % de l'un des autres composants purs a été adoptée.

Avant de présenter les résultats, le présent programme est validé avec les valeurs théoriques rapportées par Deng et al. [4]. La variation du COP est présentée en fonction de la haute pression (pression du refroidisseur de gaz) sur la Figure IV-1 ; les mêmes conditions de fonctionnement mentionnées dans la figure ont été utilisés dans notre programme. Un bel accord entre les valeurs de simulation à l'aide de notre code de calcul et ceux de Deng et al peut être observé.

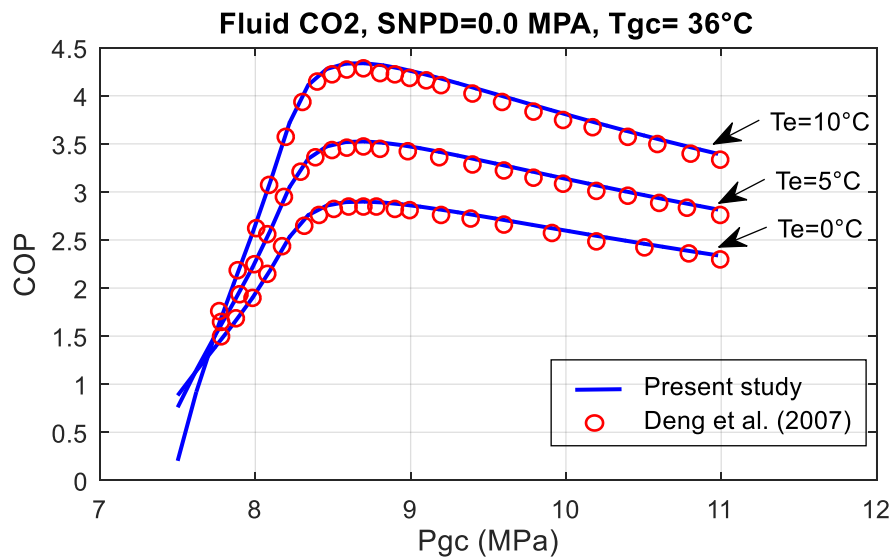


Figure IV-1. COP du cycle de réfrigération à éjecteur fonctionnant avec du CO₂ (Comparaison entre les résultats du présent programme et ceux de Deng et al.) [4]

IV.1.1. Cycle subcritique

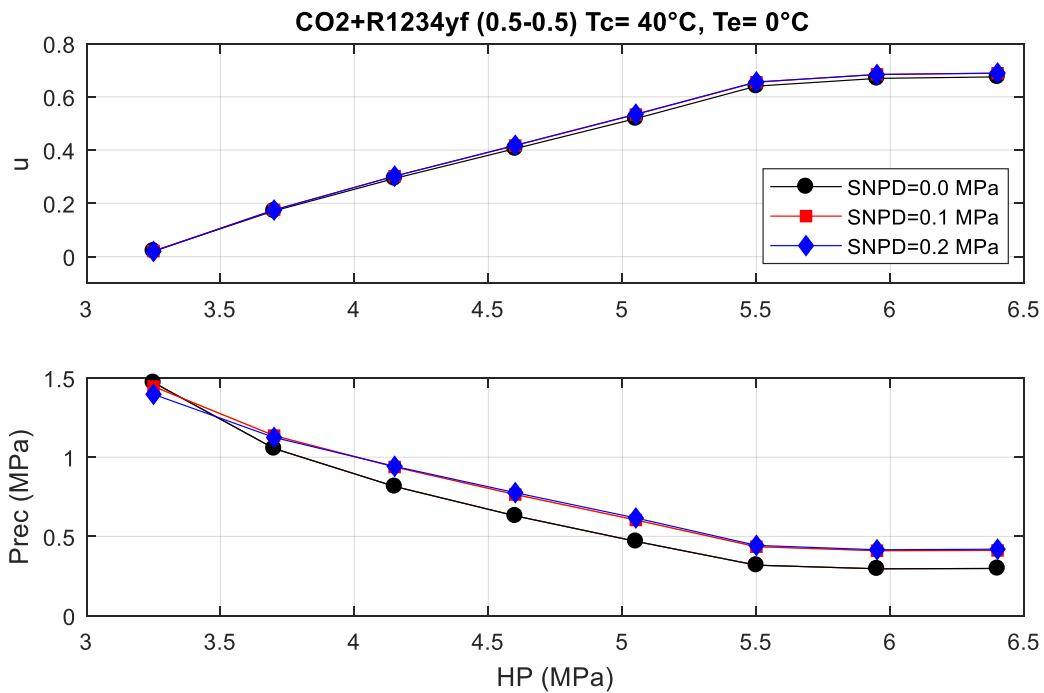
Les conditions opératoires du cycle subcritique en utilisant les mélanges binaires à faible GWP tels que CO₂ + R1234yf, CO₂ + R290 et CO₂ + R600a en tant que fluides frigorigènes de travail sont indiqués dans le tableau IV-1. La performance d'un cycle à éjecteur est généralement décrite par le rapport d'entraînement, la pression de recouvrement et la haute pression. Dans la suite de l'analyse, les résultats sont obtenus par en faisant varier un paramètre en fonction de la haute pression HP, SNPD et les températures du condenseur et de l'évaporateur, tandis que d'autres paramètres sont maintenus à des valeurs optimales.

Paramètres	Mélanges		
	CO ₂ +R1234yf	CO ₂ +R290	CO ₂ +R600a
Température de l'évaporateur (°C)	0 à 10	0 à 10	0 à 10
Température du condenseur (°C)	35 à 45	35 à 45	35 à 45
Haute pression (MPa)	3.25 à 6.4	3.2 à 5.65	1.5 à 5.01
Rendement isentropique de la tuyère motrice η_{mn}	0.9	0.9	0.9
Rendement isentropique de la tuyère d'aspiration η_{sn}	0.9	0.9	0.9
Rendement isentropique du diffuseur η_{diff}	0.9	0.9	0.9

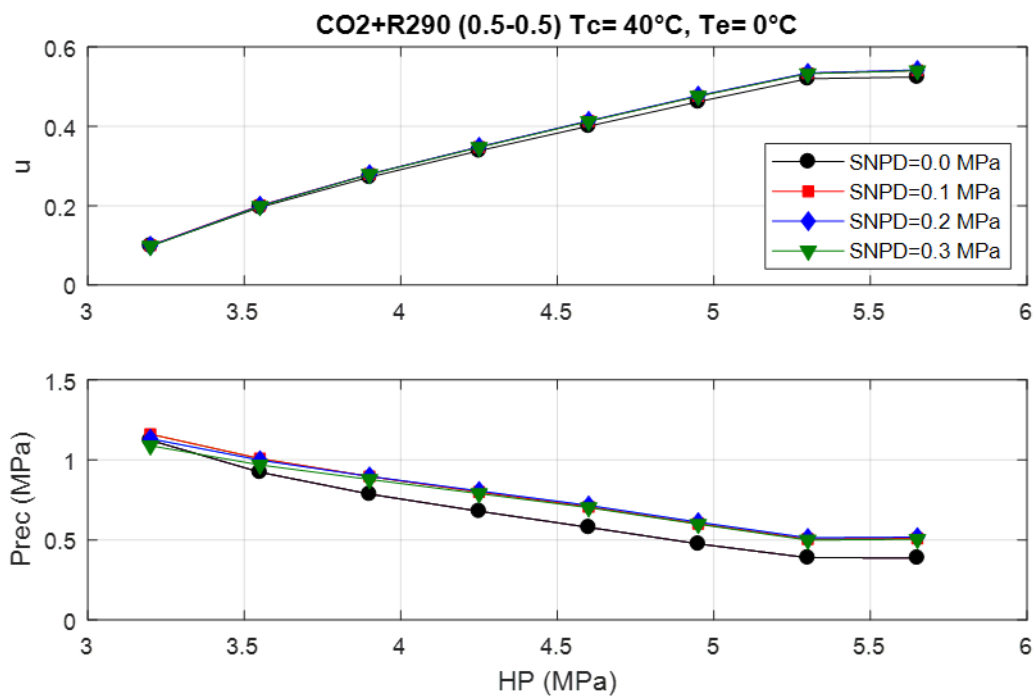
Tableau IV-1. Paramètres de travail pour le cycle en mode subcritique.

La variation du rapport d'entraînement et la pression de recouvrement, avec la variation de la haute pression HP (pression de refoulement) pour différentes valeurs du SNPD, sont présentées dans Figure IV-2 pour les mélanges CO₂+R1234yf (a), CO₂+R290 (b) et CO₂+R600a (c).

On peut remarquer que le taux d'entraînement augmente rapidement pour les premières valeurs de pression puis ralentit et se stabilisant à des valeurs de 0,68 , 0.53 et environ 0,6 pour les mélanges CO₂+R1234yf , CO₂+R290 et CO₂+R600a respectivement. Il est à noter que le rapport d'entraînement est indépendant du SNPD.



(a)



(b)

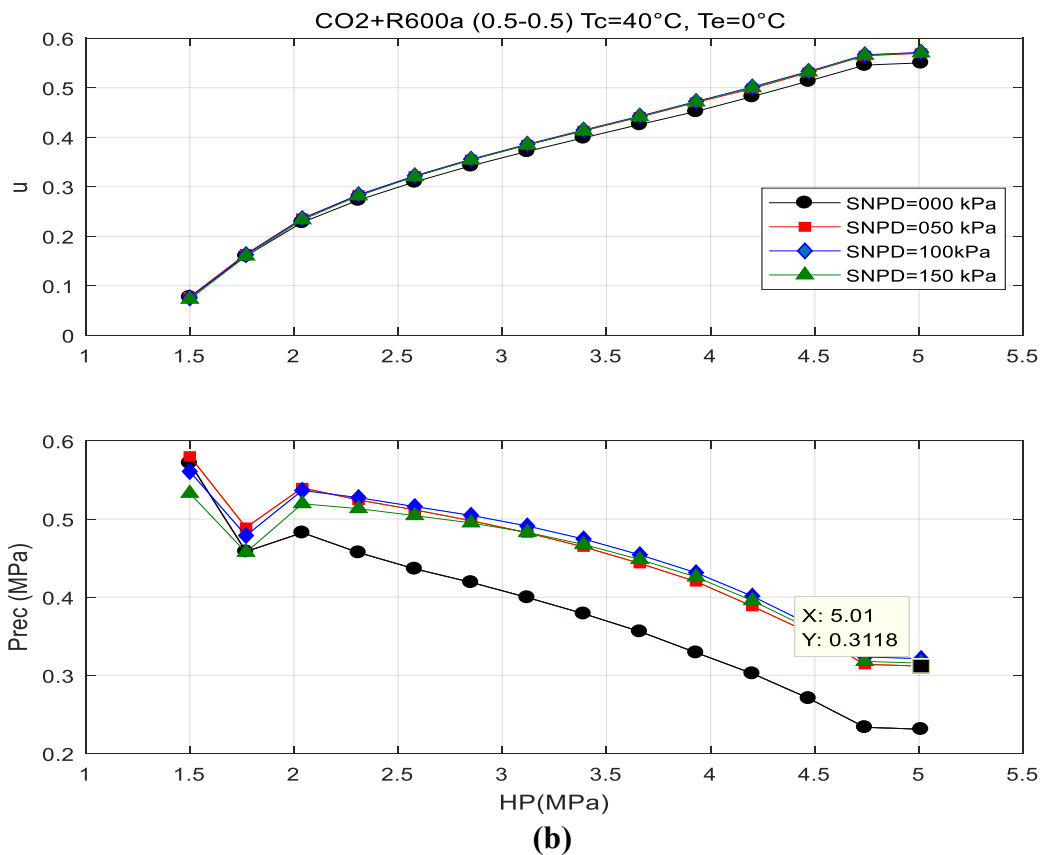


Figure IV-2. Taux d'entainment et la pression de recouvrement en fonction de la haute pression à différentes valeurs du SNPD pour CO₂+R1234yf (a), CO₂+R290(b) et CO₂+R600a (c)

La pression de recouvrement (P_{rec}) diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale de 0,42 à des valeurs du SNPD égales à 0.1 et 0.2 pour le mélange CO₂+R1234yf, une valeur de 0,6 à des valeurs du SNPD égales à 0.1 et 0.2 et 0.3 MPa pour les mélanges CO₂+R290 et enfin une valeur de 0.57 à des valeurs du SNPD égales à 0.05 , 0.1 et 0.15 pour le mélange CO₂+R600a. On remarque aussi une perturbation de la pression de recouvrement qui est due au glissement de température au niveau de l'évaporateur.

La variation du coefficient de performance (COP) en fonction de la haute pression (HP) pour différentes valeurs d'évaporateur est présentée par la Figure IV-3. On peut constater que le COP du cycle à éjecteur atteint une valeur maximale pour une valeur optimale de la haute pression qui est de 4,7 MPa pour le CO₂ + R1234yf, 4,2 MPa pour le CO₂ + R290 et 1,96 MPa pour le mélange CO₂+R600a. Ces valeurs de pressions optimales ne dépendent pas de la variation des températures de l'évaporateur.

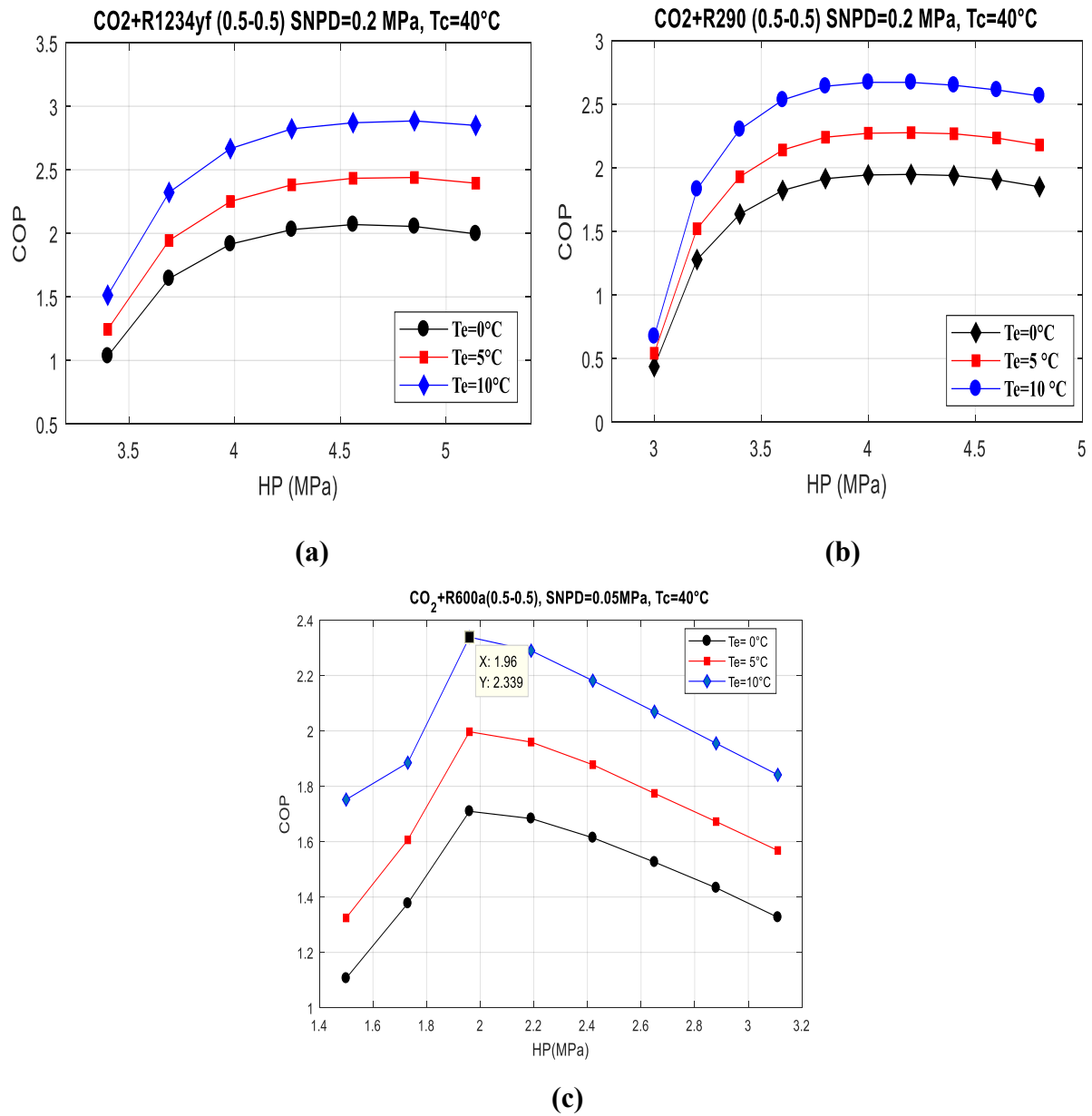


Figure IV-3. COP en fonction de HP pour différentes températures d'évaporateur pour les mélanges CO₂+R1234yf (a), CO₂+R290 (b) et CO₂+R600a (c).

La même variation du COP est présentée à la Figure IV-4 en tenant compte des valeurs de températures du condenseur, la valeur maximale du COP est obtenue pour une valeur optimale de la haute pression ; Dans ce cas, ces valeurs dépendent fortement de la température du condenseur.

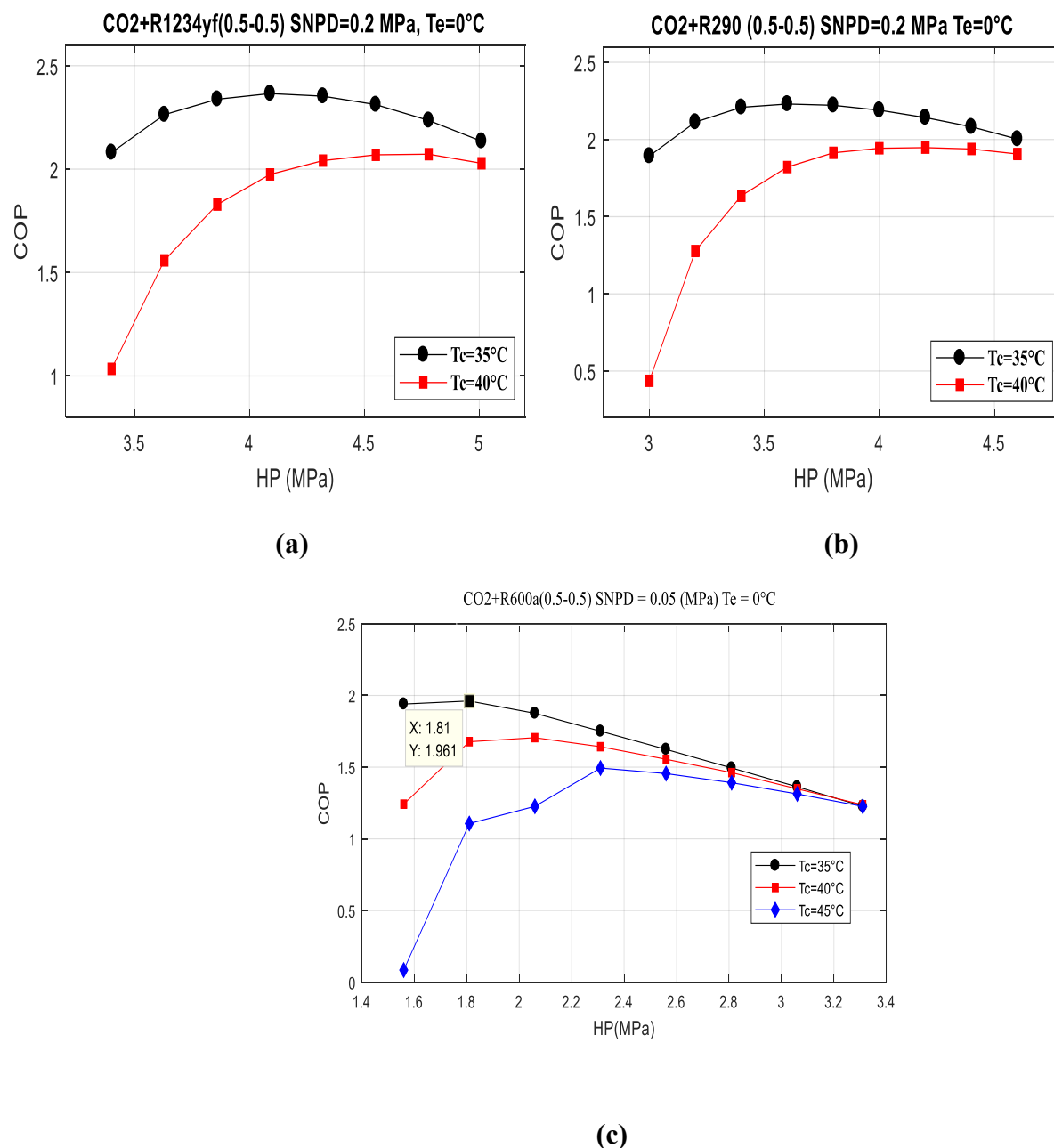


Figure IV-4. COP en fonction de HP pour différentes températures de condenseur pour les mélanges CO₂+R1234yf (a), CO₂+R290 (b) et CO₂+R600a (c)

Les phénomènes physiques concernant l'évolution du COP en fonction de la haute pression justifient les tendances observées dans les graphes ci-dessus et que lorsque la haute pression augmente dans le système de réfrigération, cela peut affecter le COP de plusieurs façons :

1. Augmentation de la consommation d'énergie :

A l'augmentation de pression, le compresseur doit fournir plus d'énergie pour comprimer le réfrigérant. Ceci entraîne une augmentation du travail du compresseur (consommation de

l'énergie électrique) ce qui réduit le COP.

2. Augmentation de la température de condensation :

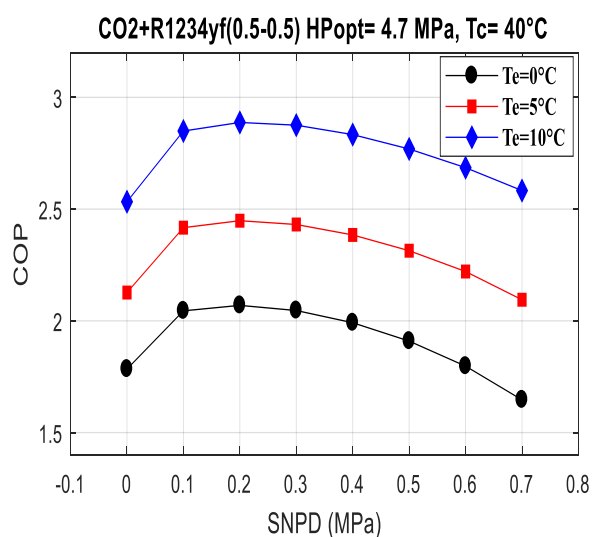
Une pression plus élevée dans le condenseur entraîne une augmentation de la température de condensation. Ceci signifie que la chaleur rejetée par le réfrigérant lorsqu'il se condense est plus élevée. Si la température du milieu environnant reste constante, la différence de température entre le condenseur et l'air ambiant diminue, réduisant ainsi l'efficacité du transfert thermique. Cela conduit à une diminution du COP.

3. Augmentation de la température d'évaporation :

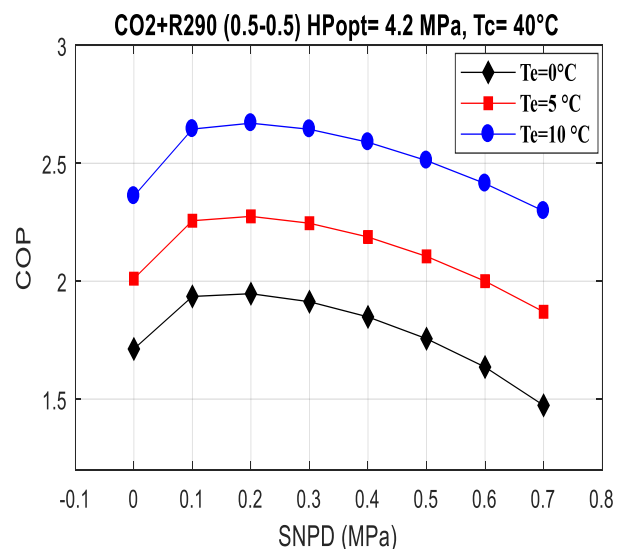
Une pression plus élevée dans l'évaporateur provoque une augmentation de la température d'évaporation. Cela peut entraîner une diminution de la différence de température entre l'air ambiant et l'évaporateur, ce qui réduit l'efficacité de l'échange thermique entre l'air et le fluide frigorigène. Cela conduit également à une diminution du COP.

D'après les figures IV-5 et IV-6, il convient de noter que le COP du cycle atteint une valeur maximale puis diminue ; De plus, on peut voir qu'il existe une valeur optimale du SNPD qui donne un COP maximum pour une températures d'évaporation et de condensation donnée.

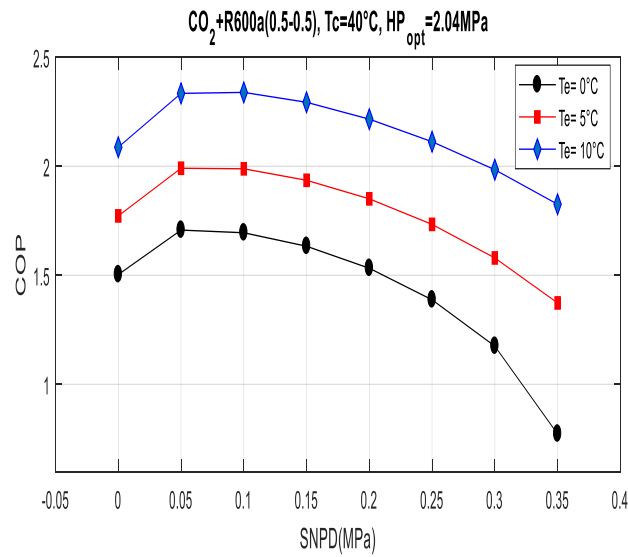
Cette valeur optimale du SNPD n'est pas affectée par la température de l'évaporateur ; Cependant, elle diminue légèrement avec l'augmentation de la température du condenseur.



(a)

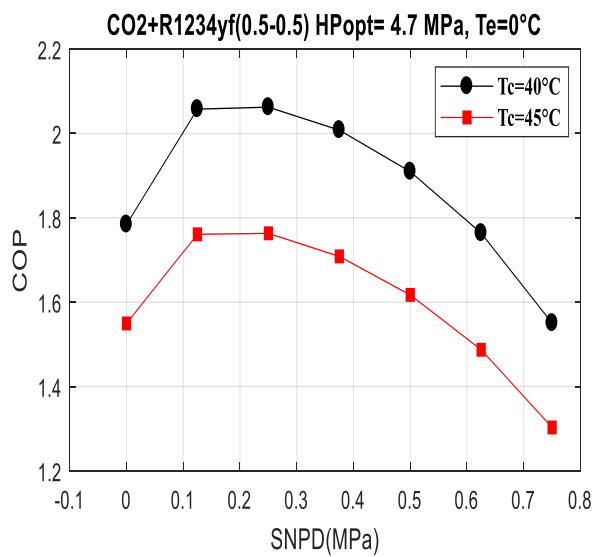


(b)

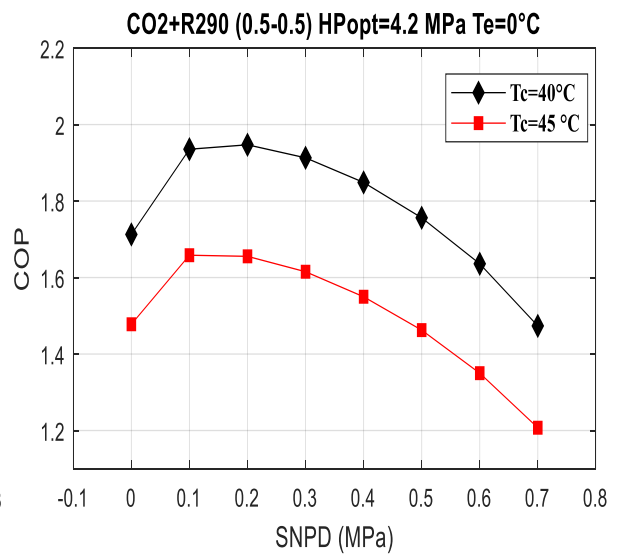


(c)

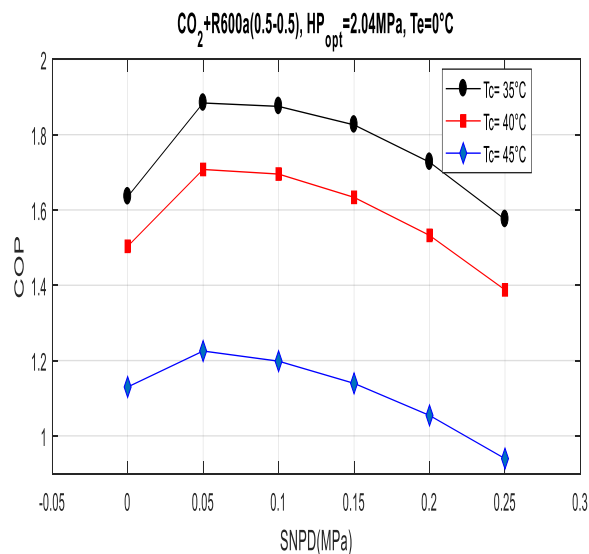
Figure IV-5. COP en fonction de la SNPD a différentes températures d'évaporations pour les mélanges $CO_2+R1234yf$ (a), CO_2+R290 (b) et $CO_2+R600a$ (c)



(a)



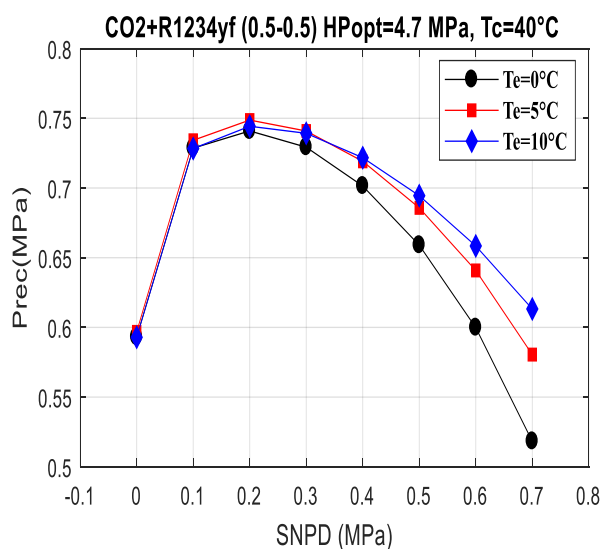
(b)



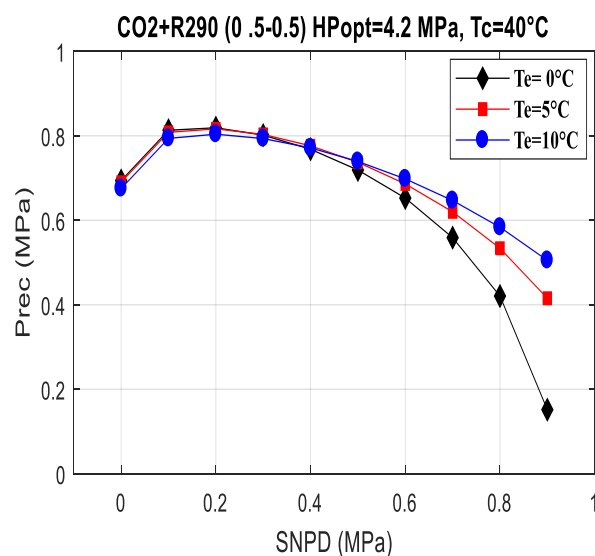
(c)

Figure IV-6. COP en fonction de la SNPD pour deux valeurs de températures de condensation pour les mélanges CO₂+R1234yf (a), CO₂+R290 (b) et CO₂+R600a (c)

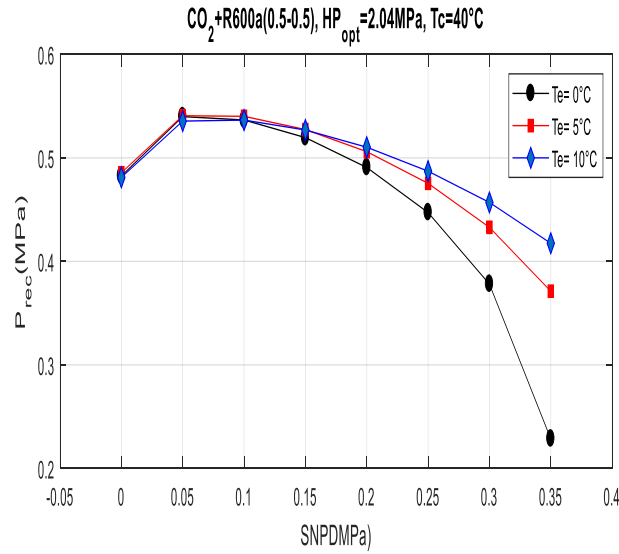
L'influence du SNPD sur la pression de recouvrement est présentée pour plusieurs températures d'évaporateur sur la Figure IV-7 et aussi pour plusieurs températures du condenseur sur la Figure IV-8 pour les Mélanges étudiés. Il a été observé que l'augmentation de la température de l'évaporateur a provoqué une augmentation de la pression de recouvrement à proximité de la valeur optimal du SNPD ; une réduction a également été observée lorsque la température du condenseur décroît.



(a)

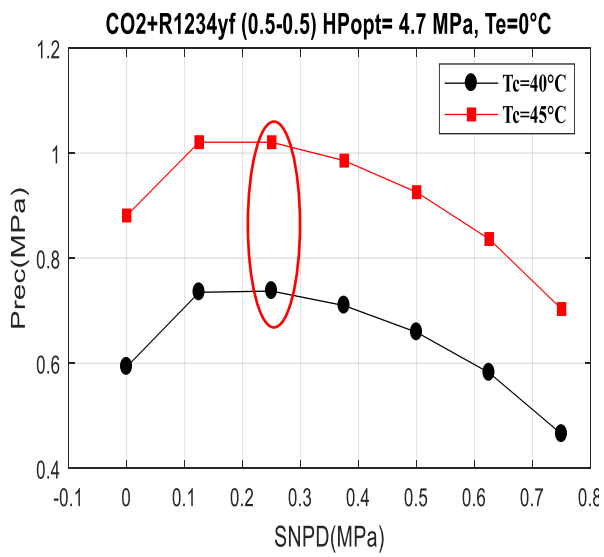


(b)

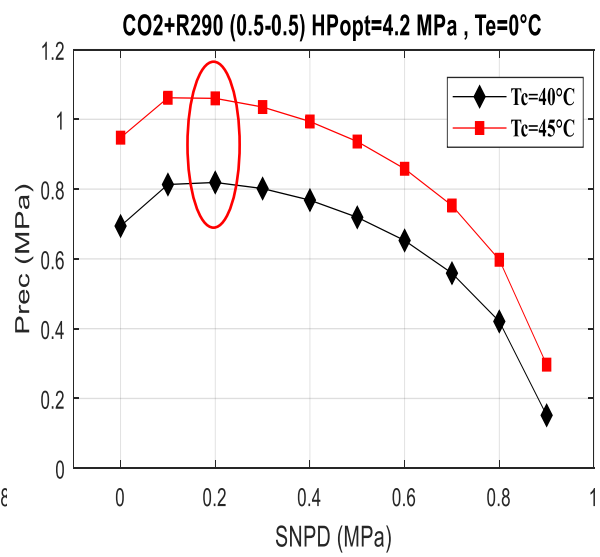


(c)

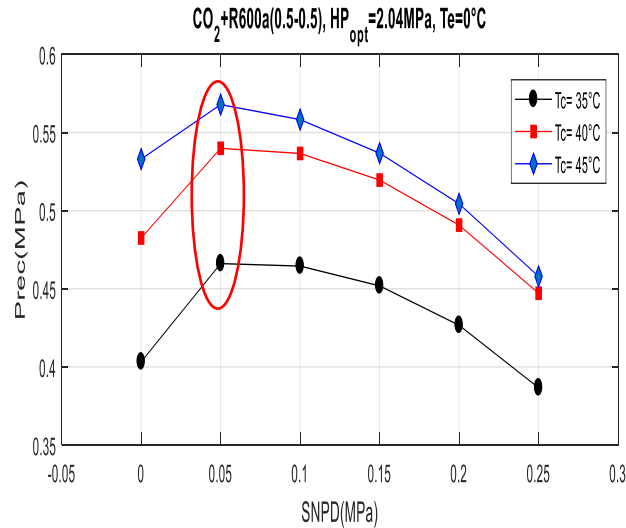
Figure IV-7. Pression de recouvrement en fonction de la SNPD pour plusieurs températures d'évaporation pour $\text{CO}_2 + \text{R1234yf}$ (a), $\text{CO}_2 + \text{R290}$ (b) et $\text{CO}_2 + \text{R600a}$ (c)



(a)



(b)



(c)

Figure IV-8. Pression de recouvrement en fonction de la SNPD pour plusieurs températures du condenseur pour CO₂+R1234yf (a), CO₂+R290 (b) et CO₂+R600a (c)

Pertes de charge : À des pressions plus élevées, les pertes de charge dans les canaux, les échangeurs de chaleur et l'éjecteur peuvent augmenter. Ces pertes de charge nécessitent plus de travail pour maintenir le débit du réfrigérant, ce qui entraîne une augmentation de la consommation d'énergie.

Il est important de noter que l'impact de la haute pression sur le COP peut varier en fonction de la conception spécifique du système, le réfrigérant utilisés et d'autres paramètres de fonctionnement. Des système appropriés et l'ajustement des composants peuvent être nécessaires pour optimiser le COP dans les conditions de haute pression.

Un résumé des résultats de l'étude du cycle subcritique est présenté sur tableau IV-2. On peut noter qu'une légère amélioration du COP et de la haute pression a été obtenue pour le mélange CO₂+R1234yf par rapport aux autres fluides frigorigènes.

Mélanges	SNPD _{opt} (MPa)	T _c (°C)	T _e (°C)	HP _{opt} (MPa)	COP
CO ₂ +R1234yf	0.2	40	10	4.7	2.888
CO ₂ +R290	0.2	40	10	4.2	2.670
CO ₂ +R600a	0.05	40	10	1.96	2.339

Tableau IV-2. Résultats obtenus pour le cycle en mode subcritiques

IV.1.2 Cycle transcritique

Les paramètres de fonctionnement pour ce cycle utilisant le mélange R116+CO₂ comme fluide frigorigène de travail sont présentés dans le tableau IV-3.

Paramètres	Mélange
	R116+CO ₂
Température de l'évaporateur (°C)	-5 à -1
Température du condenseur (°C)	27 à 31
Haute pression (MPa)	6.10 à 8.90
Rendement isentropique de la tuyère motrice η_{mn}	0.9
Rendement isentropique de la tuyère d'aspiration η_{sn}	0.9
Rendement isentropique du diffuseur η_{diff}	0.5

Tableau IV-3. Paramètres de travail pour le cycle en mode transcritique.

La variation du taux d'entraînement, la pression de recouvrement avec la variation de la haute pression HP (pression de refoulement) pour différentes valeurs du SNPD sont présentées dans Figure IV-9 pour le mélange R116+CO₂. On peut constater que le taux d'entraînement augmente pour atteindre une valeur de 0,6. On peut noter également que le taux d'entraînement est indépendant du SNPD.

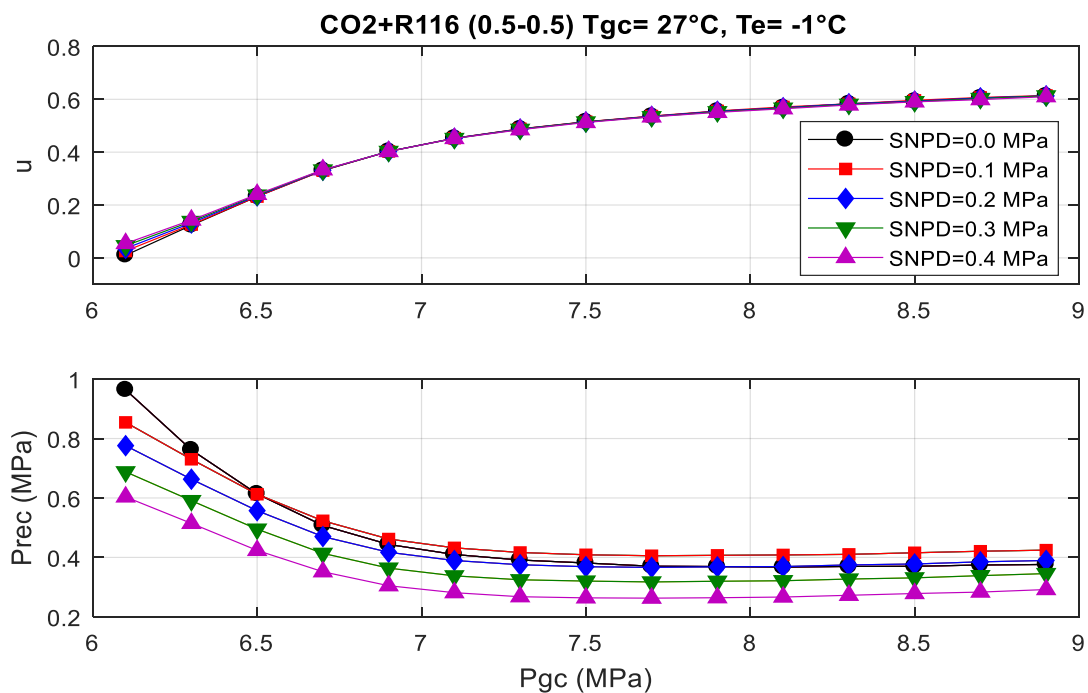


Figure IV-9. Taux d'entrainement et la pression de recouvrement en fonction de la pression du refroidisseur de gaz à différentes valeurs SNPD pour R116+CO₂.

La pression de recouvrement (P_{rec}) diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale comprise entre 0.29 et 0.42 pour des valeurs de la SNPD comprise entre 0 et 0,4 MPa pour le mélange considéré R116+CO₂. La variation du coefficient de performance (COP) en fonction de la pression du refroidisseur de gaz (P_{gc}) pour plusieurs valeurs de températures d'évaporation et de refroidisseur de gaz sont présentées dans La figure IV-10. Il convient de noter que la pression optimale du refroidissement de gaz qui donne le meilleur COP est 7,3 MPa, il augmente avec diminution de la température du refroidisseur de gaz.

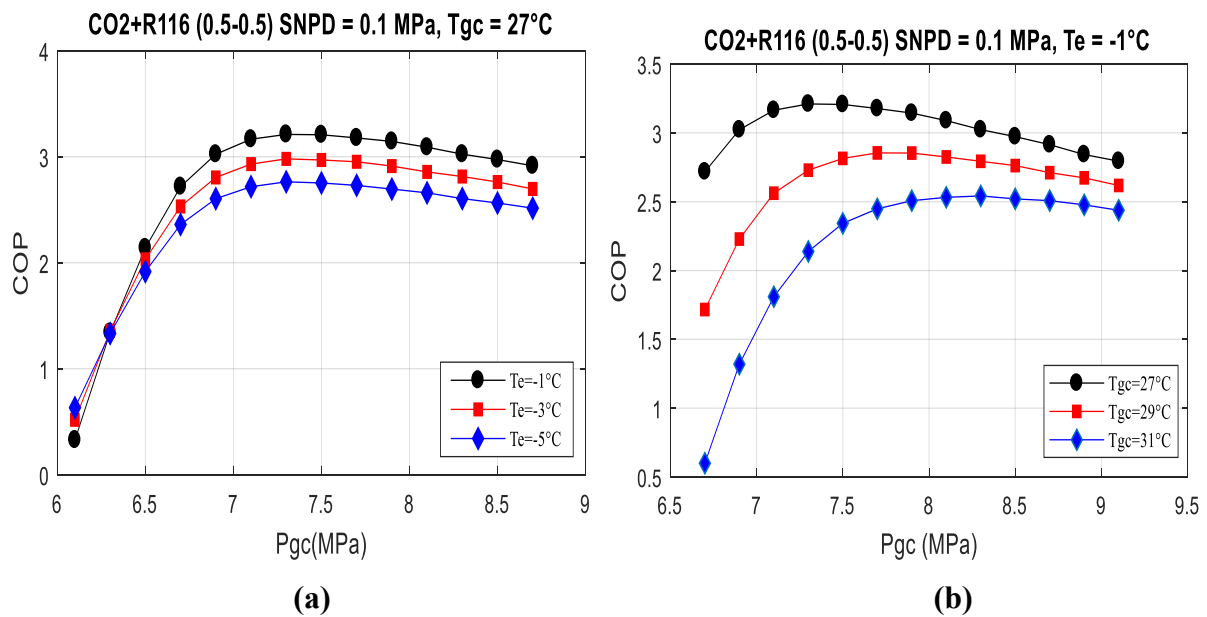


Figure IV-10. COP en fonction de la pression du refroidisseur de gaz pour plusieurs températures d'évaporation (a) et de refroidisseur de gaz (b).

Pour le cycle transcritique, et d'après la Figure IV-11, on peut voir qu'il existe une valeur optimale de la SNPD qui donne un COP maximum pour des valeurs données de températures de l'évaporation et du refroidisseur de gaz, cette valeur optimale du SNPD n'est pas affectée par les températures de l'évaporateur mais elle diminue légèrement avec l'augmentation de la température du refroidisseur de gaz.

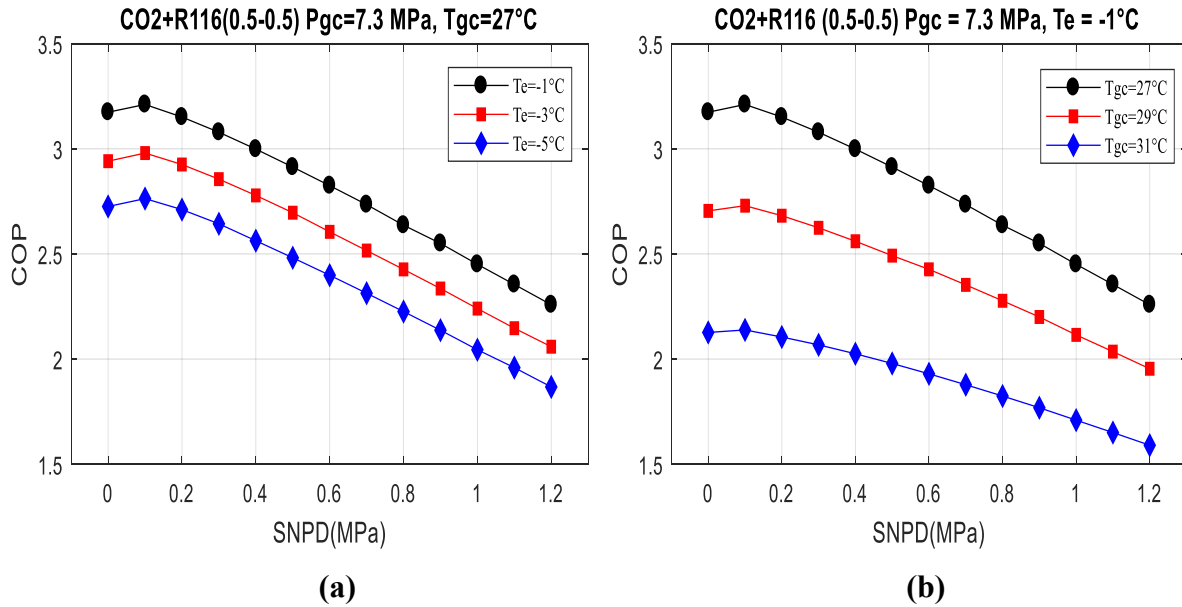


Figure IV-11. COP en fonction de la SNPD pour plusieurs températures d'évaporation (a) et de refroidisseur de gaz (b).

L'influence du SNPD sur la pression de recouvrement a été présentée pour plusieurs températures de l'évaporateur et du refroidisseur de gaz à la Figure IV-12 pour ce mélange.

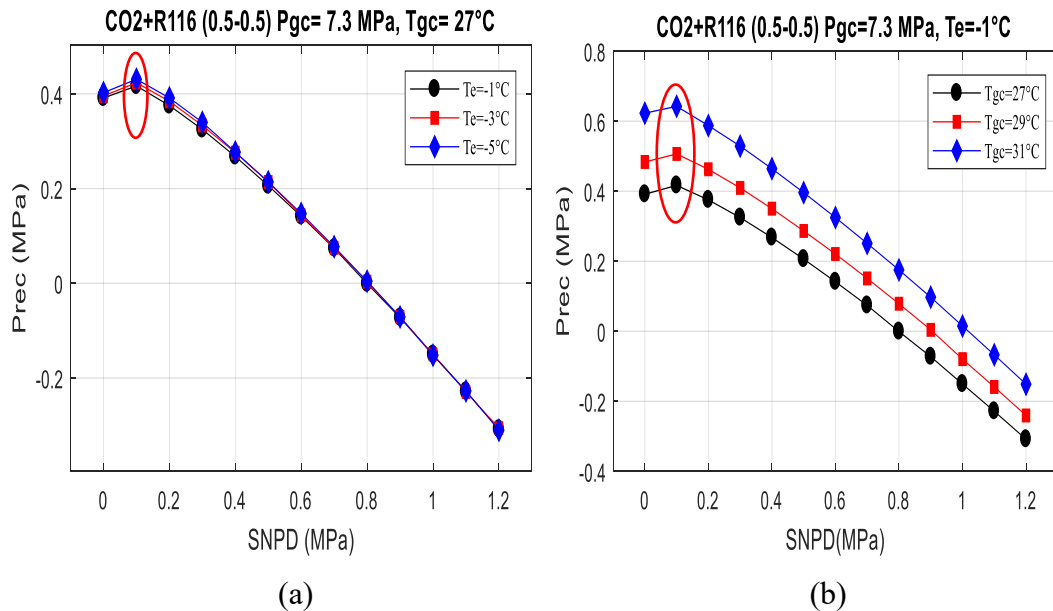


Figure IV-12. Pression de récupération par rapport SNPD pour plusieurs températures d'évaporation (a) et de refroidisseur de gaz (b).

Les mêmes commentaires que ceux du cycle subcritique ont été observés ; l'augmentation de la température de l'évaporateur a provoqué une légère réduction de la pression de

recouvrement à proximité de la valeur optimale de la SNPD, par contre l'augmentation de la température du condenseur provoque aussi l'augmentation de la pression de recouvrement.

Un résumé des résultats est présenté au tableau IV-4. Comme on peut le constater, l'amélioration du COP est obtenue pour mélange CO₂+R116, une légère baisse peut être observée pour la pression du refroidisseur de gaz, et la valeur optimale du SNPD reste la même pour le mélange étudié.

Mélange	SNPD _{opt} (MPa)	T _{gc} (°C)	T _e (°C)	HP _{opt} (MPa)	COP
R116+CO ₂	0.1	27	-1	7.3	3,210

Tableau IV-4. Résultats obtenus pour le cycle en mode transcritiques

Enfin, une comparaison entre les performances du cycle frigorifique à éjecteur à l'aide des trois mélanges étudiés et de ceux d'une étude comparative de la réfrigération au CO₂ [5] et les résultats d'une pompe à chaleur utilisant les mélanges du CO₂ avec du butane et de l'isobutène comme fluide de travail présenté par [2] a été réalisé et présentée dans le tableau IV-5.

Mixtures	T _e (°C)	T _c (°C)	HP/P _{gc} (MPa)	COP	HP (MPa)	COP	ΔCOP(%)	ΔHP/P _{gc} (%)
CO ₂ +R1234yf	5	40	4.70	2.448	9.974	2.64 [5]	- 8.21	- 55.38
CO ₂ +R290	5	40	4.20	2.275	9.974	2.64 [5]	-15.64	- 58.39
CO ₂ +R600a	0	40	1.96	1.709	3.67 [2]	1.637 [2]	+4.39	- 46.59
R116+CO ₂	-10	27	7.5	2.279	7.76	1.897	+ 20.13	- 3.35

Tableau IV-5. Comparaison du COP et de HP optimal entre la simulation actuelle et celles d'un cycle de base à compression de vapeur utilisant le CO₂ comme fluide de travail [5]

Les résultats montrent que le COP dans le cycle subcritique des deux mélanges CO₂+R1234yf et CO₂ + R290 est inférieur à celui du cycle de référence avec une baisse relative de 8,21% et 15,64% respectivement, mais avec un mélange CO₂ + R600a une amélioration de 4,39% a été observée. Cependant, une significative diminution relative des deux hautes pressions optimales (55,38% et 58,39% respectivement) a été observé ; cette diminution permet une meilleure sécurité et un moindre coût des dispositifs composant le cycle.

IV.2. Conclusion

L'objectif ultime de ce travail est d'étudier la performance du cycle frigorifique à éjecteur fonctionnant avec des mélanges à base de CO₂, à l'aide d'un programme numérique développé à partir des principes fondamentaux des bilans de conservation de matière, de la quantité de mouvement et de l'énergie.

L'application des fluides frigorigènes étudiés sur un cycle de base muni d'un éjecteur qui est un dispositif mécanique sans apport énergétique, cela permet de réduire les pertes isenthalpiques due à la détente qui aura comme conséquence l'amélioration de la performance du cycle.

L'utilisation des mélanges à base de CO₂ nous permet de réduire les risques et coûts associés aux équipements sous pression pour les cycles de réfrigération ; de plus, cela nous permet d'éviter l'utilisation d'un cycle transcritique pour ces mélanges qui présentent une grande différence entre leurs températures critiques.

Un cycle frigorifique à éjecteur fonctionnant avec quatre mélanges à base de CO₂ : CO₂+R290, CO₂+R1234yf, CO₂+R600a et R116+CO₂ a été étudié selon les deux modes de fonctionnement, le subcritique et le transcritiques. Basé sur les résultats obtenus, nous pouvons conclure le suivant :

La performance du cycle tient compte des valeurs optimales du SNPD, la pression de refoulement (HP) et les températures du condenseur et de l'évaporateur.

- Dans le cycle transcritique, R116+CO₂ donne une amélioration significative de COP par rapport au CO₂ en tenant.
- Dans le cycle sous-critique, CO₂+R1234yf donne une légère amélioration du COP en comparaison avec CO₂+R290 et CO₂+R600a

Bibliographie

- [1] B. Yu, D. Wang, C. Liu, F. Jiang, J. Shi, J. Chen, Performance improvements evaluation of an automobile air conditioning system using CO₂-propane mixture as a refrigerant, *Int. J. Refrig.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2017.12.016>.
- [2] J. Sarkar, S. Bhattacharyya, Assessment of blends of CO₂ with butane and isobutane as working fluids for heat pump applications, *International Journal of Thermal Sciences* 48 (2009) 1460–1465. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2008.12.002>.
- [3] L. Pan, X. Wei, W. Shi, Performance analysis of a zeotropic mixture (R290/CO₂) for trans-critical power cycle, *Chinese J. Chem. Eng.* (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2014.04.003>.
- [4] J. qiang Deng, P. xue Jiang, T. Lu, W. Lu, Particular characteristics of transcritical CO₂ refrigeration cycle with an ejector, *Appl. Therm. Eng.* (2007). <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.07.016>.
- [5] E. Bellos, C. Tzivanidis, A comparative study of CO₂ refrigeration systems, *Energy Convers. Manag.* X. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2018.100002>.

Conclusion générale

&

Perspectives

Conclusion générale

La première partie de cette étude présentée a permis d'approfondir nos connaissances sur les fluides frigorigènes et leurs effets nocifs sur l'environnement. Sur le plan modélisation, nous avons utilisé un modèle capable de prédire les propriétés thermodynamiques (point critique et point azéotrope) pour des mélanges binaires à base de CO₂. Le modèle est basé sur l'approche ou on a utilisé un modèle thermodynamique qui permet de confirmer la fiabilité des résultats obtenues on les compare avec l'expérimentales. Notre modèle thermodynamique combine l'équation d'état de Peng-Robinson avec la fonction alpha de Mathias–Copeman et le modèle d'activité Non Random Two Liquids (NRTL), en utilisant la règle de mélange de Wong Sandler. Le point critique est déterminé avec une erreur relative ne dépassant pas 0.25% pour la pression et environ 3.79% pour la fraction molaire. Les résultats de simulation montre que le point critique et azéotropique sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux de la littérature. L'erreur relative ne dépasse pas 0,48% pour la fraction molaire et 0,25% pour la pression

La deuxième partie à pour ultime objectif l'étudier la performance du cycle frigorifique à éjecteur fonctionnant avec des mélanges à base de CO₂, à l'aide d'un programme numérique développé à partir des principes fondamentaux de conservation de masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie.

L'ajout d'autres composés purs au CO₂ déplace le point critique et modifie les lignes d'équilibre de phase ; en conséquence, une réduction des pressions de fonctionnement et une augmentation de l'efficacité énergétique du cycle thermodynamique est remarqué. Cela nous permet de réduire les risques et coûts associés aux équipements sous pression pour les cycles de réfrigération ; de plus, cela nous permet d'éviter l'utilisation d'un cycle transcritique pour ces mélanges qui présentent une grande différence entre leurs températures critiques.

Un cycle frigorifique à éjecteur fonctionnant avec quatre mélanges à base de CO₂ : CO₂+R290, CO₂+R1234yf, CO₂+R600a et R116+CO₂ a été étudié selon les deux modes de fonctionnement, le subcritique et le transcritiques. Basé sur résultats obtenus, nous pouvons conclure le suivant :

- La SNPD a un impact significatif sur la performance du cycle ; néanmoins, elle n'a aucun effet sur le taux d'entraînement de l'éjecteur.

- Pour une valeur déterminée de pression de refoulement, SNPD optimal donne une pression de recouvrement maximale et un COP optimal. La valeur optimale de la SNPD dépend principalement de l'efficacité de la tuyère motrice et celle d'aspiration.
- La température d'évaporation a pratiquement aucun effet sur la valeur optimal de la SNPD.
- Les températures du refroidisseur de gaz ou du condenseur influencent légèrement la SNPD.
- La performance maximale de cycles de réfrigération à éjecteur, en mode sub ou transcritique est proportionnel à la température d'évaporation, et inversement proportionnel à la température du condenseur /refroidisseur de gaz.
- Dans le cycle transcritique, R116+CO₂ donne une amélioration significative de COP par rapport au CO₂. Dans le cycle sous-critique, CO₂+R1234yf donne une légère amélioration du COP en comparaison avec CO₂+R290 et CO₂+R600a.

Perspectives

- ❖ Faire des mesures expérimentales (PTxy) pour les mélanges binaires et ternaires à base de CO₂.
- ❖ Développer et proposer d'autres modèles thermodynamiques qui permettront d'estimer les propriétés des mélanges.
- ❖ Etudier les points critiques et azéotropiques des mélanges.
- ❖ Evaluer et comparer les performances des nouveaux fluides frigorigènes avec le réfrigérant pur CO₂ dans les systèmes de réfrigération à compression de vapeur (avec éjecteur et d'autres dispositifs).

ANNEXES

Données des équilibres liquide-vapeur des mélanges étudiés

1. CO₂ + R1234yf

T/K	P/MPa	x _{1exp}	y _{1exp}	T/K	P/MPa	x _{1exp}	y _{1exp}
283.15	0.4374	0.0000	0.0000	293.15	0.5927	0.0000	0.0000
283.15	0.4828	0.0136	0.0958	293.15	0.8752	0.0719	0.3195
283.15	0.8193	0.1149	0.4781	293.15	1.1921	0.1516	0.5116
283.15	1.5240	0.3146	0.7436	293.15	1.4648	0.2182	0.6043
283.15	2.4513	0.5448	0.8629	293.15	2.1270	0.3648	0.7477
283.15	2.7127	0.6234	0.8888	293.15	2.7909	0.5072	0.8239
283.15	3.3063	0.7605	0.9295	293.15	3.2694	0.6006	0.8607
283.15	3.6692	0.8314	0.9525	293.15	3.9783	0.7329	0.9069
283.15	4.0190	0.9042	0.9712	293.15	4.3929	0.8006	0.9292
283.15	4.5029	1.0000	1.0000	293.15	5.0674	0.9079	0.9641
				293.15	5.7258	1.0000	1.0000
T/K	P/MPa	x _{1exp}	y _{1exp}				
313.15	1.0190	0.0000	0.0000				
313.15	1.2780	0.0509	0.1909				
313.15	1.9724	0.1828	0.4810				
313.15	2.1254	0.2123	0.5244				
313.15	3.1149	0.3813	0.6767				
313.15	3.4684	0.4343	0.7157				
313.15	4.8156	0.6197	0.8084				
313.15	5.5506	0.7067	0.8429				
313.15	6.5148	0.8117	0.8898				
313.15	6.8721	0.8460	0.8935				
313.15	6.9377	0.8538	0.8945				

2. CO₂ + R290

T/K	P/MPa	x ₁	y ₁	T/K	P/MPa	x ₁	y ₁
253.15	0.2442	0.000	0.000	263.15	0.3447	0.000	0.000
253.15	0.3092	0.016	0.191	263.15	0.4231	0.017	0.177
253.15	0.4075	0.042	0.388	263.15	0.5354	0.040	0.327
253.15	0.5560	0.084	0.544	263.15	0.7139	0.082	0.498
253.15	0.8199	0.170	0.693	263.15	1.0380	0.167	0.658
253.15	1.1012	0.279	0.783	263.15	1.1883	0.212	0.708
253.15	1.1617	0.305	0.798	263.15	1.3962	0.274	0.752
253.15	1.2818	0.385	0.834	263.15	1.4667	0.301	0.769
253.15	1.4033	0.455	0.855	263.15	1.6319	0.373	0.806
253.15	1.4734	0.500	0.866	263.15	1.8083	0.454	0.834
253.15	1.5191	0.536	0.875	263.15	1.9634	0.531	0.854
253.15	1.5746	0.582	0.882	263.15	2.0537	0.575	0.864
253.15	1.6566	0.657	0.895	263.15	2.1733	0.648	0.885
253.15	1.8041	0.815	0.924	263.15	2.2418	0.701	0.893
253.15	1.8481	0.870	0.935	263.15	2.3967	0.820	0.918
253.15	1.9648	1.000	1.000	263.15	2.6418	1.000	1.000

ANNEXES

T/K	P/MPa	x ₁	y ₁	T/K	P/MPa	x ₁	y ₁
273.15	0.4739	0.000	0.000	283.15	0.6363	0.000	0.000
273.15	0.5823	0.020	0.173	283.15	0.7718	0.021	0.158
273.15	0.6971	0.042	0.302	283.15	0.8950	0.041	0.265
273.15	0.9038	0.085	0.459	283.15	1.1290	0.081	0.413
273.15	1.2931	0.165	0.615	283.15	1.5859	0.162	0.577
273.15	1.4716	0.209	0.673	283.15	1.7972	0.208	0.630
273.15	1.7370	0.275	0.724	283.15	2.1280	0.273	0.687
273.15	1.8180	0.300	0.738	283.15	2.2228	0.295	0.701
273.15	2.0345	0.376	0.781	283.15	2.4902	0.368	0.746
273.15	2.2812	0.451	0.808	283.15	2.8290	0.453	0.775
273.15	2.3859	0.490	0.823	283.15	9421	0.483	0.793
273.15	2.4796	0.524	0.834	283.15	3.0688	0.521	0.809
273.15	2.6219	0.582	0.844	283.15	3.2858	0.590	0.829
273.15	2.7885	0.656	0.868	283.15	3.5693	0.675	0.852
273.15	2.8816	0.699	0.880	283.15	3.9654	0.808	0.897
273.15	3.1132	0.814	0.915	283.15	4.4978	1.000	1.000
273.15	3.4785	1.000	1.000				

T/K	P/MPa	x ₁	y ₁	T/K	P/MPa	x ₁	y ₁
293.15	0.8363	0.000	0.000	303.15	1.0796	0.000	0.000
293.15	0.9977	0.022	0.139	303.15	1.2605	0.025	0.134
293.15	1.1287	0.043	0.240	303.15	1.4110	0.046	0.224
293.15	1.3922	0.083	0.380	303.15	1.7022	0.084	0.339
293.15	1.9220	0.166	0.532	303.15	2.3106	0.169	0.493
293.15	2.1666	0.206	0.590	303.15	2.5880	0.213	0.554
293.15	2.5739	0.274	0.653	303.15	3.2143	0.308	0.637
293.15	2.7267	0.304	0.680	303.15	3.5825	0.356	0.670
293.15	3.0049	0.369	0.711	303.15	4.1423	0.450	0.717
293.15	3.4475	0.452	0.755	303.15	4.4516	0.518	0.747
293.15	3.5621	0.477	0.764	303.15	4.8987	0.599	0.776
293.15	3.7566	0.519	0.776	303.15	5.3989	0.690	0.812
293.15	4.0357	0.584	0.800	303.15	5.5230	0.708	0.816
293.15	4.4928	0.694	0.840	303.15	6.1115	0.807	0.866
293.15	4.9666	0.803	0.885	303.15	6.4117	0.859	0.890
293.15	5.1598	0.851	0.910				
293.15	5.7237	1.000	1.000				

T/K	P/MPa	x ₁	y ₁	T/K	P/MPa	x ₁	y ₁
313.15	1.3698	0.000	0.000	323.15	1.7145	0.000	0.000
313.15	1.5972	0.026	0.123	323.15	1.9108	0.021	0.088
313.15	1.7500	0.043	0.188	323.15	2.1239	0.044	0.164
313.15	2.0794	0.085	0.305	323.15	2.4583	0.079	0.257
313.15	2.7779	0.169	0.461	323.15	3.2304	0.165	0.407
313.15	3.1027	0.211	0.512	323.15	3.5631	0.204	0.455
313.15	3.6508	0.286	0.584	323.15	4.1269	0.269	0.513
313.15	4.2530	0.369	0.635	323.15	4.8423	0.357	0.575
313.15	4.5584	0.409	0.655	323.15	5.2907	0.416	0.602
313.15	5.0247	0.475	0.685	323.15	5.7375	0.478	0.621
313.15	5.3471	0.529	0.707	323.15	6.0745	0.525	0.632
				323.15	6.2813	0.559	0.636

3. CO₂+R600a

T/K	P/MPa	x ₁	y ₁	T/K	P/MPa	x ₁	y ₁
250.00	0.0641	0.0000	0.0000	260.00	0.0962	0.0000	0.0000
250.00	0.2000	0.0430	0.6800	260.00	0.2660	0.0460	0.6370
250.00	0.4300	0.1150	0.8520	260.00	0.3170	0.0580	0.6960
250.00	0.6090	0.1700	0.8960	260.00	0.3670	0.0680	0.7300
250.00	0.7910	0.2430	0.9210	260.00	0.4450	0.0910	0.7780
250.00	0.9870	0.3380	0.9390	260.00	0.5900	0.1230	0.8300
250.00	1.1570	0.4440	0.9500	260.00	0.975	0.2190	0.9000
250.00	1.2840	0.5450	0.9460	260.00	1.362	0.3480	0.9310
250.00	1.4300	0.6910	0.9670	260.00	1.498	0.4140	0.9400
250.00	1.7860	1.0000	1.0000	260.00	1.653	0.5010	0.9470
				260.00	1.689	0.5410	0.9470
				260.00	1.787	0.6090	0.9540
				260.00	1.844	0.6780	0.9580
				260.00	1.849	0.6480	0.9570
				260.00	1.953	0.7410	0.9430
				260.00	2.419	1.0000	1.0000

T/K	P/MPa	x ₁	y ₁	T/K	P/MPa	x ₁	y ₁
270.00	0.1404	0.0000	0.0000	280.00	0.1977	0.0000	0.0000
270.00	0.3340	0.0400	0.5660	280.00	0.4480	0.0440	0.5360
270.00	0.4010	0.0550	0.6370	280.00	0.4900	0.0500	0.5780
270.00	0.4790	0.0710	0.6960	280.00	0.5960	0.0680	0.6460
270.00	0.5480	0.0840	0.7330	280.00	0.6300	0.0790	0.6660
270.00	0.6180	0.0970	0.7630	280.00	0.6870	0.0880	0.6940
270.00	0.6900	0.1140	0.7890	280.00	0.7780	0.1000	0.7250
270.00	0.8000	0.1400	0.8150	280.00	0.7990	0.1010	0.7370
270.00	0.8670	0.1530	0.8310	280.00	0.9060	0.1250	0.7650
270.00	1.0220	0.1920	0.8560	280.00	0.9710	0.1380	0.7810
270.00	1.1130	0.2140	0.8680	280.00	0.9980	0.1470	0.7850
270.00	1.1750	0.2310	0.8750	280.00	1.1230	0.1630	0.8090
270.00	1.3540	0.2800	0.8910	280.00	1.3650	0.2220	0.8410
270.00	1.5850	0.3500	0.9090	280.00	1.5970	0.2710	0.8640
270.00	1.7680	0.4130	0.9200	280.00	1.8570	0.3130	0.8850
270.00	1.9110	0.4670	0.9280	280.00	2.0230	0.3650	0.8960
270.00	2.0160	0.5030	0.9340	280.00	2.3320	0.4590	0.9120
270.00	2.1450	0.5530	0.9370	280.00	2.6080	0.5320	0.9220
270.00	2.3660	0.6530	0.9480	280.00	2.7900	0.5850	0.9300
270.00	2.4510	0.6900	0.9520	280.00	2.8930	0.6300	0.9350
270.00	2.6020	0.7350	0.9590	280.00	3.0620	0.6800	0.9420
270.00	2.6820	0.8080	0.9630	280.00	3.2150	0.7340	0.9490
270.00	2.7660	0.8380	0.9680	280.00	3.3400	0.7710	0.9170
270.00	2.8270	0.8660	0.9710	280.00	4.1590	1.0000	1.0000
270.00	2.8640	0.8780	0.9730				
270.00	3.2030	1.0000	1.0000				

4. R116 + CO₂

T/K	P/MPa	x ₁	y ₁	T/K	P/MPa	x ₁	y ₁
253.29	2.0430	0.0284	0.0505	273.27	3.5760	0.0281	0.0385
253.29	2.0810	0.0504	0.0809	273.27	3.6320	0.0531	0.0685
253.29	2.1130	0.0769	0.1104	273.27	3.6830	0.0909	0.1046
253.29	2.1430	0.1144	0.1434	273.27	3.7110	0.1225	0.1345
253.29	2.1590	0.1540	0.1720	273.27	3.7210	0.1466	0.1521
253.29	2.1630	0.1872	0.1928	273.27	3.7250	0.1993	0.1922
253.29	2.1590	0.2526	0.2306	273.27	3.724	0.2047	0.1962
253.29	2.1550	0.2742	0.2424	273.27	3.705	0.2548	0.2335
253.29	2.1470	0.2978	0.2551	273.27	3.685	0.2833	0.2534
253.29	2.1000	0.3872	0.3028	273.27	3.487	0.4364	0.3640
253.29	2.0000	0.5050	0.3719	273.27	3.287	0.5367	0.4425
253.29	1.7950	0.6585	0.4821	273.27	2.889	0.6905	0.5772
253.29	1.5980	0.7684	0.5891	273.27	2.494	0.8177	0.7150
253.29	1.3940	0.8636	0.7137	273.27	2.093	0.9327	0.8771
253.29	1.1860	0.9477	0.8681	273.27	1.843	1.0000	1.0000
253.29	1.0510	1.0000	1.0000				

ANNEXES

T/K	P/MPa	x ₁	y ₁	T/K	P/MPa	x ₁	y ₁
283.24	4.6770	0.0592	0.0685	291.22	5.5500	0.0212	0.0244
283.24	4.7300	0.0948	0.1034	291.22	5.6210	0.0453	0.0510
283.24	4.7610	0.1298	0.1351	291.22	5.6960	0.0811	0.0877
283.24	4.7700	0.1509	0.1535	291.22	5.7460	0.1223	0.1254
283.24	4.7720	0.1593	0.1609	291.22	5.7590	0.1431	0.1442
283.24	4.7730	0.1863	0.1830	291.22	3.2090	0.9308	0.9252
283.24	4.7700	0.2003	0.1954	291.22	3.1560	0.9430	0.9365
283.24	4.7640	0.2171	0.2089	291.22	3.1280	0.9498	0.9431
283.24	4.7570	0.2294	0.2189	291.22	3.0570	0.9654	0.9599
283.24	4.7450	0.2452	0.2317	291.22	3.0000	0.9782	0.9747
283.24	4.7360	0.2569	0.2421	291.22	2.9060	1.0000	1.0000
283.24	4.6990	0.2900	0.2706				
283.24	4.5810	0.3631	0.3348				
283.24	4.4940	0.4044	0.3723				
283.24	4.2820	0.4860	0.4460				
283.24	3.8950	0.6100	0.5569				
283.24	3.4760	0.7283	0.6657				
283.24	3.0200	0.8469	0.7899				
283.24	2.4980	0.9732	0.9575				
283.24	2.3820	1.0000	1.0000				
T/K	P/MPa	x ₁	y ₁				
294.22	5.9230	0.0132	0.0145				
294.22	5.9650	0.0242	0.0282				
294.22	6.0230	0.0438	0.0480				
294.22	6.0700	0.0614	0.0650				
294.22	6.1140	0.0852	0.0881				
294.22	6.1380	0.1005	0.1020				
294.22	6.1550	0.1154	0.1152				

Production Scientifique



Study of the performances of an ejector refrigeration cycle using CO₂-based mixtures in subcritical and transcritical mode

Chaabane Abdou ^{1,2}, Hakim Madani ^{2*,2}, Abdelmalek Hasseine ^{3^{1,3}}

¹ Department of Chemical Engineering, University Mohamed Kheider, Biskra, 07000, Algeria

² Laboratory of Studies of Industrial Energy Systems, Department of Mechanical, Faculty of Technology, University of Batna 2, 05000, Algeria

³ Laboratory of Civil Engineering, Hydraulic, Sustainable Development and Environmental, University Mohamed Kheider, Biskra, Algeria

ARTICLE INFO

Received: 23 May 2023;

Received in revised form:

16 July 2023;

Accepted: 20 Aug. 2023;

Published online:

02 Sep. 2023

Keywords:

CO₂,

Binary mixtures,

Ejector,

Subcritical cycle,

Transcritical cycle,

Numerical Simulation.

ABSTRACT

The negative impact of actual refrigerants on the environment urged conduct to search for new refrigerants with low global warming potential (GWP). CO₂ is one of the promising alternatives; however, its thermodynamic properties impose a transcritical cycle that has a low energy efficiency. In the present study, a simulation program was developed to investigate the performances of an ejector refrigeration cycle working with three CO₂-based mixtures: (CO₂+R290), (CO₂+R1234yf), and (CO₂+R600a) according to subcritical mode and (CO₂+R116) under transcritical mode. The addition of other pure compounds to CO₂ displaces the critical point and modifies the phase equilibrium lines resulting in a reduction in operating pressures and an increase in the energy efficiency of the refrigeration cycle. Simulation results showed that the Suction Nozzle Pressure Drop (SNPD) has a significant impact on the performance of the cycle and has no effect on the entrainment ratio of the ejector. Moreover, it was found that there is an optimal SNPD which gives maximum COP and pressure recovery. It was also noticed that the maximum performance of the refrigeration cycle with a subcritical ejector depends on the evaporation and the condenser temperatures.

© Published at www.ijtf.org

1. Introduction

CFCs and HCFCs have a high ozone depletion potential (ODP) while HFCs are refrigerants with high global warming potential

(GWP); therefore, the refrigeration and air conditioning industries have been conducting extensive research to find highly efficient alternative refrigerants with a low ODP and a GWP below 150.

*Corresponding e-mail: h.madani@univ-batna2.dz (Hakim Madani)