



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Département de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Réf. :

Présenté et soutenu par :

ABDESSELAM AMEL

Le : lundi 27 juin 2022

ESTIMATION DES PROPRIETES CRITIQUES (TEMPERATURE ET PRESSION) POUR LES FLUIDES FRIGORIGENES A L'AIDE D'ASPEN HAYSYS

Jury :

Mme. REHALI HANANE	MCA	Université de Biskra	Président
M. LAIADHI DJMOUI	MCB	Université de Biskra	Examineur
M. MERZOUGI ABDELKRIM	Pr	Université de Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2021 – 2022



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Département de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

Réf. :

Présenté et soutenu par :

ABDESSELAM Amel

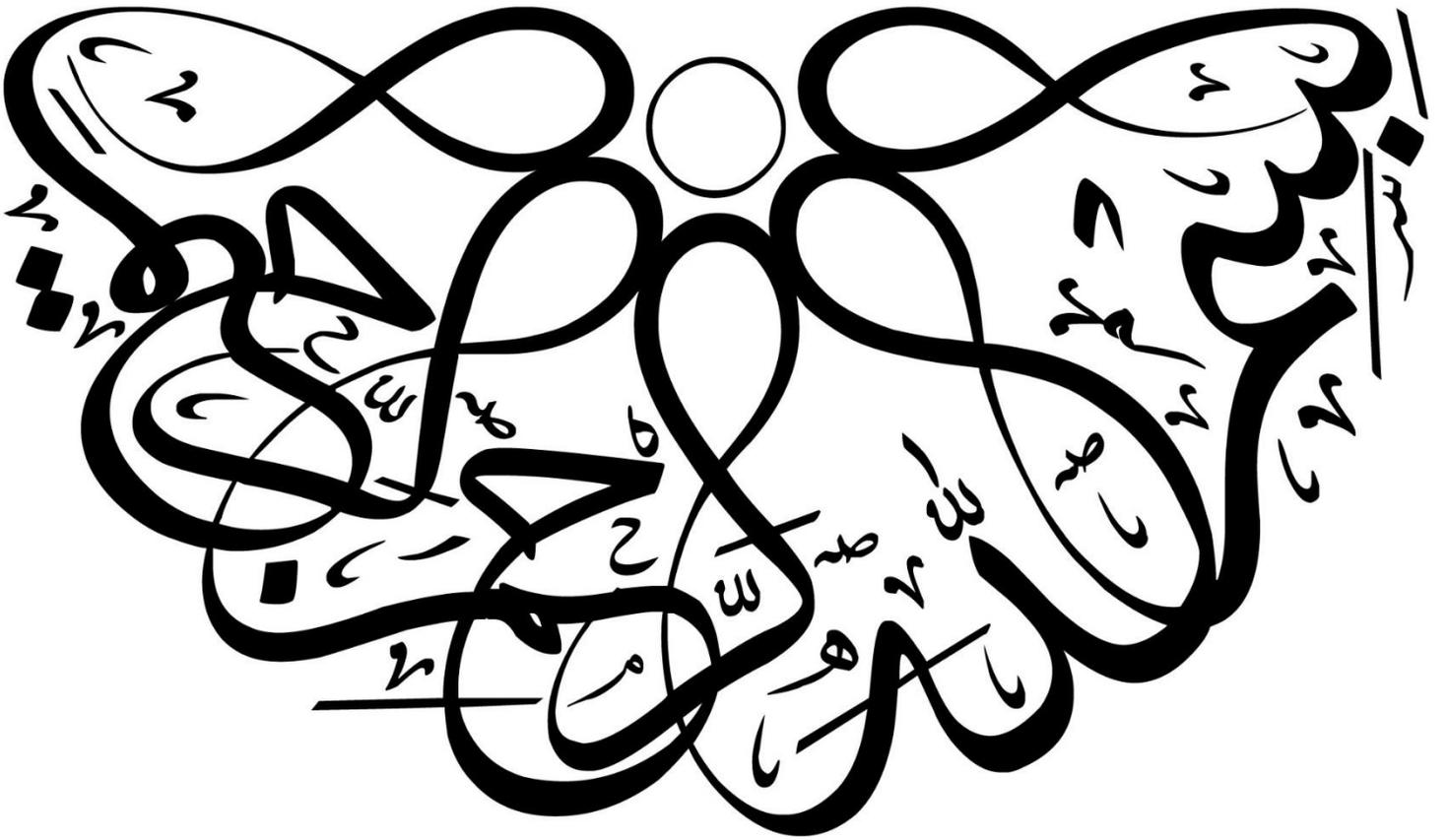
Le : lundi 27 juin 2022

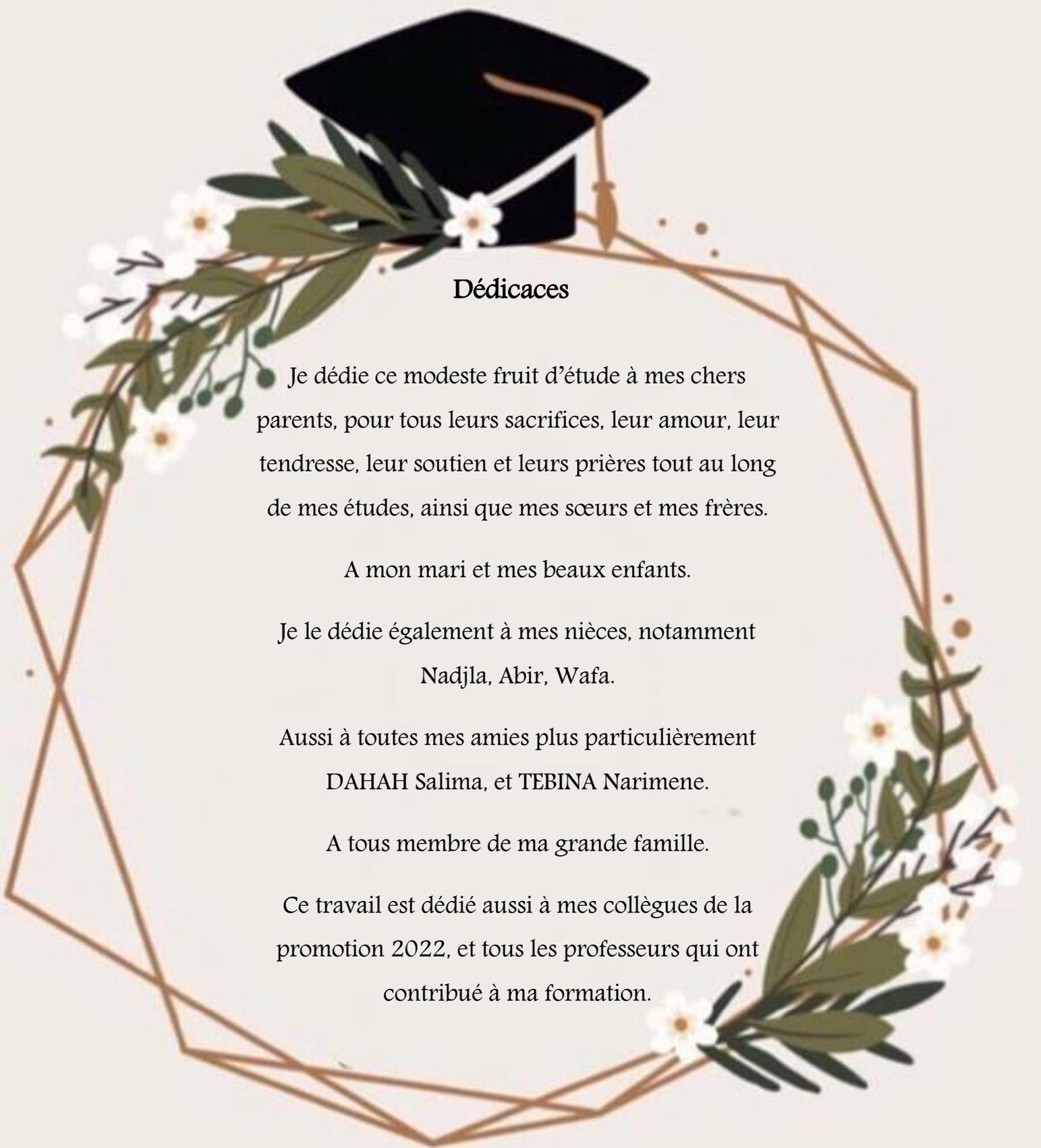
ESTIMATION DES PROPRIETES CRITIQUES (TEMPERATURE ET PRESSION) POUR LES FLUIDES FRIGORIGENES A L'AIDE D'ASPEN HAYSYS

Jury :

Mme. REHALI HANANE	MCA	Université de Biskra	Président
Dr. LAIADHI DJMOUI	MCB	Université de Biskra	Examineur
Pr. MERZOUGI ABDELKRIM	Pr	Université de Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2021 - 2022





Dédicaces

Je dédie ce modeste fruit d'étude à mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études, ainsi que mes sœurs et mes frères.

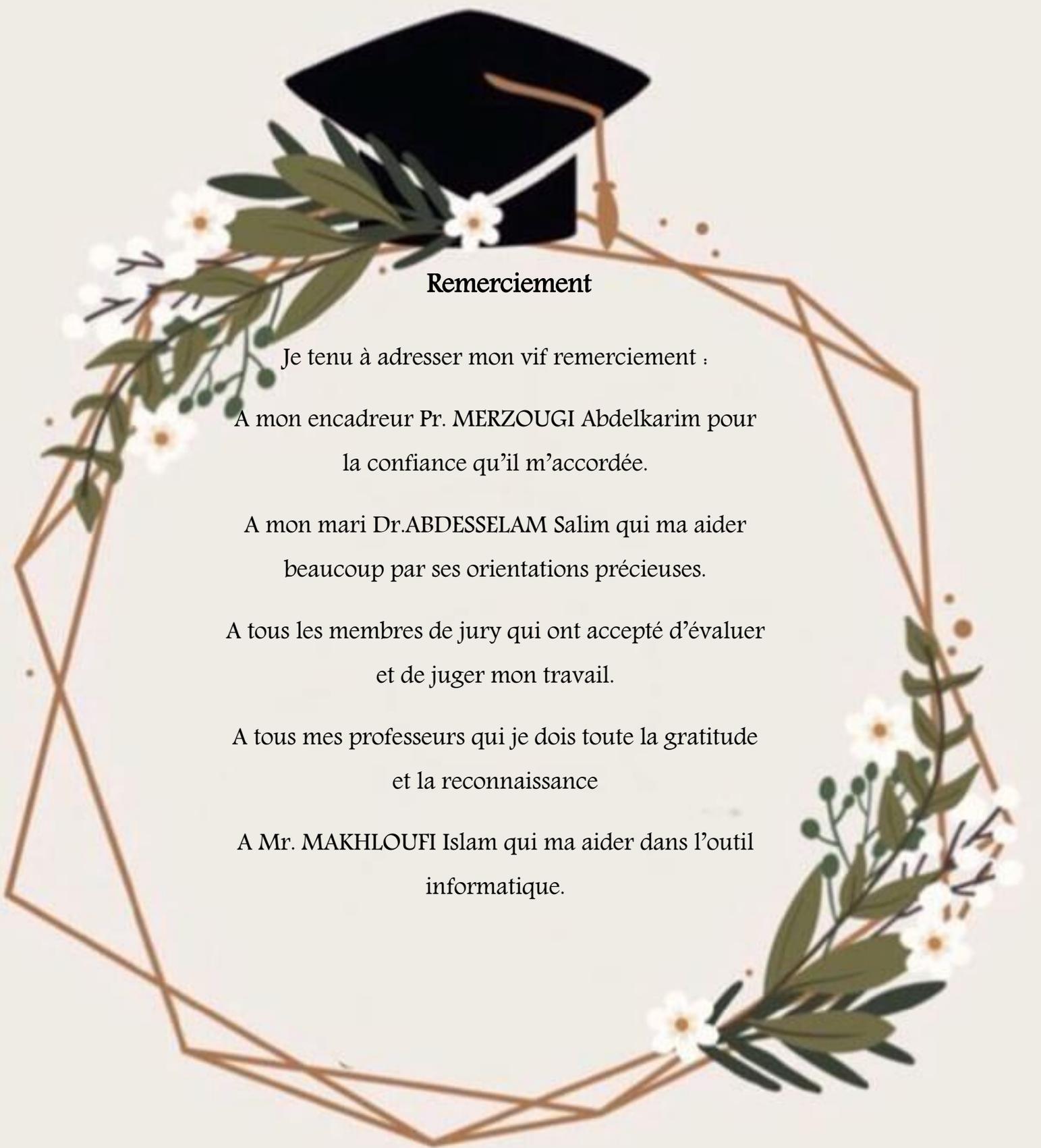
A mon mari et mes beaux enfants.

Je le dédie également à mes nièces, notamment
Nadjla, Abir, Wafa.

Aussi à toutes mes amies plus particulièrement
DAHAH Salima, et TEBINA Narimene.

A tous membre de ma grande famille.

Ce travail est dédié aussi à mes collègues de la promotion 2022, et tous les professeurs qui ont contribué à ma formation.



Remerciement

Je tenu à adresser mon vif remerciement :

A mon encadreur Pr. MERZOUGI Abdelkarim pour
la confiance qu'il m'accordée.

A mon mari Dr.ABDESSELAM Salim qui ma aider
beaucoup par ses orientations précieuses.

A tous les membres de jury qui ont accepté d'évaluer
et de juger mon travail.

A tous mes professeurs qui je dois toute la gratitude
et la reconnaissance

A Mr. MAKHLOUFI Islam qui ma aider dans l'outil
informatique.

Sommaire

Dédicaces	
Remerciements	
Sommaire	i
Liste des Figures	iv
Liste des tableaux	vi
Nomenclature	viii
Introduction générale	1
Chapitre I :	Aperçu sur les fluides frigorigènes
I.1 Introduction	3
I.2 Les fluides frigorigènes	3
I.2.1 Quelques étapes historiques	3
I.2.2 Différents types de fluides frigorigènes	5
I.2.2.a Les frigorigènes naturels	5
I.2.2.b Les frigorigènes anthropiques	5
I.2.3 Nomenclature	6
I.3 Critère de choix d'un fluide	7
I.3.1 Critères thermodynamiques	7
I.3.2 Critères environnementaux	7
I.3.3 Critère de sécurité	9
I.3.4 Critères économiques	9
I.4 Conclusion	10
Chapitre II :	Généralité sur la thermodynamique et les équilibres de phases
II.1 Introduction	11
II.2 La thermodynamique	11
II.2.1 Système thermodynamique	12
II.2.2 Etat d'un système thermodynamique	12
II.2.3 Equation d'état	13

II.2.4 Evolution ou transformation du système	14
II.3 Notion de phase	14
II.3.1 Les diagrammes de phases	15
II.3.2 La règle des phases (de Gibbs)	15
II.4 Comportement de phases des mélanges binaires	18
II.4.1 A basse température et basse pression	18
II.4.1.1 Etat azéotrope	19
II.4.1.2 Point azéotrope	19
II.4.2 A haute température et haute pression	20
II.4.2.1 Définitions du point critique	20
II.4.2.2 Lieu du point critique	21
II.5 Equilibre des phases	22
II.5.1 Description des équilibres	23
II.5.2 Fugacité et coefficient de fugacité	25
II.5.3 Fugacité et activité	25
II.5.4 Les équilibres liquide-vapeur (ELV)	26
II.6 Conclusion	27
Chapitre III :	Modélisation des ELV et simulation
III.1 Introduction	28
III.2 Modélisation mathématique	28
III.3 Modèles des équations d'état	29
III.3.1 Equation d'état de Van Der Waals 1873	29
III.3.2 Equation de Clausius (proposé en 1880)	30
III.3.3. Equation d'état de Redlich-Kwong (1948)	31
III.3.4 L'équation de Joffe et Zudkevith (1966)	31
III.3.5 Equation d'état de SOAVE-REDLICH-KWONG (1972)	32
III.3.6 Equation de Peng-Robinson 1976	33
III.3.7 Equation d'état d'ADACHI-LU-SUGIE (1983)	34
III.3.8 Equation d'état de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (1986)	34
III.3.9 Equation d'état Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson ...	35
III.3.10 Règle de mélange conventionnel	36
III.4 La simulation des procédés	36

III.4.1 Définition et objectif de la simulation	37
III.4.2 Modèles et simulation	37
III.5 Le simulateur	38
III.5.1 L'Utilisation du simulateur	38
III.5.2 Principe de fonctionnement d'un simulateur	38
III.5.3 Mode de fonctionnement	39
III.6 Présentation d'ASPEN-Plus	40
III.6.1 Le logiciel ASPEN plus HYSYS	41
III.6.3 Présentation de HYSYS	41
III.6.4 Fonctionnement de HYSYS	42
III.7 Conclusion	42
Chapitre IV : Résultats et discussions	
IV.1 Introduction	43
IV.2 Exposition de l'étude	43
IV.3 Systèmes binaires contenant les hydrocarbures	44
IV.3.1 Le mélange Ethane (1) + Propane (2)	45
IV.3.2 Le mélange Neopentane (2,2-dimethylpropane) (1) + propane (2)	47
IV.3.3 Le mélange n-Pentane (1) + n-Hexane (2)	49
IV.3.4 Le mélange n-Octane (1) + n- Nonane (2)	51
IV.3.5 Interprétation des résultats	53
IV.4 Systèmes binaires contenant le dioxyde de carbone	53
IV.4.1 Le mélange Dioxyde de carbone (1) +n-Décane(2)	54
IV.4.2 Le mélange Dioxyde de carbone (1) + Sulfure d'hydrogène(2)	56
IV.4.3 Le mélange Dioxyde de carbone (1) + Cyclohexane (2)	58
IV.4.4 Interprétation des résultats	60
IV.5 Comparaison des résultats de simulation	60
IV.5.1 Interprétation des résultats	64
IV.6 Conclusion	65
Conclusion générale	66
Annexe	
Bibliographie	

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 :	La progression des types des réfrigérants. [3]	5
Figure I.2 :	Schéma qui représente le phénomène de destruction de la couche d'Ozone. [7]	8

Chapitre II

Figure II.1 :	Délimitation d'un système. [15]	12
Figure II.2 :	Transformation du système par échange d'énergie (Q ou W) avec le milieu extérieur. [15]	14
Figure II.3 :	Diagrammes de phase (P, T) d'un corps pur. [19]	16
Figure II.4 :	Lentille isotherme méthanol(1)/eau(2) à 50°C. [21]	17
Figure II.5 :	Diagramme d'équilibre liquide-vapeur (a : isotherme, b : isobare). [23]	18
Figure II.6 :	Différentes configurations du comportement azéotropique de mélanges binaires. [22]	19
Figure II.7 :	Relation pression-température et volume pour un corps pur. [20]	20
Figure II.8 :	Apparition du point critique dans un diagramme de phases binaire tel que $T_{cl} = \text{Min} \{T_{c1}, T_{c2}\}$; (a) : $T = T_{cl}$ et (b) : $T = T_{cl} + \varepsilon$. [22]	21
Figure II.9 :	Ligne des points critiques LPC dans le plan P-x1, y1. [4]	22
Figure II.10 :	Lieu des points critiques d'un système binaire dans le plan P-T ; (ligne bleu) : lieu des points critiques, (ligne noire) : courbe de vaporisation et (+) : point critique des corps purs. [4]	22
Figure II.11 :	Équilibre de phases. [12]	23
Figure II.12 :	Equilibre liquide –vapeur. [21]	26
Chapitre III		
Figure III.1 :	Logigramme pour la modélisation et la simulation d'un processus. [35]	38
Figure III.2	Classifications de simulateurs selon le mode de fonctionnement. [36]	39

Figure III.3 :	Présentation d'ASPEN-Plus. [40]	40
Figure III.4 :	Présentation de HYSYS.	41
Chapitre IV		
Figure IV.1 :	Représentation graphique des Lieus des points critique de système : Ethane (1)+Propane (2)	46
Figure IV.2 :	Représentation graphique des lieux des points critiques du système : Neopentane (1) + propane (2)	48
Figure IV.3 :	représentation graphique des lieux des points critiques de système : n-Pentane (1) + n-Hexane (2)	50
Figure IV.4 :	Représentation graphiques des lieux des points critiques du système : n-Octane (1) + n- Nonane (2)	52
Figure IV.5 :	Représentation graphiques des lieux des points critiques du système : Dioxyde de carbone (1) +n-Décane(2)	55
Figure IV.6 :	Représentation graphiques des lieux des points critiques du système : Dioxyde de carbone (1) + Sulfure d'hydrogène(2)	57
Figure IV.7 :	Représentation graphiques des lieux des points critiques du système : Dioxyde de carbone (1) + Cyclohexane (2)	59

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 :	Classification des niveaux de GWP sur 100 ans. [9]	9
----------------------	--	---

Chapitre IV

Tableau IV.1 :	Liste des 13 composés purs étudiés et leurs propriétés. [20][42-43]	44
-----------------------	---	----

Tableau IV.2 :	Les points critiques calculés à partir des modèles thermodynamiques à l'aide d'ASPEN-HYSYS pour le système : Ethane (1) + Propane (2).	45
-----------------------	--	----

Tableau IV.3 :	Les points critiques calculés à partir des modèles thermodynamiques à l'aide d'ASPEN-HYSYS pour le système : Neopentane (2,2-dimethylpropane) (1) + propane (2).	47
-----------------------	--	----

Tableau IV.4 :	Les points critiques calculés à partir des modèles thermodynamiques à l'aide d'ASPEN-HYSYS pour le système : n-Pentane (1) + n-Hexane (2).	49
-----------------------	--	----

Tableau IV.5 :	Les points critiques calculés à partir des modèles thermodynamiques à l'aide d'ASPEN-HYSYS pour le système : n-Octane (1) + n- Nonane (2).	51
-----------------------	--	----

Tableau IV.6 :	Les points critiques calculés à partir des modèles thermodynamiques à l'aide d'ASPEN-HYSYS pour le système : Dioxyde de carbone (1) +n-Décane(2).	54
-----------------------	---	----

Tableau IV.7. :	Les points critiques calculés à partir des modèles thermodynamiques à l'aide d'ASPEN-HYSYS pour le système : Dioxyde de carbone (1) + Sulfure d'hydrogène(2)	56
------------------------	--	----

Tableau IV.8 :	Les points critiques calculés à partir des modèles thermodynamiques à l'aide d'ASPEN-HYSYS pour le système : Dioxyde de carbone (1) + Cyclohexane (2)	58
-----------------------	---	----

Tableau IV.9 :	les valeurs calculées des points critiques et les écarts relatifs (ER%) concernant le mélange Ethane (1) + Propane (2).	61
-----------------------	---	----

Tableau IV.10 :	les valeurs calculées des points critiques et les écarts relatifs	61
------------------------	---	----

	(ER%) concernant le mélange Ethane (1) + Propane (2).	
Tableau IV.11 :	les valeurs calculées des points critiques et les écarts relatifs (ER%) concernant le mélange n-Pentane (1) + n-Hexane (2).	62
Tableau IV.12 :	les valeurs calculées des points critiques et les écarts relatifs (ER%) concernant le mélange n-Octane (1) + n-Nonane (2).	62
Tableau IV.13 :	les valeurs calculées des points critiques et les écarts relatifs (ER%) concernant le mélange Dioxyde de carbone (1) + n-Décane (2).	63
Tableau IV.14 :	les valeurs calculées des points critiques et les écarts relatifs (ER%) concernant le mélange Dioxyde de carbone (1) + Sulfure d'hydrogène (2).	63
Tableau IV.15 :	les valeurs calculées des points critiques et les écarts relatifs (ER%) concernant le mélange Dioxyde de carbone (1) + Cyclohexane (2).	64
Tableau IV.16 :	Classification des modèles thermodynamique selon leur précision.	65
 Annexe		
Tableau A :	travaux similaires obtenus par d'autres chercheurs contient les valeurs calculées des points critiques ainsi que les écarts relatifs (ER). [12] [20]	69

Nomenclature

Lettres latines

A	Coefficient dans des équations d'états.
<i>a</i>	Paramètre de l'équation d'état (l'interaction attractive entre les molécules)
<i>a</i>	L'activité
<i>b</i>	Paramètre de l'équation d'état (volume d'exclusion ou covolume molaire)
B	Coefficient dans des équations d'états.
<i>d</i>	La dérivé
<i>f</i>	La fugacité
<i>f</i>	Fonction polynomiale
G	Enthalpie libre de GIBBS [J]
<i>g^ε</i>	Energie de Gibbs d'excès.
U	Energie interne [J]
<i>U</i>	désigne les variables d'états
<i>k_{ij}</i>	Paramètre d'interaction binaire
M	Masse molaire [g.mol ⁻¹]
<i>m</i>	La masse [g]
<i>m</i>	Une fonction du facteur acentrique
<i>n</i>	Nombre de moles [mol]
N	Nombre des points totaux
<i>N</i>	Nombre de composants
P	Pression [bar], [Mpa]
R	Constante universelle des gaz parfaits [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
<i>R</i>	Nombre de contraintes
S	L'entropie
T	Température [K]

v	Volume molaire [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
V	Volume [m^3]
x	Fraction molaire de la phase liquide
y	Fraction molaire de la phase vapeur
Z	Facteur de compressibilité
W	Energie de travail
Q	Energie de chaleur

Lettres grecques

α	Coefficient ou terme correctif
ρ_c	Densité critique
ω	Facteur acentrique
v	Variance
Φ	Nombre de phases
φ	Coefficient de fugacité
$\Delta\%$	Ecart absolu
γ_i	Coefficient d'activité
Ω_a	Constate intervenant dans le paramètre d'une équation d'état
Ω_b	Constate intervenant dans le paramètre d'une équation d'état
σ	Dérivée partielle
μ	Potentiel chimique

Indices et exposants

c	Propriété critique
i, j	Espèce moléculaire
r	Propriété Réduite
1	Corps pur le plus volatil
2	Corps pur le moins volatil
$^\circ$	Etat de référence

*	Grandeur à température réduite
<i>exp</i>	Exponentiel
<i>m</i>	mélange
sat	Etat de saturation
β	Phase quelconque
α	Phase quelconque
cal	Propriété calculée

Abréviations

ASPEN	Advanced System for Process Engineering
CCNUCC	Convention Cadre des Nations Unies pour le Changement Climatique
CFC	Chlorofluorocarbures
COP	Coefficient de performance
ELV	Equilibre Liquide-Vapeur
ER	Ecart Relatif
EOS	Equations Of State EOS
EXP	Donnée Expérimentale
GWP	Potentiel de réchauffement d'un gaz (Gaz Warning Potential)
HCFC	Hydrochlorofluorocarbures
HFC	Hydrofluorocarbure
L	Phase Liquide
LPC	Lieu Point Critique
LV	Liquide-Vapeur
Min	Minimum
MIT	Massachusetts Institute of Technology
ODP	Potentiel de destruction d'ozone (Ozone Depleting Potential)
PAO	Potentiel d'Appauvrissement de l'Ozone
PDF	Process Flow Diagrams

PR	Equation de Peng-Robinson
PRG	Potentiel de réchauffement global
PRSV	Peng-Robinson-Stryjek-Vera
R	Réfrigérant
RKS	Equation de Redlich Kwong Soave
RTOC	Refrigeration Technical Options Committee
SAO	Substances chimiques qui Appauvrissent la couche d'Ozone
VdW	Equation de van der Waals
UNEP	Un environnement programme

Introduction générale

Les fluides frigorigènes sont au cœur de deux principales menaces pour l'environnement : le phénomène de l'appauvrissement de la couche d'ozone et le réchauffement climatique qui sont les deux problèmes très controversés de ces dernières années. Des efforts considérables ont été déployés depuis un certain temps pour étudier ces fluides dont le but est de trouver de nouveaux fluides écologiques, ou l'impact sur le réchauffement climatique, et sur la couche d'ozone est faible.

Dans les procédés industriels mettant en œuvre des fluides frigorigènes, la connaissance des propriétés critiques des corps purs et des mélanges est d'une grande importance. Ces paramètres permettent en effet de prévoir le comportement des substances dans un large intervalle de températures et de pressions et de définir ainsi les conditions d'existence de leurs différentes phases.

Les mesures expérimentales de ces propriétés critiques des mélanges n'est pas pratique en raison des limitations en termes de temps et de coûts. A cause de cette difficulté de mesurer, la capacité d'avoir des méthodes fiables pour corréler et prédire ces propriétés est hautement souhaitable. La littérature montre que l'estimation des propriétés critiques des mélanges augmente rapidement.

Dans le cadre de cette thèse, nous allons intéresser à l'estimation des paramètres critiques (T_c , P_c) de sept mélanges binaires des fluides frigorigènes, par l'utilisation de quatre modèles thermodynamique à l'aide de logiciel de simulation ASPEN-HYSYS ; Ces mélanges sont divisés en deux familles, la première contient les hydrocarbures et la deuxième à la base de dioxyde de carbone. Nous étudierons ces mélanges, on déterminant leurs points critiques (les températures critiques et les pressions critiques), qui seront comparées avec les données expérimentales trouvées dans les littératures.

Afin de cerner les différents aspects de ce sujet, nous avons divisé le travail faisant l'objet de cette thèse en quatre chapitres.

- Le premier chapitre donne un aperçu sur les fluides frigorigènes, définition, classification, codification, et enfin traite leurs critères du choix.

- Le deuxième chapitre comprend un bref rappel des connaissances thermodynamique, qui comporte quelques notions de base, une description des comportements de phases, et les équilibres et les diagrammes de phases.
- Le troisième chapitre présente une revue bibliographique sur la modélisation, les modèles thermodynamiques, la simulation, et le simulateur ASPEN HAYSYS.
- Le quatrième chapitre serait entièrement consacré à la présentation des résultats de la simulation pour les différents systèmes binaires, ainsi que leurs discussions et interprétations.

Enfin, on termine ce travail par une conclusion générale qui résume les résultats qui nous semblent les plus importants.

Chapitre I

• Aperçu sur les fluides frigorigènes

I.1. Introduction

I.2. Les fluides frigorigènes

I.2.1. Quelques étapes historiques

I.2.2. Différents types de fluides frigorigènes

I.2.3. Nomenclature

I.3.1. Critères thermodynamiques

I.3.1. Critères thermodynamiques

I.3.2. Critères environnementaux

I.3.3 Critère de sécurité

I.3.4 Critères économiques

I.4. Conclusion

Chapitre I : Aperçu sur les fluides frigorigènes

I.1 Introduction

A cause des accords environnementaux sur les réfrigérants, l'industrie frigorifique traverse aujourd'hui une période de transition, qui oblige les acteurs du froid à faire des avancées technologiques sur les fluides frigorigènes et les équipements frigorifiques.

Ce chapitre présente un aperçu sur les fluides frigorigènes (historique, types et nomenclature) ainsi que les principales réglementations en vigueur dans ce domaine. Et dernièrement les critères de choix d'un fluide tel que leurs impacts sur l'environnement (le potentiel de destruction de la couche d'ozone (ODP), le pouvoir de réchauffement global (GWP), et autres.

I.2 Les fluides frigorigènes

Un fluide frigorigène (ou réfrigérant) est un fluide pur ou un mélange de fluides purs présents en phase liquide, gazeuse ou les deux à la fois en fonction de la température et de la pression de celui-ci. La principale propriété des fluides frigorigènes est de s'évaporer à une faible [température](#) sous [pression atmosphérique](#). Ils sont utilisés dans les systèmes de production de [froid](#) (climatisation, congélateur, [réfrigérateur](#), ...etc.)

Les fluides réfrigérants sont sélectionnés principalement pour leur grande propriété d'absorption de chaleur (calories) lorsqu'ils passent de leur phase liquide à leur phase gazeuse (la chaleur absorbée par le fluide lors du changement d'état est appelée : chaleur latente de vaporisation). Les réfrigérants sont utilisés purs ou en mélange dans les métiers du froid et de la climatisation. Certains de ces fluides peuvent être toxiques, inflammables, destructeurs de la couche d'ozone et participant à l'effet de serre [1].

I.2.1 Quelques étapes historiques

En résumé la progression des frigorigènes à travers quatre générations : [2]

- Première génération (1830-1930) fonctionnement à tout prix : CO_2 , NH_3 , SO_2 , $HCOOCH_3$, HCl , H_2OCCl_4 CHC . La première production mécanique de refroidissement en 1834 où EthylEther a été utilisé ces fluides.

- Deuxième génération (1931-1990) sécurité et durabilité : *CFC, HCFC, HFC, NH₃, H₂O*. Ces fluides sont arrivés dans les années 1930 sous la forme de fluides de synthèse, offrant performance, sécurité et durabilité. Les chlorofluorocarbures (*CFC*) sont les fluides qui ont été les plus utilisés de cette génération. Et plus tard, les frigorigènes *HCFC* ont été introduits principalement dans le secteur de la climatisation. Les *CFC* sont des substances appauvrissant la couche d'ozone, ce qui explique leur élimination progressive par l'accord international appelé Protocole de Montréal depuis 1987.
- Troisième génération (1990-2010) protection de la couche d'ozone *HCFC, HFC, NH₃, H₂O, CO₂*. Cependant, en 1992 avec l'amendement de Copenhague, les *HCFC* ont été inclus dans un groupe d'élimination. Le protocole de Montréal limite la production des *HCFC* en plusieurs étapes : 1996 (geler au cap calculé), 2004 (65%), 2010 (25%), 2015 (10%) et 2020 (0.5%) avec une totale élimination en 2030 dans les pays développés (UNEP, 2007). Les *HFC* sont apparus sur le marché à cause du Protocole de Montréal. Dans le Protocole de Kyoto (1997), les fluides *HFC* (gaz F) sont placés dans le panier des gaz à effet de serre contrôlés car ils ont un potentiel de réchauffement global élevé (PRG).
- La quatrième génération a commencé de 2010, où il est pris en compte les indicateurs suivants : réchauffement planétaire, ODP sera faible ou nul, GWP faible, court durée de vie atmosphérique et haute efficacité. Les *HFO* sont la quatrième génération de réfrigérants. Ces frigorigènes synthétiques sont catégorisés comme suit : ODP = 0, avec un PRG faible et avec des propriétés thermodynamiques similaires de quelques *HFC*. La Figure (I-1) résume la progression des types des réfrigérants.

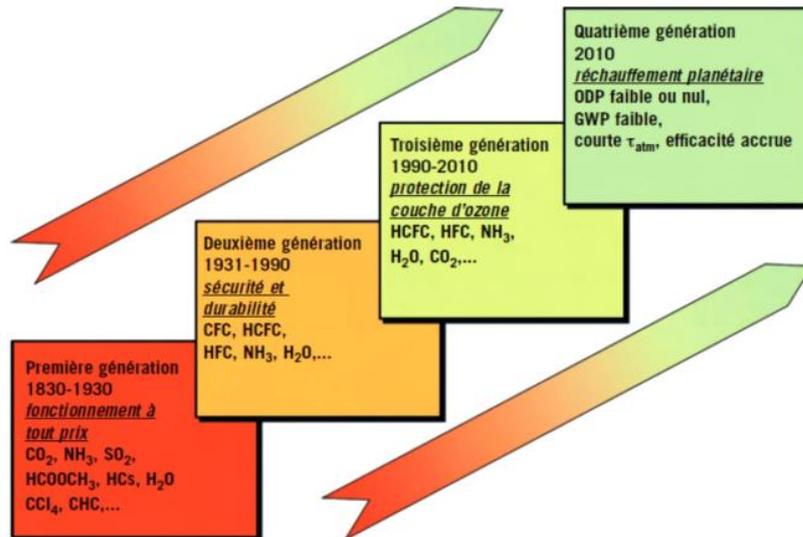


Figure I.1 : La progression des types des réfrigérants. [3]

I.2.2 Différents types de fluides frigorigènes

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

Les fluides frigorigènes utilisés sont divisées en deux familles : [4]

I.2.2.a Les frigorigènes naturels

Tels que l'eau, dioxyde de carbone, hydrocarbures (méthane, propane), ammoniac, dioxyde de soufre, etc. L'utilisation de ces fluides entraîne, pour des raisons de sécurité humaines et de respecter l'environnement. Certains de ces fluides sont inflammables (hydrocarbure), toxiques (SO₂) ou les deux en même temps (NH₃). D'autre part, ils sont facilement disponibles, peu couteux et leur influence sur l'environnement est limité mais non nulle (ex : CO₂, CH₄,...).

I.2.2.b Les frigorigènes anthropiques

Il s'agit de substances chimiques qui sont créées par l'être humain pour améliorer et compenser les inconvénients des fluides naturels. Les chercheurs dérivent des alcanes tels que CH₄ et C₂H₆ par substitution de H par F et Cl.

Les anciens frigorigènes (1930 à 1975) sont : [4] [5]

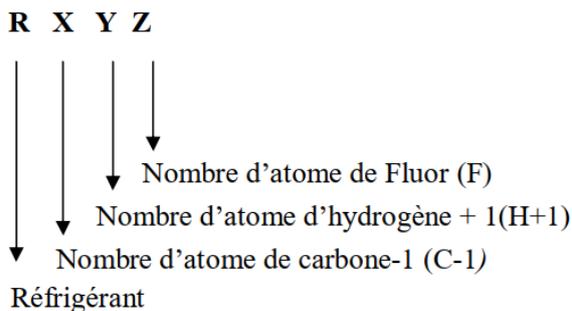
Les chlorofluorocarbures CFC, ils sont dits fortement halogénés, ils contiennent du chlore et de fluor, comme le R11CFCl₃, R12CF₂Cl₂ sont appelé encore fréon. Ils sont très stables et ont une grande durée de vie dans l'atmosphère (durée de vie entre 50 et 250 ans).

Les Hydrochlorofluorocarbures ou les **HCFC** comme le (R22 CHF₂Cl) sont partiellement halogénés et contiennent moins de chlore et de fluor que les CFC. Les CFC et HCFC sont des gaz contenant du chlore et ce chlore détruit la couche d'ozone par une réaction chimique en chaîne. On peut dire ou de conclure que ces derniers sont la cause principale d'appauvrissement de la couche d'ozone, et ils ont également un impact sur l'effet de serre.

Hydrofluorocarbures (HFC) sont des composés de carbone, de fluor et d'hydrogène. Ils sont apparus comme substitués des CFC et HCFC. Ils sont appelés substances de substitution. Les HFC possèdent des propriétés techniques similaires à celles des CFC permettant de les utiliser comme fluides réfrigérants (ex : R134a (CF₃-CH₂F)).

I.2.3 Nomenclature

La nomenclature des fluides frigorigènes est donnée par la norme ANSI/ASHRAE 34. La codification Rxyz des fluides suit des règles précises et permet dans la plupart des cas de déduire la nature et même la formule chimique du fluide : [4]



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

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

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

Pour plus d'informations sur la nomenclature des fluides frigorigènes, vous pouvez revenir aux littératures détaillées dans ce sujet.

I.3 Critère de choix d'un fluide

Le choix d'un fluide se fait en fonction de ses propriétés thermodynamique, mais également en fonction d'autres critères tels que des critères de sécurité et notamment son action sur l'homme, son impact sur l'environnement, son coût :

I.3.1 Critères thermodynamiques

- Bonnes propriétés thermodynamiques en générale ;
- Puissance frigorifique volumétrique élevée ;
- Température critique élevée : Une température critique élevée entraîne d'une part une COP (coefficient de performance) plus élevée en raison de la surchauffe plus faible du compresseur et des pertes de gaz de détente plus faibles. D'autre part, puisque la pression de vapeur sera faible lorsque la température critique est élevée, la capacité volumétrique sera plus faible pour les réfrigérants ayant des températures critiques élevées. Pour la plupart des réfrigérants, le rapport entre le point d'ébullition normal et la température critique est compris entre 0.6 et 0.7. Ainsi, le point d'ébullition normal est un bon indicateur de la température critique du réfrigérant.
- Point de congélation basse ;
- Taux de compression inférieur à 10 (pression condensation/pression évaporation) ;
- Pression adaptée aux matériels et aux conditions d'utilisations ;
- Miscibilité avec le lubrifiant ;
- Stabilité chimique et thermique. [6] [2]

I.3.2 Critères environnementaux

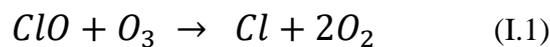
- **Potentiel de destruction de la couche d'ozone (ODP/PAO) :**

La destruction de la couche d'ozone stratosphérique, essentielle à la vie sur la terre est due à l'émission dans l'atmosphère des substances chimiques qui appauvrissent la couche d'ozone (SAO). Ces substances sont essentiellement les hydrocarbures chlorés en particulier, les chlorofluorocarbures (CFC) et les hydrochlorofluorocarbures (HCFC), même si ces fluides frigorigènes possèdent des excellentes propriétés physiques, la présence des chlores dans leur structure est le principal facteur de la perturbation.

Le rôle de la couche d'Ozone est de protéger notre organisme, et notre environnement contre certains rayons solaires (les ultraviolets type B). La couche d'Ozone filtre les radiations provenant de ces rayonnements. En effet, sa destruction entraîne une émission massive de la radiation des rayons UV B sur la surface de la terre. Et cette

radiation contribue entre autre à la stérilisation des végétaux et provoque le cancer de la peau et les cataractes pour l'homme, elle entraîne aussi une réduction du système immunitaire. Puisque l'Ozone est formé de trois atomes d'oxygène, quand une fuite de fluide frigorigène aura lieu, l'atome du chlore de ces fluides qui vient d'être libéré peut enlever facilement un atome d'oxygène de l'Ozone, il y a alors présence d'une réaction chimique ; Cette même chlore peut arracher plusieurs atomes d'oxygène de l'Ozone (voir la figure I.2). (Il peut effectuer de 100 à 10000 réactions). Exemple lors d'une fuite de R22 : [7]

Voici la réaction qui pourrait être produite après :



Pour pouvoir éviter la destruction de la couche d'Ozone, la Convention de Vienne pour la protection de la couche d'Ozone et le Protocole de Montréal relatif aux SAO ont été adoptés en 1987, accompagné plus tard de quelques amendements.

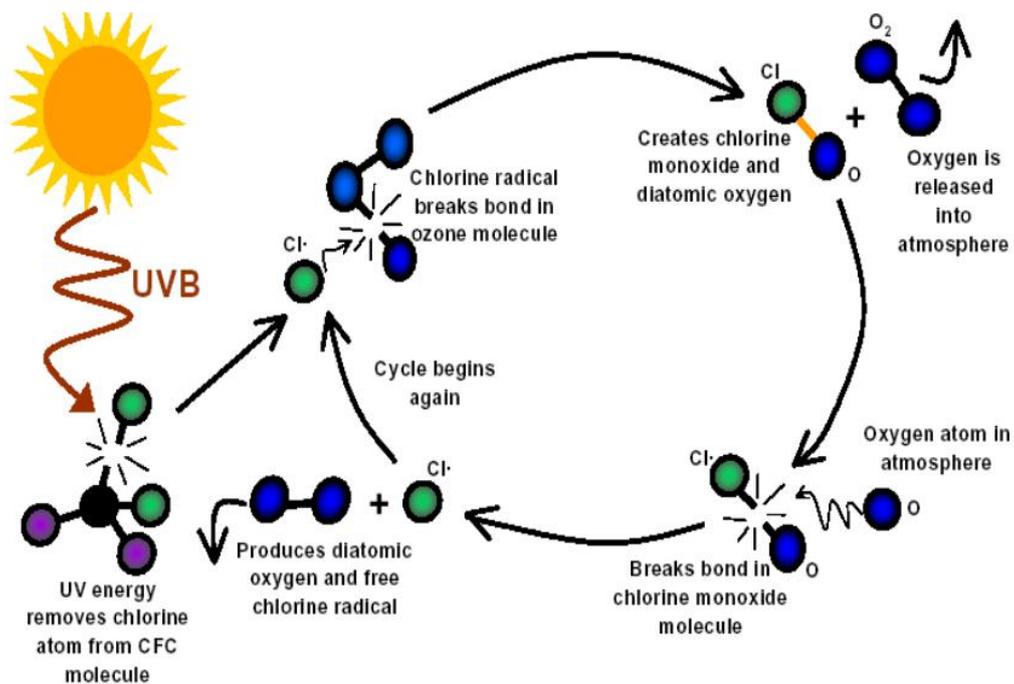


Figure I.2 : Schéma qui représente le phénomène de destruction de la couche d'Ozone. [7]

• **Potentiel de réchauffement planétaire (GWP/PRG)**

A part la destruction de la couche d'Ozone, les gaz comme CFC, les HCFC, ainsi que les HFC (fluides de remplacement qui sont neutres vis-à-vis de la couche d'ozone) contribuent à l'effet de serre ; Responsable du bouleversement climatique, ayant de

lourdes conséquences pour le milieu naturel. Exemple : La fonte des glaces polaires et la désertification. Il perturbe aussi les chaînes alimentaires et a des effets sur l'agriculture, les pêcheries et la diversité biologique. En plus, c'est l'augmentation des gaz à effet de serre qui provoque le réchauffement de la planète.

En outre, les fluides naturels tels l'ammoniac quoique non dangereuse pour la couche d'Ozone, ont aussi un impact négatif pour l'environnement. En effet, ils augmentent le taux d'acidification de notre environnement naturel proche, détruisant entre autres la faune et la flore. C'est ainsi que la Convention Cadre des Nations Unies pour le Changement Climatique (CCNUCC) et le Protocole de Kyoto ont été adoptés par la communauté internationale [7] [8].

L'impact climatique direct des réfrigérants peut être exprimé avec leur potentiel de réchauffement global (GWP). Dans la publication du PNUE RTOC 2014 Rapport d'évaluation, il y a une classification du GWP avec un horizon de 100 ans. Ceci est présenté dans le tableau I.1 [9].

GWP 100 ans	Classification
<30	Ultra-bas ou négligeable
<100	Très bas
< 300	Bas
300 - 1000	Médium
>1000	Elevé
>3000	Très élevé
>10000	Ultra-élevé

Tableau I.1 : Classification des niveaux de GWP sur 100 ans. [9]

I.3.3 Critère de sécurité

- Non inflammable ;
- Non toxique pour l'homme à faible concentration. [6]

I.3.4 Critères économiques

- Le prix ;
- Incidence du choix du fluide frigorigène sur le prix de l'installation ;
- Disponibilité du frigorigène. [10]

I.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté un bref aperçu sur les fluides frigorigènes, où nous avons rapporté et analysé les principales données sur ces substances, définition, classification, codification, et on a aussi essayé de maintenir la possibilité de choix du fluide frigorigène (pur ou mélange) pour optimiser les performances en termes d'efficacité et d'impact sur l'environnement, mais aussi de sécurité et de coût.

Chapitre II

- Généralité sur la thermodynamique et les équilibres de phases

II.1 Introduction

II.2 La thermodynamique

II.2.1 Système thermodynamique

II.2.2 Etat d'un système thermodynamique

II.2.3 Equation d'état

II.2.4 Evolution ou transformation du système

II.3 Notion de phase

II.3.1 Les diagrammes de phases

II.3.2 La règle des phases (de Gibbs)

II.4 Comportement de phases des mélanges binaires

II.4.1 A basse température et basse pression

II.4.2 A haute température et haute pression

II.5 Equilibre des phases

II.5.1 Description des équilibres

II.5.2 Fugacité et coefficient de fugacité

II.5.3 Fugacité et activité

II.5.4 Les équilibres liquide-vapeur (ELV)

II.6 Conclusion

Chapitre II : Généralité sur la thermodynamique et les équilibres de phases

II.1 Introduction

Pour l'estimation des propriétés critiques des fluides frigorigènes, on a besoin de quelques connaissances dans le domaine thermodynamique concernant les phases et ses équilibres.

Au cours de ce chapitre nous nous intéresserons essentiellement à la description des comportements de phases des systèmes binaires sous basse et haute pression cela nous conduira essentiellement à voir comment représenter les diagrammes de phase qui seront suivies avec quelques notions théoriques liées aux équilibres des phases et plus particulièrement les équilibres liquide-vapeur (VLE).

II.2 La thermodynamique

La thermodynamique est la science des transformations de l'énergie. Elle permet de prévoir la quantité totale d'énergie qu'un système doit échanger avec l'extérieur pour passer d'un état d'équilibre à un autre. Et elle étudie les caractéristiques énergétiques relatives à la transformation de la matière qu'elle soit physique (production de travail ou de chaleur, changement d'état physique) ou chimique (réactions chimiques) [11] [12].

La meilleure représentation des propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges, en particulier les équilibres des phases, dans des intervalles de température et de pression très larges est nécessaire pour optimiser et développer les procédés des industries chimiques, biochimiques et environnementaux [4].

La thermodynamique de l'équilibre repose essentiellement sur deux principes :

- Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation de l'énergie et permet de faire un bilan énergétique entre un système et le milieu extérieur. Cependant l'évolution du système ne dépend pas du chemin suivi pour faire cette transformation, en fait ce premier principe ne précise pas le sens de l'échange énergétique.
- Le deuxième principe de la thermodynamique qui traite l'évolution d'une transformation de la matière, et est un principe qui précise le sens de cette évolution et introduit la notion d'irréversibilité d'un phénomène physique [13] [14].

II.2.1 Système thermodynamique

Le système est défini comme une partie de matière (de masse donnée) délimitée par rapport au milieu extérieur, Comme le montre la figure III.1. Le milieu extérieur est le reste de l'espace entourant le système.

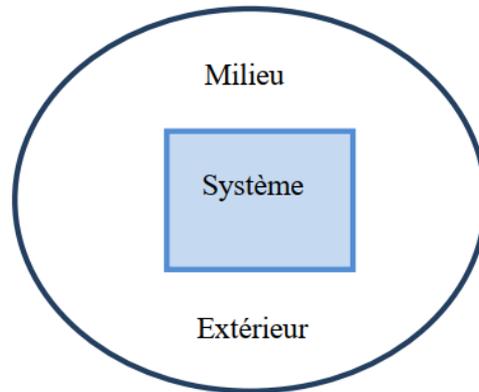


Figure II.1 : Délimitation d'un système. [15]

Un système thermodynamique peut être complexe ; il peut évoluer (évolution thermodynamique, chimique, biologique, ...etc.). On caractérise un système suivant la nature de ses échanges (matière et énergie) avec l'extérieur : [15] [13]

- Le système est dit isolé s'il n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur ;
- Il est dit fermé s'il n'échange pas de matière avec le milieu extérieur ;
- Il est dit ouvert s'il peut échanger de la matière avec le milieu extérieur ;
- Il est dit adiabatique si aucun échange de chaleur n'est possible avec l'extérieur.

II.2.2 Etat d'un système thermodynamique

L'état du système est défini ou décrit par des variables macroscopiques (m , P , T , V ,...etc.) dites aussi variables d'état. A un système donné, il est aussi associé tout un ensemble d'états possibles. On dit qu'un système est à l'état d'équilibre thermodynamiquement si ses variables d'état ont des valeurs bien définies et constantes. On distingue alors selon le cas entre : [16] [15]

- Variables ou grandeurs **thermiques** (P , V , T) ou **calorifiques** (U , H , W , Q , S).
- Variables **extensives**, c'est-à-dire proportionnelles à la quantité de matière telle que (m , V , U ...) ou variables **intensives**, c'est-à-dire indépendantes de la masse.
- On définit souvent des grandeurs **massiques**, c'est-à-dire rapportées à l'unité de masse du système telle que : le volume massique.

II.2.3 Equation d'état

L'équation d'état est une relation entre les paramètres thermodynamiques du système lorsqu'il est en équilibre. Dans le cas d'un système hydrostatique, ces paramètres sont la quantité de matière (on peut spécifier la masse ou le nombre de moles n ; s'il s'agit d'un système de plusieurs composantes, on spécifie la quantité de matière de chaque type), la pression, le volume et la température. Ces paramètres ne sont pas indépendants ; on a une relation entre eux de la forme [16] :

$$f(P, v, T, n) = 0 \quad (\text{II.1})$$

L'une des premières expressions d'une équation d'état est peut-être la loi de **Boyle Mariotte**. Robert William Boyle et Edme Mariotte étudièrent indépendamment la relation entre le volume et la pression d'un gaz à température constante. Les résultats de certaines expériences avec des gaz à pression relativement basse ont conduit Robert Boyle à formuler une loi bien connue. Il déclare que : [17]

Pour une masse fixe de gaz à température constante, le volume est inversement proportionnel à la pression.

Vous pouvez exprimer cela mathématiquement par :

$$Pv = \text{constante} \quad (\text{II.2})$$

L'une des équations d'état les mieux connues est celle des gaz parfaits, la loi des gaz parfaits :

$$Pv = nRT \quad (\text{II.3})$$

où v représente le volume total du gaz, n le nombre de moles du gaz constituant le système et R la constante molaire des gaz parfaits ($R = 8,3143 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Il s'agit de l'équation d'état la plus simple qui rend compte du comportement des gaz réels sous une faible pression (voisine de la pression atmosphérique).

Cette équation n'est pas adéquate pour représenter le comportement des gaz réels excepté à très basse pression. Par conséquent certains auteurs ont essayé de proposer une correction à la loi des gaz parfaits le facteur correctif est le suivant : [10]

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (\text{II.4})$$

Le coefficient Z est appelé facteur de compressibilité, il représente la déviation du comportement d'un gaz réel par rapport à celui du gaz parfait. Les mesures expérimentales montrent que, lorsque la pression d'un gaz réel diminue, le facteur de compressibilité tend vers l'unité.

Le facteur de compressibilité Z dépend de la pression et de la température :

$$Z = f(T, P) \quad (\text{II.5})$$

II.2.4 Evolution ou transformation du système

Sous l'influence d'échanges ou transfert d'énergie (w : énergie de travail, Q : énergie de chaleur) entre le système et le milieu extérieur, le système évolue et les variables d'état du système sont modifiées. On dit que le système se transforme ou change d'état en passant d'un état d'équilibre initial (1) à un autre état d'équilibre final (2), voir la figure II.2 [15].

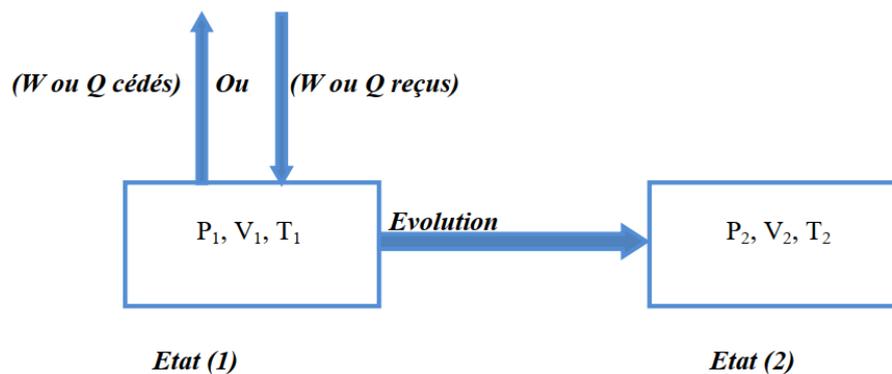


Figure II.2 : Transformation du système par échange d'énergie (Q ou W) avec le milieu extérieur. [15]

Au cours d'une transformation, les variables d'état du système varient pour atteindre un autre état d'équilibre. Le passage de l'état d'équilibre (1) à l'état d'équilibre (2) se déroule en général hors équilibre. On distingue alors entre :

- Transformations réversibles ou (idéales) : Ce sont les transformations infiniment lentes d'une succession d'états d'équilibres.
- Transformations irréversibles (réelles) : Ce sont des transformations rapides et brutales hors équilibre.

II.3 Notion de phase

Une phase est toute partie d'un système physiquement distinct des autres parties dont la composition (nature et concentration des constituants) et la structure cristalline est fixe et

homogène dans tout son étendu. Un système thermodynamique est constitué par une phase unique lorsque toutes ses grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées spatiales ; on dit dans ce cas que le système est monophasique. Dans un tel système, l'état physique est unique : Solide, liquide ou gaz.

Un système poly-phasique est un système hétérogène, constitué par plusieurs phases. Dans un tel système, une au moins des propriétés intensives (comme l'enthalpie spécifique, Le volume molaire, ...etc.) est une fonction discontinue des coordonnées spatiales [18].

II.3.1 Les diagrammes de phases

En thermodynamique cela désigne une représentation graphique en deux, parfois trois dimensions, des différentes phases d'un système (corps pur ou mélange). En général, on utilise les variables thermodynamiques température et pression. Dans le diagramme de la figure II.3, chaque point correspond à un couple de conditions de température et de pression. Selon celles-ci un corps pur existera sous différentes phases liquide, solide ...etc. Les transformations d'une phase à une autre possèdent des noms précis. Ainsi le passage de l'état solide directement à l'état gazeux est une sublimation. On parle de transitions de phases [12] [19].

L'étude des systèmes binaires est un domaine fondamental pour la compréhension des équilibres entre phases. En effet, une parfaite compréhension de ces derniers permet de mettre au point des modèles conduisant à une bonne représentation des comportements de la majorité des systèmes multi constituants. Les systèmes binaires sont à la base de la compréhension des autres systèmes. L'intérêt des diagrammes de phases repose dans leur capacité à montrer une vision étendue du comportement des mélanges à différentes températures, pressions et compositions [20].

Pour bien comprendre leur mode de représentation, il faut expliquer tout d'abord la règle des phases de GIBBS et d'introduire le concept de la variance.

II.3.2 La règle des phases (de Gibbs)

La règle des phases est une relation importante pour déterminer le nombre de degrés de liberté (la variance) d'un système thermodynamique, c'est-à-dire le nombre de variables indépendantes que l'on peut fixer et qui vont déterminer l'état thermodynamique du milieu. Cette règle peut s'écrire de la manière suivante : [21]

$$v = N - \Phi + 2 - R \quad (\text{II.6})$$

Avec :

v : le nombre de degrés de liberté,

N : le nombre de composants,

Φ : le nombre de phases,

R : le nombre de contraintes (relations additionnelles, comme une composition fixe, une réaction chimique, un azéotrope...).

En l'absence de contraintes du système, on obtient la forme plus simple et plus classique :

$$v = N - \Phi + 2 \quad (\text{II.7})$$

Exemple d'un système unicomposant

Dans ce premier exemple, N vaut 1. On considèrera également $R = 0$ (aucune contrainte) :

$$v = 3 - \Phi \quad (\text{II.8})$$

- Si le système existe sous une seule phase $v = 2$. Il y a donc deux degrés de liberté, la donnée du couple (P, T) suffit à décrire entièrement le système thermodynamique.
- Si le système existe sous deux phases $v = 1$ (courbes d'équilibre sur la figure II.3), Une seule variable est nécessaire pour décrire le système. Une courbe (une dimension) décrit parfaitement le système.
- Enfin, pour un système tri-phasique, il ne reste plus aucun degré de liberté $v = 0$, c'est le point triple.

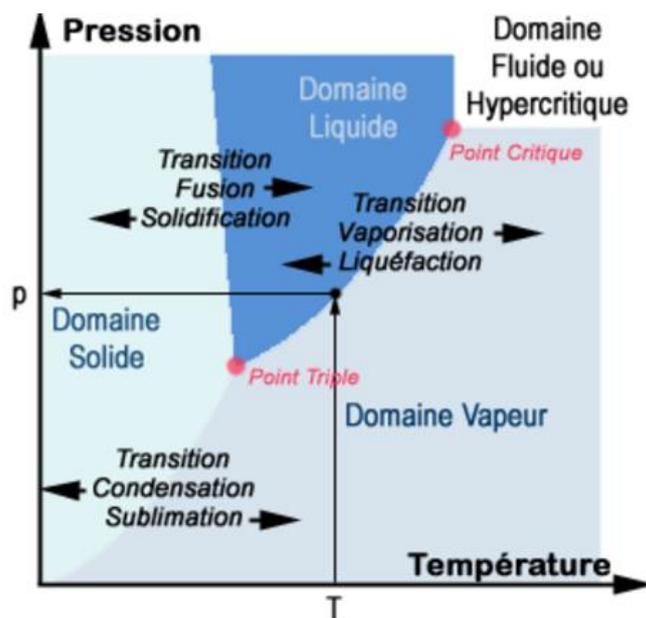


Figure II.3 : Diagrammes de phase (P, T) d'un corps pur. [19]

Exemple d'un système binaire en équilibre liquide-vapeur

Prenons maintenant l'exemple d'un système binaire méthanol/eau (voir figure II.4).

- Si le système existe sous une seule phase, au-dessus de la courbe de bulle, ou en dessous de la courbe de rosée, le système possède $\nu = 3$ degrés de liberté. Communément, on choisit comme variable le triplet (T, P, x) .
- Si le système existe sous deux phases (dans la lentille d'équilibre isotherme), le système comporte $\nu = 2$ degrés de liberté. On prend généralement pour variables le couple (T, P) , facilement mesurable.

En effet, la connaissance de (T, P) fixe alors la composition de chaque phase à l'équilibre.

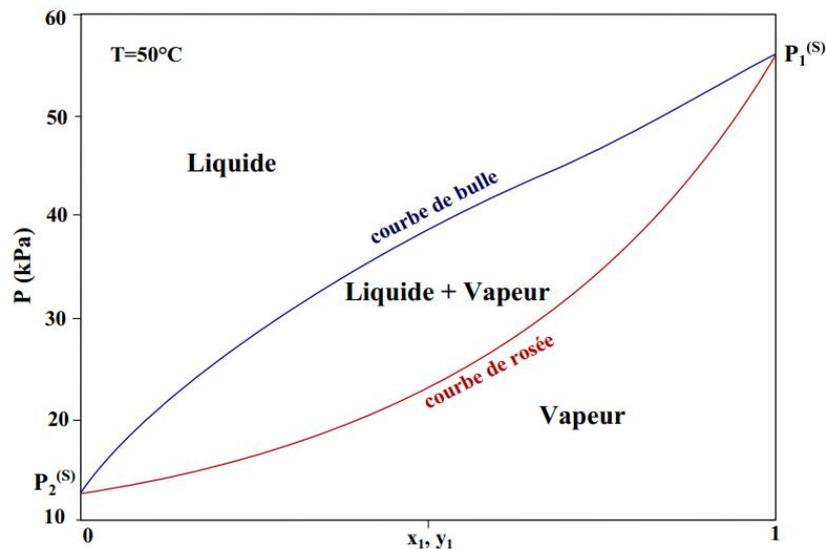


Figure II.4 : Lentille isotherme méthanol(1)/eau(2) à 50°C. [21]

Du point de vue des diagrammes de phase, la variance correspond au nombre de paramètres qu'il est nécessaire d'utiliser pour représenter l'ensemble des caractéristiques du système étudié. Ainsi, dans le cas d'un système binaire, la règle des phases de Gibbs montre que des diagrammes de dimension 3 sont requis. Cependant, les diagrammes portent le nom de diagrammes d'équilibres de phases globaux. Ces diagrammes peuvent être représentés dans plusieurs plans différents, par exemple : [4]

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

II.4 Comportement de phases des mélanges binaires

II.4.1 A basse température et basse pression

A basse température et basse pression, il existe un nombre limité de configurations de diagrammes de phases observées expérimentalement. Pour représenter ces comportements, on utilise principalement deux types de diagrammes : les diagrammes isobares ($T - x, y$) et les diagrammes isothermes ($P - x, y$). Un diagramme isobare correspond au tracé de l'équilibre liquide – vapeur du système binaire considéré à pression constante. Un diagramme isotherme correspond au tracé de l'équilibre du même système à température constante. Par convention, le composé le plus volatil est souvent noté (1) et le moins volatil (2). Par la suite, les régions monophasiques liquide et monophasique vapeur sont repérées, respectivement, par les lettres L et V. Le domaine d'équilibre liquide-vapeur est indiqué par $L + V$. La courbe de bulle est la frontière entre les régions L et $L+V$ et la courbe de rosée est la frontière entre les régions $L+V$ et V [22].

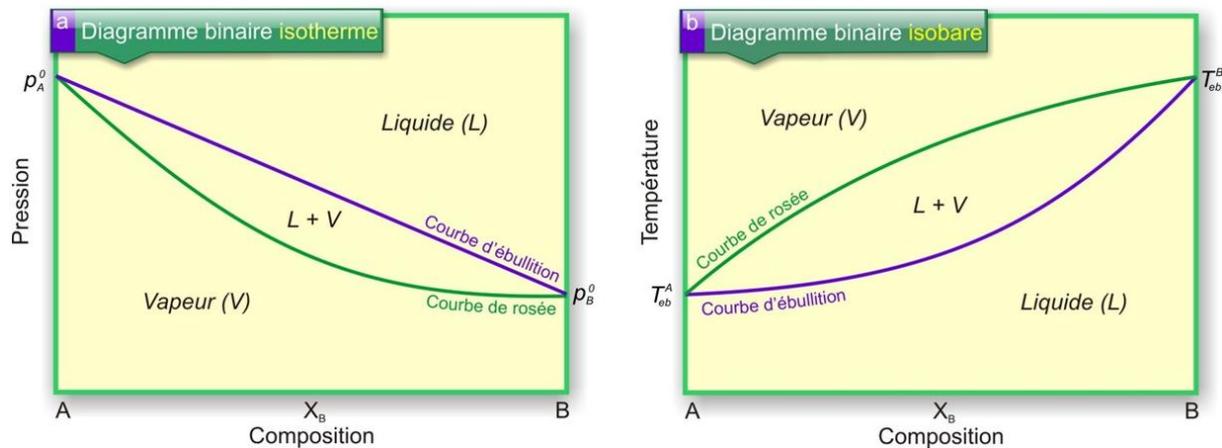


Figure II.5 : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur (a : isotherme, b : isobare). [23]

La figure II.5 présentent un diagramme binaire d'équilibre liquide-vapeur isotherme et isobare respectivement. Le comportement de phases le plus simple et le plus souvent rencontré montre une évolution monotone des courbes de bulle et de rosée. Dans les diagrammes isothermes et isobares, ces courbes se rejoignent à $x_1=0$ et $x_1=1$.

Ce type de comportement est toujours observé pour des systèmes binaires constitués des molécules A et B. Lorsque les forces d'interaction entre les molécules A-A et B-B sont identiques à celles entre les molécules A-B. Dans ce cas, la solution A-B est une solution idéale l'enthalpie libre d'excès ($g^E = 0$). Elle ne présente pas des déviations à l'idéalité [20].

II.4.1.1 Etat azéotropique

La description d'un mélange nécessite la connaissance de la température, de la pression et de la composition. Le comportement azéotropique est un phénomène peut être provoquée par deux types de propriétés : volatilités voisines des constituants du mélange, et/ou déviations à l'idéalité. Un azéotrope est un mélange liquide qui se comporte comme un corps purs : il convient de noter que la température d'ébullition reste fixe en cours de vaporisation du mélange. De même les phases liquides et vapeur en présence ont la même composition. La figure II.6 représente ce phénomène et la forme du diagramme Pxy indique la déviation par rapport au comportement de mélange idéal. L'utilisation de mélanges azéotropiques comme frigorigènes est intéressant parce que leur comportement est très proche de celui des corps purs [4].

II.4.1.2 Point azéotrope

Azéotrope est un point de rencontre entre la courbe de bulle et de rosée. On obtient un point azéotrope dans un diagramme binaire (la courbe de bulle reste toujours au-dessus de la courbe de rosée dans un diagramme isotherme). En ce point, la composition du mélange est égale à la composition azéotropique, la phase vapeur et la phase liquide ont la même composition [4] [22].

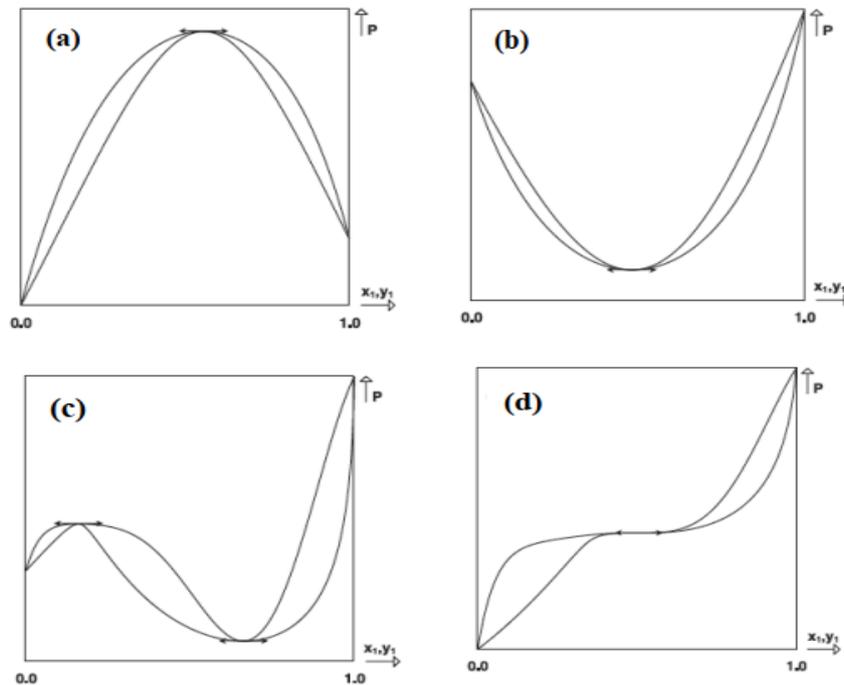


Figure II.6 : Différentes configurations du comportement azéotropique de mélanges binaires. [22]

II.4.2 A haute température et haute pression

A haute température et haute pression, le comportement de phases du mélange binaire devient très complexe. Le nombre de configurations et réarrangements des diagrammes de phases augmente considérablement en raison de la présence du phénomène critique [22].

II.4.2.1 Définitions du point critique

Le point critique d'un corps pur est le point du diagramme température-pression, généralement noté C, où s'arrête la courbe d'équilibre liquide-gaz. La température T_c et la pression P_c du point critique sont appelées température critique et pression critique du corps pur. Le volume molaire et la masse volumique du corps pur à ces température et pression (V_c et ρ_c) sont appelés volume critique et masse volumique critique (plus souvent, mais improprement, densité critique). Au-dessus de la température critique comme au-dessus de la pression critique on ne peut pas observer de changement d'état liquide-gaz, le fluide est dit *supercritique*. [24]

Il est possible de présenter la relation entre la pression et la température pour un corps pur comme le montre dans la Figure II.7. Le point triple T est le seul point pour lequel trois phases peuvent coexister. Le point C est le point critique. [20]

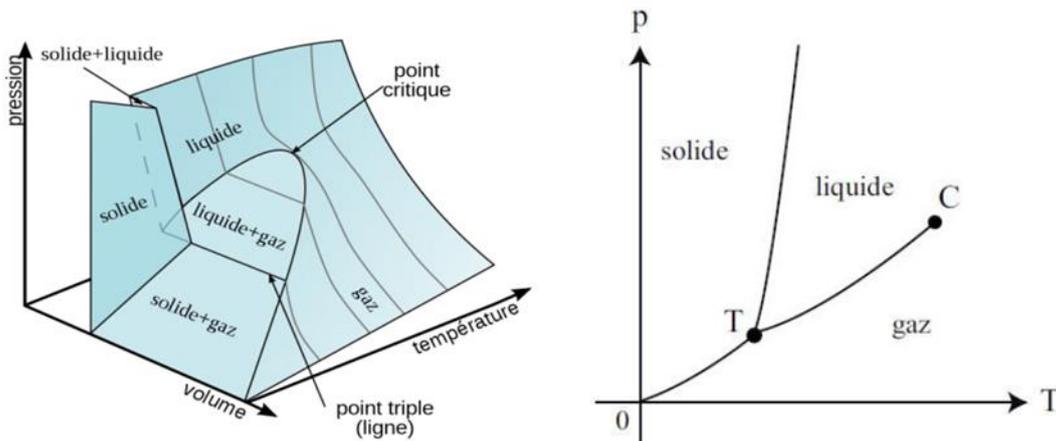


Figure II.7 : Relation pression-température et volume pour un corps pur. [20]

Comme les corps purs, Le point critique d'un mélange est le point de raccordement des deux branches, la courbe de bulle et la courbe de rosée. Au point critique, les compositions des deux phases sont identiques et leurs propriétés sont également (Propriétés du Liquide = Propriétés de la Vapeur) [4].

Un point critique de système binaire est également caractérisé par l'indiscernabilité des phases liquide et vapeur. Lorsque la température d'un système binaire est égale à la plus petite température critique des deux corps purs ($T = \text{Min} \{T_{c1}, T_{c2}\}$), on observe l'apparition d'un phénomène critique sur les diagrammes de phases binaires. À cette température, les courbes de bulle et de rosée possèdent une tangente commune (Fig.II.8.a), en $x_1 = 0$ si $T = T_{c2}$ ou en $x_1=1$ si $T=T_{c1}$. En augmentant légèrement la température, il apparaît un point critique de mélange binaire en $0 < x_1 < 1$. En ce point, les courbes de bulle et de rosée possèdent une tangente horizontale commune (Fig.II.8.b) [22].

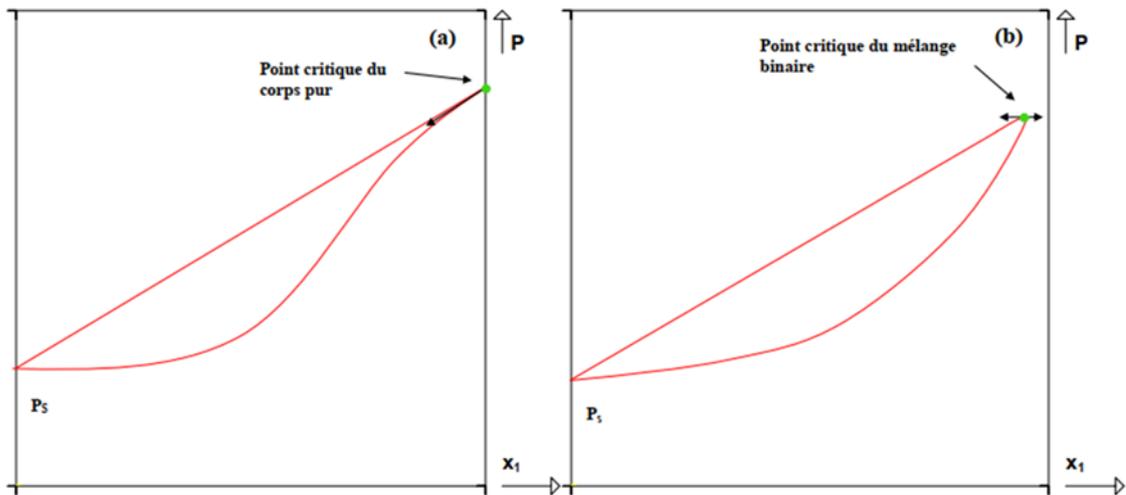


Figure II.8 : Apparition du point critique dans un diagramme de phases binaire tel que $T_{c1} = \text{Min} \{T_{c1}, T_{c2}\}$; (a) : $T = T_{c1}$ et (b) : $T = T_{c1} + \varepsilon$. [22]

II.4.2.2 Lieu du point critique

Lorsque la température du mélange est élevée, plus le fuseau d'équilibre liquide-vapeur se rétrécit et se rapproche de l'axe correspondant au corps purs le moins volatil. Il est possible de figurer le lieu du point critique dans le plan : température- composition ($T - x_1, y_1$), pression composition (P- x_1, y_1) ou pression- température (P-T). En ce point, les courbes de bulle et de rosée possèdent une tangente horizontale commune. Pour chaque température comprise entre T_{c1} et T_{c2} , le système binaire possède un point critique de mélange.

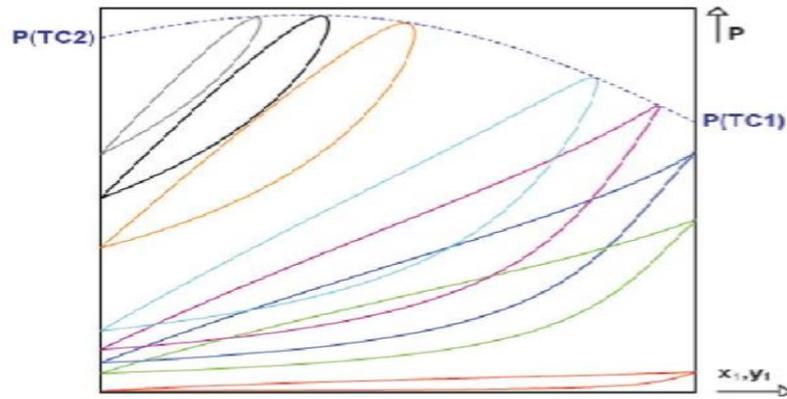


Figure II.9 : Ligne des points critiques LPC dans le plan P - x_1, y_1 . [4]

L'ensemble des points critiques de mélange forme un lieu des points critiques (figure II.9). La forme de la ligne critique dépend fortement de la nature, la taille et les forces d'interactions intermoléculaires et intramoléculaires des constituants. Les lieux des points critiques caractérisent donc pleinement les systèmes binaires auxquels ils sont associés [20].

La figure II.10 présente le lieu des points critiques d'un système binaire dans le plan (P, T) .

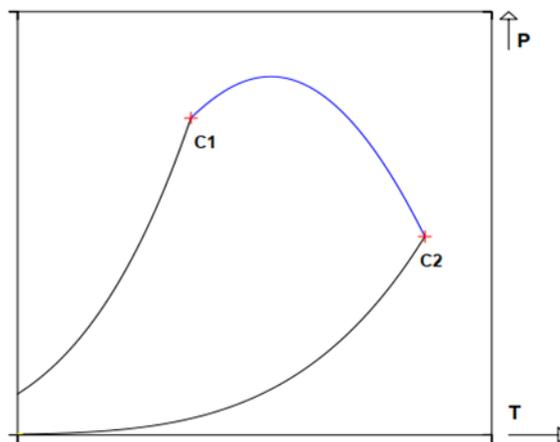


Figure II.10 Lieu des points critiques d'un système binaire dans le plan P - T ; (ligne bleu) : lieu des points critiques, (ligne noire) : courbe de vaporisation et (+) : point critique des corps purs. [4]

II.5 Equilibre des phases

À l'équilibre, tous les potentiels susceptibles de provoquer un changement sont exactement équilibrés, donc aucune force motrice n'existe pour tout changement dans le système. Néanmoins, au niveau microscopique, les conditions ne sont pas statiques. Les molécules comprenant une phase à un instant donné ne sont pas les mêmes molécules qui

occuperont plus tard la même phase. Les molécules passent constamment d'une phase à l'autre. Cependant, le taux de passage moyen des molécules est le même dans les deux sens, et aucun transfert interphase net de matière ne se produit [12].

Un système est à l'état d'équilibre thermodynamique lorsqu'il ne subit aucun changement macroscopique et que ses variables d'état ne varient pas avec le temps ; ceci implique trois conditions simultanées : [18]

- l'équilibre thermique : la température T doit être la même en tous les points.
- l'équilibre mécanique : la pression P doit être la même en tous les points.
- l'équilibre chimique : la composition ne varie pas avec le temps.

II.5.1 Description des équilibres

L'un des travaux les plus importants lors de la simulation d'un procédé est la description des équilibres de phases. Par exemple, lors d'une distillation, d'une extraction, ou même d'un simple échangeur de chaleur (condenseur, évaporateur...). La solution mathématique trouvée par Gibbs pour résoudre le problème de l'équilibre entre phases est l'introduction d'une fonction thermodynamique appelée potentiel chimique. Cette solution rend possible le calcul mathématique qui détermine un équilibre sachant que à l'équilibre, le potentiel chimique de chaque composé dans chaque phase est identique. En reprenant l'exemple de la figure II.11, l'équilibre est défini par :

$$\begin{cases} \mu_{\alpha 1} = \mu_{\beta 1} \\ \mu_{\alpha 2} = \mu_{\beta 2} \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

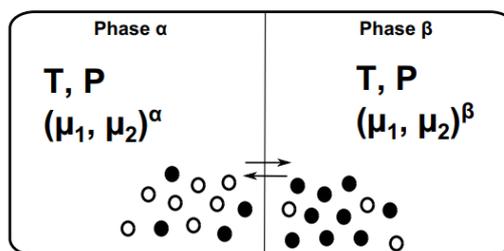


Figure II.11 : Équilibre de phases. [12]

Ceci équivaut à la minimisation de l'énergie libre G totale de l'ensemble du système. Les variables d'un problème thermodynamique dans le cadre du Génie des Procédés étant généralement décrites en fonction de la température (T), de la pression (P), et de la

composition de chaque phase ($x_1^\alpha ; x_1^\beta \dots$), il est important d'avoir des relations entre les potentiels chimiques et ces grandeurs : c'est l'équation de Gibbs Duhem [21].

L'identité thermodynamique s'écrit : [25]

$$dG = v dP - S dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{II.10})$$

Avec : $1 \leq i \leq n$

L'identité d'Euler donne :

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (\text{II.11})$$

La variation de l'enthalpie libre totale d'un système peut être obtenue par différentiation de

l'équation (II.11) :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (\text{II.12})$$

Par comparaison avec l'équation (II.12) on obtient :

$$S dT - v dP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{II.13})$$

L'équation (II.13) est appelée relation de Gibbs-Duhem ; elle relie la variation des potentiels chimiques aux variations correspondantes de T et P. Elle exprime le fait que les énergies thermiques (SdT), mécaniques (-VdP), et chimiques ($\sum_i n_i d\mu_i$) non échangeables avec l'extérieur, se compensent exactement à l'intérieur même du système de N composants.

Dans le cas où la température et la pression sont constantes :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{II.14})$$

Expressions dans lesquelles le potentiel chimique μ_i apparaît comme étant le taux de variation de G lorsque le nombre de moles n_i du constituant i varie, le nombre de moles des autres constituants demeurant constants.

Dans la pratique, pour faciliter l'écriture des relations d'équilibre, il est usuel d'introduire et d'utiliser de nouvelles fonctions, comme l'*activité* et la *fugacité*. Cette dernière grandeur peut d'ailleurs se substituer au potentiel chimique, et les équilibres thermodynamiques s'écriront également sous la forme : [21]

$$\begin{cases} f_1^\alpha = f_1^\beta \\ f_2^\alpha = f_2^\beta \end{cases} \quad (\text{II.15})$$

II.5.2 Fugacité et coefficient de fugacité

La *fugacité* est une notion, ou plutôt un concept, particulier en thermodynamique. Introduit par Lewis en 1908 [21]. La fugacité d'un corps pur gazeux (ou du corps dans un mélange gazeux) est définie comme une pression effective et elle est fonction de T, P et de la composition [18]. Son objectif est d'exprimer la différence de comportement du gaz ou du mélange gazeux réelles par rapport au gaz parfait. La fugacité a la dimension d'une pression et le rapport fugacité/pression est appelé coefficient de fugacité : [26]

$$\varphi = f/P \quad (\text{II.16})$$

On a : [12]

$$d\mu_i = RT \, d \ln f_i \quad (\text{II.17})$$

Pour calculer cette grandeur, il faut tout d'abord définir un état de référence pour exprimer μ_i^0 et f_i^0 , et ensuite développer des expressions pour f_i selon l'état physique de l'espèce considéré (gaz, liquide ou solide).

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln (f_i/f_i^0) \quad (\text{II.18})$$

On notera également que l'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre entre phases entraîne celle des fugacités.

Ainsi, pour un mélange réparti entre deux phases liquide et vapeur, on écrira : [21]

$$RT \ln (f_i^\alpha / f_i^\beta) = \mu_i^\alpha - \mu_i^\beta \quad (\text{II.19})$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \Leftrightarrow f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (\text{II.20})$$

Autrement dit, l'équilibre de phase (α, β) d'un composé i , qui se définit par l'égalité des potentiels chimiques, peut aussi être défini par l'égalité des fugacités.

II.5.3 Fugacité et activité

L'activité d'un constituant i dans un mélange est égale au rapport de sa fugacité dans ce mélange sur la fugacité dans un état standard de référence : [25]

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \quad (\text{II.21})$$

L'activité d'un composé exprime en quelque sorte à quel point ce dernier est "actif" par rapport à son état de référence. L'équation suivante montre que l'activité permet d'exprimer un écart de potentiel chimique à une température fixée (isotherme) : [21]

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (\text{II.22})$$

Dans le cas d'un mélange idéal, on considèrera pour toute espèce i :

$$a_i = x_i \quad (\text{II.23})$$

Dans le cas d'un mélange réel, on corrigera l'équation précédente avec un facteur γ_i que l'on nomme coefficient d'activité :

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (\text{II.24})$$

Ce coefficient d'activité est lié au potentiel chimique par :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (\text{II.25})$$

II.5.4 Les équilibres liquide-vapeur (ELV)

Considérons une phase liquide en contact avec une phase vapeur. Les molécules de liquide s'évaporent constamment, pendant que les molécules de vapeur se condensent mais à vitesses différentes. Avant l'équilibre, la vapeur et le liquide peuvent être à températures, pressions et fractions molaires différentes. Par contre, à l'équilibre, les températures, les pressions et les fractions molaires des deux phases ne changent plus. Cependant, les molécules continuent à s'évaporer et à se condenser mais à vitesses égales. [27]

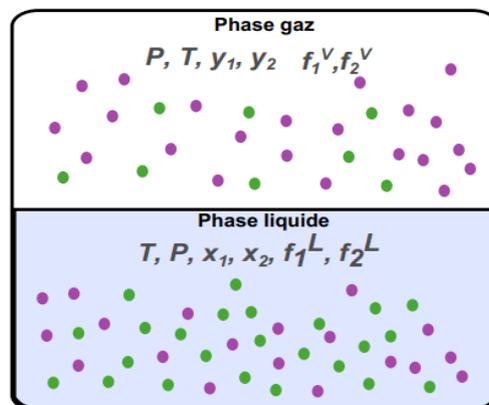


Figure II.12 : Equilibre liquide –vapeur. [21]

Comme nous l'avons précisé dans la relation (II.20) la condition d'équilibre entre deux phases s'exprime par l'égalité des potentiels chimiques ou des fugacités ; dans le cas présent on écrira :

$$\mu_i^L = \mu_i^V \Leftrightarrow f_i^L = f_i^V \quad (\text{II.26})$$

Si la température est inférieure à la température critique de tous les constituants, alors la tension de vapeur est définie pour chacun d'entre eux [18].

La fugacité en phase liquide peut se calculer en écrivant : [12]

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (\text{II.27})$$

Pour la phase vapeur, on écrira :

$$f_i^V = \phi_i^V y_i P \quad (\text{II.28})$$

Où P est la pression, y_i la fraction molaire et ϕ_i^V le coefficient de fugacité en phase vapeur.

II.6 Conclusion

Dans ce chapitre on a essayé de définir plusieurs termes et notions thermodynamique et projeter la lumière sur les diagrammes de phases des mélanges binaires sous basse et haute pression. On a aussi traité les systèmes binaires en équilibre liquide – vapeur mais la plupart des notions abordées resteront valables pour des systèmes multi-constituants. Les propriétés thermodynamique des fluides frigorigènes sont des facteurs clés dans la sélection de réfrigérant, car elles déterminent les performances du système.

Chapitre III

• Modélisation des ELV et simulation

III.1 Introduction

III.2 Modélisation mathématique

III.3 Modèles des équations d'état

- III.3.1 Equation d'état de Van Der Waals 1873
- III.3.2 Equation de Clausius (proposé en 1880)
- III.3.3. Equation d'état de Redlich-Kwong (1948)
- III.3.4 L'équation de Joffe et Zudkevith (1966)
- III.3.5 Equation d'état de SOAVE-REDLICH-KWONG (1972)
- III.3.6 Equation de Peng-Robinson 1976
- III.3.7 Equation d'état d'ADACHI-LU-SUGIE (1983)
- III.3.8 Equation d'état de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (1986)
- III.3.9 Equation d'état Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson généralisées (1995)
- III.3.10 Règle de mélange conventionnel

III.4 La simulation des procédés

III.4.1 Définition et objectif de la simulation

III.4.2 Modèles et simulation

III.5 Le simulateur

III.5.1 L'Utilisation du simulateur

III.5.2 Principe de fonctionnement d'un simulateur

III.5.3 Mode de fonctionnement

III.6 Présentation d'ASPEN-Plus

III.6.1 Le logiciel ASPEN plus HYSYS

III.6.3 Présentation de HYSYS

III.6.4 Fonctionnement de HYSYS

III.7 Conclusion

Chapitre III

Modélisation des ELV et simulation

III.1 Introduction

La nécessité d'une connaissance précise du comportement du point critique est essentielle pour les mélanges binaires. Au lieu du travail expérimental qui ne conduit pas à des valeurs précises, et qui nécessite un appareillage coûteux et sophistiqué ainsi qu'une manipulation longue et délicate oriente la recherche à utiliser des méthodes théoriques pour la prédiction et la détermination de ces points critique. Les chercheurs proposent l'application de méthodes numériques avec des **modèles thermodynamiques** développés qui sont très fiables dans la résolution de nombreux problèmes dans des conditions de température et de pression. Le choix de la méthode appropriée pour estimer les différentes propriétés est l'une des étapes les plus importantes qui guide la simulation.

Il existe plusieurs méthodes de calcul de ces propriétés qui toutes font appel à l'utilisation des équations d'états. Les équations d'états sont divisées en trois classes : celles basées sur la théorie du Viriel, équation d'état de types Van Der Waals et les équations d'état empiriques [10].

Nous intéressons au cours de ce chapitre aux équations d'état de types Van Der Waals. Puis on cite à la fin une petite description sur la simulation et le logiciel ASPEN HAYSYS.

III.2 Modélisation mathématique

La modélisation mathématique est la science de représenter (ou de transformer) une réalité physique en des modèles abstraits accessibles à l'analyse et au calcul.

Modéliser consiste à écrire en notation mathématique ce qui est exprimé d'abord en mots en faisant intervenir des variables au besoin. Un modèle mathématique est composé d'une série d'équations développées dans l'objectif de décrire le comportement d'un système donné (opération unitaire : séparation de phases, fractionnement de composants, compression, détente, échange de chaleur ou autre). Ce sont des équations de conservation de masse, d'énergie et de quantité de mouvement. Ces équations peuvent être algébriques ou différentielles [28] [12].

III.3 Modèles des équations d'état

L'utilisation d'une équation d'état pour reproduire les propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges, fait l'objet de recherche par les thermodynamiciens depuis plus d'un siècle. En effet, depuis que Van Der Waals a proposé sa célèbre équation d'état cubique, un nombre très important de publications ont vu le jour. Avec le développement de l'informatique, l'utilisation d'expressions analytiques de plus en plus performantes permet la prédiction des propriétés thermodynamiques avec une très grande précision. Ceci a une grande importance, lors de la conception de procédés de génie chimique tels que la distillation, l'absorption. Les équations d'état ont connu un développement considérable ces dernières années, Ces équations ne sont que des améliorations de l'équation de Van der Waals. Nous présentons dans ce qui suit quelques équations dans l'ordre chronologique de leur apparition [5].

III.3.1 Equation d'état de Van Der Waals 1873

En 1873, Johannes Diederik van der Waals a introduit des termes correctifs dans l'équation des gaz parfaits $Pv=nRT$. Ces termes sont ceux faisant intervenir les constantes a et b dans l'équation précédente et ils sont déterminés expérimentalement. Et il propose, pour la première fois, une équation d'état permettant de représenter à la fois la phase vapeur et la phase liquide ainsi que la transition des phases liquide - vapeur. Pour un corps pur, l'équation d'état de Van der Waals s'écrit : [29] [22]

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (\text{III.1})$$

P : la pression du fluide ;

$R = 8.314472 \text{ [J/mol.K]}$: constante des gaz parfaits ;

T : température en K° ;

v : volume molaire ;

Les variables a et b sont les paramètres caractéristiques d'un corps pur. Le premier terme contenant le paramètre a représente l'interaction attractive entre les molécules, et le deuxième terme contenant le paramètre b (volume d'exclusion ou covolume) représente l'interaction répulsive. Les valeurs de a et b peuvent être déterminées par application des spécifications critiques [22].

$$\begin{cases} P_c - P(T_c, v_c) = 0 \\ \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c, v=v_c} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c, v=v_c} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \\ b = \frac{1 R T_c}{8 P_c} \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{(III. 2)} \\ \text{(III. 3)} \end{matrix}$$

Avec :

P_c : pression critique ;

T_c : température critique ;

v_c : volume molaire critique.

La forme cubique de l'équation d'état VDW est :

$$Z^3 - (1 - B) Z^2 + AZ - AB = 0 \quad \text{(III.4)}$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad \text{(III.5)}$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad \text{(III.6)}$$

Les coefficients A et B sont données respectivement par les équations (III.5) et (III.6).

L'équation d'état VDW produit le facteur de compressibilité critique $Z_c = 0.375$. Cette valeur est relativement élevée par rapport à celle des fluides réels qui possédant en général un Z_c inférieur à 0.290 [5].

III.3.2 Equation de Clausius (proposé en 1880)

C'est une autre équation d'état de fluide, variante de Van der waals [20].

$$\left(P + \frac{a(T)}{v^2}\right) (v - b) = RT \quad \text{(III.7)}$$

Avec :

v : Le volume molaire ;

a, b : sont des constantes.

Avec : [30]

$$\begin{cases} a(T) = \frac{27 R^2 T_c^3}{64 P_c T_c} \\ b = \frac{1 R T_c}{8 P_c} \end{cases} \quad \text{(III.8)}$$

Bien que plus précise que celle de Van der Waals, la précision de cette équation reste assez médiocre.

III.3.3. Equation d'état de Redlich-Kwong (1948)

La forme la plus classique de l'équation Redlich-Kwong est de la forme : [21]

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a/T^{0.5}}{v(v+b)} \quad (\text{III.9})$$

Avec :

$$\begin{cases} a = a^* \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \\ b = b^* \frac{R^2 T_c}{P_c} \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

Où : $a^* \simeq 0.42748023$ et $b^* \simeq 0.08664035$.

La forme cubique de l'équation Redlich-Kwong est la suivante : [10] [31]

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) Z - AB = 0 \quad (\text{III.11})$$

Les coefficients A et B sont données respectivement par les équations (III.5) et (III.6).

Les résultats, en ce qui concerne le calcul des masses volumiques, sont certainement améliorés en particulier ceux de la phase vapeur avec une meilleure estimation du facteur de compressibilité critique ($Z_c=0.333$). Par contre, les prédictions de la masse volumique liquide et les tensions de vapeurs restent médiocres.

III.3.4 L'équation de Joffe et Zudkevith (1966)

Une équation de Redlich-Kwong modifiée a été appliquée au calcul des équilibres de phase dans systèmes multi composants. Les deux paramètres de l'équation de Redlich-Kwong sont traités comme fonctions de température. Ils sont obtenus pour chaque composant pur à partir de vapeur expérimentale pressions et densités de liquide à l'aide d'une corrélation généralisée du coefficient de fugacité pour vapeurs saturées. La nécessité de soumettre des coefficients pour les composants purs est ainsi éliminée. À au moins un point d'équilibre vapeur-liquide expérimental est nécessaire pour établir l'interaction constante pour chaque système binaire. Pour un système à un composant, le coefficient de fugacité ϕ est obtenu à partir de l'équation de Redlich-Kwong comme [32].

$$\ln \varphi = \ln \frac{RT}{P} (v - b) + \frac{Pv}{RT} - 1 - \frac{a}{(RT^{3/2} b)} \ln \frac{(v+b)}{v} \quad (\text{III.12})$$

Les paramètres a et b sont calculé toujours à partir de l'équation (III.10), et dans le cas des mélanges on revient à les relations (III.5) et (III.6).

III.3.5 Equation d'état de mpop++ (1972)

Le succès de l'équation originelle de REDLICH-KWONG a encouragé de nombreux chercheurs, à améliorer sa précision et son extension à la prédiction des propriétés thermodynamiques de la phase liquide.

L'équation de SOAVE-REDLICH-KWONG (SRK) peut être considérée comme étant la plus performante des modifications de l'équation originelle de REDLICH-KWONG, son expression est : [5]

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (\text{III.13})$$

$$a = 0.42748 \frac{\alpha(T_r)(RT_c)^2}{P_c} \quad (\text{III.14})$$

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (\text{III.15})$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{III.16})$$

$$m = 0.479794 + 1.57588\omega - 0.19207\omega^2 + 0.02461\omega^3 \quad (\text{III.17})$$

Avec :

m : une fonction du facteur acentrique

$\alpha(T_r)$: terme correctif

T_r : est la température réduite donnée par la relation suivante

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (\text{III.18})$$

P^{sat} : est la pression de vapeur saturante de corps pur à T.

P_r^{sat} : est la pression de vapeur saturante réduite

$$P_r^{\text{sat}} = \frac{P^{\text{SAT}}}{P_c} \quad (\text{III.19})$$

Le **facteur acentrique** est un nombre conceptuel introduit par **Kenneth Pitzer** en 1955 et couramment utilisé dans la description de la matière en thermodynamique, notamment pour la caractérisation de composés purs [33].

Le facteur acentrique d'un corps pur se calcule selon la formule :

$$\omega = -\log_{10}(P_r^{\text{sat}}) - 1 \text{ à } T_r = 0.7 \quad (\text{III.20})$$

La forme cubique de l'équation SRK est : [5]

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

La différence par rapport à l'équation *RK* est l'introduction d'un terme $\alpha(T_r)$, qui tient de l'influence de la température sur le coefficient α . l'influence de la nature du fluide est aussi prise en compte. Par l'intermédiaire de m qui est une fonction du facteur acentrique. L'introduction du terme correctif ($\alpha(T_r)$) a donné un grand essor à l'utilisation des équations d'état dans l'industrie des hydrocarbures.

III.3.6 Equation de Peng-Robinson 1976

En 1976, Peng et Robinson proposent un modèle légèrement différent, avec une fonction généralisée modifiée ce qui a conduit à des résultats légèrement améliorés pour les densités de liquide. Cette équation est utilisée pour des composés polaires (ainsi que pour les hydrocarbures) et donne des résultats en général plus proches des résultats expérimentaux (principalement pour les propriétés volumétriques côté liquide) que l'équation *SRK*. [31]

L'équation d'état de Peng-Robinson pour un corps pur s'écrit : [22]

$$P(T, v) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (\text{III.22})$$

$$b = 0.0777960739 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{III.23})$$

$$a = 0.457235529 \frac{(RT_c)^2}{P_c} [1 + m(1 - \sqrt{T/T_c})]^2 \quad (\text{III.24})$$

$$\begin{cases} m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 & \text{si } \omega \leq 0.491 \\ m = 0.379642 + 1.48503\omega - 0.164423\omega^2 + 0.016666\omega^3 & \text{si } \omega \geq 0.491 \end{cases} \quad (\text{III.25})$$

L'équation de *PR* a eu un succès aussi retentissant que l'équation *SRK*, aussi bien dans des applications scientifiques qu'industrielles.

III.3.7 Equation d'état d'ADACHI-LU-SUGIE (1983)

L'équation d'état d'ADACHI-LU-SUGIE (ALS) est de la forme : [10]

$$P = \left(\frac{RT}{(v-b_1)} \right) - \frac{a}{(v-b_2)+(v+b_3)} \quad (\text{III.26})$$

$$a = \Omega_{ac} \alpha(T_r) \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (\text{III.27})$$

$$b_1 = \Omega_{b1} \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{III.28})$$

$$b_2 = \Omega_{b2} \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{III.29})$$

$$b_3 = \Omega_{b3} \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{III.30})$$

$$\Omega_{ac} = 0.44869 + 0.04024\omega + 0.01111\omega^2 - 0.00576\omega^3 \quad (\text{III.31})$$

$$\Omega_{b1} = 0.08974 - 0.03452\omega + 0.00330\omega^2 \quad (\text{III.32})$$

$$\Omega_{b2} = 0.03686 + 0.00405\omega - 0.01073\omega^2 + 0.00157\omega^3 \quad (\text{III.33})$$

$$\Omega_{b3} = 0.15400 + 0.14122\omega - 0.00272\omega^2 - 0.00484\omega^3 \quad (\text{III.34})$$

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (\text{III.35})$$

$$m = 0.4070 + 1.3787\omega - 0.2933\omega^2 \quad (\text{III.36})$$

ADACHI et COLL ont comparé l'équation *ALS* à dix autres équations d'état cubique, il en ressort que l'équation *ALS* donne la meilleur prédiction de la densité en phase gazeuse, mais aussi que sa performance globale est supérieure aux autres équations d'état lors du calcul de la pression de vapeur saturante, enthalpie d'excès, coefficient de fugacité, densité liquide et second coefficient du Viriel.

III.3.8 Equation d'état de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (1986)

Stryjek et Vera ont proposé une modification de l'équation *PR*. Cette modification porte sur le facteur *m* qui n'est pas seulement fonction du facteur acentrique. Mais dépend de la température réduite et d'une constante *m₁* qui est spécifique à chaque fluide. L'équation de Peng -Robinson-Stryjek-Vera (*PRSV*) est de la forme : [34]

$$P(T, v) = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (\text{III.37})$$

Avec :

$$\begin{cases} a(T) = \Omega_a \alpha(T_r) \frac{(RT_c)^2}{P_c} \\ b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \\ \alpha(T_r) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \end{cases} \quad (\text{III.38})$$

Et avec :

$$\Omega_a = 0.457235529$$

$$\Omega_b = 0.0777960739$$

$$m = 0.378893 + 1.489753\omega + 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3 + m_1(1 + \sqrt{T_r})(0.7 - T_r) \quad (\text{III.39})$$

L'équation (PRSV) reproduit avec une précision inférieure à 1% les pressions de vapeur saturante (inférieure à 1.5Mpa) des corps purs.

III.3.9 Equation d'état Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson généralisées (1995)

Le principe de cette équation est d'exprimer la fonction α des équations d'état (SRK) et (PR) en fonction de la température réduite et du facteur acentrique : [10]

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \omega(\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) \quad (\text{III.40})$$

La variation de la fonction α en fonction de la température réduite est donnée par les équations suivantes :

$$\alpha = T_r^* \exp(M(1 - T_r^{0.5})) \quad (\text{III.41})$$

Dans le cas de l'équation de Peng-Robinson, nous avons :

$$\alpha^{(0)} = T_r^{-0.171813} \exp(0.125283(1 - T_r^{1.77634})) \quad (\text{III.42})$$

$$\alpha^{(1)} = T_r^{-0.607352} \exp(0.511614(1 - T_r^{2.20517})) \quad (\text{III.43})$$

Pour l'équation de Soave-Redlich-Kwong, nous avons :

$$\alpha^{(0)} = T_r^{-0.201158} \exp(0.141599(1 - T_r^{2.29528})) \quad (\text{III.44})$$

$$\alpha^{(1)} = T_r^{-0.661450} \exp(0.500315(1 - T_r^{2.63165})) \quad (\text{III.45})$$

La fonction α est linéaire en fonction de ω . La nouvelle forme de la fonction α , permet de reproduire de manière plus précise la tension de vapeur et présente d'avantage de reposer sur la loi des états correspondants.

III.3.10 Règle de mélange conventionnel

Pour le calcul des propriétés des mélanges, la règle de mélange la plus répandue est sans aucun doute la règle de mélange conventionnelle, qui permet de calculer les paramètres « a » et « b » du mélange. Le terme b représente le volume de la molécule, il est constitué des contributions des différents corps purs composant le mélange, les interactions entre les différentes molécules n'influent pas sur « b », ce terme s'exprime par :

$$b_m = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (\text{III.46})$$

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

$$\begin{cases} a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \\ a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \end{cases} \quad (\text{III.47})$$

Avec :

$$k_{ij} = 1 - \frac{8(\sqrt{v_{ci} v_{cj}})}{(\sqrt[3]{v_{ci}} + \sqrt[3]{v_{cj}})^3} \quad (\text{III.48})$$

K_{ij} : Coefficient d'interaction binaire, il est obtenu par régression des données expérimentales relatives au binaire i-j. On suppose que le système n'interagisse que par paires. Cette règle de mélange a eu un succès du fait de sa simplicité. Cependant, elle est valable que pour des systèmes où les interactions sont nulles ou les systèmes à faibles interactions (mélange de substances légèrement polaires). [34]

- Le développement de modèles qui permettraient une meilleure représentation des procédés réels est au cœur du développement à venir des logiciels de simulation. [12]

III.4 La simulation des procédés

La conception d'une unité de production chimique est une opération complexe qui demande des moyens financiers et humains très importants. Dans le contexte actuel, un procédé industriel doit répondre à trois critères : l'économie, la sécurité et l'environnement.

Ainsi, lorsqu'un nouveau procédé est développé, le rôle de l'ingénieur consiste à trouver Le système le plus adapté non seulement en termes d'efficacité et de sécurité, mais aussi de coût et de rentabilité pour fabriquer le produit. A ce titre, la simulation peut être d'une aide très précieuse en prenant en charge et en traitant ces problèmes. Surtout lorsque de nombreuses variables sont en jeu (diversité des composantes, complexité des interactions, non linéarité des phénomènes,...etc.). [35]

III.4.1 Définition et objectif de la simulation

La simulation est un outil utilisé dans différents domaines de l'ingénierie et de la recherche en général, permettant d'analyser sur un ordinateur le comportement d'un système avant de l'implémenter et d'optimiser son fonctionnement en testant différentes solutions et différentes conditions opératoires. Elle s'appuie sur l'élaboration d'un modèle du système, et permet de réaliser des scénarios et d'en déduire le comportement du système physique analysé. Un modèle n'est pas une représentation exacte de la réalité physique, mais il est seulement apte à restituer les caractéristiques les plus importantes du système analysé. [36] [28]

L'objectif de la simulation des procédés est de prédire comment un procédé défini se comporterait réellement dans un ensemble donné de conditions de fonctionnement, et ainsi de trouver les conditions optimales pour un procédé examiné. Il s'agit essentiellement d'un problème d'optimisation qui doit être résolu par un processus itératif. La conception des procédés en utilisant les logiciels de simulation permet, entre autres, d'accroître l'efficacité des usines et de réduire leur impact environnemental. [37]

III.4.2 Modèles et simulation

Lorsque le système réel que l'on souhaite observer devient trop complexe et que de nombreuses variables sont en jeu, la modélisation intervient pour prendre en charge et traiter les problèmes : un modèle est élaboré pour essayer de rendre compte de la complexité du système tout en essayant de réduire le nombre de paramètres.

L'analyse du système, la modélisation et la simulation constituent les trois étapes fondamentales de l'étude du comportement dynamique des systèmes complexes (voir la figure III.1). [35]

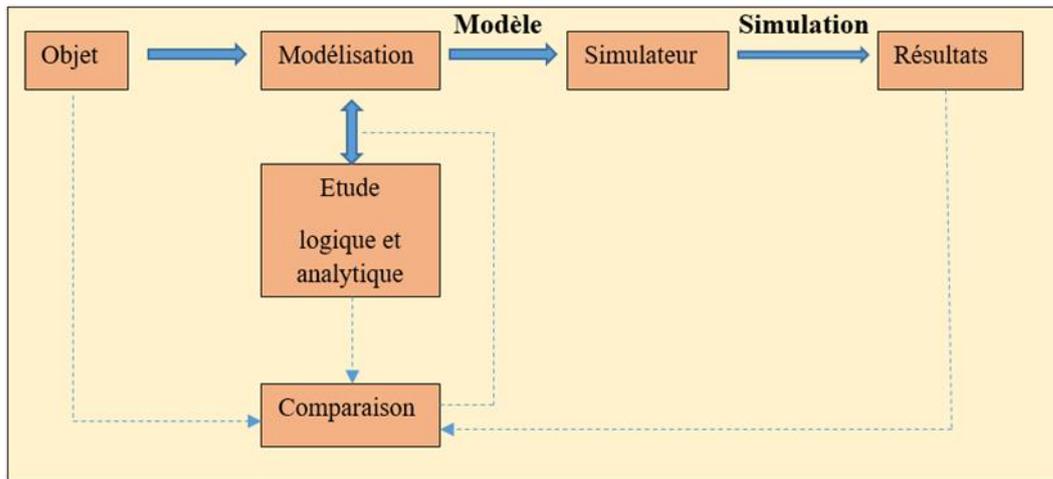


Figure III.1 : Logigramme pour la modélisation et la simulation d'un processus. [35]

III.5 Le simulateur

Un simulateur est un dispositif technique permettant de reproduire de façon virtuelle une situation. Il présente donc sous des conditions contrôlables et observables l'évolution du modèle du phénomène : s'il existe plusieurs modèles on peut aussi parler de système de façon plus générale. Un simulateur est donc l'outil de mise en œuvre de la simulation du système. En particulier un simulateur sera utilisé quand le système réel est inobservable ou difficilement observable pour toutes sortes de raisons (dimension, sécurité, coût, inexistence...). [38]

III.5.1 L'Utilisation du simulateur

Le simulateur peut être utilisé lors de la conception d'un procédé industriel afin de : [39]

- Etablir des bilans de matière et d'énergie d'un procédé industriel.
- Dimensionner les équipements de ce procédé.
- Ou bien dans le suivi des procédés qui sont déjà installés afin de :
 - Réajuster les paramètres de fonctionnement dans le cas de changement de compositions de l'alimentation ou des conditions de fonctionnement de certains équipements.
 - Déterminer les performances des équipements.

III.5.2 Principe de fonctionnement d'un simulateur

Les simulateurs sont basés sur la résolution de bilans de masse et d'énergie, des équations d'équilibres thermodynamiques,...etc. Ils disposent tous d'une base de données

thermodynamiques contenant les propriétés des corps purs (masse molaire, température d'ébullition sous conditions normales, paramètres des lois de tension de vapeur,...). Cette base de données est enrichie d'un ensemble de modèles thermodynamiques permettant d'estimer les propriétés des mélanges. [36]

Tout simulateur industriel de procédés chimiques est organisé autour du module suivant : [39]

- Une base de données des corps purs et un ensemble de méthodes pour estimer les propriétés des mélanges appelés aussi modèles thermodynamiques.
- Un schéma de procédé permettant de décrire les liaisons entre les différentes opérations unitaires constituant l'unité (PFD pour *Process Flow Diagram*).
- Des modules de calcul des différentes opérations unitaires contenant les équations relatives à leur fonctionnement : réacteur chimique, colonne de distillation, colonne de séparation, échangeurs de chaleur, pertes de charges, etc.
- Un ensemble de méthodes numériques de résolution des équations des modèles.

III.5.3 Mode de fonctionnement

Il y a deux modes de fonctionnement dans un simulateur : statique (ou stationnaire) et dynamique. Les simulateurs statiques visent à définir les propriétés des flux (débit, température, fraction vaporisée, ...), ainsi que les bilans matière et d'énergie en régime stabilisé. (À l'équilibre). Tandis que les simulateurs dynamiques permettent d'évaluer l'évolution des variables dans le temps, à partir de la résolution de systèmes d'équations différentielles pendant des situations transitoires où le régime n'est pas stable. [35]

Les simulateurs industriels sur la thermodynamique les plus connus mondialement sont présentés dans la figure III.2 :

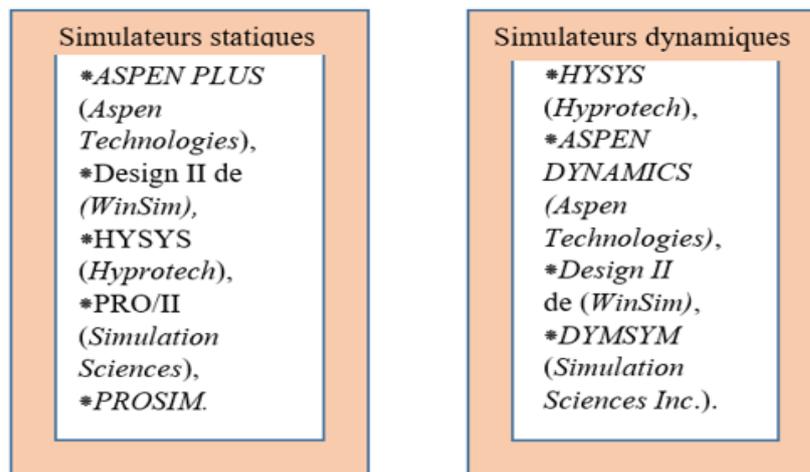


Figure III.2 : Classifications de simulateurs selon le mode de fonctionnement. [36]

Il existe plusieurs logiciels de simulation des procédés chimiques sur le marché. Parmi ces logiciels de simulation les plus connues on trouve ASPEN HYSYS.

III.6 Présentation d'ASPEN-Plus

Aspen-Plus est un logiciel qui permettra à l'utilisateur de construire un modèle de processus puis de le simuler à l'aide de calculs complexes (modèles, équations, calculs mathématiques, régressions, etc.). Ce logiciel a initialement été développé au MIT (Massachusetts Institute of Technology) dans le cadre d'une recherche menée sous l'égide du (Department Of Energy American) entre 1975 et 1980.

Le programme ASPEN (pour Advanced System for Process Engineering) qui en est résulté est du domaine public (voir la figure III.3). Le projet a ensuite été repris par la société ASPEN-Technologie -(qui regroupe nombre d'anciens chercheurs et enseignants du MIT), qui développe et commercialise le logiciel ASPEN-Plus depuis 1981. [40]

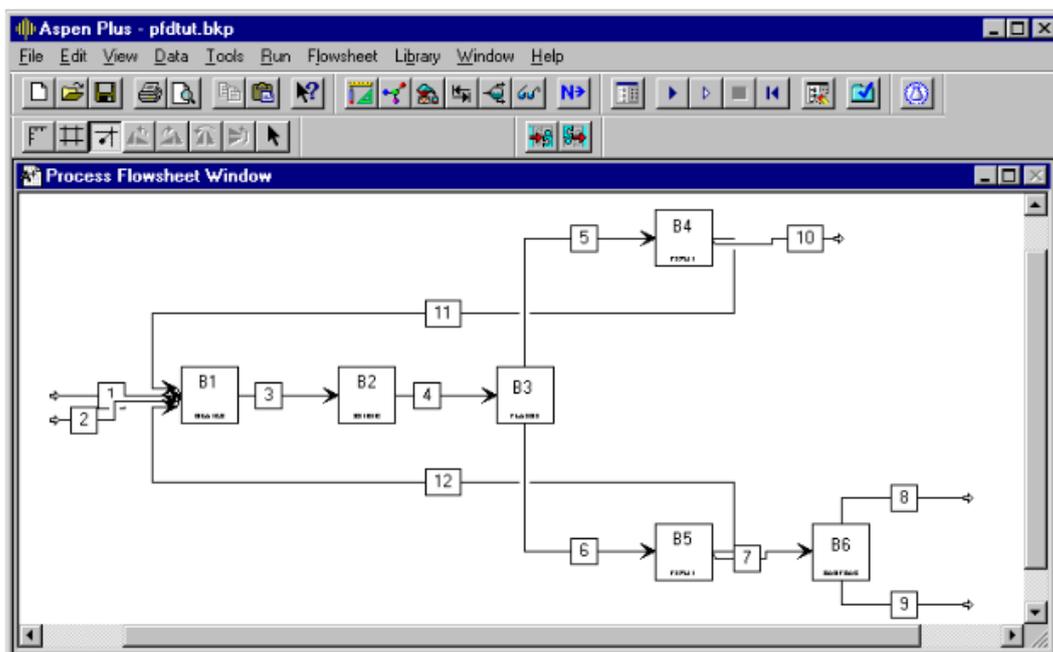


Figure III.3 : Présentation d'ASPEN-Plus. [40]

Aspen-Plus peut également gérer des processus très complexes, tels que :

- Systèmes de séparation à colonnes multiples ;
- Réacteurs chimiques ;
- Distillation de composés chimiquement réactifs ;
- Solutions d'électrolytes telles que dans l'industrie chlore-alcali ;
- Recyclage complexe – flux de dérivation dans les processus.

III.6.1 Le logiciel ASPEN plus HYSYS

HYSYS est un logiciel de simulation et de conception d'usines de traitement. Il est conçu par la société canadienne Hyprotech, fondée par des chercheurs de l'Université de Calgary, HYSYS V1.1 publié en 1996. En mai 2002, AspenTech a acquis et modifié Hyprotech, dont HYSYS [39].

HYSYS a été développé principalement pour l'industrie du pétrole, bien qu'il soit utilisé pour d'autres types de procédés chimiques. Ce logiciel : [41]

- dispose d'une interface graphique simple pour la construction des diagrammes du procédé (PDF – Process Flow Diagrams) ;
- fait les calculs nécessaires dès que le minimum de données suffisant pour le calcul est entré ;
- Ajuster automatiquement les résultats de calcul avec n'importe quel changement dans les données d'entrées ;
- Facilite la disposition des erreurs et de leurs corrections.

III.6.3 Présentation de HYSYS

L'avantage de HYSYS est d'être facile à utiliser une fois que les éléments de base sont compris. Les simulations sont accomplies en utilisant les outils des menus.

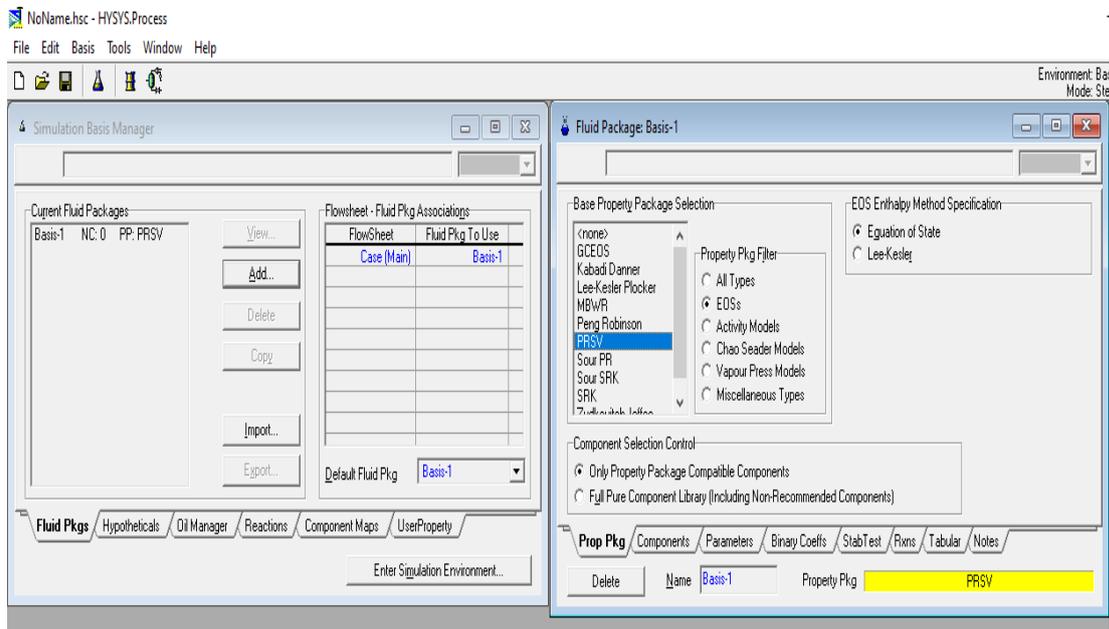


Figure III.4 : Présentation de HYSYS.

III.6.4 Fonctionnement de HYSYS

On présente ici les étapes nécessaires pour une simulation : [35]

- L'utilisateur doit Choisir des composés (*Components*) :

Il y a beaucoup de composés dans la bibliothèque et ils sont classés en groupes. Mais vous pouvez tomber dans une difficulté, lorsque le composé n'est pas dans la bibliothèque du logiciel, soit vous changez le composé si on vous passe à des hypothèses.

- Il doit choisir un modèle thermodynamique (*Property Packages*) :

L'utilisateur doit sélectionner le modèle thermodynamique à utiliser pour calculer les propriétés de mélange (Température critique, masse volumique, enthalpie,...etc.). Pour les mélanges d'hydrocarbures légers, les équations d'état, telle que celle de Peng-Robinson, ou celle de Soave-Redlich-Kwong ou une méthode d'états correspondants comme celle de LeeKesler Plocker, sont utilisées couramment. Celles-ci peuvent être trouvées à l'aide du filtre EOS (*Equations of State*).

- Procédé (PFD *Process Flow Diagram*) :

La base d'une simulation est le développement du PFD. Ceci est fait en sélectionnant des unités dans la palette d'objets et en les déposant sur la feuille du procédé.

III.7 Conclusion

Au début de ce chapitre nous avons brièvement abordé la modélisation mathématique et son indispensabilité pour simplifier les problèmes et les calculer. Ensuite on a choisi de citer des méthodes de calcul de propriétés critiques (température, pression,...) qui utilisent des équations d'états, ce qu'on appelle les modèles thermodynamiques tel que l'équation de Van Der Waals et ses variantes. De plus, nous avons montré un bref aperçu sur la simulation, les simulateurs, et à la fin nous avons donné les étapes à suivre pour effectuer une simulation.

Chapitre IV

• Résultats et discussion

IV.1 Introduction

IV.2 Exposition de l'étude

IV.3 Systèmes binaires contenant les hydrocarbures

- IV.3.1 Le mélange Ethane (1) + Propane (2)
- IV.3.2 Le mélange Neopentane (1) + propane (2)
- IV.3.3 Le mélange n-Pentane (1) + n-Hexane (2)
- IV.3.4 Le mélange n-Octane (1) + n- Nonane (2)
- IV.3.5 Interprétation des résultats

IV.4 Systèmes binaires contenant le dioxyde de carbone

IV.4.1 Le mélange
Dioxyde de carbone
(1) +n-Décane(2)

IV.4.2 Le mélange
Dioxyde de carbone (1)
+ Sulfure
d'hydrogène(2)

IV.4.3 Le mélange
Dioxyde de
carbone (1) +
Cyclohexane (2)

IV.4.4
Interprétatio
n des
résultats

IV.5 Comparaison des résultats de simulation

IV.5.1 Interprétation des résultats

IV.6 Conclusion

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1 Introduction

Nous allons discuter dans ce chapitre les résultats obtenus du calcul de propriétés critiques (T_c , P_c) par quatre modèles thermodynamiques de quelques mélanges binaires des fluides frigorigènes en utilisant le logiciel Aspen HYSYS. Cette discussion sera divisée en trois étapes pour chaque famille de mélange binaire ; premièrement les résultats obtenus par les modèles thermodynamiques seront dressés dans des tableaux, qui contiennent pour chaque système étudié, les valeurs des propriétés critiques et des écarts relatifs, deuxièmement nous illustrerons graphiquement les résultats des modèles utilisés sur les projections principales ; plans (T , x), (P , x) et (P , T). A la fin on va présenter une comparaison consacrée aux résultats de la simulation avec des points critiques tirés de la littérature.

IV.2 Exposition de l'étude

Dans cette étude, nous allons considérer deux familles de systèmes :

a) *Familles contenant des hydrocarbures*, on va étudier quatre mélanges :

- Ethane (1) + Propane (2).
- Neopentane (2,2-dimethylpropane) (1) + propane (2).
- n-Pentane (1) + n-Hexane (2).
- n- Octane (1) + n- Nonane (2).

b) *Familles contenant le dioxyde de carbone*, on va étudier Trois mélanges :

- Dioxyde de carbone (1) + n-Décane(2).
- Dioxyde de carbone (1) + Sulfure d'hydrogène(2).
- Dioxyde de carbone (1) + Cyclohexane (2).

Puis, on va déterminer la position des points critiques (T_c : Température critique en K° , P_c : pression critique en bar) des mélanges binaires et les comparer avec les données expérimentales tirées des littératures. Dans le tableau IV.1 on présente les propriétés critiques des corps purs à étudier.

Nom moléculaire	Formule chimique	T_c [k]	P_c [bar]
<i>Dioxyde de carbone</i>	CO ₂	304,10	73,80
<i>Ethane</i>	C ₂ H ₆	305,40	48,80
<i>Hexafluoroéthane</i>	C ₂ F ₆	293.00	30.60
<i>Propane</i>	C ₃ H ₈	369,80	42,50
<i>n-Butane</i>	C ₄ H ₁₀	425,20	38,00
<i>Neopentane</i>	C ₅ H ₁₂	433.15	32
<i>n-Pentane</i>	C ₅ H ₁₂	469.70	33.7
<i>n-Hexane</i>	C ₆ H ₁₄	507.50	30.10
<i>Cyclohexane</i>	C ₆ H ₁₂	553.5	40.70
<i>n-octane</i>	C ₈ H ₁₈	568,80	24,90
<i>n- Nonane</i>	C ₉ H ₂₀	594,60	22,90
<i>n-Décane</i>	C ₁₀ H ₂₂	617.70	21,20
<i>Sulfure d'hydrogène</i>	H ₂ S	375.15	89.17

Tableau IV.1 : Liste des 13 composés purs étudiés et leurs propriétés. [20][42-43]

On va utiliser deux formes de présentation des résultats :

- Des tableaux qui donnent les propriétés critiques (T_c , P_c) à partir des modèle thermodynamique.
- Des figures présentent trois illustrations graphiques des lieux des points critiques suivant les projections principales, plans (T , x), (P , x) et (P , T). où les courbes en symboles présentent les résultats calculés par les modèles thermodynamique et les courbes en lignes continues présentent les valeurs expérimentales.

Les modèles thermodynamique utilisé pour le calcul :

- Peng-Robinson (PR).
- Soave-Redlich-Kwong (SRK).
- Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV).
- Joffe et Zudkevith.

IV.3 Systèmes binaires contenant les hydrocarbures

Premièrement on considère les systèmes binaires n-alcane + n-alcane. Il s'agit de composés chimiques dont la molécule ne contient que du carbone et de l'hydrogène. Ces

fluides sont nettement moins coûteux que les HFC. Ils présentent un potentiel de réchauffement planétaire (GWP) inférieur ou égale à 20 et un potentiel d'appauvrissement de l'ozone (ODP) nul. Ils sont non toxiques, pratiquement inodores et répondent à de ces spécifications requises pour les frigorigènes. Cependant, ils sont très inflammables, et leur utilisation est limitée aux petites puissances, par exemple le froid domestique et dans les équipements hermétiques scellés [20].

IV.3.1 Le mélange Ethane (1) + Propane (2)

Le Tableau IV.2 présente les propriétés critiques (T_c , P_c) calculés du mélange binaire : Ethane (1) + Propane (2) à partir de quatre modèles thermodynamiques.

N° 1 : Ethane (1) + Propane (2)
C₂ H₆ (1) + C₃ H₈ (2)
R170 (1) + R290 (2)

Points critique EXP à partir [44]								
X ₁	0.1202	0.2398	0.3598	0.4803	0.6603	0.7389	0.8997	
T _c /k	363.96	358.00	352.45	344.06	333.05	327.48	314.10	
P _c /bar	44.47	46.47	47.98	49.60	50.61	50.76	50.170	
Points critique calculé à partir du modèles thermodynamique								
	x	0	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8	1
PR	T _c /k	369.9	360.5	355.2	349.6	337.1	322.6	305.4
	P _c /bar	42.57	45.81	47.25	48.54	50.36	50.71	48.84
SRK	T _c /k	369.9	360.6	355.4	349.9	337.4	322.8	305.4
	P _c /bar	42.57	45.84	47.29	48.59	50.44	50.79	48.84
PRSV	T _c /k	369.9	360.6	355.4	349.9	337.5	323	305.4
	P _c /bar	42.57	45.77	47.19	48.48	50.38	50.82	48.84
Zudkevi tch-	T _c /k	369.9	360.9	355.8	350.3	337.7	322.9	305.4
	P _c /bar	42.57	45.89	47.39	48.73	50.62	50.92	48.84

Tableau IV.2. Les points critiques calculés à partir des modèles thermodynamiques à l'aide d'ASPEN-HYSYS pour le système : **Ethane (1) + Propane (2)**.

La figure IV.1 dans la page suivante contient les présentations graphique des lieux des points critiques du système : Ethane (1) + Propane (2) dans les plans : a) (T, x), b) (P, x) et c) (P, T).

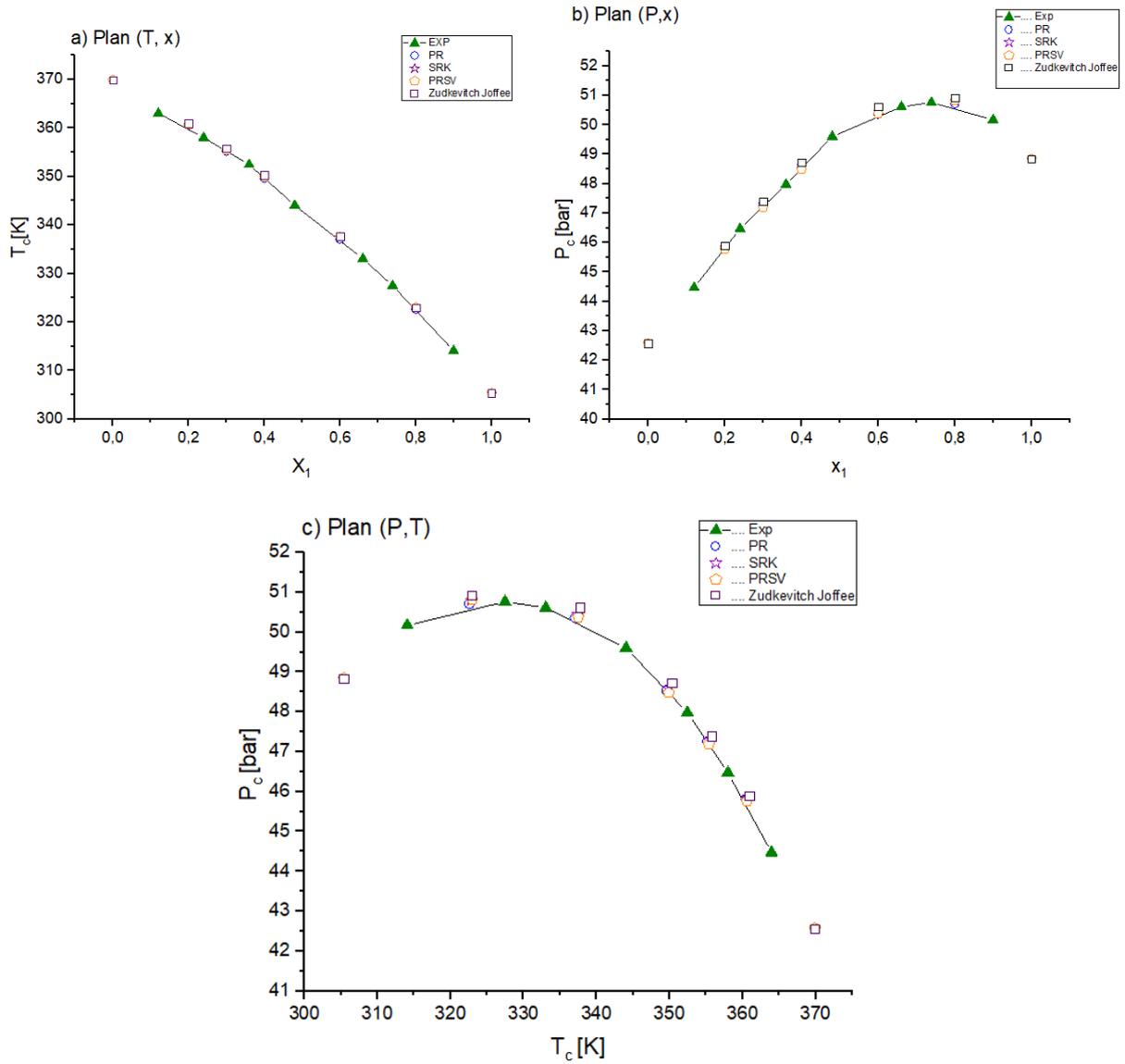
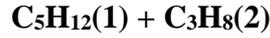


Figure IV.1 : Représentation graphique des Lieux des points critique de système **Ethane (1) + Propane (2)**

IV.3.2 Le mélange Neopentane (2,2-dimethylpropane) (1) + propane (2)

Le Tableau IV.3 présente les propriétés critiques (T_c , P_c) calculés du mélange binaire : Neopentane (2,2-dimethylpropane) (1) + propane (2) à partir de quatre modèles thermodynamiques.

N°2 : Neopentane (2,2-dimethylpropane) (1) + propane (2)



Points critique EXP à partir [45]								
X_1	0.8419	0.5427	0.3375	0.1891	0.0661			
T_c/k	426.46	410.32	396.96	385.88	375.71			
P_c/bar	34.8	39.44	41.9	42.86	42.94			
Points critique calculé à partir du modèles thermodynamique								
	x	0	0.2	0.3	0.4	0.6	0.7	1
PR	T_c/k	369.9	386.6	394.1	401.1	413.6	419.2	433.8
	P_c/bar	42.57	42.28	41.58	40.61	38.1	36.66	31.99
SRK	T_c/k	369.9	387	394.5	401.5	413.9	419.4	433.8
	P_c/bar	42.57	42.37	41.67	40.69	38.15	36.69	31.99
PRSV	T_c/k	369.9	386.5	393.9	400.9	413.4	419	433.8
	P_c/bar	42.57	42.24	41.53	40.56	38.07	36.63	31.99
Zudkevitch-Joffe	T_c/k	369.9	387.1	394.8	401.9	414.3	419.8	433.8
	P_c/bar	42.57	42.5	41.82	40.84	38.25	36.76	31.99

Tableau IV.3. Les points critiques calculés à partir des modèles thermodynamiques à l'aide d'ASPEN-HYSYS pour le système : **Neopentane (2,2-dimethylpropane) (1) + propane (2)**.

La figure IV.2 dans la page suivante contient les présentations graphique des lieux des points critiques du système Neopentane (2,2-dimethylpropane) (1) + propane (2) dans les plans : a) (T, x), b) (P, x) et c) (P, T).

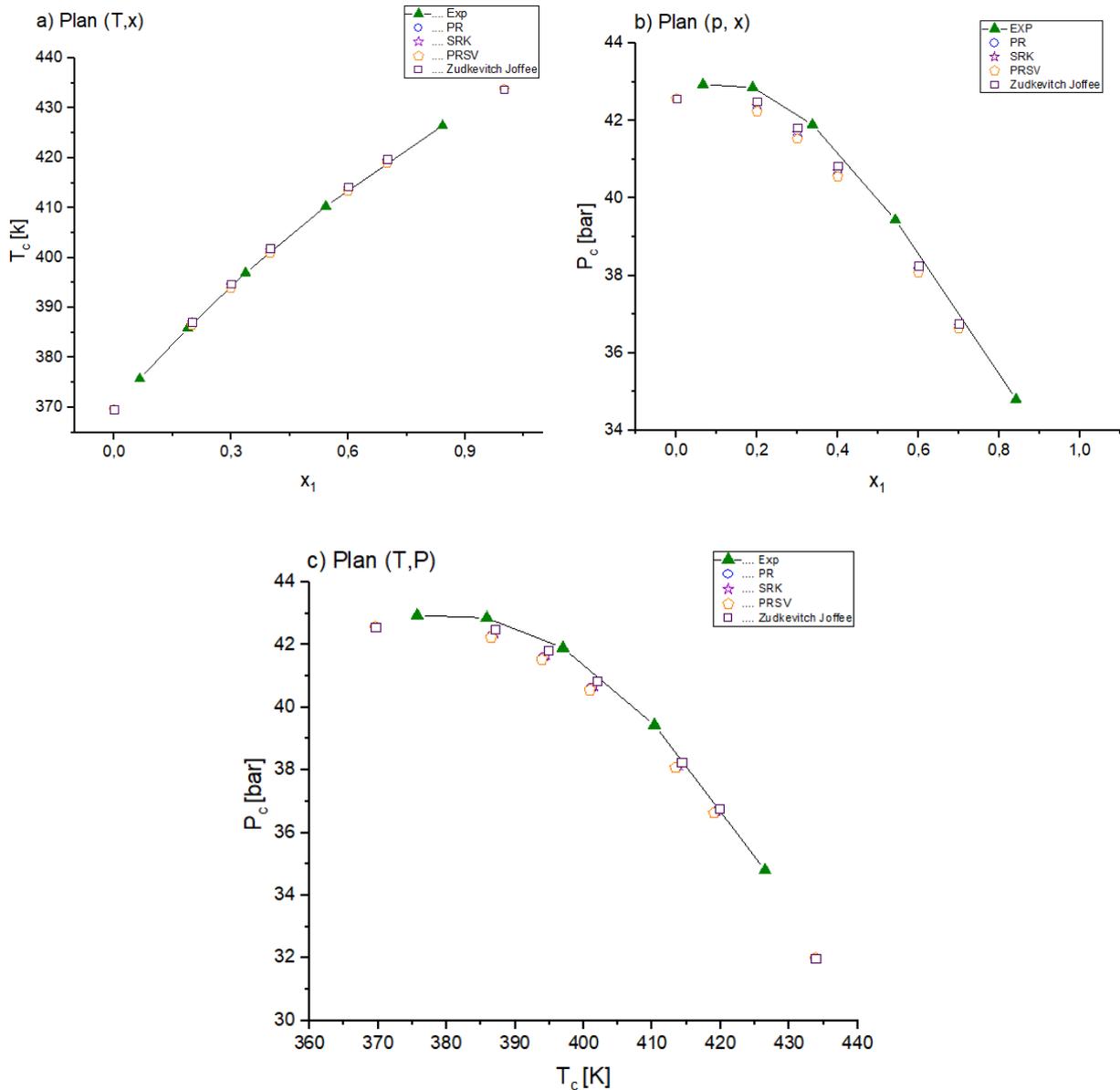


Figure IV.2 : Représentation graphique des lieux des points critiques du système Neopentane (1) + propane (2)

IV.3.3 Le mélange n-Pentane (1) + n-Hexane (2)

Le Tableau IV.4 présente les propriétés critiques (T_c , P_c) calculés du mélange binaire : n-Pentane (1) + n-Hexane (2) à partir de quatre modèles thermodynamiques.

N°3 : n-Pentane (1) + n-Hexane (2)

$C_5 H_{12}$ (1) + $C_6 H_{14}$ (2)

R601 (1) + $C_6 H_{14}$ (2)

Points critique EXP à partir [46]								
X_1		0.1685	0.3177	0.4444	0.6033	0.7491	0.8632	
T_c/k		502.37	497.4	492.88	486.91	481.05	476.15	
P_c/bar		31.09	31.81	32.3	32.87	33.28	33.52	
Points critique calculé à partir du modèles thermodynamique								
	x	0	0.2	0.3	0.4	0.6	0.9	1
PR	T_c/k	507.9	501.4	497.9	494.4	486.8	474.2	469.6
	P_c/bar	30.32	31.32	31.79	32.21	32.95	33.65	33.75
SRK	T_c/k	507.9	501.4	498	494.5	486.9	474.2	469.6
	P_c/bar	30.32	31.33	31.79	32.22	32.96	33.66	33.75
PRSV	T_c/k	507.9	500.6	496.9	493.1	485.3	473.5	469.6
	P_c/bar	30.32	31.32	31.76	32.16	32.83	33.56	33.75
Zudkevitch-Joffe	T_c/k	507.9	501.4	497.9	494.3	486.5	474.1	469.6
	P_c/bar	30.32	31.34	31.81	32.25	32.96	33.66	33.75

Tableau IV.4. Les points critiques calculés à partir des modèles thermodynamiques à l'aide d'ASPEN-HYSYS pour le système : n-Pentane (1) + n-Hexane (2).

La figure IV.3 contient les présentations graphique des lignes critiques du système n-Pentane (1) + n-Hexane (2) dans les plans : a) (T, x), b) (P, x) et c) (P, T).

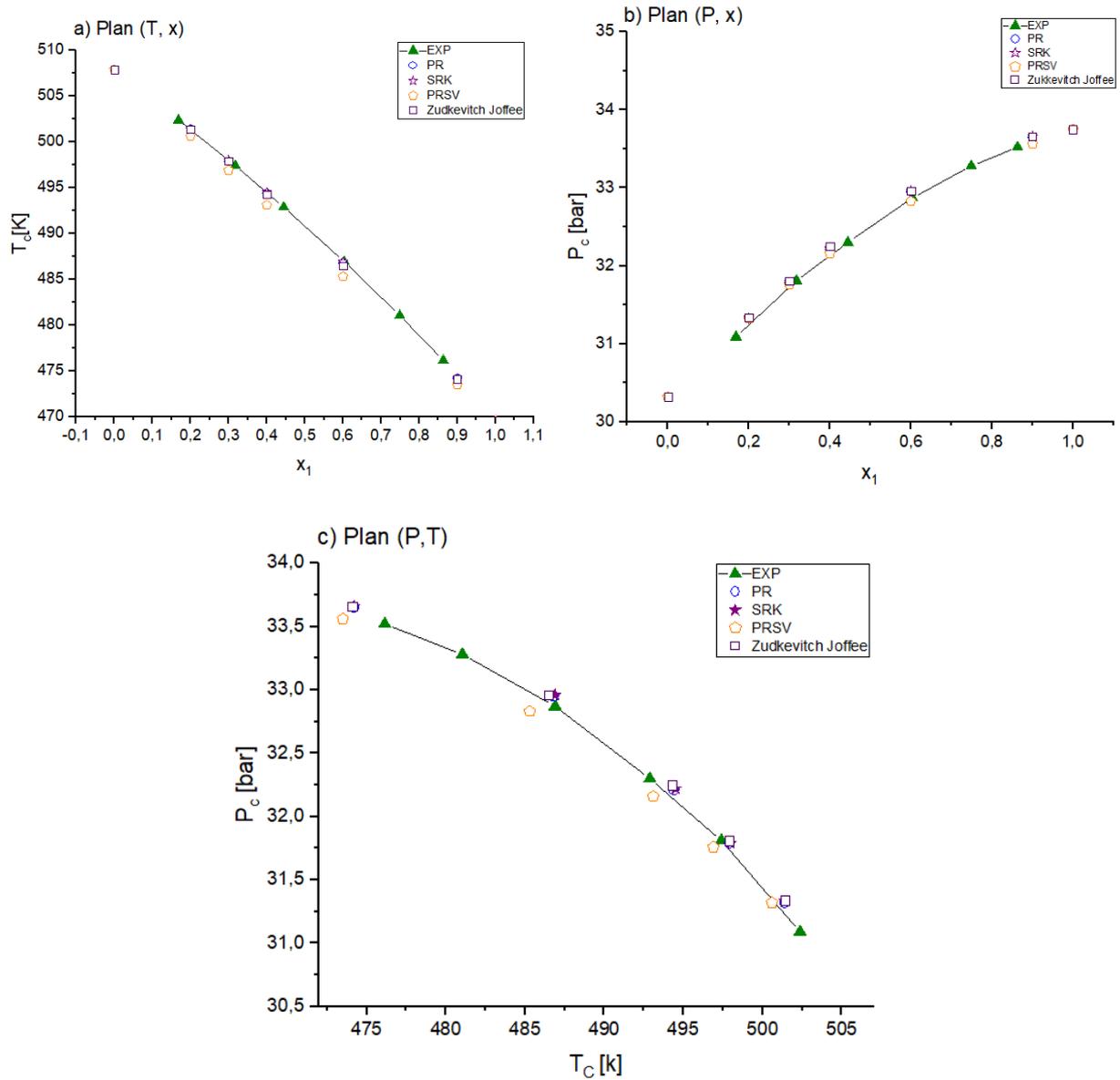
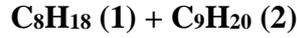


Figure IV.3 : représentation graphique des lieux des points critiques de système n-Pentane (1) + n-Hexane (2)

IV.3.4 Le mélange n-Octane (1) + n- Nonane (2)

Le Tableau IV.5 présente les propriétés critiques (T_c , P_c) calculés du mélange binaire : n-Octane (1) + n- Nonane (2) à partir de quatre modèles thermodynamiques.

N°4 : n-Octane (1) + n- Nonane (2)



Points critique EXP à partir [47]								
X ₁	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.7	0.9	
T _c /k	592.47	590.09	587.55	584.73	579.81	577.55	572.21	
P _c /bar	23.39	23.71	23.98	24.2	24.63	24.86	25.04	
Points critique calculé à partir du modèles thermodynamique								
	x	0	0.2	0.3	0.4	0.7	0.8	1
PR	T _c /k	594.6	589.9	587.5	585	577.1	574.4	568.6
	P _c /bar	23	23.49	23.72	23.94	24.52	24.69	24.97
SRK	T _c /k	594.6	590	587.6	585.1	577.2	574.4	568.6
	P _c /bar	23	23.49	23.72	23.94	24.53	24.69	24.97
PRSV	T _c /k	594.6	589.9	587.4	584.9	/	/	568.6
	P _c /bar	23	23.49	23.71	23.93	/	/	24.97
Zudkevi tch-	T _c /k	594.6	590	/	585.2	577.3	/	568.6
	P _c /bar	23	23.5	/	23.95	24.54	/	24.97

Tableau IV.5. Les points critiques calculés à partir des modèles thermodynamiques à l'aide d'ASPEN-HYSYS pour le système : n-Octane (1) + n- Nonane (2).

La figure IV.4 contient les présentations graphique des lieux des points critiques du système n-Octane (1) + n- Nonane (2) dans les plans : a) (T, x), b) (P, x) et c) (P, T).

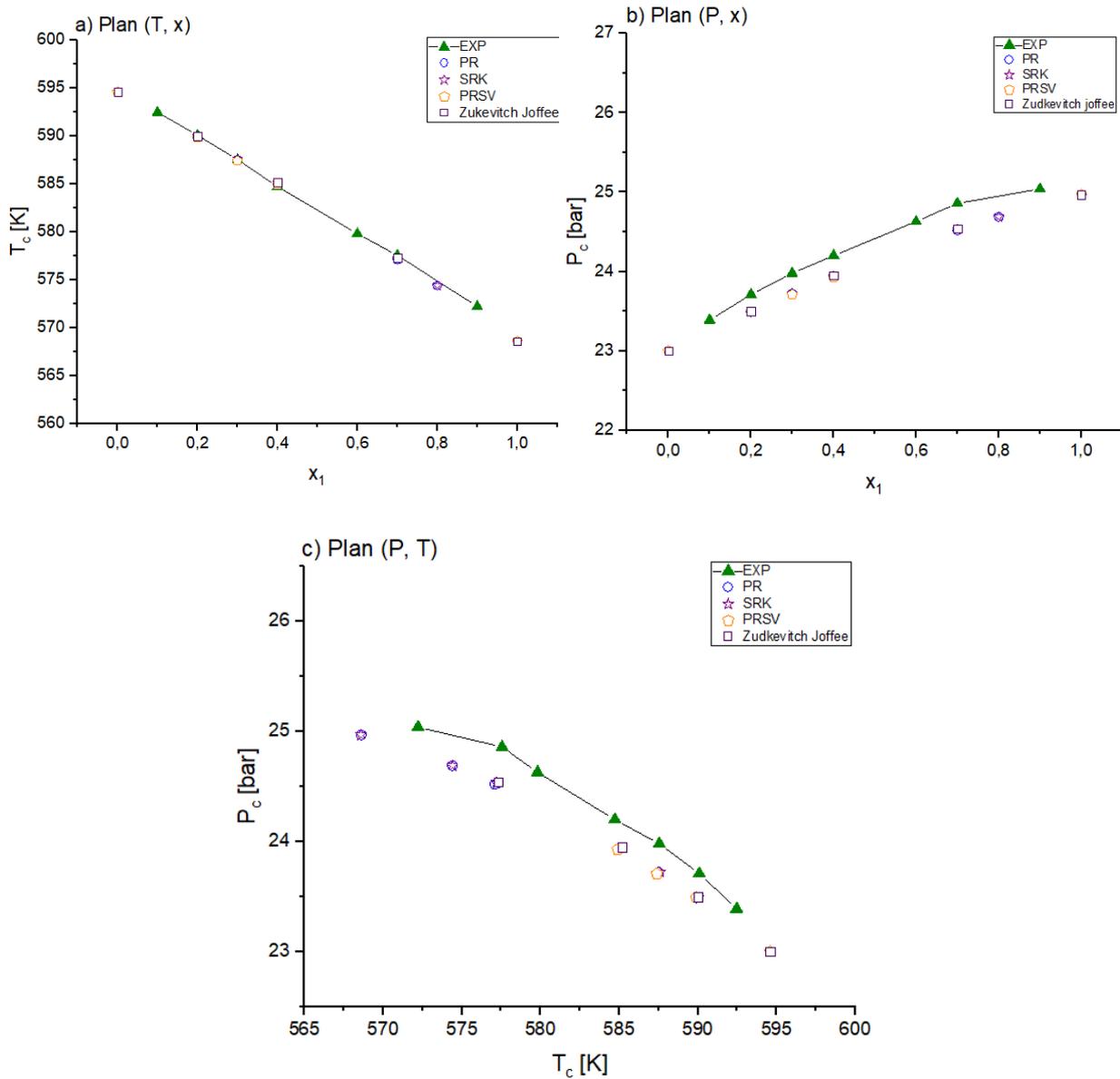


Figure IV.4 : Représentation graphique des lieux des points critiques du système **n-Octane (1) + n- Nonane (2)**

IV.3.5 Interprétation des résultats

Concernant les illustrations dans le plan (T, x) qui présente les températures critiques en fonction de la composition x_1 , on remarque que pour les quatre systèmes d'hydrocarbure, il y'a une excellente concordance entre les valeurs calculées par les modèles thermodynamique

et les données expérimentales tirer des littératures. Et ça veut dire que les quatre modèles donnent des résultats très satisfaisants.

Pour les graphes dans le plan (P, x) qui représente les pressions critiques P_c en fonction de la composition x_1 , on observe que :

Dans le premier système (Ethane (1) + Propane (2)) les courbes représentant les résultats des modèles PR, SRK, et PRSV se coïncide avec celle obtenue par la courbe des valeurs expérimentale [44], même chose pour le modèle de Zudkevitch-Joffe avec une déviation presque négligeable. Ce qui montre que les résultats obtenus par ces modèles sur ces systèmes binaires sont calculés avec une grande précision.

Pour le deuxième mélange (Neopentane (1) + propane (2)) d'après la présentation graphique, on remarque que les lieux des points critiques des quatre modèles thermodynamique sont très proches à la ligne critique expérimentale [45]. Ce qui explique la fiabilité de ces modèles.

Dans le troisième mélange (n-Pentane (1) + n-Hexane (2)) la courbe des points critiques calculés à partir du modèle PRSV est confondue avec la courbe des valeurs expérimentales [46], ainsi que les autres courbes sont presque confondus avec la ligne critique expérimentale. Ce qui montre le pouvoir de ces modèles de donner des résultats presque identiques aux valeurs expérimentales.

Et concernant le dernier système d'hydrocarbure (n-Octane (1) + n- Nonane (2)) les courbes qui représentent les points critiques calculé sont proches de la courbe représentant la ligne critique expérimentale [47]. On constate que les valeurs calculé sont acceptables.

Les lieux des points critiques représenté dans la projection (P, T) résultantes grâce à l'application de nos modèles, résume ce que nous avons dit préalablement, que les résultats calculé sont on bon accord avec les valeurs tirer des littératures [44-47].

IV.4 Systèmes binaires contenant le dioxyde de carbone

Deuxièmement on passe à l'étude des systèmes binaires qui contiennent le dioxyde de carbone. Le dioxyde de carbone CO_2 , dont le code ASHRAE est R744, est un composé majeur dans le cycle de carbone. Il est très important pour un équilibre normal de plusieurs espèces ainsi que de celui de la planète. Le GWP du CO_2 est de 1, il n'est pas appauvrissant la couche d'ozone (ODP=0). Le CO_2 est un gaz sans couleur ni odeur, ininflammable et non

toxique, mais il peut être nocif à des concentrations plus élevées. La tendance à la hausse des quantités de dioxyde de carbone est principalement due à des émissions issues de procédés de combustion, industries, les transports, etc. Le dioxyde de carbone inorganique est surtout généré par les volcans et autres procédés géothermiques. Le CO₂ est utilisé à des pressions nettement plus élevées que d'autres frigorigènes. [48] [13]

IV.4.1 Le mélange Dioxyde de carbone (1) +n-Décane(2)

Le Tableau IV.6 présente les propriétés critiques (T_c , P_c) calculés du mélange binaire : Dioxyde de carbone (1) +n-Décane(2) à partir de quatre modèles thermodynamiques.

N° : Dioxyde de carbone (1) +n-Décane(2)

CO₂ (1) + C₁₀H₂₂(2)

Points critique EXP à partir [97]								
X ₁	0.2051	0.3987	0.5048	0.728	0.805			
T _c /k	607.32	591.43	578.84	510.9	477.6			
P _c /bar	37.393	60.21	78.36	153.3	178.4			
Points critique calculé à partir du modèles thermodynamique								
x	0	0.2	0.4	0.5	0.7	0.8	1	
PR	T _c /k	617.6	607.8	591.5	578.9	530.9	477.6	304.1
	P _c /bar	21.08	37.07	62.12	80.73	141.2	186.7	73.7
SRK	T _c /k	617.6	609.2	594.8	583.6	540.7	491.3	304.1
	P _c /bar	21.08	36.61	60.96	79.05	138.9	186.9	73.7
PRSV	T _c /k	617.6	607.6	591.3	578.4	529.9	/	304.1
	P _c /bar	21.08	37.04	62.16	80.56	141.1	/	73.7
Zudkevitch-Joffe	T _c /k	617.6	608.9	594.6	583.3	540.4	491.4	304.1
	P _c /bar	21.08	36.05	59.39	76.57	133.6	180.4	73.7

Tableau IV.6. Les points critiques calculés à partir des modèles thermodynamiques à l'aide d'ASPEN-HYSYS pour le système : **Dioxyde de carbone (1) +n-Décane(2).**

La figure IV.5 contient les présentations graphique des lieux des points critiques du système Dioxyde de carbone (1) +n-Décane(2) dans les plans : a) (T, x), b) (P, x) et c) (P, T).

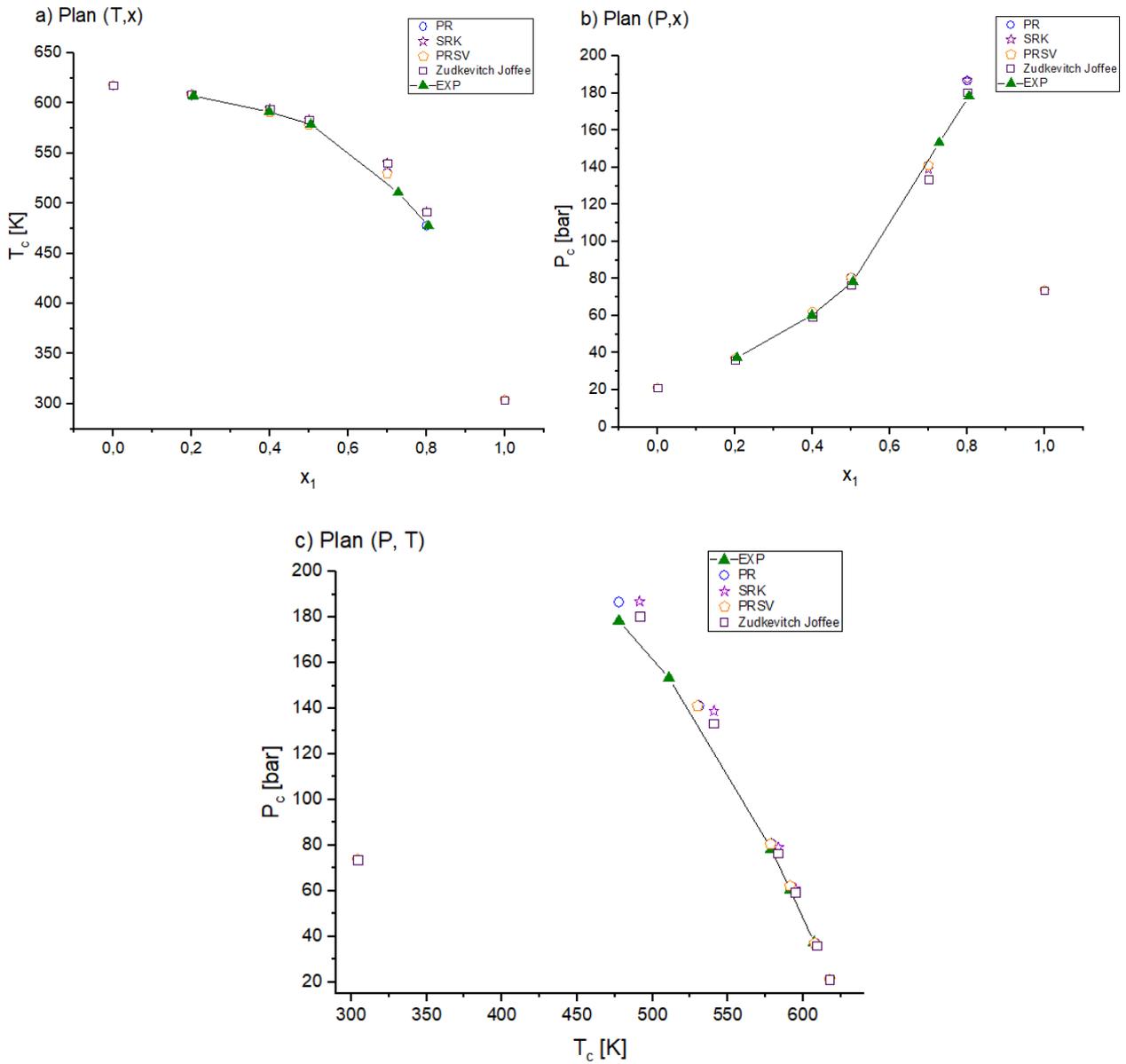


Figure IV.5 : Représentation graphique des lieux des points critiques du système Dioxyde de carbone (1) +n-Décane(2)

IV.4.2 Le mélange Dioxyde de carbone (1) + Sulfure d'hydrogène(2)

Le Tableau IV.7 présente les propriétés critiques (T_c , P_c) calculés du mélange binaire : Dioxyde de carbone (1) + Sulfure d'hydrogène(2) à partir de quatre modèles thermodynamiques.

N°6 : Dioxyde de carbone (1) + Sulfure d'hydrogène(2)

CO₂ (1) + H₂S (2)

Points critique EXP à partir [97]								
X ₁	0.1614	0.2608	0.3759	0.4728	0.6659	0.8292	0.9009	
T _c /k	357.22	347.22	337.77	330	316.66	308.88	306.66	
P _c /bar	89.7	88.46	85.77	83.15	77.77	74.8	74.11	
Points critique calculé à partir du modèles thermodynamique								
x	0	0.2	0.3	0.4	0.7	0.8	1	
PR	T _c /k	373.6	355.5	346.2	337.3	315.1	310.1	304.1
	P _c /bar	90.08	92.15	90.93	88.45	78.56	76.13	73.7
SRK	T _c /k	373.6	355.5	346.3	337.2	314.7	309.7	304.1
	P _c /bar	90.08	92.44	91.24	88.69	78.41	75.96	73.7
PRSV	T _c /k	373.6	354.4	345	336.1	314.5	316.3	304.1
	P _c /bar	90.08	91.72	90.32	87.79	78.22	78.91	73.7
Zudkevitch-Joffe	T _c /k	373.6	355.8	346.6	337.4	314.7	309.6	304.1
	P _c /bar	90.08	92.63	91.54	88.99	78.5	75.99	73.1

Tableau IV.7. Les points critiques calculés à partir des modèles thermodynamiques à l'aide d'ASPEN-HYSYS pour le système : **Dioxyde de carbone (1) + Sulfure d'hydrogène(2)**

La figure IV.6 contient les présentations graphique des lieux des points critiques du système Dioxyde de carbone (1) + Sulfure d'hydrogène(2) dans les plans : a) (T, x), b) (P, x) et c) (P, T).

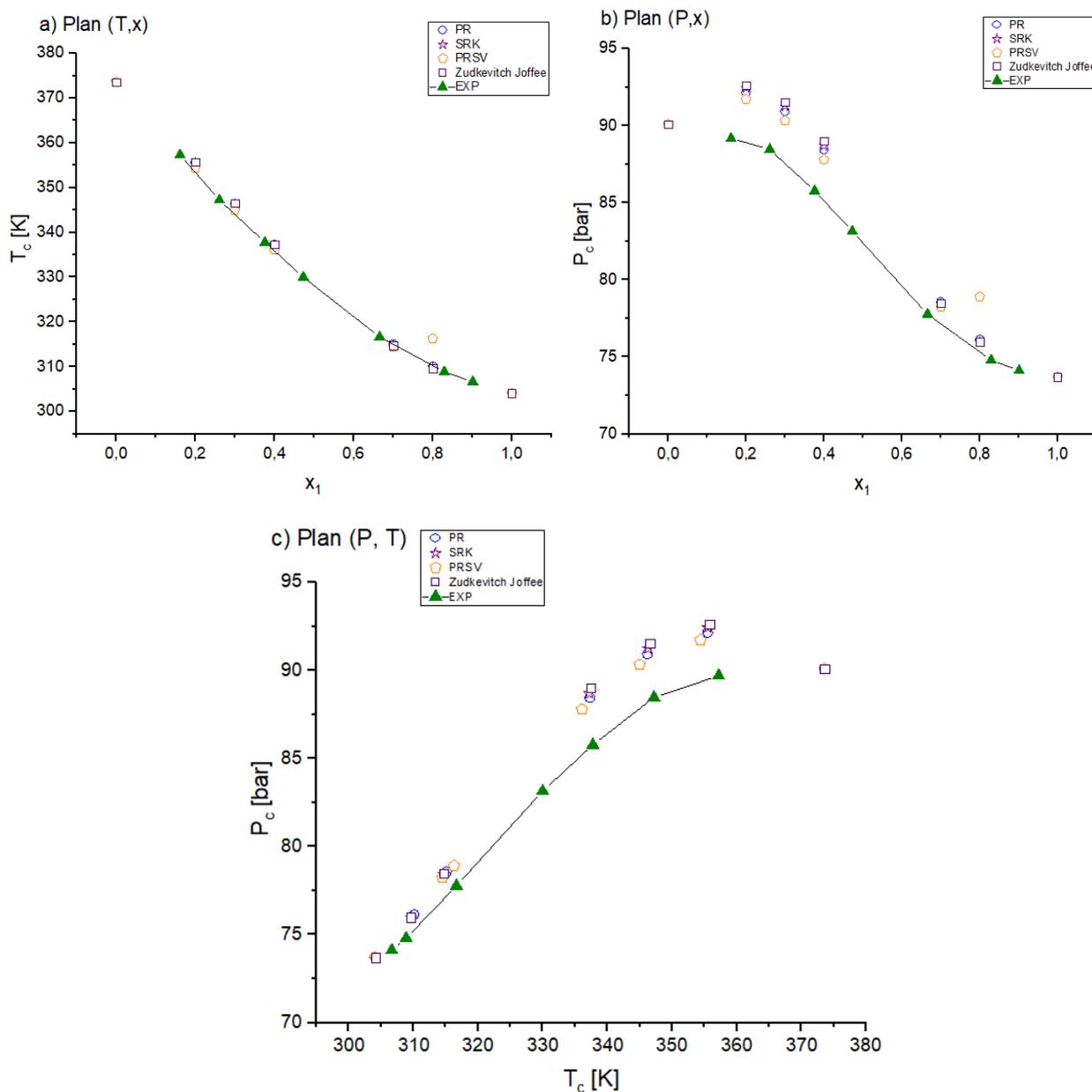
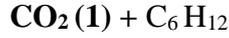


Figure IV.6 : Représentation graphique des lieux des points critiques du système : **Dioxyde de carbone (1) + Sulfure d'hydrogène(2)**

IV.4.3 Le mélange Dioxyde de carbone (1) + Cyclohexane (2)

Le Tableau IV.8 présente les propriétés critiques (T_c , P_c) calculés du mélange binaire : Dioxyde de carbone (1) + Cyclohexane (2) à partir de quatre modèles thermodynamiques.

N°7 : Dioxyde de carbone (1) + Cyclohexane (2)



Points critique EXP à partir [49]								
X ₁	0.2	0.34	0.375	0.487	0.57	0.72	0.843	
T _c /k	535	517.78	512.78	492.78	472.77	422.77	372.77	
P _c /bar	66.94	89.97	95.98	118.93	126.93	149.96	139.96	
Points critique calculé à partir du modèles thermodynamique								
	x	0	0.2	0.4	0.5	0.7	0.9	1
PR	T _c /k	553.2	536.8	511.4	467.8	433.5	343.3	304.1
	P _c /bar	40.53	63.23	94.17	133.1	148.8	110.5	73.7
SRK	T _c /k	553.2	538.1	514.4	472.7	438.5	343.1	304.1
	P _c /bar	40.53	63.09	94.12	134.3	151.8	111	73.7
PRSV	T _c /k	553.2	536.6	510.9	467.2	/	343.2	304.1
	P _c /bar	40.53	63.17	93.92	132.5	/	110.5	73.7
Zudkevitch-Joffe	T _c /k	553.2	538.3	515	473.4	439.1	342.4	304.1
	P _c /bar	40.53	62.21	92.12	131.4	149.3	110.8	73.7

Tableau IV.8. Les points critiques calculés à partir des modèles thermodynamiques à l'aide d'ASPEN-HYSYS pour le système : **Dioxyde de carbone (1) + Cyclohexane (2)**

La figure IV.7 c'est après contient les présentations graphique des lieux des points critiques du système Dioxyde de carbone (1) + Cyclohexane (2) dans les plans : a) (T, x), b) (P, x) et c) (P, T).

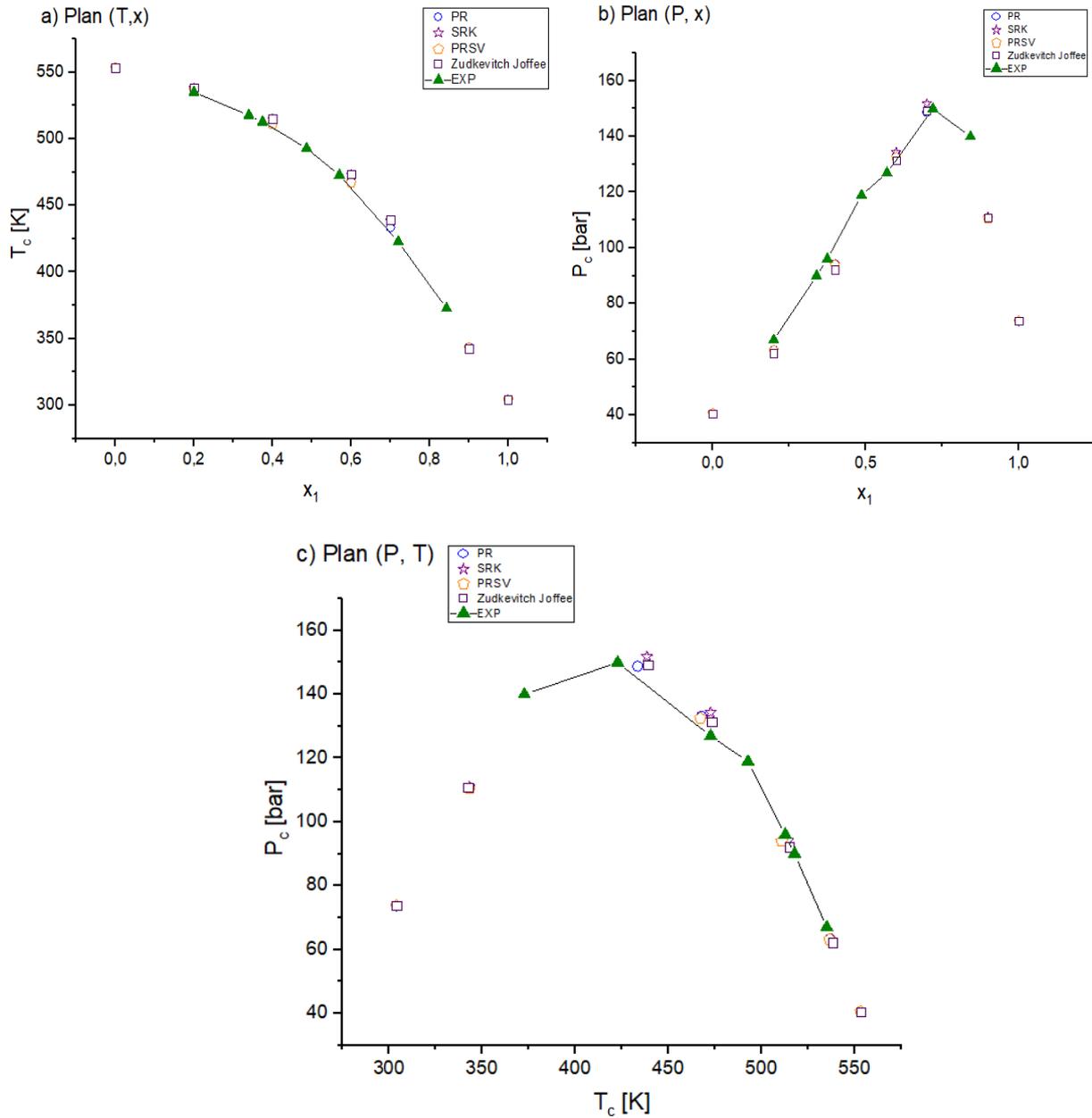


Figure IV.7 : Représentation graphique des lieux des points critiques du système Dioxyde de carbone (1) + Cyclohexane (2)

IV.4.4 Interprétation des résultats

D'après les résultats illustrés précédemment des systèmes contenant le dioxyde de carbone on observe que, l'allure des lieux des points critiques de la température obtenue par nos modèles est presque semblable avec l'allure des valeurs expérimentales [49]. Cela indique que les modèles utilisés dans le calcul des températures critiques des mélanges contenant le dioxyde de carbone donnent des résultats presque parfaits.

Pour les résultats obtenus du calcul des pressions critiques on remarque que, les graphes illustrés dans les figures (IV.5.b), et (IV.7.b) montrent un accord presque parfait des résultats obtenus par les modèles thermodynamiques et les résultats expérimentaux tirés de la littérature [49]. Par contre on remarque que dans la figure (IV.6.b) correspond aux résultats du mélange de (Dioxyde de carbone (1) + Sulfure d'hydrogène(2)), il y a une petite divergence entre les résultats calculés et les valeurs expérimentales. Mais ces valeurs sont considérées acceptables.

Concernant les représentations dans le plan (P, T), les figures (IV.5.c) et (IV.7.c) montrent une excellente concordance entre les valeurs calculées par les modèles thermodynamiques et les données expérimentales de la littérature [49]. Ainsi que dans la figure (IV.6.c) on observe une légère déviation des lieux des points critiques calculés de la ligne critique des valeurs expérimentales, et cela est dû aux valeurs de pressions critiques calculées.

IV.5 Comparaison des résultats de simulation

La comparaison des résultats des modèles utilisés avec les résultats expérimentaux, concernant chaque mélange de fluides, a été effectuée par le calcul des erreurs (écarts) relatives des valeurs expérimentales à ceux des valeurs calculées.

L'écart relatif absolu est déterminé par la formule suivante :

$$\Delta U\% = \frac{1}{N} \sum \left| \left(\frac{U_{exp} - U_{cal}}{U_{exp}} \right) * 100 \right| \quad (IV.1)$$

Où N est le nombre des points totaux et U soit T ou P . On notera que $\Delta U\%$ est sans dimension. [20]

Les écarts relatifs absolus calculés sont présentés dans les tableaux suivants :

N° 1 : Ethane (1) + Propane (2)										
Points critique EXP à partir [44]										
	X ₁	0.1202	0.2398	0.3598	0.4803	0.6603	0.7389	0.8997		
	T _c /k	363.96	358.00	352.45	344.06	333.05	327.48	314.10		
	P _c /bar	44.47	46.47	47.98	49.60	50.61	50.76	50.17		
Points critique calculé à partir du modèles thermodynamique										ER%
PR	T _c /k	364.4	358.4	351.9	344.8	333	327.3	314.4		0.1099
	P _c /bar	44.56	46.4	48.04	49.41	50.65	50.8	50.11		0.1627
SRK	T _c /k	364.5	358.6	352.2	345.1	333.2	327.5	314.5		0.1240
	P _c /bar	44.57	46.45	48.09	49.47	50.74	50.89	50.16		0.1846
PRS V	T _c /k	364.4	358.6	352.2	345.2	333.4	327.7	314.7		0.1506
	P _c /bar	44.52	46.37	47.99	49.38	50.7	50.89	50.22		0.1894
Zudkevitch-Joffe	T _c /k	364.6	358.9	352.6	345.5	333.5	327.73	314.5		0.1753
	P _c /bar	44.6	46.51	48.22	49.64	50.91	51.04	50.23		0.3176

Tableau IV.9 : les valeurs calculées des points critiques et les écarts relatifs (ER%) concernant le mélange (Ethane (1) + Propane (2)).

N°2 : Neopentane (1) + propane (2)										
Points critique EXP à partir [45]										
	X ₁	0.1581	0.4573	0.6625	0.8109	0.9339				
	T _c /k	426.46	410.32	396.96	385.88	375.71				
	P _c /bar	34.8	39.44	41.9	42.86	42.94				
Points critique calculé à partir du modèles thermodynamique										ER%
PR	T _c /k	426.4	410.2	396.8	385.8	375.7				0.0214
	P _c /bar	34.49	38.88	41.24	42.33	42.66				1.1549
SRK	T _c /k	426.6	410.5	397.2	386.1	375.9				0.0489
	P _c /bar	34.5	38.94	41.33	42.42	42.71				1.0105
PRSV	T _c /k	426.4	410	396.6	385.6	375.7				0.0516
	P _c /bar	34.48	38.84	41.2	42.29	42.64				1.2280
Zudkevitch-Joffe	T _c /k	426.8	411	397.5	385.6	375.9				0.1009
	P _c /bar	34.53	39.06	41.49	42.58	42.77				0.7534

Tableau IV.10 : les valeurs calculées des points critiques et les écarts relatifs (ER%) concernant le mélange (Neopentane (1) + propane (2)).

N°3 : n-Pentane (1) + n-Hexane (2)								
Points critique EXP à partir [46]								
X ₁	0.1685	0.3177	0.4444	0.6033	0.7491	0.8632		
T _c /k	502.37	497.4	492.88	486.91	481.05	476.15		
P _c /bar	31.09	31.81	32.3	32.87	33.28	33.52		
Points critique calculé à partir du modèles thermodynamique							ER%	
PR	T _c /k	502.4	497.3	492.7	486.6	480.7	475.8	0.0454
	P _c /bar	31.17	31.86	32.39	32.96	33.37	33.6	0.2460
SRK	T _c /k	502.5	497.4	492.8	486.7	480.8	475.9	0.0316
	P _c /bar	31.18	31.87	32.4	32.97	33.38	33.6	0.2718
PRSV	T _c /k	501.8	496.2	491.4	485.2	472.6	/	0.5526
	P _c /bar	31.17	31.83	32.32	32.84	34.01	/	0.5334
Zudkevitch-Joffee	T _c /k	502.4	497.3	492.7	486.6	480.6	475.7	0.0524
	P _c /bar	31.19	31.89	32.43	32.99	33.39	33.61	0.3233

Tableau IV.11 : les valeurs calculées des points critiques et les écarts relatifs (ER%) concernant le mélange (n-Pentane (1) + n-Hexane (2)).

N°4 : n-Octane (1) + n- Nonane (2)									
Points critique EXP à partir [47]									
X ₁	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.7	0.9		
T _c /k	592.47	590.09	587.55	584.73	579.81	577.55	572.21		
P _c /bar	23.39	23.71	23.98	24.2	24.63	24.86	25.04		
Points critique calculé à partir du modèles thermodynamique								ER%	
PR	T _c /k	592.33	589.9	587.5	585	579.8	577.1	571.5	0.0449
	P _c /bar	23.25	23.49	23.72	23.94	24.34	24.52	24.84	1.0041
SRK	T _c /k	592.3	590	587.6	585.1	579.9	577.2	571.6	0.0426
	P _c /bar	23.25	23.49	23.72	23.94	24.35	24.53	24.84	0.9926
PRSV	T _c /k	/	589.9	587.4	584.9	579.7	/	571.7	0.0390
	P _c /bar	/	23.49	23.71	23.93	24.33	/	24.83	1.0452
Zudkevitch-Joffee	T _c /k	592.4	590	/	585.2	/	577.3	571	0.9404
	P _c /bar	23.25	23.5	/	23.95	/	24.54	24.84	0.9206

Tableau IV.12 : les valeurs calculées des points critiques et les écarts relatifs (ER%) concernant le mélange (n-Octane (1) + n-Nonane (2)).

N°5 : Dioxyde de carbone (1) +n-Décane(2)							
Points critique EXP à partir [49]							
	X ₁	0.2051	0.3987	0.5048	0.728	0.805	
	T _c /k	607.32	591.43	578.84	510.9	477.6	
	P _c /bar	37.393	60.21	78.36	153.3	178.4	
Points critique calculé à partir du modèles thermodynamique							ER%
PR	T _c /k	607.4	591.7	578.2	519.4	473.7	0.5299
	P _c /bar	37.57	61.91	81.77	153.3	188.9	2.7068
SRK	T _c /k	608.9	594.9	582.9	530.1	487.6	1.4800
	P _c /bar	37.1	60.76	80.06	151.2	189.5	2.2917
PRS V	T _c /k	607.3	591.4	577.7	518.8	473.4	0.5262
	P _c /bar	37.54	61.95	81.59	152.7	188.5	2.6916
Zudkevitch h-Joffee	T _c /k	608.6	594.7	582.8	529.8	/	1.2868
	P _c /bar	36.52	59.19	77.46	145.5	/	2.5663

Tableau IV.13 : les valeurs calculées des points critiques et les écarts relatifs (ER%) concernant le mélange (Dioxyde de carbone (1) + n-Décane (2)).

N°6 : Dioxyde de carbone (1) + Sulfure d'hydrogène (2)									
Points critique EXP à partir [49]									
	X ₁	0.1614	0.2608	0.3759	0.4728	0.6659	0.8292	0.9009	
	T _c /k	357.22	347.22	337.77	330	316.66	308.88	306.66	
	P _c /bar	89.7	88.46	85.77	83.15	77.77	74.8	74.11	
Points critique calculé à partir du modèles thermodynamique								ER%	
PR	T _c /k	359	349.8	339.4	331.2	317.2	308.9	306.4	0.3356
	P _c /bar	92.23	91.59	89.13	86.12	79.56	75.58	74.52	2.5351
SRK	T _c /k	359.1	349.9	339.3	330.9	316.7	308.5	306.1	0.3346
	P _c /bar	92.47	91.89	89.4	86.25	79.44	75.41	74.41	2.6134
PRSV	T _c /k	358.1	348.7	338.2	330	316.4	308.6	289.2	0.9523
	P _c /bar	91.88	91.05	88.46	85.44	79.17	75.42	77.07	2.5531
Zudkevitch ch-Joffee	T _c /k	359.4	350.2	339.6	331.1	316.7	308.5	314.9	0.7380
	P _c /bar	92.64	92.19	89.71	86.52	79.55	75.44	75.3	2.9844

Tableau IV.14 : les valeurs calculées des points critiques et les écarts relatifs (ER%) concernant le mélange (Dioxyde de carbone (1) + Sulfure d'hydrogène (2)).

N°7 : Dioxyde de carbone (1) + Cyclohexane (2)									
Points critique EXP à partir [49]									
X ₁	0.2	0.34	0.375	0.487	0.57	0.72	0.843		
T _c /k	535	517.78	512.78	492.78	472.77	422.77	372.77		
P _c /bar	66.94	89.97	95.98	118.93	126.93	149.96	139.96		
Points critique calculé à partir du modèles thermodynamique								ER%	
PR	T _c /k	536.8	520.4	515.3	495.5	476.1	425.3	367.1	0.6728
	P _c /bar	63.23	83.89	89.78	110.6	127.2	150.3	132.4	4.5150
SRK	T _c /k	538.1	522.8	518.1	499.4	480.8	430.1	368.1	1.2307
	P _c /bar	63.09	83.75	89.68	110.9	128.1	153.7	135	4.7057
PRS V	T _c /k	536.6	519.9	514.8	495	475	424.9	367.1	0.5785
	P _c /bar	63.17	83.71	89.56	110.2	126.6	149.7	132.4	4.6363
Zudkevitch-Joffe	T _c /k	538.3	523.2	518.6	500.1	481.5	430.6	367.6	1.3385
	P _c /bar	62.21	82.1	87.82	108.3	125.2	151.5	134.7	5.6288

Tableau IV.15 : les valeurs calculées des points critiques et les écarts relatifs (ER%) concernant le mélange (Dioxyde de carbone (1) + Cyclohexane (2)).

IV.5.1 Interprétation des résultats

D'après les résultats dressés dans les tableaux précédents, nous pouvons constater que les écarts relatifs maximaux entre les résultats expérimentaux [44-47] et [49], et les valeurs calculés ne dépassant pas 5.7 % pour la majorité des mélanges binaires ce qui explique la capacité de nos modèles à reproduire les valeurs expérimentales de ces mélanges.

Les plages d'écarts de propriétés critiques correspondant aux systèmes de la famille d'hydrocarbure sont : de 0.0214 à 0.1099% pour la température critique ; et de 0.1627 à 0.9206% pour la pression critique.

Les plages d'écarts de propriétés critiques correspondant aux systèmes de la famille contenant le dioxyde de carbone sont : de 0.3346 à 0.5785% pour la température critique ; et de 2.2917 à 5.6288% pour la pression critique.

Les valeurs obtenues des pressions critiques correspondant aux systèmes de la famille contenant le dioxyde de carbone montre un écart plus important relativement aux données expérimentales, mais reste dans les limites acceptables.

D'après les tableaux IV.9-15, on peut dire que nos modèles ont une capacité à déterminer les propriétés critiques des systèmes binaires avec une grande précision, en raison de l'erreur relative faible.

Le tableau IV.16 classifié les modèles de calcul selon leur fiabilité de reproduisent les propriétés thermodynamiques pour chaque mélange étudié, d'après ce que nous avons obtenu dans le calcul des écarts relatives.

Les mélanges binaires	Calcul de la température critique	Calcul de la pression critique
Ethane (1) + Propane (2)	PR	PR
Neopentane (1) + propane (2)	PR	Zudkevich-Joffee
n-Pentane (1) + n-Hexane (2)	SRK	PR
n-Octane (1) + n-Nonane (2)	PRSV	Zudkevich-Joffee
Dioxyde de carbone (1) + n-Décane (2)	PR	SRK
Dioxyde de carbone (1) + Sulfure d'hydrogène (2)	SRK	PR
(Dioxyde de carbone (1) + Cyclohexane (2)	PRSV	PR

Tableau IV.16 : Classification des modèles thermodynamique selon leur précision.

Afin d'enrichir la recherche, nous avons ajouté les travaux d'autres chercheurs et les avons inclus dans l'Annexe.

IV.6 Conclusion

Dans cette partie de travail, nous avons étudié sept mélanges binaires de réfrigérants dans le but de déterminer leurs propriétés critiques (T_c , P_c) on a utilisé quatre modèles thermodynamique pour déterminer les positions des points critiques d'un système binaire, les résultats des sept systèmes sont tabulés et illustrés graphiquement et comparés aux données expérimentales des littératures.

Le tracé des lignes critiques permet de donner une idée plus concrète de la qualité des résultats obtenus. Tandis que Les tableaux des résultats permettent de faire une comparaison plus détaillée et de montrer la précision des valeurs calculées pour les propriétés critiques

Les plages des écarts de toutes les propriétés calculés pour les sept binaires sont comprises entre 0,021% et 5,58%, les lieux des points critiques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales tiré des littératures, ce qui signifie une précision suffisante de ces modèles pour recouvrir le comportement critique.

L'efficacité d'un modèle thermodynamique par rapport à un autre varie selon le mélange étudié et sa structure moléculaire.

Conclusion générale

Cette étude a permis d'améliorer nos connaissances sur les fluides frigorigènes et leurs effets nocifs sur l'environnement. La prédiction de comportement de ces fluides, nécessite la connaissance de leurs propriétés thermodynamique. Les mesures expérimentales de ces propriété reste longue et coûteuse à effectuer et parfois non réalisables. C'est pour ça on fait appel à des modèles permettent de calculer l'ensemble des propriétés thermodynamiques. Le choix du modèle est principalement dicté par le souci de rigueur, de la fiabilité et de la validité dans de larges intervalles de pression, et température.

Le but de ce travail est de sélectionner les modèles qui peuvent reproduire les propriétés critiques (température critique, et pression critique) les plus fidèlement possible des fluides frigorigène. On a exploité le logiciel de simulation ASPEN-HYSY pour déterminer les lieux des points critiques de sept mélanges binaires, ainsi que la comparaison entre les quatre modèles thermodynamique utilisés.

Les lignes critiques, construites à partir des points critiques, des mélanges binaires sélectionnés dans ce travail ont été étudiées par quatre modèles thermodynamique :

- Le modèle de Peng-Robinson (PR) ;
- Le modèle de Soave-Redlich-Kwong (SRK) ;
- Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) ;
- Le modèle de Zudkevitch-Joffee.

Nous avons étudié différents systèmes binaires divisés en deux groupes : mélanges des hydrocarbures, et mélanges contenant le dioxyde de carbone. En globale, les intervalles des écarts correspond aux mélanges binaires des hydrocarbures sont de : 0.0214 à 0.1099% pour la température critique ; et de 0.1627 à 0.9206% pour la pression critique. Et concernant les mélanges binaires contiennent le CO₂, les écarts relative sont de : 0.3346 à 0.5785% pour la température critique ; et de 2.2917 à 5.6288% pour la pression critique. On peut également souligner qu'il y a un accord significatif entre les résultats calculé et les données expérimentales tiré des littératures.

Enfin et d'après ces résultats obtenus pour l'étude des points critiques on a constaté :

- Que la température critique et bien prédire que la pression critique.

- Les modèles thermodynamique étudiées ont une capacité très élevée à la détermination du point critique (Température et Pression) des systèmes binaires, où un bon accord a été établi entre les valeurs tiré des littératures et les valeurs calculées.
- Concernant la fiabilité d'un modèle par rapport un autre pour le calcul de T_c , P_c d'un mélange frigorigène est résumé dans le tableau IV.16.
- L'ASPEN-HYSY est un outil de calcul robuste et possède une bonne capacité à la détermination des points critiques dans les différents mélanges.

Recommandations :

En fin de ce travail on propose quelques recommandations pour le calcul des propriétés thermodynamiques des fluides frigorigènes :

- Pour l'estimation des propriétés critiques des corps pur ou des mélanges, les modèles thermodynamiques sont recommandées pour leurs facilités d'utilisation et leurs précisions, mais cette précision dépend de la structure chimique des constituants ;
- Pour l'estimation de la température critique des mélanges, les quatre modèles étudiés (PR, SRK, PRSV, et ZUDKEVITCH-JOFFEE) sont recommandées ;
- En ce qui concerne la pression critique des mélanges, le modèle de PR est recommandé car il procure de meilleurs résultats pour la majorité des mélanges étudiés ;
- En recommande d'étudier d'autres systèmes (binaires, et ternaires) ;
- La précision peut être améliorée en changeant, par exemple, le modèle utilisé.

Annexe

Fraction X	Température critique [K]				pression critique [MPa]			
	EXP	GCEOS	PR	SRK	EXP	GCEOS	PR	SRK
Propane (1) + n- Octane (2)								
0.214	547.95	551.5	551.8	552.6	3.544	3.411	3.414	3.409
0.331	535.25	539.3	539.8	541.1	4.148	3.988	3.995	3.990
0.573	499.25	503.6	504.3	506.7	5.364	5.279	5.298	5.309
0.718	471.15	471.9	472.5	475.2	5.859	5.899	5.922	5.962
0.775	455.75	456.2	456.8	459.4	5.960	6.002	6.024	6.078
0.864	427.85	427.9	428	430.1	5.786	5.834	5.846	5.912
0.959	389.95	390.5	390.5	391.3	4.929	4.955	4.954	4.990
ERAM %	1.9357		2,3642	4,1785		0.0762	0,0801	0,1080
Méthane (1) + Ethane (2)								
0.050	302.00	302.4	302.5	302.5	5.115	5.105	5.106	5.107
0.150	295.00	296.0	296.0	296.2	5.550	5.548	5.553	5.557
0.300	282.90	284.8	284.6	285.1	6.180	6.210	6.199	6.209
0.500	263.10	265.8	265.8	266.4	6.760	6.875	6.878	6.898
0.700	238.00	241.4	241.2	241.9	6.730	6.966	6.962	6.993
0.852	218.00	218.4	218.3	218.7	6.090	6.246	6.231	6.255
0.925	204.30	205.8	205.7	206.0	5.400	5.571	5.560	5.575
0.975	195.40	196.1	196.1	196.2	4.910	4.981	4.975	4.981
ERAM %	1.5	1,4375	1,7875		0,0988	0,0933	0,107	
n-Hexane (1) +n-Heptane (2)								
0.200	534.58	535.2	534.5	534.6	2.831	2.815	2.815	2.815
0.300	531.71	532.5	531.6	531.7	2.866	2.852	2.851	2.852
0.400	528.64	529.6	528.6	528.6	2.903	2.888	2.885	2.886
0.500	525.61	526.6	525.4	525.5	2.937	2.922	2.918	2.918
0.700	518.62	519.9	518.8	518.8	2.996	2.982	2.973	2.974
0.800	515.02	516.2	515.3	515.3	3.021	3.005	2.997	2.997
0.900	511.43	512.2	511.7	511.7	3.030	3.022	3.016	3.017
ERAM %	0,9414	0,1671	0.13		0.014	0,0715	0,0335	

n-Hexane (1) + n-Octane (2)								
0.10	564.53	564.0	564.1	564.2	2.595	2.579	2.579	2.580
0.20	559.83	559.2	559.4	559.5	2.674	2.658	2.660	2.660
0.30	554.93	554.1	554.3	554.4	2.751	2.735	2.736	2.737
0.40	549.44	548.7	548.9	549.2	2.826	2.806	2.808	2.810
0.50	543.43	542.9	543.2	543.5	2.899	2.871	2.874	2.876
0.60	537.15	536.8	537.1	537.3	2.956	2.928	2.931	2.934
0.70	530.62	530.3	530.6	530.8	3.001	2.976	2.979	2.981
0.80	523.54	523.3	523.6	523.7	3.032	3.010	3.013	3.016
0.90	515.83	515.9	516.0	516.1	3.055	3.030	3.032	3.034
ERAM %	0,4711	0,2844	0.2511			0,4661	0,2635	0.1702
n-Heptane (1) + n-Décane (2)								
0.10	613.27	612.3	612.3	612.5	2.339	2.205	2.205	2.205
0.20	606.10	606.5	606.7	606.9	2.371	2.300	2.301	2.302
0.30	600.97	600.4	600.6	600.9	2.398	2.393	2.394	2.396
0.40	594.71	593.8	594.0	594.4	2.420	2.481	2.483	2.486
0.50	587.76	586.8	586.9	587.3	2.441	2.563	2.565	2.568
0.60	579.15	578.8	579.1	579.6	2.463	2.634	2.636	2.641
0.70	571.84	570.4	570.7	571.2	2.486	2.692	2.695	2.700
0.80	562.80	561.3	561.4	561.9	2.506	2.732	2.735	2.740
0.90	552.11	551.2	551.3	551.6	2.504	2.750	2.751	2.755
ERAM %	0.89	0,7677	0.5455			0.138	0.1392	0.1416
Ethane (1) + n-Butane (2)								
0.1496	415.72	415.1	415.4	415.6	4.285	4.321	4.315	4.316
0.299	403.82	403.4	403.9	404.4	4.810	4.854	4.846	4.850
0.4402	390.67	390.3	391.0	391.8	5.266	5.346	5.340	5.351
0.5605	377.54	376.5	377.4	378.2	5.598	5.609	5.612	5.631
0.6601	364.38	363.8	364.7	365.6	5.749	5.767	5.781	5.805
0.7407	352.55	352.3	353.2	354.1	5.813	5.794	5.818	5.845
0.8185	340.15	340.0	340.8	341.6	5.701	5.704	5.735	5.762
0.9095	324.39	323.9	324.5	324.9	5.413	5.414	5.443	5.463
ERAM %	0,5025	0,3375	0,89			0,0265	0,0318	0,0485
n-Octane (1) + n-Nonane (2)								

0.10	592.47	598.1	592.3	592.3	2.339	2.395	2.325	2.325
0.20	590.09	589.9	589.9	590.0	2.371	2.349	2.349	2.349
0.30	587.55	587.4	587.5	587.6	2.398	2.371	2.372	2.372
0.40	584.73	584.9	585.0	585.1	2.420	2.393	2.394	2.394
0.50	581.92	583.1	582.5	582.5	2.441	2.434	2.415	2.415
0.60	579.81	579.7	579.8	579.9	2.463	2.433	2.434	2.435
0.80	574.37	583.4	574.4	574.4	2.506	2.547	2.469	2.469
0.90	572.21	571.5	571.5	571.6	2.504	2.483	2.484	2.484
ERAM %	2,1462	0,2512	0,2487			0,0288	0,1523	0,1266
Dioxyde de carbone (1) + n-Décane (2)								
0.2051	607.32	607.3	607.4	608.9	3.739	3.754	3.757	3.710
0.3987	591.43	591.4	591.7	594.9	6.021	6.195	6.191	6.076
0.5048	578.84	577.7	578.2	582.9	7.836	8.160	8.177	8.006
0.8050	477.60	473.5	473.7	487.6	17.840	18.840	18.89	18.95
ERAM %	1,3225	1,2225	4,7775			0,3782	0,3947	0,341
n-Butane (1) + Dioxyde de carbone (2)								
0.1694	325.90	324.7	324.8	326.0	7.908	7.608	7.623	7.709
0.3334	351.70	353.2	353.6	355.5	8.170	8.076	8.102	8.180
0.4984	377.20	379.0	379.4	381.3	7.536	7.443	7.462	7.484
0.6740	398.80	399.8	400.1	401.3	6.281	6.163	6.171	6.164
0.8273	412.30	413.5	413.6	414.2	5.109	4.997	5.000	4.991
ERAM %	1,34	1,56	2,48			0,1434	0,1292	0,6992

Tableau A : travaux similaires obtenus par d'autres chercheurs contient les valeurs calculées des points critiques ainsi que les écarts relatifs (ER). [12] [20]

Bibliographie

- [1] <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Fluide-frigorigene.html>, Consulté le 4/06/2022.
- [2] K, SALHI. « Étude de remplacement des fluides frigorigènes polluants via une technique basée sur propriétés Thermo-physiques (Approche réseaux de neurones et optimisation par algorithme ANT COLONY) ». Thèse de Doctorat, Université d'Ouargla, 2019.
- [3] M. YOUBI-IDRISSI. «La future génération des frigorigènes ». Revue Générale du Froid & du Conditionnement d'Air. 2008.
- [4] S, FEDALI. « Recherche de Nouveaux Réfrigérants. Modélisation et Expérimentation », Thèse de Doctorat. Université HADJ LAKHDAR de Batna, 2015.
- [5] K, HAMDOUCHE. « Modélisation des propriétés thermodynamiques Des fluides frigorigènes », Thèse de Magistère En Génie Climatique. Université MENTOURIE de Constantine.
- [6] <https://www.abcclim.net/choix-fluide-frigorigene.html>, Consulté le 15/04/2022.
- [7] D, FANOMEZAMALALA. « Manipulation des fluides frigorigènes : charge et récupération », Thèse de Licence. université d'ANTANANARIVO, 2010.
- [8] Y, MAALEM. « Etude thermodynamique des systèmes ternaires : Application sur les cycles frigorifiques », Thèse de Doctorat. Université MOSTEFA BEN BOULAID de Batna, 2021.
- [9] International Journal of Refrigeration, IJIR 3848, 2017.
- [10] B, BENTAMA. « Etude thermodynamique des mélanges des fluides frigorigènes et leur utilisation dans les machines trithermes », Thèse de Magister. Université MENTOURI Constantine.
- [11] Y, JANNOT et C, Moyne. « Cours Transferts thermiques 2ème année ». Ecole des Mines Nancy, 2012.
- [12] I, MAKHLOUFI. « Etude de l'équilibre liquide-vapeur à l'aide de'Aspen-Haysys » , Thèse de Master. Université de MOHAMED KHIDER Biskra, 2021.
- [13] <https://studylibfr.com/doc/3194522/teme-thermodynamique>, Consulté le 23/04/2022.

- [14] <https://www.abcclim.net/thermodynamique-definition-principes.html>,
Consulté le 23/04/2022.
- [15] R, SAKER. « COURS DE THERMODYNAMIQUE ». Université MOHAMED BOUDIAF D'Oran.
- [16] R, MACKENZIE. Résumé de la thermodynamique. Département de physique, Université de Montréal, 2012.
- [17] <https://www.thermal-engineering.org/fr/quest-ce-que-lequation-detat-definition>,
Consulté le 25/05/2022.
- [18] A, YOSKOIMI, et S, Nabil. « Etude thermodynamique de l'équilibre liquide vapeur dans une unité de fabrication du bioéthanol par le modèle NRTL », Thèse de Master. Université LARBI BEN M'HIDI de Oum El Bouaghi, 2014.
- [19] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-diagramme-phase-4771>,
Consulté le 27/4/2022.
- [20] H, GRINE. « Etude des Points Critiques Pour les Fluides Frigorigènes », Thèse Doctorat. Université MOSTAFA BEN BOULAID de Batna, 2021.
- [21] B, BOUILLOT. « Introduction aux méthodes thermodynamique pour le génie des procédés : Choix d'un modèles thermodynamique et simulation ». MINES Saint-Etienne, 2020-2021.
- [22] J, NIRAMOL. « Utilisation de mesures de points critiques pour la caractérisation de nouveaux réfrigérant et la modélisation d'un procédé de synthèse de biodiesel », Thèse de Doctorat. Université de LORRAINE, 2014.
- [23] <https://sbarbati.wordpress.com/2011/09/25/distillation/>,
Consulté le 24/04/2022.
- [24] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Point_critique_\(thermodynamique\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Point_critique_(thermodynamique)),
Consulté le 20/05/2022
- [25] L, SALMI et O, DEBILI et G, MDEKHEL. « Etude du comportement thermodynamique de mélanges binaires hydrocarbonés », Thèse de Master. Université ECHAHID HAMMA LAKHDAR d'El Oued, 2017.
- [26] « Cours + TD + Exercices de Thermodynamique des équilibres », 3ème année Licence Génie des procédés. CPNDST Université, 2019.
- [27] J, P, CORRIOU. « Thermodynamique chimique, Diagrammes thermodynamiques », Les techniques de l'ingénieur. Tome de génie chimique, J.1026, 1985.

- [28] M, SAAD. « Modélisation et simulation numérique par l'exemple ». Ecole Centrale de Nantes, Laboratoire de Mathématiques Jean Leray-France, 2014.
- [29] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-equation-van-der-waals-4960>,
Consulté le 29/05/2022.
- [30] V, PLÉE. « Prédiction du comportement de phases et des enthalpies de mélange de gaz naturels atypiques contenant de l'argon, du monoxyde de carbone et de l'hélium ». Université de LORRAINE, 2017.
- [31] C, KHERBOUCH. « Investigation des propriétés thermodynamiques de mélanges contenant des composées d'intérêt environnemental », Thèse de Master. Université ABOU-BEKR BELKAID de Tlemcen, 2017.
- [33] https://www.wikiwand.com/fr/Facteur_acentrique,
Consulté le 28/06/2022.
- [34] M, MOULAY OMAR. « Calcul des propriétés thermodynamiques des pétroles bruts en utilisant les équations d'états cubiques ». Université KASDI MERBAH Ouargla, 2013.
- [35] A, BIECHA. « Polycopié de Simulateurs des Procédés Industriels pour 3eme Année » Licence Génie des Procédés. Université de Batna.
- [37] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Simulation>,
Consulté le 4/06/2022.
- [38] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Simulateur>,
Consulté le 5/06/2022.
- [39] « Cours Simulateurs en génie des procédés ». Université de Relizane, 2022.
- [40] <https://manualzz.com/doc/5063068/introduction-au-logiciel-de-simulation-aspen-plus>
Consulté le 4/23/2022.
- [41] « Présentation de HYSYS ». Faculté de Technologie, Filière Génie des Procédés, Spécialité : Génie Chimique, Master I GC. Université de Batna.
- [42] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Sulfure>, Consulté le 15/06/2022.
- [43] <https://fr.wikipedia.org/wiki/2,2-Dim%C3%A9thylpropane>,
Consulté le 15/06/2022.
- [44] L, FREITAS. G, PLATT. N, HENDERSON. « Novel approach for calculation of critical points in binary mixtures using global optimization. Fluid Phase Equilibria ». 2004.

- [45] W, DOULGUA, and K, WEBSTER. « Critical Properties and Vapor-Liquid Equilibria of the Binary System, Propane + Neopentane ». Department of Chemical Engineering, The Ohio State University, Columbus, Ohio 43210.
- [46] C, B, SOO. P, THÉVENEAU. C, COQUELET. D, RAMJUGERNATH. D, RICHON. « Determination of critical properties of pure and multi-component mixtures using a dynamic–synthetic apparatus, J. of Supercritical Fluids » 55 (2010) : 545-553.
- [47] Y, LIU. Y, ZHANG. M, HE, N, XIN. « Determination of the Critical Properties of C6–C10 n-Alkanes and Their Binary Systems Using a Flow ». Apparatus. Chem. Eng. Data 59 (2014) : 3852–3857.
- [48] Z, MIMOUNE. « Etude et Modélisation des Fluides Frigorifiques », thèse de Magister. Université HADJ LAKHDAR de Batna, 2015.
- [49] 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.

Résumé

Le manque des données des mélanges binaires des fluides frigorigènes à l'échelle industrielle, et la difficulté du calcul expérimentale ont orienté les chercheurs vers la simulation, des modèles thermodynamiques sont développées qui permettent de déterminer les propriétés thermodynamique. Le choix d'un modèle appropriée pour estimer les différentes propriétés est très important pour guider la simulation. La température critique (T_c) et la pression critique (P_c) sont deux paramètres importants pour caractériser un fluide particulier. Dans ce modeste travail, nous avons traité la sélection d'un modèle pour le calcul des propriétés critiques (T_c , P_c) de sept mélanges binaires contenant des dérivés des hydrocarbures et du dioxyde de carbone. Les calculs ont été effectués à l'aide de simulateur de process « ASPEN-HYSYS » avec les équations d'état (Eos) suivantes : Peng-Robinson (PR), Soave-Redlich-Kwong (SRK), Zudkevitch-Joffe, et Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV). Nous avons examiné la capacité prédictive de nos modèles par la comparaison effectuée entre les résultats obtenus et les valeurs expérimentales tirées des littératures. L'écart relatif absolu moyen de propriétés calculées était inférieur à 1.5 % pour la température critique, et inférieur à 5.7% pour la pression critique. Les résultats ont prouvé qu'il y a un bon accord entre les valeurs prédites et les résultats expérimentaux. Cela confirme l'efficacité des modèles étudiés.

Mots clés : fluide frigorigène, équilibre liquide-vapeur, modèles thermodynamique, propriétés thermodynamiques, point critique, T_c , P_c , ASPEN-HYSYS, PR, PRSV, SRK, Zudkevitch-Joffe.

Abstract

This study discusses how researchers have switched to simulation due to a lack of data on binary refrigerant mixtures on a large scale as well as the complexity of experimental calculation. Thermodynamic models have been developed to allow thermodynamic parameters to be determined. It is convenient to note that the choice of a suitable model to estimate different properties is very important to guide the simulation. The critical temperature (T_c) and critical pressure (P_c) are two crucial parameters for determining a fluid's characteristics. In this research, we have treated a selection of models in order to calculate the critical characteristics (T_c , P_c) of seven binary mixes which contain hydrocarbon and carbon dioxide derivatives. The calculations were carried out using the "ASPEN-HYSYS" process simulator, utilizing the following equations of state (Eos): Peng-Robinson (PR), Soave-Redlich-Kwong (SRK), Zudkevitch-Joffe, and Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV). Moreover, we have examined

the predictive ability of our models by comparing the results obtained with experimental values collected from the literature. The absolute relative standard deviation of calculated properties was less than 1.5% percent for the critical temperature and less than 5.7% percent for the critical pressure. Hence, the results demonstrated that the predicted values and the results of the experiments are in adequate accordance, which indicates the efficacy of the models studied.

Keywords: Refrigerant fluid, liquid-vapor equilibrium, thermodynamic models, thermodynamic properties, Critical point, T_c , P_c , ASPEN-HYSYS, PR, PRSV, SRK, Zudkevitch-Joffee.

ملخص

أدى نقص البيانات حول الخلائط الثنائية للموائع المبردة على نطاق صناعي، وصعوبة الحساب التجريبي، إلى توجه الباحثين نحو المحاكاة، وتم تطوير النماذج الديناميكية الحرارية التي تجعل من الممكن تحديد الخصائص الثرموديناميكية لهاته الموائع. يعد اختيار النموذج المناسب لحساب الخصائص المختلفة أمرًا مهمًا للغاية لتوجيه المحاكاة. تعتبر درجة الحرارة الحرجة (T_c) والضغط الحرج (P_c) خاصيتين مهمتين لتصنيف مائع معين. في هذا العمل المتواضع، قمنا باستعمال أربع نماذج لحساب الخصائص الحرجة (P_c, T_c) لسبعة مخاليط ثنائية تحتوي على مشتقات الهيدروكربونات وثنائي أكسيد الكربون. بهدف اختيار الأنجع منها. وقد تم إجراء الحسابات باستخدام المحاكاة "ASPEN-HYSYS" بواسطة النماذج التالية: Peng-Robinson (PR), Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV), Zudkevitch-Joffee. قمنا بفحص القدرة التنبؤية لنماذجنا من خلال مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها مع القيم التجريبية المأخوذة من المراجع. كان متوسط الخطأ النسبي المطلق للخصائص المحسوبة أقل من 1.5% لدرجة الحرارة الحرجة، وأقل من 5.7% للضغط الحرج. أثبتت النتائج وجود توافق جيد بين القيم المحسوبة والنتائج التجريبية. وهذا ما يؤكد فعالية النماذج المدروسة.

الكلمات المفتاحية: الموائع المبردة، توازن البخار السائل، النماذج الديناميكية الحرارية، الخصائص الثرموديناميكية، النقطة الحرجة ، T_c ، P_c ، ASPEN-HYSYS ، PR ، PRSV ، SRK ، Zudkevitch-Joffee.