

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID DE TLEMCCEN

FACULTE DES SCIENCES

LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE ET MODELISATION
MOLECULAIRE



MEMOIRE
POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER EN
CHIMIE PHYSIQUE

(Option : Chimie Théorique et Modélisation Moléculaire)

Par

Samira BELLAHCENE

THEME

**MODELISATION DES DIAGRAMMES DE PHASES DE MELANGES CONTENANT
DES REFRIGERANTS A L'AIDE DES EQUATIONS D'ETAT**

Soutenue le : 02/07/2013 devant le Jury composé de :

Pr Lamia BEDJAOUI	UAB-Tlemcen, Algérie	Président
Dr. Sofia KARA SLIMANE	UAB-Tlemcen, Algérie	Examineur
Dr. Abdelhak BOUSSAID	UAB-Tlemcen, Algérie	Examineur
Pr Latifa NEGADI	UAB-Tlemcen, Algérie	Encadreur

Dédicaces

*A ma mère et mon mari Djamel qui m'ont soutenue et
encouragée durant mes études*

A la mémoire de mon père et ma petite sœur Nedjwa

A mon petit bébé Oussama

A ma grande sœur Khadidja

A toute ma famille

A tous mes amis qui m'ont toujours épaulée et encouragée

A tous ceux que j'aime et qui m'aiment morts ou vivants.

Avant propos

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire de la Faculté des Sciences de l'université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen sous la direction de Mademoiselle **Latifa NEGADI**, Professeur à l'Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements pour sa disponibilité, son suivi constant et ses précieux conseils qui ont permis de mener à bien ce travail.*

*Je tiens à exprimer tous mes remerciements à Madame **Lamia BEDJAOUI**, Professeur à l'Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen, qui a bien voulu me faire l'honneur d'être le président du Jury.*

*Je tiens à exprimer tous mes remerciements à **Sofia KARA SLIMANE**, Maître de Conférences à l'Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen, a accepté d'examiner ce travail.*

*Je remercie Monsieur **Abdelhak BOUSSAID**, Maître de Conférences à l'Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

Je remercie également toute personne qui a participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
CHAPITRE I : LES REFRIGERANTS	
I.1. Introduction	6
I.2. Classification des réfrigérants	9
I.2.1. Les réfrigérants primaires	9
I.2.2. Les réfrigérants secondaires	16
I.3. Nomenclature des réfrigérants	18
I.4. Les propriétés désirables des réfrigérants	24
I.5. Les propriétés thermodynamiques des réfrigérants	25
I.5.1. Point d'ébullition normal	25
I.5.2. Inflammabilité et toxicité	27
I.6. Les systèmes frigorifiques et leurs impacts sur l'environnement	32
I.6.1. La déplétion d'ozone stratosphérique	32
I.6.2. Le réchauffement global	33
I.6.3. Une approche globale : effet de serre direct et indirect et TEWI	35
I.7. Législation concernant les réfrigérants	36
I.7.1. Législation concernant les substances réduisant l'ozone (ODS)	36
I.7.1.1. Protocole Montréal	36
I.7.2. Législation concernant les gaz de serre	37
I.7.2.1. Protocole Kyoto	37
I.7.3. Législation concernant les réfrigérants non-halogénés	38
Références	41
CHAPITRE II : LES EQUATIONS D'ETAT CUBIQUES	
II.1. L'équation d'état du gaz parfait – loi des états correspondants	44
II.2. Les équations d'état dérivées du développement du viriel	46
II.3. Les équations d'état cubiques	47
II.3.1. Equation de van der Waals	49
II.3.2. Equation d'état de Redlich-Kwong	53
II.3.3. Equation d'état de Soave–Redlich-Kwong	56
II.3.4. Equation d'état de Peng et Robinson	58
II.3.5. Récents développements des équations d'état cubiques	60
II.3.5.1. <i>Variation du paramètre d'attraction a avec la température</i>	60

II.3.5.2. <i>Modifications du terme d'attraction</i>	62
II.3.5.3. <i>Modifications du terme de répulsion</i>	71
II.3.5.4. <i>Modifications des termes d'attraction et de répulsion</i>	73
II.3.6. La translation de volume	77
II.3.7. L'équation CPA "Cubic Plus Association"	79
Références	81
CHAPITRE III : MODELISATION DES DIAGRAMMES DE PHASE D'ELV A L'AIDE DES EQUATIONS D'ETAT CUBIQUES	
III.1. Critères d'équilibre entre phases	82
III.1.1. Critères de coexistence des phases liquide-vapeur pour un composé pur	82
III.1.2. Critères de coexistence des phases pour les mélanges binaires ou à plusieurs constituants	83
III.2. Calculs des diagrammes de phases à l'aide des équations d'état	85
III.3. Application des équations d'état cubiques aux systèmes contenant les réfrigérants	86
III.3.1. Présentation du logiciel	86
III.3.2. Résultats et discussion	91
Références	108
Conclusion Générale	110

Introduction Générale

La connaissance des équilibres entre phases est importante pour la conception et la simulation de beaucoup de procédés de séparation comme la distillation et l'extraction liquide-liquide. Lorsque les données sont absentes, des modèles thermodynamiques peuvent les générer, comme des équations d'état ou des modèles de coefficient d'activité.

Les équations d'état jouent un rôle central dans la conception des unités de génie des procédés en raison de la prédominance historique de la pétrochimie en génie chimique. Les articles y afférant foisonnent dans la littérature et les revues sont nombreuses tels que ceux rapportés dans les travaux de Martin (1979), Gubbins (1983), Tsonopoulos et Heidman (1985), Han et al. (1988), Anderko (1990), Sandler (1994), Donohue et Economou (1995) et Sadus (2001).

L'utilisation d'une équation d'état pour reproduire les propriétés volumétriques et thermodynamiques des corps purs et des mélanges de corps purs fait l'objet de recherche par les thermodynamiciens depuis plus d'un siècle.

Les équations d'état permettent de caractériser l'état d'un fluide et constituent l'outil de base de l'étude des propriétés de gaz ou de liquides purs, ou de leurs mélanges, voire même des mélanges les plus complexes. L'équation d'état, dans sa forme usuelle, est une fonction mathématique qui relie les variables d'état d'un gaz : P, V, T et n. Elle prend la forme générale suivante $f(P, V, T, n) = 0$

L'avantage de cette dernière est son application dans un large intervalle de température et de pression pour divers composés, du gaz léger aux liquides denses.

En 1873, van der Waals a proposé la première équation d'état capable de prédire la coexistence liquide-vapeur. A partir de cette dernière, les équations d'état cubiques ont été le sujet fréquent de la recherche active.

Plusieurs équations d'état cubiques ont été proposées pour décrire le comportement de phases et les propriétés thermodynamiques des composés purs et de leurs mélanges. A cause de leur simplicité et leur précision, les équations d'état cubiques sont les équations d'état les plus fréquemment utilisées pour la conception et l'étude des procédés chimiques à l'aide des ordinateurs. En effet, la précision des calculs des équilibres liquide-vapeur dépend de la précision des calculs de pressions de vapeur des composés purs et de la forme fonctionnelle des règles de mélange. L'approche des équations d'état cubiques a été appliquée avec succès aux systèmes contenant seulement les composés non polaires et légèrement polaires.

Les équations d'état cubiques peuvent décrire correctement les composés purs. Un succès remarquable a été réalisé par plusieurs auteurs dans le développement de la fonction généralisée dépendant du facteur acentrique et de la température du paramètre d'attraction.

Il existe une grande variété d'équations d'état de forme cubique incluant un nombre plus ou moins important de paramètres. On mentionnera l'usage courant de certaines d'entre elles en ingénierie pétrolière du fait de leur simplicité et de la rapidité de calcul qui en découle :

- l'équation de Redlich-Kwong (Redlich et Kwong, 1949);
- l'équation de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972);
- l'équation de Peng-Robinson (Peng et Robinson, 1976);
- l'équation de Peng-Robinson corrigée par Rauzy-Peneloux (Peneloux et al., 1982);
- l'équation de Peng-Robinson corrigée par Stryjek-Vera (Peneloux et al., 1982).

L'intérêt des équations d'état cubiques, appréciées par leur simplicité d'utilisation, réside dans leur capacité à restituer correctement les équilibres liquide-vapeur.

Comme nous l'avons signalé précédemment, les équations d'état ont été développées initialement pour des fluides purs puis étendues pour les mélanges. Cette extension nécessite l'introduction de règles de mélange permettant le calcul des paramètres de mélange en fonction de ceux des corps purs.

L'objectif étant d'obtenir des résultats satisfaisants pour des mélanges avec un nombre quelconque de constituants en utilisant des informations dérivées exclusivement des constituants purs et des résultats expérimentaux de mélanges binaires.

Une règle de mélange performante doit permettre à l'équation d'état de prédire correctement des équilibres liquide-vapeur de mélanges incluant des composés polaires, des composés formant des liaisons hydrogène, des substances très différentes physiquement ou chimiquement ou encore des mélanges électrolytiques.

Les règles de mélange affectent autant, si ce n'est plus, la qualité des résultats que la forme de l'équation d'état proprement dite.

On distingue trois types de règles de mélange : les règles de mélange internes, externes et les règles de mélanges dites d'énergie d'excès (GE). Ces dernières sont des règles de mélange basées sur des expressions d'énergie libre de Gibbs. Les règles de mélange externes combinent les propriétés

critiques de chaque constituant sous la forme de propriétés pseudocritiques du mélange global ainsi assimilé à un composé unique. Leur utilisation étant moins fréquente en pratique, nous ne nous étendrons pas sur ces règles.

Les divers paramètres de l'équation sont corrélés aux paramètres analogues relatifs aux corps purs, et à chaque paramètre correspond une règle de mélange de structure différente. En outre, chaque équation dispose de ses propres règles de mélange internes. Pour les équations d'état de forme cubique dans lesquelles figurent les deux paramètres a et b liés respectivement aux termes d'attraction et de répulsion, on peut employer les lois de composition dites classiques.

Ces règles de mélange de type van der Waals sont probablement les plus largement utilisées bien qu'elles soient limitées aux mélanges non polaires ou faiblement polaires.

Dans le but d'élargir leur domaine d'application, de nombreuses modifications ont été proposées, dont :

- la règle de mélange classique à deux paramètres (Shibata et Sandler, 1989)
- la règle de mélange de Panagiotopoulos et Reid (1986)
- Schwartzenuber et al. (1989) proposèrent des coefficients d'interaction variant avec la composition suivant des lois empiriques.
- Stryjek et Vera (1986) suggèrent des coefficients d'interaction fonctions de la composition et de la température.

Les paramètres d'interaction binaire k_{ij} , ajustés sur des données expérimentales de mélanges à deux constituants, sont destinés à améliorer la qualité de restitution des équilibres liquide-vapeur des mélanges.

Dans le présent travail, nous nous proposons d'étudier les diagrammes de phases et propriétés d'excès en termes d'équations d'état cubiques de mélanges liquides de molécules organiques. Notre choix s'est porté sur des mélanges binaires constitués de réfrigérants.

Il s'agit de composés organiques simples qui contiennent 1 à environ 4 atomes de carbone, des atomes d'halogène (chlore ou fluore) et souvent encore de l'hydrogène.

Ces molécules sont très utilisées dans le domaine industriel et sont considérées, en partie, responsables du réchauffement climatique que le protocole de Kyoto vise à réduire progressivement.

Le principal gaz à effet de serre est le CO₂, produit généré par tous les processus d'incinération ou oxydation de produits organiques fossiles. Comme la société moderne est basée pour une grande partie sur l'exploitation de produits fossiles, la réduction de l'incinération de ces derniers présente un énorme défi qui préoccupe depuis des années la société humaine.

Mis à part le CO₂ il existe un certain nombre d'autres gaz à effet de serre. Il s'agit du méthane, du protoxyde d'azote et les trois classes des composés organiques halogénés présentées ci-dessus, soit les chlorofluorocarbures (CFCs), les hydrochlorofluorocarbures (HCFCs) et les hydrofluorocarbures (HFCs). Ces gaz ont un effet de serre infiniment plus important que celui du CO₂, mais ils sont présents dans l'atmosphère à des concentrations bien plus faibles. Leur genèse n'est pas liée à la combustion de produits pétroliers, mais à des processus industriels ou d'autres phénomènes industriels, voire naturels.

Il n'est pas si facile de trouver des remplaçants pour les hydrofluorocarbures (HFCs). Il est possible de recourir à l'ammoniac, produit utilisé historiquement dans les machines à froid, mais qui pose de nombreux problèmes techniques. On peut aussi recourir à d'autres substances comme certains hydrocarbures voir d'autres composés qui ont cependant tous leurs problèmes soit techniques soit écotoxiques.

En règle générale, on oublie les autres solutions techniques, comme refroidissement adiabatique, construction bioénergétique (utilisation optimale des conditions météorologiques), isolations intelligemment placés, ventilateurs,

Divers nouveaux réfrigérants sont actuellement utilisés. A titre d'exemple, "Greenpeace" a développé des réfrigérateurs domestiques en 1992, sous la dénomination "Greenfreeze". Ils fonctionnent avec 30 à 60 g d'isobutane comme fluide réfrigérant et avec du cyclopentane pour le remplissage pour la mousse. Les deux ne posent pas de problèmes environnementaux majeurs. L'inflammabilité des produits ne pose pas de problèmes, car ils sont confinés dans un appareil à circuit fermé.

Cette nouvelle politique est suivie dans divers domaines tels que le conditionnement d'air commercial et industriel, les climatisations mobiles, le bâtiment,....

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

- a. Le premier chapitre est une revue bibliographique relative aux réfrigérants ainsi que leurs propriétés et applications.
- b. Dans le second chapitre, nous avons présenté toutes les équations d'état cubiques dérivées du concept de van der Waals. Il s'agit des équations de Redlich-Kwong (1949), Soave-Redlich-Kwong

(1972), Peng-Robinson (1976), ainsi que des modifications, CPA, Nous avons, également, passé en revue les principales règles de mélange utilisées dans la littérature.

c- Le troisième chapitre est consacré à la modélisation des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur (P-x-y) des systèmes binaires de réfrigérants suivants:

1. R125 + R152a
2. R125 + R134a
3. CO₂ + R152a
4. CO₂ + R143a
5. CO₂ + R32
6. R32 + R134a
7. R32 + SO₂
8. R32 + n-butane
9. R32 + R227ea
10. R32 + R161
11. R23 + R13
12. R23 + R32
13. R23 + R125
14. R152a + R600
15. R152a + R227ea
16. R290 + R134a
17. R290 + R152a
18. R143a + R290
19. R134a + R227ea
20. R134a + R245fa
21. R600a + R245fa
22. R1234ze(E) + R290.

Les résultats obtenus à l'aide des différentes équations d'état aux données expérimentales disponibles dans la littérature.

Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale.

Chapitre I

Les réfrigérants

I.1. Introduction

Les réfrigérants sont des fluides utilisés dans la réfrigération, la climatisation et les systèmes de pompes à chaleur (Feroiu et al., 2003).

Un réfrigérant est défini comme toute substance qui absorbe la chaleur par dilatation ou vaporisation et qui la perd par condensation dans un système de réfrigération. Le terme réfrigérant est également appliqué aux milieux de refroidissement secondaires comme l'eau froide ou les solutions d'eau salée (brines). D'habitude les réfrigérants incluent seulement ces milieux de travail passant par le cycle: évaporation, recouvrement, compression, condensation et liquéfaction. Ces substances absorbent la chaleur à basse température et la rejettent à haute pression et température (à l'atmosphère) (Rajput, 2010).

Un réfrigérant doit posséder certaines propriétés physiques, chimiques et thermodynamiques pour être utilisé de manière sûre. Il doit avoir des propriétés sûres lors de son utilisation. L'aspect économique est également important. Il n'existe pas un seul réfrigérant universellement approprié pour toutes applications en raison de la large différence dans les conditions et les exigences de diverses applications (Sahaf, 2008).

Jacob Perkins, le premier concepteur des machines de réfrigération, en 1834 (Dincer et al., 2011), (Maclaine-Cross et al., 1995), (Didion et al., 1997) a employé l'éther comme liquide réfrigérant. Ce fut également le cas du chloroéthane (C_2H_5Cl) remplacé, plus tard par l'ammoniac en 1875. Presque au même moment, le dioxyde de soufre (SO_2) en 1874, le chlorure de méthyle (CH_3Cl) en 1878 et le dioxyde de carbone (CO_2) en 1881, ont trouvé des applications comme réfrigérants (Ananthanarayanan, 2005). Ultérieurement, au 19^{ème} siècle, l'éthyle éther fut utilisé comme le premier réfrigérant commercial. Trois de ces réfrigérants deviennent très populaires : l'ammoniac et le dioxyde de soufre pour les réfrigérateurs et autres petites unités, et le dioxyde de carbone préférablement pour la réfrigération des navires. Le dioxyde de carbone n'était pas apprécié à cause de sa haute pression, le dioxyde de soufre à cause de son odeur et sa toxicité. Par ailleurs, les hydrocarbures sont extrêmement inflammables. Un grand nombre de substances ont été testées dans les années suivantes, avec différents succès (Dincer et al., 2011). Durant la période (1910-30), plusieurs nouveaux réfrigérants tels que N_2O_3 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , étaient employés comme milieux de réfrigération à basse température (Ananthanarayanan, 2005).

Dans les premières années, les réfrigérants utilisables étaient peu satisfaisants; Tous étaient soit inflammables soit toxiques ou bien les deux (Maclaine-cross et al., 1995). Jusqu'à 1930, le

réfrigérants le plus utilisé était l'ammoniac (Riffat et al., 1997). En 1928, Thomas Midgley, un ingénieur, à qui on avait demandé un bon réfrigérant industriel, a répondu qu'un seul composé qui peut satisfaire ces exigences mais a montré qu'un mélange de composés non toxiques mais inflammables avec d'autres ininflammables mais toxiques rend forcément le mélange inflammable de toxicité modérée (McLinden et al., 1987), (Didion et al., 1997).

Midgley, avec ses associés Albert L. Henne and Robert R. McNary, ont parcouru le tableau périodique des éléments pour trouver une solution. En classant les composés selon le nombre d'électrons libres dans la couche externe, Ils ont sélectionné un certains nombre de composés susceptibles d'être des réfrigérants dont certains ont été éliminés car toxiques et instables.

En considérant seulement les huit éléments suivants: carbone, azote (nitrogène), oxygène, soufre, hydrogène et les halogènes (fluor, chlore et brome), Midgley et Henne ont noté les trois tendances générales suivantes:

- l'inflammabilité diminue de gauche à droite de ces huit éléments.
- la toxicité diminue de l'élément lourd du bas vers l'élément léger au sommet.
- chaque réfrigérant était constitué par la combinaison de ces éléments.

Cette observation peut être vérifiée en comparant les réfrigérants historiques listés dans le Tableau I.1 (Didion et al., 1997).

Tableau I.1. Introduction historique des réfrigérants

Année	Réfrigérant	Formule chimique
1830s	Diéthyl éther	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$
1840s	Méthy éther	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$
1850	Eau/acide sulfurique	$\text{H}_2\text{O/H}_2\text{SO}_4$
1856	Ethanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$
1859	Ammoniac/eau	$\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$
1866	Dioxyde de carbone (R744)	CO_2
1860s	Ammoniac (R718)	NH_3
	Méthylamine (R630)	CH_3NH_2
	Ethylamine (R631)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{NH}_2$

Ce fut le début des réfrigérants modernes que nous connaissons aujourd'hui. Tous ces réfrigérants sont constitués des mêmes huit éléments identifiés par Midgley. Si nous tenons compte du problème écologique, la liste est réduite à sept éléments car le brome est considérablement plus réactif avec l'ozone que le chlore (McLinden et al., 1987).

Par ailleurs, Thomas Midgley Jr. a proposé l'usage des chlorofluorocarbures CFCs comme réfrigérants en 1930. Les CFCs ont deux importants avantages comme réfrigérants : grande masse moléculaire et inflammabilité.

Le marketing enthousiaste mettant en avant leur inflammabilité a permis une expansion rapide des CFCs dans les applications où les réfrigérants non toxiques mais inflammables étaient déjà en usage. C'est ainsi que l'ammoniac, le chlorure de méthyle et les hydrocarbures disparaissaient dans les systèmes domestiques. En 1950, plusieurs états US excluent les réfrigérants inflammables dans les voitures à air conditionné. Après l'expiration du brevet de Midgley, entre 1961 et 1971, la production mondiale des CFCs augmente par 8.7% par année au-dessus d'un million tonne chaque année (Maclaine-cross et al., 1996).

Il y a presque une décennie, les CFCs étaient interdits d'utilisation à l'échelle internationale en raison de leur effet sur la couche d'ozone stratosphérique et le changement du climat global, malgré le fait que les CFCs soient parmi les substances chimiques les plus utiles. Durant les deux dernières décennies, des travaux de recherches ont été développés énormément pour procéder à la mesure du niveau d'ozone en utilisant différents types d'équipement. Plus récemment, la technologie du satellite est devenue une technique indispensable permettant de fournir des résultats plus précis sur les niveaux d'ozone différents.

Il est bien connu que la couche d'ozone stratosphérique agit comme un bouclier contre les rayons ultraviolets (UV) nocifs du rayonnement solaire. Il y a plus de deux décennies, les chercheurs ont découvert que le chlore libéré des CFCs synthétiques migre vers la stratosphère et détruit les molécules d'ozone et donc la couche d'ozone, provoquant l'appauvrissement de la couche d'ozone, connu comme l'un des plus grands problèmes environnementaux. En 1987, 24 pays et la Communauté économique européenne ont signé le Protocole de Montréal pour réguler la production et le commerce des substances qui appauvrissent la couche ozone. Par ailleurs, d'autres réfrigérants ont été adoptés même s'ils présentent des inconvénients.

Dans ce qui suit, nous allons passer en revue les différents réfrigérants, propriétés et applications.

I.2. Classification des réfrigérants

Les réfrigérants peuvent être divisés en deux groupes : réfrigérants primaires et réfrigérants secondaires (Dincer et al. (2011), Ananthanarayanan (2005), Sahaf (2008)).

La classification des réfrigérants est schématisée par la figure I.1 (Sahaf, 2008).

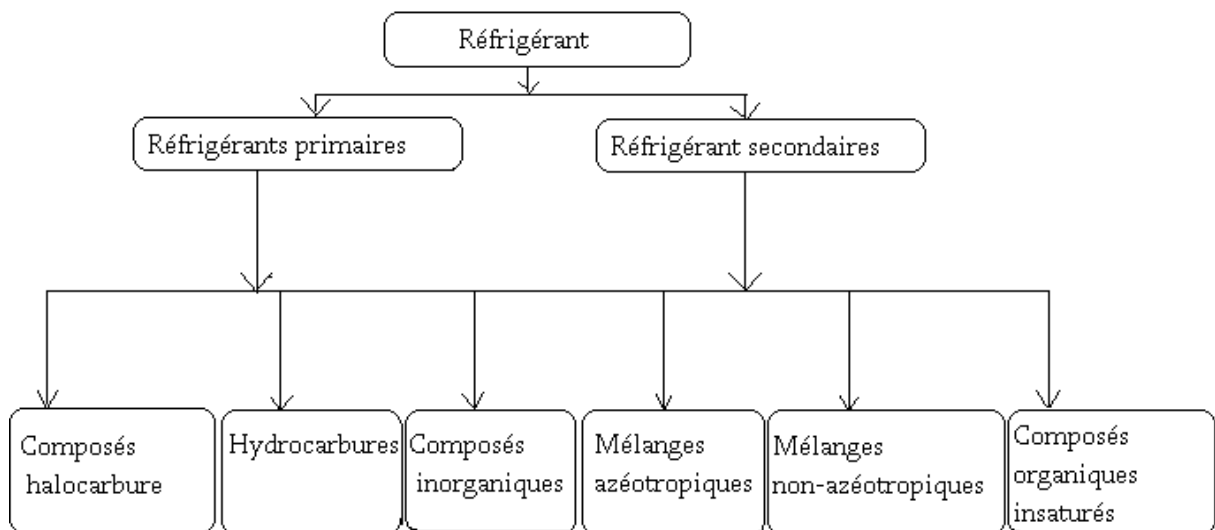


Figure I.1 : Classification des réfrigérants.

I.2.1. Les réfrigérants primaires

Ce sont des milieux de travail ou des transporteurs de la chaleur. Ils jouent directement un rôle dans le système de réfrigération et refroidissent la substance par absorption de la chaleur latente en changeant leur phase de l'état liquide vers la vapeur (Rajput, 2010). Les réfrigérants primaires peuvent être encore classifiés régulièrement en des catégories en se basant sur leurs caractéristiques. Ces réfrigérants incluent les halocarbures, les azéotropes, les zéotropes, les hydrocarbures, les composés inorganiques et les composés organiques insaturés (Sahaf, 2008) et (Singh., 2006).

I.2.1.1. Les composés halocarbures

Les fluides frigorigènes du groupe des halocarbures, c-à-d. les CFCs, les HCFCs et les HFCs, sont les plus répandus au monde. Ceux-ci ont comme éléments principaux des atomes de carbone et de fluor ainsi que, selon le cas, des atomes d'hydrogène et/ou de chlore. La proportion de ces atomes dans la molécule détermine les propriétés physiques du réfrigérant (Bertrand, 2006).

Les halocarbures contiennent un ou plusieurs halogènes (chlore, fluor, ou brome). Ils sont largement utilisés dans la réfrigération et les systèmes d'air-conditionné. Ces halocarbures sont habituellement connus par leurs noms commerciaux : Freon, Areton, Genetron, Isotron, et Uron ; L'indication numérique étant préférée en pratique (Dincer et al., 2011).

1. Les chlorofluorocarbures (CFCs)

Les halocarbures contiennent le fluor, le chlore et le carbone. Ce sont les réfrigérants les plus utilisés : Ils sont appelés les chlorofluorocarbures, *CFCs*. Cette composition implique une grande stabilité chimique, entraînant ainsi une haute durée de vie de ces molécules dans l'atmosphère (Bertrand., 2006). Les CFCs étaient habituellement utilisés de 1940 à 1990 dans plusieurs systèmes de compression de vapeur (Singh, 2006).

Tableau I.2. Exemples de quelques CFCs.

Nom du réfrigérant	Nom chimique	Formule chimique
R11	Trichlorofluorométhane	CCl_3F
R12	Dichlorodifluorométhane	CCl_2F_2
R13	Chlorotrifluorométhane	CClF_3
R113	Trichlorotrifluoroéthane	$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$
R114	Dichlorotétrafluoroéthane	$\text{CClF}_2\text{CClF}_2$

Il est bien connu que les CFCs sont inodores, non toxiques, et plus lourds que l'air, et dangereux s'ils ne sont pas manipulés convenablement. L'inhalation de hautes concentrations n'est

pas détectée par le sens humain et peu provoquer la mort. Les produits de la combustion des CFCs comprennent le phosgène, l'acide fluorhydrique, et le chlorure d'hydrogène qui sont tous très toxiques s'ils sont inhalés. Cependant ces réfrigérants ne sont pas identiques en représentation et composition, ils sont une partie de la même famille de produits chimiques (Dincer et al., 2011).

Durant presque 60 années. Les CFCs tels que R11, R12, R113 et R114 étaient les réfrigérants usuels dans la réfrigération et les équipements d'air-conditionné, ils étaient utilisés dans beaucoup d'industries comme des aérosols, agents soufflants de mousse, combustibles, solvants, réfrigérants ...etc. en raison de leur stabilité, non toxicité, non-inflammabilité, bonnes propriétés thermodynamiques. Cependant, ils ont un effet nuisible sur la couche d'ozone. Ils ont contribué significativement au problème du réchauffement global (Lim et al., 2005).

2. Les hydrochlorofluorocarbures (HCFCs)

Les molécules des HCFCs, comme p.ex. le R22 sont des composés comprenant les atomes de carbone, de fluor, de chlore et d'hydrogène. Ils sont chimiquement moins stables et se dissocient en partie lors de leur passage dans l'atmosphère. Comme les CFCs, ils sont pratiquement ininflammables et de bonnes caractéristiques thermiques. En raison de leurs similitudes avec les CFCs dans les propriétés physicochimiques, les HCFCs ont été utilisés comme des remplacements temporaires des CFCs (Tsai, 2005). Leur impact environnemental sur la couche d'ozone est plus réduit que celui des CFCs. Les HCFCs ont un ODP (Ozone Depletion Potential) de 0.01 à 0.1. Néanmoins, à partir du 1^{er} Janvier 2010, la mise sur le marché des HCFCs a été interdite dans l'Union Européenne (article 4.3 du règlement CE 2037/2000) (Bertrand, 2006).

Tableau I.3. Quelques HCFCs importants (Singh, 2006).

Nom du réfrigérant	Nom chimique	Formule chimique
R21	Dichlorofluorométhane	CHCl ₂ F
R22	Chlorodifluorométhane	CHClF ₂
R30	Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂
R40	Chlorométhane	CH ₃ Cl
R100	Chloroéthane	CH ₃ CH ₂ Cl

3. Les hydrofluorocarbures (HFCs)

Les HFCs, tel que le R134a, sont des molécules composés d'hydrogène, de fluor et de carbone.

Tous les HFCs ont un ODP de 0. Quelques HFCs ont un haut GWP (Global Warming potential) (Ananthanarayanan, 2005). Ceux-ci ont été développés ces dernières années pour remplacer les CFCs et les HCFCs en raison des quatre avantages suivants: (i) basse toxicité, (ii) non ou faible inflammabilité (iii) bon coefficient de performance (COP), (iv) ne contiennent pas le chlore ou le brome et par conséquent ne réduisent pas la couche d'ozone;. Par conséquent, les applications des HFCs comme des réfrigérants ultimes dans un système de réfrigération ne peuvent être adéquates (Kim, 2005), (Sand, 1997) et (Shimawaki, 2003). Des mélanges de différents HFCs, comme le R404A, permettent d'adapter les propriétés physiques des fluides frigorigènes à des besoins spécifiques. Leur inflammabilité est légèrement plus élevée que celle des HCFCs, sans pour autant causer des problèmes quelconques (Bertrand, 2006).

Les HFCs sont des gaz à potentiel d'effet de serre élevé. Ils peuvent se décomposer, selon leur structure en acide fluorhydrique (FH) et/ou en acide trifluoroacétique (TFA), mais ne sont pas considérés comme appauvrissant la couche d'ozone stratosphérique. Il est pourtant intéressant de noter que leur production peut nécessiter l'utilisation des CFCs et HCFCs. L'impact reste cependant marginal et peut être encore réduit par traitement des effluents gazeux par combustion, ramenant ainsi l'impact des HFCs au niveau de fluides naturels (Bertrand, 2006).

Tableau I.4. Exemples de réfrigérants hydrofluorocarbures dont certains sont également utilisés convenablement dans l'industrie pétrolière et pétrochimique.

Nom du réfrigérant	Nom chimique	Formule chimique
R32	Difluorométhane	CH_2F_2
R143a	1,1,1-Trifluoroéthane	$\text{CF}_3\text{-CH}_3$
R152	1,2-difluoroéthane	$\text{CH}_2\text{F-CH}_2\text{F}$
R134	1, 1, 2,2-tétrafluoroéthane	$\text{CHF}_2\text{-CHF}_2$
R134a	1, 1, 1,2-tétrafluoroéthane	$\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$

Les hydrofluorocarbures ne sont actuellement pas concernés par une interdiction. Cependant une première proposition de règlement « relatif à certains gaz à effet de serre fluorés » du parlement et du conseil européen du 11 Aout 2003 a été déposée. Cette proposition prévoit, entre autre,

l'interdiction de la mise sur le marché de systèmes à évaporation directe non confinés utilisant des HFCs comme réfrigérant (Bertrand, 2006).

Dans cette famille, il existe d'autres composés tels que les halons, le tétrachlorure de carbone, et les perfluorocarbones (PFCs) (Dincer et al., 2011):

- ***Les halons***

Ce sont des composés constitués du brome, du fluor, et du carbone (i.e. halon 1301 et halon 1211). Ils sont utilisés comme protection contre les incendies et explosions. Les halons généralement n'ont pas un usage très répandu, quoique plusieurs pays ont encore les systèmes de suppression d'incendie d'halons dans les avions (Nag, 2005).

- ***Les perfluorocarbones (PFCs)***

Ce sont des composés exclusivement d'atomes de carbone et de fluor (contrairement aux hydrofluorocarbures (HFCs), ils sont totalement substitués). Les principaux PFCs sont : le tétrafluorométhane (CF_4), l'héxafluoroéthane (C_2F_6), l'octafluoropropane (C_3F_8), le décafluorobutane (C_4F_{10}), Les PFCs sont essentiellement utilisés dans les climatiseurs, certaines unités de réfrigération et certains extincteurs.

I.2.1.2. Les hydrocarbures

Les HCs sont les composés constitués principalement du carbone et d'hydrogène. La majorité des réfrigérants de ce groupe sont des composés organiques tels que le méthane, l'éthane, le propane, cyclopropane, butane et cyclopentane. Plusieurs hydrocarbures sont utilisés successivement dans les installations industrielles et commerciales. La plupart de ces composés possèdent des propriétés thermodynamiques satisfaisantes mais ils sont inflammables, ils peuvent offrir l'avantage comme des réfrigérants alternatifs car ils ne coûtent pas cher à produire et ils ont un ODP=0, un GWP très faible et une faible toxicité (Colasson et al., 2007).

Tableau I.5. Quelques réfrigérants hydrocarbures donnés au tableau I.4, sont également utilisés convenablement dans l'industrie pétrolière et pétrochimique (Singh, 2006).

Nom du réfrigérant	Nom chimique	Formule chimique
R50	Méthane	CH ₄
R170	Ethane	C ₂ H ₆
R290	Propane	C ₃ H ₈

I.2.1.3. Les composés inorganiques

Encore utilisés, à ce jour, dans diverses applications telles les unités de glace, la réfrigération de vapeur, les avions et la réfrigération des navires, ... en raison de leurs propriétés physiques et thermodynamiques inhérentes ; Ces composés inorganiques sont listés dans le tableau suivant (Singh, 2006).

Tableau I.6. Les réfrigérants inorganiques les plus utilisés (Sapali, 2009)

Composé inorganique	Nom du réfrigérant	Composé inorganique	Nom du réfrigérant
H ₂	R702	Air	R729
He	R704	O ₂	R732
NH ₃	R717	CO ₂	R744
H ₂ O	R718	SO ₂	R764
Ne	R720	N ₂	R728

I.2.1.4. Les mélanges azéotropiques

Les CFCs, HCFCs et HFCs sont utilisés à l'état pur ou en mélange. Dans le cas des mélanges, nous avons les mélanges zéotropes et les mélanges azéotropes (Bertrand, 2006) :

Un mélange de réfrigérants azéotropique comprend deux substances qui ont des propriétés différentes mais se comportent comme un corps pur. Les deux substances ne peuvent pas être séparées par distillation. Ils possèdent des propriétés thermodynamiques fixes et ne subissent aucune séparation avec le changement dans la température et la pression (Dincer et al., 2011).

Un réfrigérant azéotropique a un grand intérêt, non seulement pour la réfrigération industrielle mais aussi pour tout l'industrie complexe de l'extraction des fluides supercritiques (employés en biotechnologie, et pour le développement de nouveaux matériaux) (Valtz, 2007).

Exemple: R500 (73.8% R12 + 26.2% R152).

I.2.1.5. Les mélanges nonazéotropiques

Un mélange nonazéotropique est un fluide constitué de plusieurs composés de différentes volatilités, tel que s'il est utilisé dans un cycle de réfrigération, il change de composition durant l'évaporation (ébullition) ou la condensation.

Récemment, les mélanges nonazéotropiques ont été appelés mélanges zéotropiques ou blends. L'application des mélanges nonzéotropiques comme réfrigérants dans les systèmes de réfrigération a été proposée depuis le début du vingtième siècle. Une bonne partie de recherche sur ces systèmes avec les mélanges nonazéotropiques et sur leurs propriétés thermodynamiques a été faite depuis ce temps. Un grand intérêt a été montré dans les mélanges nonazéotropiques particulièrement pour les pompes à chaleur, car leur composition adaptée fournit une nouvelle dimension dans la disposition et la conception des systèmes compression-vaporisation. Beaucoup de travaux ont été faits depuis la première proposition pour utiliser ces fluides dans les pompes à chaleur. En raison du problème d'énergie (à partir des années 1970), ces mélanges nonazéotropiques sont devenus plus attractifs en recherche et développement sur les systèmes développés des pompes à chaleur vapeur-compression. Ils offrent les avantages suivants (Dincer et al., 2011) :

- Amélioration et économie d'énergie.
- Capacité contrôlée et
- Adaptation du matériel composant concernant sa capacité et les applications limitées.

I.2.1.6. Les composés inorganiques insaturés

Ce sont les hydrocarbures à base d'éthylène et propylène. Des exemples sont classés dans le Tableau I.7.

Tableau I.7. Exemples des composés inorganiques insaturés (Singh, 2006)

Nom du réfrigérant	Nom chimique	Formule chimique
R1120	Trichloroéthylène	C_2HCl_3
R1130	1,2-Dichloroéthylène	$C_2H_2Cl_2$
R1150	Ethylène	C_2H_4
R1270	Propylène	C_3H_6

I.2.2. Les réfrigérants secondaires

Ce sont des substances « circulant ». Elles sont, d'abord, refroidies à l'aide des réfrigérants primaires, puis employées dans un but de refroidissement. Ces composés refroidissent les substances par absorption de leur chaleur sensible (Rajput, 2010).

Les réfrigérants secondaires sont des réfrigérants indirectes qui transportent la chaleur de la substance pour être refroidie à l'évaporateur. Ils subissent le changement dans leur température par absorption de la chaleur et la rejettent à l'évaporateur sans aucun changement de phases. Exemples des réfrigérants secondaires sont : l'eau, solution brine (eau salée), antigels ... (Singh, 2006).

Dans le passé, uniquement les solutions eau/solutions de sel étaient utilisées comme réfrigérants secondaires. Les sels tels comme le chlorure de sodium et le chlorure de calcium sont meilleurs mais ils sont très corrosifs. Aujourd'hui les solutions de glycols sont généralement utilisées. Pour les applications spéciales il y a également le dichlorométhane (CH_2Cl_2), le trichloroéthylène (C_2HCl_3), les solutions d'alcool et l'acétone (Sahaf, 2008).

Les agents antigels peuvent être une solution d'eau et d'éthylène glycol, propylène glycol ou chlorure du calcium avec une température de congélation en dessous de $0^\circ C$.

Les réfrigérants secondaires offrent l'avantage de la facilité de manipulation et du contrôle, la facilité de maintenir la température des grandes constructions en déterminant l'écoulement des réfrigérants secondaires comme l'eau salée. Les réfrigérants secondaires éliminent ainsi les exigences des lignes des réfrigérants primaires longues (Singh, 2006).

Les propriétés souhaitables des réfrigérants secondaires sont (Sahaf (2008), Arora (2000)) :

- un bas point de congélation.
- une bonne stabilité.
- ininflammables et non-toxiques.
- une basse pression de vapeur.
- Ils doivent avoir une haute chaleur spécifique.

I.2.2.1. Les substances utilisées comme réfrigérants secondaires (Sahaf, 2008)

Différentes substances utilisées comme réfrigérants secondaires incluent:

- a. *L'eau* : l'eau froide est utilisée comme un réfrigérant secondaire dans les systèmes de climatisation où les températures de travail sont normalement au-dessus de 3°C. Elle est bon marché, moins corrosive et possède une haute chaleur spécifique.
- b. *Les solutions salées (brines)*: Ce sont des solutions aqueuses du chlorure de sodium (NaCl) ou chlorure de calcium (CaCl₂) dans l'eau. Elles sont employées aux températures inférieures au point de congélation d'eau, i.e. inférieur à 0°C. L'eau salée NaCl (sel usuel) est utilisée dans le refroidissement de viande et de poisson, dans l'équipement glacière et dans les applications industrielles.
- c. *Ethylèneglycol et propylèneglycol* : Ces composés se mélangent facilement avec l'eau ; Ce qui rend les solutions incolores et inodores. Ils possèdent la capacité d'abaisser la température de congélation. Pour cette raison, ils sont utilisés comme des agents antigels pour les systèmes de refroidissement des machines.

- d. *Les composés halocarbures* : Les réfrigérants primaires comme R11, R12 et R30 ont des points de congélation bas : Ils peuvent donc être utilisés comme des réfrigérants secondaires pour les basses températures.

I.3. Nomenclature des réfrigérants (Sapali, 2009)

Il y a un très grand nombre des réfrigérants et plusieurs de ces réfrigérants ont une large formule chimique, laquelle devient difficile à rappeler et exprimer parfois. Migley et Kettering ont introduit une classification pour exprimer tous les réfrigérants par une notation très commode appelée *Rabc*. Cette notation a été bien adaptée par l'ASHRAE (American Society of Heating, Refrigeration and Air Conditioning Engineers) dans sa norme 34 (Standard 34). Elle est unique pour chaque réfrigérant et reconnue internationalement. Cette nomenclature permet de déterminer le type de fluide, et sa composition, en fonction du nombre repris dans la dénomination. Dans cette notation :

- **R** : Réfrigérant, les substances halogénées sont également désignées par les préfixes «CFC », « HCFC » et « HFC ».
- **a** : nombre des atomes de carbone -1 (s'il est nul, il n'est pas indiqué).
- **b** : nombre des atomes d'hydrogène +1.
- **c** : nombre des atomes de fluor.

Les atomes du chlore satisfaisant la valence subsistante (restante) des atomes du carbone. Les hydrocarbures saturés sont représentés par C_nH_{2n+2} . Les hydrocarbures insaturés par C_nH_{2n} .

Le nombre des atomes du chlore **d**, dans les CFCs est obtenu des hydrocarbures saturés sera

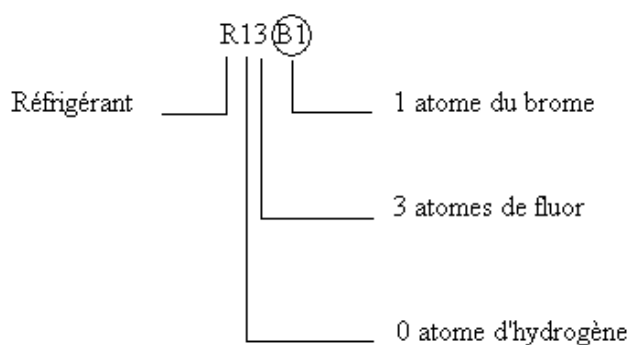
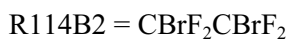
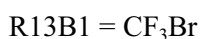
$$\mathbf{d = 2a - b - c + 5}$$

D'où pour un cas saturé $\mathbf{Rabc = C_{a+1} H_{b-1} F_c Cl_{(2a-b-c+5)}}$

Le premier CFC développé pour l'usage commerciale est connu sous R12 ((Sahaf, 2008), (Matsunaga et al., 2002)).

I.3.2. Les réfrigérants bromés

Ces réfrigérants sont notés en ajoutant un *Bn* supplémentaire à la fin de *abc*, d'où *n* dénote le nombre des atomes du chlore remplacés par les atomes du brome. Des exemples sont :



I.3.3. Les isomères

Ces composés ont la même formule chimique et le même poids moléculaire mais des structures chimiques différentes. Ces réfrigérants sont distingués entre eux par addition du suffixe a, b, c, etc. après le nombre. Par exemple, R134a est le CF_3CFH_2 . Les chiffres a, b, et c pour les isomères ne sont pas les mêmes que les valeurs des nombres intégrés *a*, *b* et *c* dans *Rabc*.

Exemples (Hundy et al., 2008) :

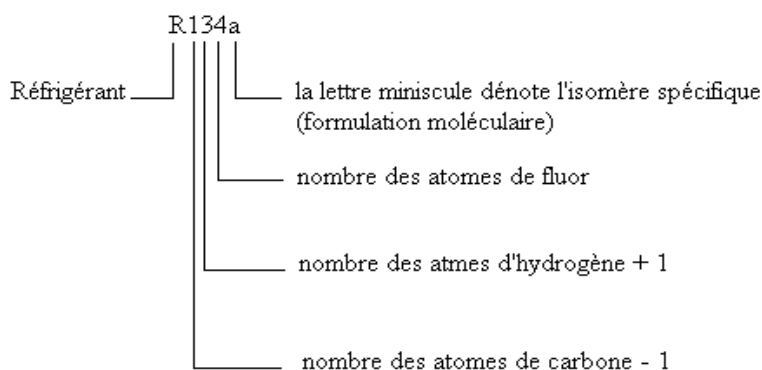


Tableau I.8. Exemples des isomères des réfrigérants les plus connus

Nom du réfrigérant	Formule chimique	Nom chimique
HCFC141	CHFCI-CH ₂ Cl	1,2-dichloro-1-fluoroéthane
HCFC141a	CHCl ₂ -CH ₂ F	1,1-dichloro-2-fluoroéthane
HCFC141b	CFCl ₂ -CH ₃	1,1-dichloro-1-fluoroéthane
HFC134	CHF ₂ -CHF ₂	1,1,2,2-tétrafluoroéthane
HFC134a	CF ₃ -CH ₂ F	1,1,1,2-tétrafluoroéthane

I.3.4. Les mélanges nonazéotropiques

A ces réfrigérants sont assignés les nombres identifiants R400. Par exemple (Hundy et al., 2008) :

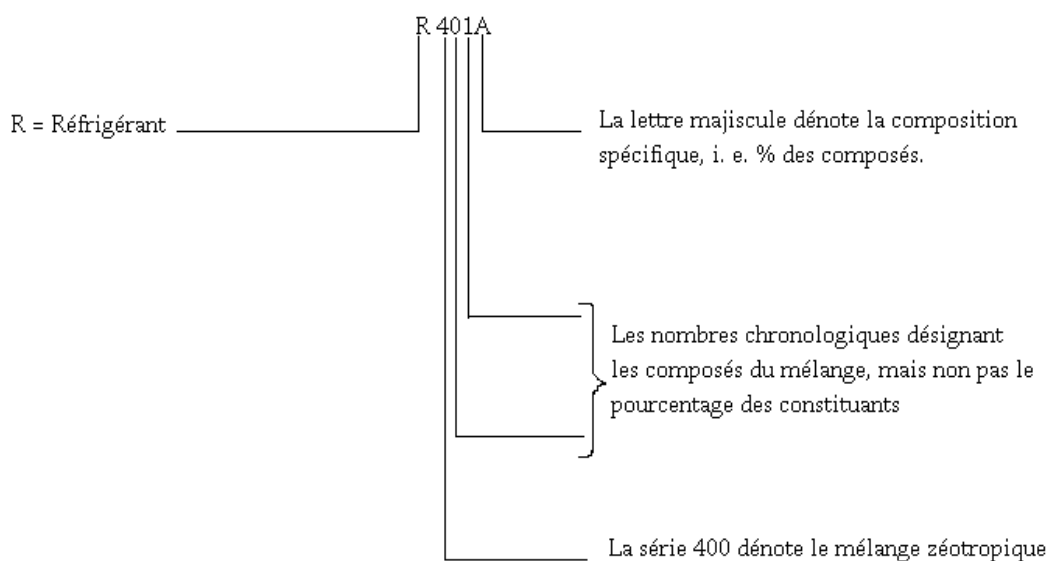


Tableau I.9. Exemples des réfrigérants nonazéotropiques les plus connus.

Nom du réfrigérant	% des constituants
R401A	HCFC22 (53%) +HFC152a (13%) +HCFC124 (34%)
R401B	HCFC22 (61%) +HFC152a (11%) +HCFC124 (28%)
R401C	HCFC22 (33%) +HFC152a (15%) +HCFC124 (52%)
R404A	HCFC125 (44%) +HCFC143a (52%) +HFC134a (52%)
R405A	HCFC125 (45%) +HCFC1452a (7%) +HCFC134a (5.5%) + cycloperfluorobutane(42.5%)
R406A	HCFC22 (55%) +HCFC142b (41%) + Isobutane (4%)
R409A	HCFC22 (60%) +HFC124 (25%) +HCFC142b (15%)

A : la lettre A dénote la composition spécifique. i. e % des composés.

I.3.5. Les mélanges azéotropiques

Ces réfrigérants sont notés par la série 500.

Tableau I.10. Exemples des réfrigérants azéotropiques les plus utilisés

Nom du réfrigérant	% des constituants
R500	73.88% par poids de R12 (CCl_2F_2) et 26.2% R152a (CH_3CHF_2)
R501	75.00% par poids de R22 (CHClF_2) et 25.00% R12 (CCl_2F_2)
R502	48.80% par poids de R22 (CHClF_2) et 51.20% R115 (CClF_2CF_3)
R503	40.10% par poids de R23 (CHF_3) et 59.90% R13 (CClF_3)
R504	48.20% par poids de R32 (CH_2F_2) et 51.80% R115 (CClF_2CF_3)
R507	50% par poids de R125 (CF_3CHF_2) et 50.00% R143a (CH_3CF_3)

I.3.6. Les hydrocarbures

Quelques hydrocarbures sont dénotés comme suit :

- R50 : Méthane
- R170 : Ethane
- R290 : Propane

Les hydrocarbures contenant neuf ou plus d'atomes d'hydrogène (tel 9+1 ne peut être représenté par un seul nombre) sont assignés des nombres arbitraires dans la série 600. Par exemple R600 pour le butane (Clive, 1997).

I.3.7. Les composés oxygénés

Les composés oxygénés ont été assignés à la série 610. Exemples :

- R610 : Diéthyl éther ($C_2H_5OC_2H_5$)
- R611 : Méthylformate ($HCOOCH_3$).

I.3.8. Les composés azotés

Les composés azotés sont assignés à la série 630 comme suit :

- R630 Méthyle amine CH_3NH_2
- R631 Ethyle amine $C_2H_5NH_2$

I.3.9. Les composés inorganiques

Ils sont dénotés par la série R700 et le nombre *abc* est obtenu par l'addition du poids moléculaire du composé au 700. Exemples :

- R717 correspond à l'ammoniac qui a une masse moléculaire de 17g/mol.
- R718 correspond à l'eau qui a une masse moléculaire de 18g/mol.

I.3.10. Les composés cycliques

Ces composés peuvent également posséder une double liaison entre les atomes de carbone. Des exemples sont :

- C316: $C_4Cl_2F_6$ dichlorohexafluorocyclobutane
- C317: C_4ClF_7 chloroheptafluorocyclobutane
- C318: C_4F_8 octafluorocyclobutane

I.4. Les propriétés désirables des réfrigérants (Singh, 2006)

Un réfrigérant utilisé en réfrigération doit avoir les propriétés thermodynamiques et physiques suivantes :

1. La température d'ébullition doit rester inférieure aux conditions atmosphériques pour un réfrigérant effectif. Pour un réfrigérant possédant de hautes températures d'ébullition aux conditions atmosphériques, le compresseur est utilisé à un vide plus élevé.

2. Pour un réfrigérant idéal, la température de congélation doit rester faible pour éviter sa congélation à la température d'évaporateur. Le point de congélation doit être plus faible que la température de l'évaporateur. Par exemple, R22 a un point de congélation de -160°C et normalement la plupart des réfrigérants ont des points de congélation inférieurs à -30°C .
3. La température critique d'un réfrigérant idéal doit être plus haute que la température de l'évaporateur pour la facilité de condensation. Le réfrigérant doit avoir une chaleur latente élevée à la température de l'évaporateur
4. Le réfrigérant doit avoir un petit volume spécifique à l'entrée du compresseur ce qui réduit la taille du compresseur pour la même capacité de réfrigération.
5. La chaleur spécifique d'un réfrigérant dans un état liquide doit être petite et large pour un réfrigérant à l'état vapeur, puisque ceux-ci augmentent la capacité frigorifique par kg du réfrigérant.
6. La conductivité thermique d'un réfrigérant doit être élevée.
7. La viscosité du réfrigérant doit être petite pour faciliter le transfert de la chaleur et les exigences de petites pompes.
8. Un réfrigérant doit être chimiquement inerte et non toxique.
9. Un réfrigérant doit être ininflammable, non explosif et n'a aucun effet nuisible à l'approche du contact avec la série de matériel dans l'espace de réfrigération.
10. Un réfrigérant peut avoir une odeur distincte agréable pour connaître son fuite.
11. Un réfrigérant doit être disponible à moindre prix.

I.5. Les propriétés thermodynamiques des réfrigérants

I.5.1. Point d'ébullition normal (Sapali (2009), McLinden (1987))

La première propriété à considérer est le point d'ébullition. Parmi la série du méthane des CFCs, il y a un modèle régulier de croisement dans les points d'ébullition vers le coin gauche inférieur du diagramme. Le même modèle est observé pour la série de l'éthane. Quoique, il est confus

I.5.2. Inflammabilité et toxicité

La propriété suivante à considérer est l'inflammabilité. Nous pouvons considérer l'inflammabilité dans l'air à la pression atmosphérique normale, à d'autres pressions ou à la pression d'un autre gaz. Les caractéristiques de l'inflammabilité peuvent différer (McLinden, 1987).

Pour la série du méthane (figure 4a) un modèle très clair émerge : Les composés dans le top de demi haut du diagramme sont inflammables alors que ceux qui sont au fond (i.e., ceux avec plus que la moitié des hydrogènes remplacés par des halogènes) sont ininflammables. Le même modèle est vu avec la série de l'éthane (figure 4b). Ce diagramme indique l'utilité des propriétés systématiques car il est possible d'intégrer les propriétés des composés pour lesquelles aucune donnée n'est disponible. Par exemple, quoiqu'on ne peut pas connaître les données de l'inflammabilité pour R121, il est quasiment certain qu'il est ininflammable si on en se base sur le nombre d'hydrogène faible qu'il contient et la non-inflammabilité d'autres composés autour (McLinden, 1987).

Tous les dérivés du méthane avec plus de deux atomes d'hydrogène et les dérivés de l'éthane avec plus de trois atomes d'hydrogène sont inflammables (Sapali, 2009).

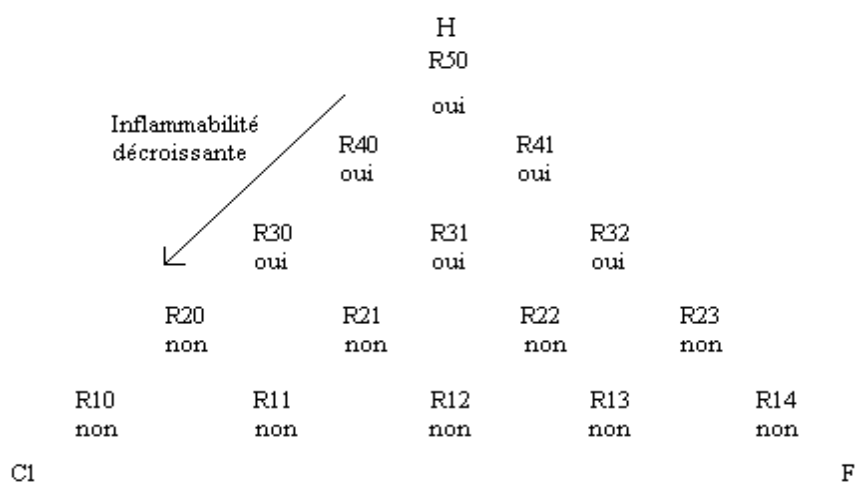


Figure I.4a : Inflammabilité dans l'air des CFCs : les dérivés du méthane.

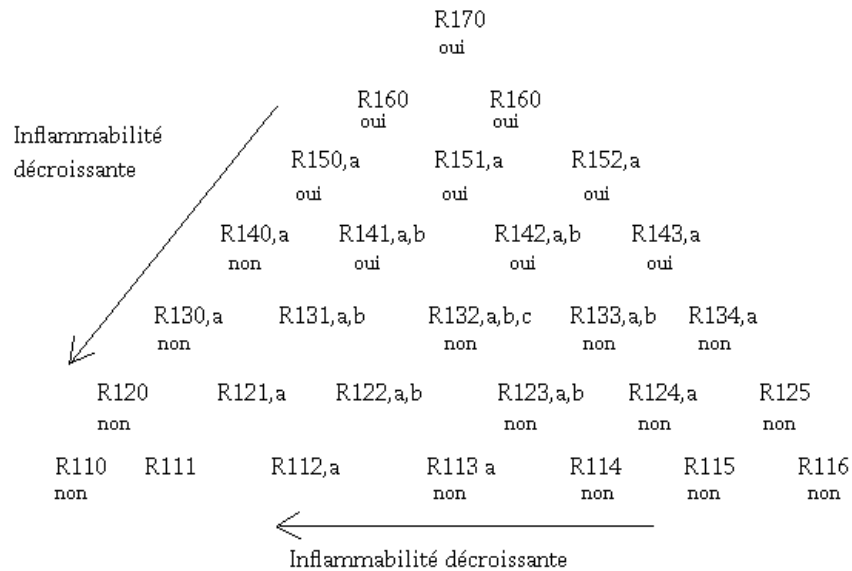


Figure I.4b : Inflammabilité dans l'air des CFCs : les dérivés de l'éthane.

La toxicité n'est pas une propriété physique mais se rapporte à l'interaction avec l'organisme vivant. Une confusion supplémentaire surgit à cause des effets toxiques variables (effet intense, exposition massive, effets chroniques, ...). La toxicité est classifiée comme, basse, modérée et élevée (Sapali, 2009).

Les hydrocarbures ont une basse toxicité, les composés fluorés sans atome du chlore ont une basse toxicité à l'exception R161. La toxicité augmente de modérée à haute quand le nombre des atomes du chlore dans le CFC augmente. Les HCFCs ont une basse toxicité (Sapali, 2009).

La figure 6a illustre la toxicité des séries du méthane de CFCs. Les composés dans la région gauche du digramme (contenant le chlore) sont plus toxiques que ceux du côté droit ou la région supérieure (contenant l'hydrogène ou le fluor). Une même tendance générale est observée avec la série de l'éthane (figure 6b).

Toutefois il y a plusieurs composés tels que R133a et R166 qui vont à l'encontre du modèle. Ceci signifie que si les généralisations sont utiles pour les sélections préliminaires, elles ne peuvent pas remplacer les études de toxicité extensives qui doivent être faites pour établir la sécurité par rapport au composé.

La dernière propriété à considérer est la durée de vie atmosphérique. Nous avons choisi ceci d'après « le potentiel de déplétion d'ozone (ODP) » ou l'index similaire à cause de l'importance de la durée de vie atmosphérique dans les deux déplétions d'ozone et l'effet de serre. Pour la série du méthane (figure 6a), le modèle montre que ceux qui sont entièrement halogénés ont une durée de vie très longue. Celle-ci augmente avec un pourcentage élevé de fluor. D'un autre côté, les composés

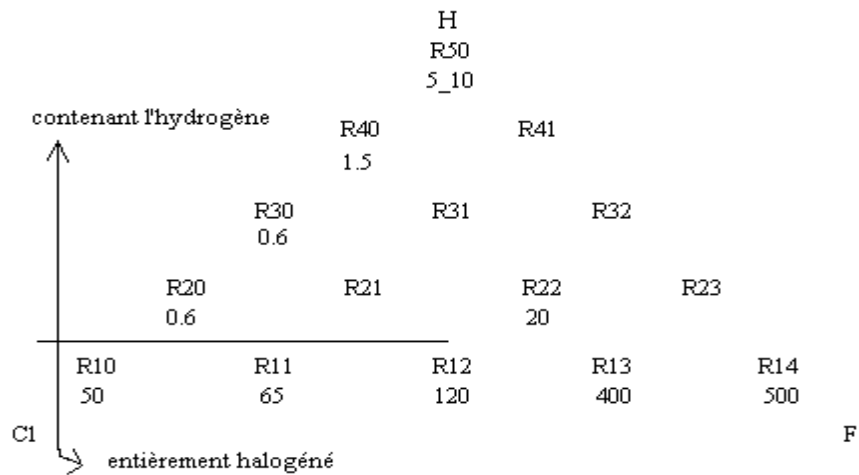


Figure I.6a : Durée de vie atmosphérique des réfrigérants CFCs : les dérivés du méthane.

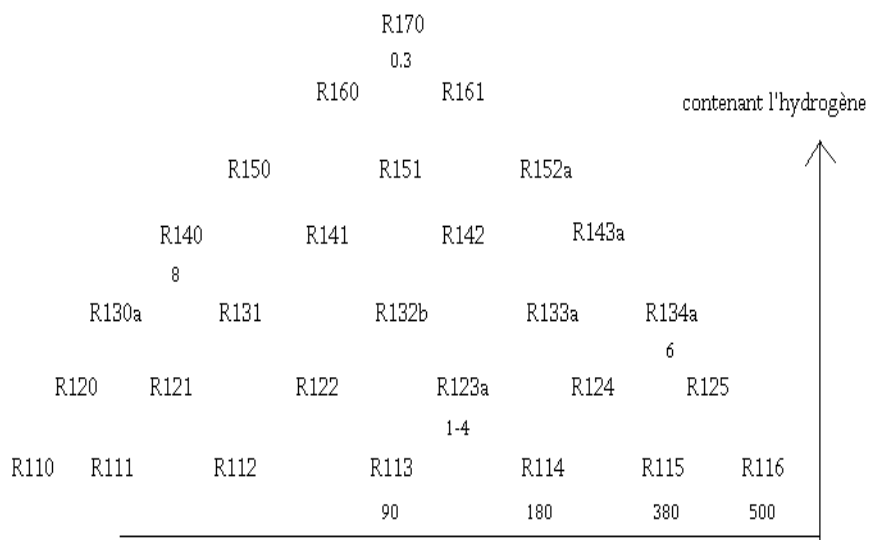


Figure I.6b : Durée de vie atmosphérique des réfrigérants CFCs : les dérivés de l'éthane.

Durant plus de 40 années, les composés fluorés sont devenus les réfrigérants dominants, jusqu'à ce qu'ils soient liés aux problèmes environnementaux (Molina et Rowland, 1974). D'autres substances fluorées ont également été introduites durant cette période, et la plupart des réfrigérants précédents ont été retirés. Une exception notable est le R717 (ammoniac), qui reste le réfrigérant préféré dans les applications industrielles.

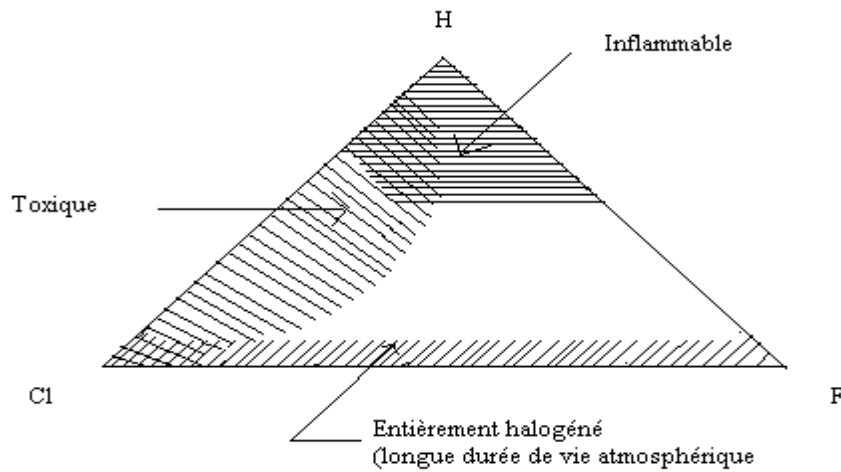


Figure I.7 résume l'inflammabilité et la toxicité des substances frigorigènes (Sarbu et al., 2009).

Classification des réfrigérants en matière de sécurité (Clodic et al., 1999).

ASHRAE Standard 34-1997 sur « Number Designation and Safety Classification of Refrigerants » a classé les réfrigérants utilisés sur la base de leurs toxicités et inflammabilités : Il y a 6 groupes de sécurité définissant l'inflammabilité et la toxicité des réfrigérants A1, A2, A3, B1, B2 et B3.

- A : signifie faible toxicité.
- B : haute toxicité.
- 1 : non-inflammabilité.
- 2 : faible inflammabilité.
- 3 : haute inflammabilité.

	faible toxicité	haute toxicité
Inflammable	A3	B3
Faiblement inflammable	A2	B2
Ininflammable	A1	B1

I.6. Les systèmes frigorifiques et leurs impacts sur l'environnement

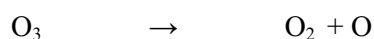
I.6.1. La déplétion d'ozone stratosphérique

Le premier problème environnemental engendré par les réfrigérants était la déplétion de l'ozone stratosphérique. Le problème résulte de la destruction des molécules d'ozone dans l'atmosphère élevée principalement, par le brome et le chlore des substances anthropogéniques chimiques. Le chlore et le brome réagissent catalytiquement pour détruire les molécules d'ozone réduisant ainsi le bouclier naturel de protection des radiations (Sahaf (2008), Didion et al. (1997)).

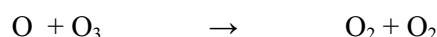
Le Protocole de Montréal (1987), sur les substances qui réduisent la couche d'ozone (et sa version ultérieure) a appelé à la suppression *progressive* des chlorofluorocarbures (CFCs), les bromofluorocarbures (BFCs) et quelques composés apparentés (tels que le tétrachlorure de carbone et le chlorure de méthane) à compter du 1^{er} Janvier 1996. IL en est de même pour la production des gaz halons dès 1^{er} Janvier 1994.

Comme précisé précédemment, les raisons majeures de la déplétion de l'ozone sont les atomes de chlore et de brome. Les réactions chimiques durant la formation et la destruction de la couche d'ozone sont donnés comme suit :

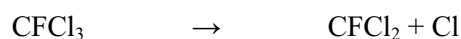
1. L'ozone dans la stratosphère subit la photodissociation en absorbant la radiation ultraviolette.



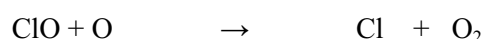
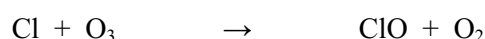
2. L'atome d'oxygène libre réagit avec une autre molécule résultant de la destruction d'ozone.



3. Sous l'effet de la radiation UV, une molécule CFC libère un atome de chlore.



4. L'atome de chlore entre en collision avec une molécule d'ozone provoquant la formation du monoxyde du chlore et de l'oxygène puis dans une seconde étape la libération du chlore et de l'oxygène.



La série de réactions montre donc que le gaz d'ozone (O_3) est réduit en gaz (O_2).

Le brome des océans est également important et peu contribuer (à hauteur de 25%) à la réduction de l'ozone (Sahaf, 2008).

L'index utilisé pour indiquer l'aptitude d'un réfrigérant ou autre produit chimique à réduire l'ozone stratosphérique et le potentiel de déplétion d'ozone (ODP) (Weubles, 1981). Le fluide servant de référence et qui a un ODP de 1 est le R11, l'ODP des autres fluides est donc exprimé par rapport au R11. L'ODP des fluides naturels et des HFCs est nul (Calm et al., 2001).

Les conséquences de déplétion de l'ozone sont (Sahaf, 2008) :

- Chaque atome de Cl peut détruire environ 100.000 molécules d'ozone.
- 1% d'échantillon d'ozone détruit conduit à 2% d'augmentation dans les radiations UV-B.
- Accroissement dans les radiations UV-B dans les niveaux élevés.
- L'exposition continue aux radiations UV-B affecte les humains, les animaux et les plantes et peut amener au cancer de la peau, aveuglement,
- Accroissement du réchauffement global.
- Effet de serre partiellement élevé, résultant de l'accroissement de réchauffement global.

I.6.2. Le réchauffement global

La température moyenne à la surface de notre planète résulte d'un équilibre, entre l'énergie solaire entrante et la chaleur radiante de l'espace. Une partie de ces rayonnements se trouve dans l'intervalle infrarouge. Les gaz qui absorbent cette énergie IR augmentent l'effet de serre de notre atmosphère provoquant le réchauffement de la terre (Didion et al., 1997).

Les réfrigérants, notamment ceux avec une longue vie atmosphérique et grand nombre des liaisons C-F, ont été identifiés comme des gaz à effet de serre. La mesure utilisée pour mettre en évidence cette caractéristique est le potentiel de réchauffement global (GWP, Global Warming Potential).

Tableau I.10. effet des réfrigérants sur l'environnement (Sarbu et al., 2009)

Classe	Fluide	ODP	GWP (CO ₂ =1)	Duré de vie atmosphérique (années)
CFCs	R11	1	4000	50-60
	R12	1	10600	102-130
	R113	0.8-1.07	4200	90-110
	R114	0.7-1	6900	130-220
	R12B1	3-13	1300	11-25
	R13B1	10-16	6900	65-110
HCFCs	R21	0.05	-	< 10
	R22	0.055	1900	11.8
	R123	0.02	120	1.4-2
	R142b	0.065	2000	19-22.4
HFCs	R23	0	14800	24.3
	R32	0	580	6-7.3
	R125	0	3200	32.6
	R134a	0	1600	14-15.6
	R143a	0	3900	55-64.2
	R152a	0	140	1.5-8
Mélanges azéotropiques	R500 (R12/R152a)	0.63-0.75	6000	-
	R501 (R12/R22)	0.53	4200	-
	R502 (R22/R115)	0.30-0.34	5600	>100
	R507 (R125/R143a)	0	3800	-
Mélanges zéotropiques	R407A(0.20R32/0.40R125/ 0.40R134a)	0	1920	-
	R407B(0.10R32/0.40R125/ 0.40R134a)	0	2560	-
	R407C(0.23R32/0.25R125/ 0.52R134a)	0	1610	-

Le dioxyde de carbone (CO₂) est utilisé comme une substance chimique de référence pour les GWP car il est le seul avec un grand impact net (Didion et al., 1997). Le GWP de CO₂ est égal à 1. Le GWP est le rapport entre le réchauffement causé par une substance et le réchauffement causé par une masse similaire du dioxyde de carbone (Sahaf (2008); Bertrand (2006); Sand et al.(1997)). Les substances chimiques incluant surtout les réfrigérants, sont plus puissants comme gaz à effet de serre, mais la différence réside dans l'abondance croissante du CO₂ dans l'atmosphère. En effet, les changements climatiques résultent de l'usage croissant des carburants (Didion et al., 1997).

Les climatiseurs et systèmes de condition d'air, les pompes à chaleur, et les dispositifs de réfrigération qui utilisent les réfrigérants utilisent également l'énergie. Ils contribuent au réchauffement global par la libération des réfrigérants et les émissions du CO₂ et autres gaz à effet de serre (Didion et al., 1997).

I.6.3. Une approche globale : effet de serre direct et indirect et TEWI

Une expression des effets combinés est le TEWI (Total Equivalent Warming Impact, différent des valeurs de ODP et GWP. C'est un indicateur plus complet que les deux précédents. Il permet de calculer l'impact sur l'effet de serre d'une installation de froid. Pour cela il prend en compte d'une part l'action du frigorigène rejeté dans l'atmosphère durant la vie de l'installation (**effet direct**) et d'autre part le dégagement de CO₂ entraîné par la production de l'électricité consommée par l'installation au cours de sa vie (**effet indirect**). Les installations de froid et de conditionnement d'air utilisent selon les cas l'énergie électrique, l'essence ou le gas-oil (climatisation des véhicules et transports frigorifiques), voire le gaz dans certaines pompes à chaleur. Dans le cas de l'énergie électrique, qui correspond à la plupart des applications, l'effet de serre indirect est dû aux émissions de CO₂ des centrales thermiques qui fabriquent de l'électricité en brûlant des combustibles fossiles. Le TEWI permet donc de comparer entre eux des systèmes destinés à une même application sur un même lieu.

Le TEWI permet de faire un choix plus judicieux parmi les fluides utilisés, il permet également de comparer la proportion d'émission des gaz à effet de serre d'origine direct et indirect.

I.7. Législation concernant les réfrigérants

Les réfrigérants utilisés dans les systèmes de réfrigération à compression de vapeur dans la communauté européenne (EC) aujourd'hui sont (Latini, 2006):

- Les hydrochlorofluorocarbure (HCFCs), ex, R22.
- Les hydrofluorocarbures (HFCs), ex, R134a.
- L'ammoniac (R717).
- Le dioxyde de carbone (R744).
- Les hydrocarbures (HCs), ex, propane.

Les réfrigérants halogénés principalement ceux contenus dans HCFCs et HFCs sont assujettis à la législation internationale en raison de leurs propriétés de déplétion d'ozone (Latini, 2006). Il s'agit principalement des protocoles de Montréal (1987) et Kyoto (2005)

I.7.1. Législation concernant les substances réduisant l'ozone (ODS)

I.7.1.1. Protocole Montréal (Sapali, 2009)

Dans la conférence des Nations-Unies pour les programmes environnementaux retenus à Montréal en Septembre 1987, la décision prise pour la suppression progressive des substances réduisant l'ozone (ODS) dans une période fixée est connue sous le nom de Protocole Montréal (MP).

Quelques décisions du MP sont :

- I. Suppression volontaire des CFCs dans les pays développés en 1996.

- II. Pour les pays en développement, suppression progressive des CFCs dès 2010.
- III. Pour les pays développés, suppression progressive des HCFCs en 2030 alors que les pays en développement ont un délai supplémentaire de dix ans (horizon 2040).

Tableau I.12a: Protocole de Montréal réglementant la production mondiale et la consommation des ODS (Latini, 2006).

Base	100% ODP « consommation des HCFCs pondérée en 1989 + 2.8 % ODP consommation des CFCs pondérée en 1989 »	
	Nations industrialisées	Pays développés
CFCs	Suppression progressive 1996	Suppression progressive 2010
HCFCs	Blocage 2004	Blocage 2013
	2010 : réduction 75%	2015 : réduction 10%
	2015 : réduction 90%	2020 : réduction 35%
	2020 : réduction 99.5%	2025 : réduction 67.5%
	2030 : suppression progressive	2030 : réduction 97.5%
		2040 : suppression progressive

I.7.2. Législation concernant les gaz de serre

I.7.2.1. Protocole Kyoto (Sapali, 2009)

Le résultat de réchauffement global a été traité par la troisième conférence cadre des Nations Unies sur le changement climatique (UNFCCC) en Décembre 1996 à Kyoto. Celle-ci est connu sous le nom de Protocole Kyoto (KP). Cette convention stipule (recommande) que les pays développés du KP doivent réduire leurs émission commune des gaz de serre au total de 5.2% des niveaux 1990 dans une période de 2008 à 2012. Les pays en développement n'ont aucune obligation sous KP. Dans le KP, les CFCs ont été incorporés dans la catégorie des GHGs (Greenhouse Gases) industriels. Ceux-ci comprennent les gaz naturels comme CO₂, NO₂, et CH₄ et les gaz industriels comme PFCs et SF₆.

Le KP a trois mécanismes flexibles, en l'occurrence, Joint Implementation (JI), Emission Trading (ET) et Clean Development Mechanism (Sapali, 2009)

Tableau I.12b. Protocole Kyoto (Latini, 2006).

Base	Convention cadre des Nations Unies sur le changement climatique (UNFCCC)	
Objectif	Réduction des émissions des GHGs	
	CO ₂ , CH ₄ , et N ₂ O (GHGs naturels)	
	HFC, PFC, et SF ₆ (GHGs industriels)	
Objectifs de la réduction d'émission	UE	-8%
	USA	-7%
	Japon	-6%
	Moyenne Globale	-5.2%
Engagement de période	2008-2012	
Ligne de fond	Pour CO ₂ , CH ₄ , et N ₂ O : les émissions en 1990.	
	Pour HFCs, PFCs, et SF ₆ : les émissions en 1995 (facultatives en 1995).	
Déclaration : 16 Février 2005.		

I.7.3. Législation concernant les réfrigérants non-halogénés

Bien que des réfrigérants tels que l'ammoniac, le dioxyde de carbone CO₂ et les hydrocarbures HCs n'ont pas un ODS et leur potentiel de réchauffement global est très bas comparant aux HFCs et PFCs, des réglementations nationales comparables à celles des gaz fluorés ont restreint leur usage (Latini, 2006).

Réfrigérants et leurs domaines d'application (Sahaf (2008); Sarbu et al. (2009))

Classe	Réfrigérant	Formule chimique	Non chimique	Application
Fluides Inorganiques	R717	NH ₃	Ammoniac	Type alternatif libre, compresseurs rotatifs et hélice, dans les conservations du froid, équipement de glace, pour la conservation alimentaire.
	R718	H ₂ O	Eau	Système vapeur-éjecteur seulement pour la climatisation. Utilisé comme un réfrigérant secondaire.
CFC	R11	CCl ₃ F	Trichlorofluorométhane	Climatisation, pompes à chaleur
	R12	CCl ₂ F ₂	Dichlorodifluorométhane	Refroidissement industriel de ménage
	R12B1	CClBrF ₂	Bromochlorodifluorométhane	Climatisation, pompes à chaleur
	R13	CClF ₃	Chlorotrifluorométhane	Système de réfrigération cascade
	R13B1	CBrF ₃	Bromotrifluorométhane	Monophasé, biphasé et dans les systèmes de réfrigération cascade, pour l'industrie.
	R113	CCl ₂ FCF ₂	Trichlorotrifluoroéthane	Climatisation, pompes à chaleur
	R114	CClF ₂ CF ₂	Dichlorotétrafluoroéthane	Climatisation, pompes à chaleur
HCFC	R21	CHCl ₂ F	Dichlorofluorométhane	Climatisation, pompes à chaleur
	R22	CHClF ₂	Chlorodifluorométhane	Réfrigération industrielle, alimentaire, navale, commerciale, climatisation
	R142b	C ₂ H ₃ ClF ₂	Chlorodifluoroéthane	Climatisation, pompes à chaleur
HFC	R23	CHF ₃	Trifluorométhane	systèmes de réfrigération cascade pour l'industrie et laboratoire.
	R32	CH ₂ F ₂	Difluorométhane	Réfrigération industrielle et commerciale.
	R125	C ₂ HF ₅	Pentafluoroéthane	Réfrigération industrielle et commerciale, climatisation.
	R134a	C ₂ H ₂ F ₄	1,1,1,2-Tétrafluoroéthane	Réfrigération industrielle et commerciale, climatisation.
	R152a	C ₂ H ₄ F ₂	1, 1-Difluoroéthane	Réfrigération industrielle et commerciale, climatisation.
Mélanges	R500	R12/R152a	-	Réfrigération industrielle et de ménage, pompes à chaleur.

Chapitre I: Les réfrigérants

	R502	R22/R115	-	Réfrigération industrielle et commerciale.
	R503	R13/R23	-	systemes de réfrigération cascade.
	R507	R125/R134a	-	Réfrigération industrielle et commerciale.
	R410A	R32/R125	-	Réfrigération industrielle et commerciale.
	R407C	R32/R125/ R134a	-	Réfrigération industrielle et commerciale.

Références bibliographiques

Ananthanarayanan, McGraw-Hill. Basic Refrigeration and Air Conditioning. **2005**.

Arora, C.P. Refrigeration and Air Conditioning. **2000**.

Bertrand, A. La Production de Froid dans le milieu Agro-Alimentaire, Industriel ET Tertiaire. Impacts environnementaux et applications techniques. *Les cahiers de la production propre* publiés par Centre de ressources des technologies pour l'ENVIRONNEMENT, **2006**, 1-100.

Calm, J. M; Hourahan, G. C. Refrigerant Data Summary. *Engineered Systems*, **2001**, 18(11), 74-88.

Ching-Song Jwo; Chen-Ching Ting; Wei-Ru Wang. Efficiency analysis of home refrigerators by replacing hydrocarbon refrigerants. *Measurement*, **2009**, 42, 697–701.

Clodic, D ; Chang, Y.S ; Pougin, A.M. Evaluation des fluides frigorigènes à faible GWP pour le froid domestique et commercial, les transports réfrigérés et la climatisation automobile. **1999**.

Colasson, S ; Maréchal, A ; Vacher, S.; De Pellegrin , D. Intérêt et Avantages des fluides naturels Comme réfrigérants : exemples du propane et du CO₂. Congrès Français de Mécanique, Grenoble, France, **2007**, 1-6.

Didion, D. A; Calm, J. M. Trade-Offs in Refrigerant Selections: Past, Present, and Future. *National Institute of Standards and Technology*, **1997**, 6-19.

Dinçer, I; Kanoglu, M. Refrigeration Systems and Applications. **2011**.

Feroiu, V; Geanà, D. Volumetric and thermodynamic properties for pure refrigerants and refrigerants mixtures from cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, **2003**, 207, 283-300.

Hundy, G. H; Trott, A. R; T C Welch. Refrigeration and Air-conditioning. **2008**.

Kilicarslan, A; Muller, N. A comparative study of water as a refrigerant with some current refrigerants. *International Journal of Energy Research*, **2005**, 29, 947–959.

Kim, J. H; Kim, M. S. Vapor-liquid equilibria for the carbon dioxide + propane system over a temperature range from 253.15 to 323.15K. *Fluid Phase Equilibria*, **2005**, 238, 13-19.

Kruse, H. Refrigerant Use in Europe. *ASHRAE Journal*, **2000**, 16-24.

Latini, G; Grifoni, R. C; Passerini, G. VDI Heat Atlas. **2006**.

Lim, J. S; Park, J. Y; Lee, B. G. High Pressure Vapor-Liquid Equilibria of Binary Systems 1, 1, 1-trifluoroethane (HFC-134a) + Propane (HC-290). *Korean J.Chem.Eng*, **2005**, 22(6), 932-937.

Maclaine-cross, I. L; Leonardi, E. Comparative Performance of Hydrocarbon Refrigerants. School of Mechanical and Manufacturing Engineering, **1996**, 1-11.

Maclaine-cross, I. L; Leonardi, E. Performance and Safety of LPG Refrigerants. *Proceedings of the "Fuel for Change" Conference of the Australian Liquid Petroleum Gas Association Ltd, ISBN 0 646 24884 7, Surfers' Paradise Queensland, 1995*, 149-168.

Matsunaga, K. Themelis, N. G. Comparison of Environmental Impacts and Physical Properties of Refrigerants. *Department of Earth and Environmental Engineering Fu Foundation of Engineering and Applied Science, 2002*, 1-50.

McLinden, M. O; Didion, D. A. Quest for alternatives: A Molecular approach demonstrates tradeoffs and Limitations are inevitable in Seeking Refrigerants. *Ashrae Journal, 1987*, 32-42.

Nag, P. K. Engineering Thermodynamics. **2005**.

National Research Council (U.S). Committee on Toxicology, National Research Council (US).Board n Environmental Studies and Toxicology, National Research Council (U.S).Commission on Life Sciences. Toxicity of Alternatives to Chlorofluorocarbons: HFC-134a and HCFC-123. **1996**.

Rajput, R.K. Engineering Thermodynamics. **2010**.

Riffat, S. B; Afonso, C.F; Oliveira, A. C; Reay. D. A. Natural Refrigerant for Refrigeration and Air-Conditioning Systems. *Applied Thermal Engineering, 1997*, 17(1), 33-42.

Sahaf, M, A. Strategic Marketing: Making Decisions for Strategic Advantage. **2008**.

Sand, J. R; Fischer, S. K; Baxter, V. D. Energy and Global Warming Impacts of HFC Refrigerants and Emerging Technologies. *Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study (AFEAS) U.S. Department of Energy, 1997*, 1-288.

Sapali, S.N. Refrigeration and Air Conditioning. **2009**.

Sarbu, I; Bancea, O. Environmental global protection to the polluting action of refrigerants. *Wseas Transaction on Environment and Development. 2009*, 5, 425-434.

Shimawaki, S.; Fujii, K. Vapor-Liquid Equilibria of HFC-32/n-butane Mixtures. *International Journal of thermophysics* , **2003**, 24(4), 1034-1042.

Singh, O. Applied thermodynamics. **2006**.

Singh, O. Engineering thermodynamics. **2006**.

Tsai, W. T. Environmental risk assessment of hydrofluoroethers (HFEs). *Journal of Hazardous Materials A119, 2005*, 69-78.

Valtz, A; Coquelet, C; Richon, D. Vapor-liquid equilibrium data for the hexafluoroethane+carbon dioxide system at temperatures from 253 to 279 K and pressures up to 6.5 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, **2007**, 258,179-185.

Chapitre II

Les équations d'état cubiques

Les équations d'état jouent un rôle important dans le domaine de la chimie et du génie chimique, en particulier dans la compréhension et dans l'étude des équilibres entre phases des fluides et des mélanges de fluides.

A l'origine, les équations d'état ont été utilisées, principalement, pour les composés purs. Lorsque la première équation d'état a été appliquée aux mélanges, ce fut uniquement pour les mélanges de composés non polaires (Soave, 1972; Peng et Robinson, 1976) et de composés légèrement polaires (Huron et al., 1978; Asselineau et al., 1978 ; Graboski et Daubert, 1978). Depuis, les équations d'état ont été développées très rapidement pour le calcul des équilibres entre phases des mélanges non polaires et polaires.

L'avantage de l'équation d'état est son application dans un large intervalle de température et de pression pour divers composés, du gaz léger aux liquides denses. Elle peut être utilisée pour la représentation des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide ainsi que des équilibres des fluides supercritiques.

Plusieurs équations d'état ont été proposées dans la littérature avec des bases empiriques, semi-empiriques ou théoriques. Des revues importantes peuvent être trouvées dans les travaux de Martin (1979), Gubbins (1983), Tsonopoulos et Heidman (1985), Han et al. (1988), Anderko (1990), Sandler (1994) et Donohue et Economou (1995).

Le choix de telle ou telle équation reste dicté par la recherche d'un compromis entre la simplicité de la forme mathématique, l'étendue du domaine d'application et la précision souhaitée.

Dans ce chapitre nous allons passer en revue un certain nombre des équations d'état en mettant l'accent sur les applications particulières aux équilibres entre phase dont on s'intéresse beaucoup plus aux équations d'état cubiques.

II.1. L'équation d'état du gaz parfait – loi des états correspondants

La première équation d'état reliant les propriétés macroscopiques d'un système est la loi des gaz parfaits découlant de la loi de Boyle-Mariotte:

$$PV = RT \quad \text{loi des gaz parfaits} \quad (\text{II.1})$$

Avec V représentant le volume molaire du gaz.

Pour un gaz réel, on peut décrire commodément les écarts par rapport à l'état parfait en introduisant un facteur de compressibilité Z :

$$PV = ZRT \quad (\text{II.2})$$

Van der Waals a constaté que le facteur de compressibilité pour des fluides simples avec des molécules sphériques comme les gaz rares et le méthane ne dépend que des paramètres réduits T_r et P_r définis de la manière suivante :

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{et} \quad P_r = \frac{P}{P_c} \quad (\text{II.3})$$

Où T_c et P_c sont la température critique et la pression critique respectivement.

Alors, toutes les substances ayant les mêmes coordonnées réduites (T_r, P_r) auront forcément le même facteur de compressibilité Z : *c'est la loi des états correspondants*.

Cependant, pour des molécules non sphériques, on a constaté qu'il y a une déviation par rapport à la loi des états correspondants, d'où la nécessité d'introduire un troisième paramètre qui tient compte de la non sphéricité de la molécule.

Plusieurs types de paramètres ont été proposés dont le facteur de compressibilité critique Z_c par Meissner et Seferian et le paramètre α_c proposé par Reidel, mais celui qui a connu le plus grand succès est le facteur acentrique de Pitzer ω défini par :

$$\omega = -\left(\log P_r^{sat}\right)_{T_r=0.7} - 1 \quad \text{facteur acentrique de Pitzer} \quad (\text{II.4})$$

Avec
$$P_r^{sat} = \frac{P^{sat}}{P_c}$$

Le facteur de compressibilité s'exprime alors par la relation suivante :

$$Z = Z^{(0)}(T_r, P_r) + \omega Z^{(1)}(T_r, P_r) \quad (\text{II.5})$$

Le premier terme de cette égalité ($Z^{(0)}$) représente le facteur de compressibilité pour une molécule sphérique, alors que $Z^{(1)}$ exprime la déviation par rapport à la sphéricité idéale de la molécule. Pitzer et ses collaborateurs ont réparti dans un tableau les valeurs de $Z^{(0)}$ et $Z^{(1)}$ en fonction des coordonnées réduites T_r et P_r alors que Edmister propose les mêmes valeurs sous forme de diagrammes.

II.2. Les équations d'état dérivées du développement du viriel

Plusieurs équations d'état empiriques ont été proposées, mais la seule qui reste fondée sur des bases théoriques solides est l'équation du viriel. Cette équation est un développement en série de puissance du facteur de compressibilité autour du point où fluide réel et gaz parfait se confondent, ce qui correspond à une masse volumique nulle. On écrira alors :

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad \text{équation d'état du viriel} \quad (\text{II.6})$$

Où les coefficients B, C, ... sont appelés respectivement second, troisième, ... coefficient du viriel et sont associés respectivement aux interactions deux à deux, trois à trois, Pour un fluide pur, les coefficients du viriel ne dépendent que de la température.

On peut également définir un développement en pression sous la forme :

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad (\text{II.7})$$

dont les paramètres sont liés aux coefficients du viriel par des relations dont nous ne citons que les deux premières :

$$B' = \frac{B}{RT} \quad \text{et} \quad C' = \frac{C - B^2}{R^2T^2} \quad (\text{II.8})$$

Ces développements en série ne sauraient être considérés comme une équation d'état, puisqu'ils comportent un nombre infini de termes dont la valeur est inconnue et la sommation impossible. Par contre, leur troncature a donné naissance aux « équations d'état du viriel » que l'on caractérise par l'ordre de la troncature et par la nature du développement dont elles sont dérivées, selon qu'il soit en volume ou en pression.

Au-delà de son application pratique restreinte à quelques corps purs (NH_3 , CO_2 , H_2O , ...), cette équation permet de démontrer la justification des règles de mélange de Van der Waals qui restent universellement utilisées pour décrire le comportement de mélanges de fluides à partir des équations d'état de fluides purs.

II.3. Les équations d'état cubiques

De nombreuses équations d'état d'une formulation voisine de celle de van der Waals ont été développées; sont connues en particulier les équations de Clausius, de Berthelot et, plus récemment, celle de Redlich-Kwong (1949) qui a donné lieu à de nombreuses équations dérivées dont celles de Soave (1972) et Peng-Robinson (1976) les plus utilisées.

En fait, Martin (1979) a montré que ces équations d'état ont une source commune qui peut être exprimée sous la forme d'une équation d'état cubique par rapport au volume:

$$P = \frac{RT}{V} - \frac{\alpha(T)}{(V + \beta)(V + \gamma)} + \frac{\delta(T)}{V(V + \beta)(V + \gamma)} \quad (\text{II.9})$$

Où P représente la pression, T est la température, V le volume et R la constante universelle des gaz parfaits.

α et δ sont des fonctions de la température, β et γ des constantes.

Le terme cubique signifie que si l'équation est développée en fonction du volume, les exposants seraient de l'ordre 1, 2, 3. Ce sont des équations d'ordre 3.

Un très grand nombre d'équations d'état cubiques à deux paramètres sont exprimées par la relation suivante :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2} \quad (\text{II.10})$$

en fonction de Z elle s'écrit:

$$Z^3 - (1 + B^* - uB^*)Z^2 + (A^* + wB^{*2} - uB^* - uB^{*2})Z - A^*B^* - wB^{*2} - wB^{*3} = 0 \quad (\text{II.11})$$

$$\text{Où } A^* = \frac{aP}{R^2T^2} \quad \text{et} \quad B^* = \frac{bP}{RT} \quad (\text{II.12})$$

Les équations d'état les plus fréquemment utilisées sont l'équation de van der Waals (VDW), de Redlich-Kwong (RK), de Soave- Redlich-Kwong (SRK) et de Peng Robinson (PR).

Pour chacune de ces équations d'état, les paramètres a, b, u, w sont données dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Paramètres a, b, u et w des principales équations d'état cubiques utilisées dans ce travail :

<i>Equation</i>	<i>U</i>	<i>w</i>	<i>b</i>	<i>a</i>
VDW	0	0	$\frac{RT_c}{8P_c}$	$\frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c}$
RK	1	0	$\frac{0.08664RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748R^2T^{2.5}}{P_cT^{1/2}}$
SRK	1	0	$\frac{0.08664RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748R^2T_c^2 [1 + f\omega(1 - T_r^{1/2})]^2}{P_c}$ $f\omega = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$
PR	2	-1	$\frac{0.07780R T_c}{P_c}$	$\frac{0.45724R^2T_c^2 [1 + f\omega(1 - T_r^{1/2})]^2}{P_c}$ $f\omega = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$

II.3.1. Equation de van der Waals

L'équation d'état de van der Waals, proposée en 1873 (Rowlinson, 1988), a été la première équation capable de représenter la coexistence liquide- vapeur. Elle introduit deux corrections dans la loi des gaz parfaits :

- Les molécules ont un volume non nul et incompressible (volume exclu).
- Il existe des forces d'interaction entre les molécules.

Dans la théorie de van der Waals, on postule que l'énergie cohésive des molécules peut se décomposer en une partie répulsive ou volumétrique, $U_{rep}(r)$ et une partie attractive $U_{att}(r)$.

Aux très faibles densités, les forces d'interaction tendent vers zéro. Lorsque la densité augmente, des forces d'attraction apparaissent (forces de London) et créent au niveau des parois une pression attractive ou pression interne qui tend à diminuer la pression correspondant à l'état parfait.

Dans l'approximation faite par van der Waals, $P_{att} = -a/V^2$, a étant une constante. Ceci revient à considérer que le développement de l'énergie interne $U(T,v)$ du fluide limite aux deux premiers termes :

$$U(T,V) = U^*(T) - \frac{a}{V} \quad (*: \text{relatif au système parfait}) \quad (\text{II.13})$$

Aux très fortes densités (cas de la phase liquide), les forces de répulsion deviennent prépondérantes. L'existence de ces forces permet d'attribuer un volume propre aux molécules.

On considère que les propriétés configurationnelles d'un liquide sont essentiellement déterminées par ces forces répulsives, les forces attractives intervenant uniquement comme des perturbations. Dans l'hypothèse de van der Waals, la pression répulsive est calculée à partir de l'équation d'état du gaz parfait en tenant compte du volume d'exclusion ou covolume b qui représente le volume interdit lors du contact entre deux molécules :

$$P_{rep} = \frac{RT}{V - b} \quad (\text{II.14})$$

Finalement l'équation de Van der Waals s'écrit $P = P_{rep} + P_{att}$

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (\text{II.15})$$

Où P représente la pression, T est la température, V le volume et R la constante universelle des gaz parfaits. Le paramètre " a " est la mesure des forces attractives entre les molécules et le paramètre " b "

est le co-volume occupé par les molécules (si les molécules sont représentées par des sphères dures de diamètre σ , alors $b = \frac{2\pi N\sigma^3}{3}$).

Dans cette dernière équation, le premier terme associé au covolume b caractérise la répulsion et le second qui est associé à la pression interne caractérise l'attraction.

L'équation de van der Waals peut être supposée comme la somme d'un terme répulsif et d'un terme attractif.

Pour la détermination des paramètres de cette équation (et ceux des autres équations d'état du même type), il existe deux alternatives :

1. la première consiste à choisir des paramètres qui permettent de reproduire des données expérimentales, généralement la pression vapeur et la densité liquide ou vapeur. Avec l'équation de van der Waals dont les coefficients ne dépendent pas de la température, une seule température suffit, pour les autres équations, par contre, où ces paramètres seront fonction de la température, il faudra régresser ces paramètres sur un intervalle de température.
2. la deuxième procédure, qui reste la plus recommandée, utilise la condition du point critique, donnée par l'équation (II.16), pour obtenir les valeurs de ces paramètres aux points critiques a_c et b_c ; et ensuite applique une correction qui dépendra de la température (c'est-à-dire $a(T) = a_c \times \alpha(T)$, égale à l'unité au point critique et ajusté pour permettre de mieux reproduire tout l'intervalle de température.

Pour $T = T_c$, $P = P_c$ et $V = V_c$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (\text{II.16})$$

Ceci est dû au fait que l'isotherme critique possède une pente horizontale et un point d'inflexion au point critique.

Par application de ces contraintes critiques, on aboutit aux relations:

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{II.17})$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{II.18})$$

$$\Omega_a = \frac{27}{64}, \quad \Omega_b = \frac{1}{8}, \quad Z_c = \frac{3}{8} \quad (\text{1.19})$$

L'équation de van der Waals donne une description qualitative des phases liquide et vapeur et des transitions de phases (Van Konynenburg et Scott, 1980), mais elle est rarement précise pour les calculs des propriétés critiques et des équilibres entre phases. Le simple exemple est que :

- Pour tous les fluides, le facteur de compressibilité critique prédit par l'équation (II.15) est 0.375, alors que la valeur réelle pour différents hydrocarbures varie entre 0.24 et 0.29.
- Le calcul du volume molaire en phase liquide conduit à des erreurs systématiques par excès inacceptables.

L'équation de van der Waals a été remplacée par un grand nombre d'autres équations d'état plus précises. La plupart de ces équations peuvent être classées en fonction des modifications faites sur le modèle de van der Waals.

Les travaux effectués pour l'amélioration du modèle initial de van de Waals s'articulent autour de deux axes principaux :

- Le premier type de modifications est d'ordre purement empirique et concerne la famille des équations d'état cubiques. Dans ces modèles, le terme répulsif de van der Waals est conservé et les modifications sont apportées au niveau du terme de pression interne, soit par l'introduction de nouveaux paramètres, soit par la modification du paramètre "a", généralement exprimé par une fonction de la température et du facteur acentrique.

- La seconde catégorie de modifications se veut d'essence plus théorique puisqu'elle consiste à remplacer chaque terme de l'équation initiale par des expressions plus correctes issues de la thermodynamique statistique.

Plusieurs modifications du terme attractif de l'équation de van der Waals ont été proposées. Le Tableau (II.2) contient les principales modifications.

Le modèle le plus important pour la modification de l'équation d'état de van der Waals est l'équation de Redlich-Kwong (Redlich et Kwong, 1949) qui conserve le terme répulsif de van der Waals original avec l'addition d'un terme attractif dépendant de la température.

II.3.2. Equation d'état de Redlich-Kwong

Dans le but de mieux représenter les propriétés volumétriques des fluides, Redlich et Kwong (1949) ont proposé une modification empirique du terme d'attraction de van der Waals en introduisant également une variation du paramètre "a" avec la température. L'équation d'état de Redlich Kwong s'écrit sous sa forme initiale :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \quad (\text{II.20})$$

Le paramètre d'attraction "a" s'exprime sous la forme suivante :

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (\text{II.21})$$

Nous préférons ici écrire cette équation d'état sous la forme :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)} \quad (\text{II.22})$$

avec :

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad (\text{II.23})$$

$$\alpha(T_r) = \frac{1}{\sqrt{T_r}} \quad (\text{II.24})$$

Alors que le covolume "b" garde la même expression que dans l'équation de van der Waals (cf. équation (II.18)).

Par application des contraintes critiques, on détermine les valeurs des paramètres Ω_a et Ω_b et du facteur de compressibilité critique. On trouve :

$$\Omega_a = 0,42748 \quad \Omega_b = 0.086640 \quad Z_c = \frac{1}{3} \quad (\text{II.25})$$

Exprimée en fonction du facteur de compressibilité, l'équation de Redlich-Kwong a une forme cubique en posant $A = \frac{aP}{(RT)^2}$ et $B = \frac{bP}{RT}$

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (\text{II.26})$$

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. L'équation d'état de Redlich–Kwong a cependant été l'une des plus utilisées, et constitue en particulier l'une des composantes de la méthode qui a été proposée par Chao et Seader (1961) pour le calcul des équilibres liquide-vapeur.

Carnahan et Starling (1972) ont utilisé l'équation de Redlich–Kwong pour calculer les enthalpies de la phase vapeur pour différentes substances, la plupart étant polaires et/ou de symétrie non sphérique. Leurs résultats ont montré qu'elle constitue une amélioration significative de l'équation de van der Waals.

Abbott (1979) a conclu que l'équation de Redlich–Kwong représente correctement les fluides simples tels que Ar, Kr et Xe (pour lesquels le facteur acentrique est nul), par contre elle n'est pas performante pour les fluides complexes (où le facteur acentrique est non nul).

L'équation d'état de Redlich–Kwong peut être utilisée pour les mélanges en appliquant les règles de mélange pour les paramètres de l'équation d'état. Elle constitue un remarquable succès par rapport à l'équation de van der Waals avec une meilleure description du terme attractif.

Joffe et Zudkevith (1966) ont montré qu'une amélioration substantielle dans la représentation de la fugacité des mélanges de gaz pouvait être obtenue en prenant les paramètres d'interaction comme des paramètres empiriques. Les calculs des propriétés critiques des mélanges binaires ont indiqué que l'ajustement de la valeur des paramètres d'interaction binaires dans les règles de mélange pour le paramètre "a" de l'équation de Redlich–Kwong pouvait réduire les erreurs relatives sur les propriétés critiques.

Spear et al. (1969) ont démontré que l'équation de Redlich–Kwong pouvait être utilisée dans les calculs des propriétés critiques liquide–vapeur pour les mélanges binaires.

Chueh et Prausnitz (1967a & 1967b) ont montré que l'équation de Redlich–Kwong peut être adaptée pour prédire aussi bien les propriétés vapeur que liquide. Plusieurs autres auteurs (Deiters et Schneider, 1976; Baker et Luks, 1980) ont appliqué l'équation de Redlich–Kwong aux propriétés critiques et aux équilibres entre phases sous haute pression des mélanges binaires. Pour les systèmes ternaires, Spear et al. (1971) ont donné sept exemples pour lesquels les propriétés critiques liquide-vapeur des mélanges d'hydrocarbures ont été déterminées en utilisant l'équation de Redlich–Kwong : Les résultats montrant que la précision des calculs pour les systèmes ternaires est légèrement moins bonne que pour les systèmes binaires.

D'autre part, le succès de l'équation de Redlich–Kwong a permis le développement d'autres modifications pour améliorer sa précision, particulièrement pour la phase liquide.

Wilson (1964) a proposé d'introduire une fonction alpha qui dépend de la température réduite et du facteur acentrique. La nouvelle forme du terme attractif de l'équation d'état est exprimée par :

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (\text{II.27})$$

a_c est la valeur de "a" au point critique.

$$\alpha(T) = T_r + (1.57 + 1.62\omega)(1 - T_r) \quad (\text{II.28})$$

La fonction de Wilson n'a pas trouvé l'usage adéquat.

II.3.3. Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong

Les équations d'état cubiques à deux paramètres ne peuvent, en fait, représenter avec une précision satisfaisante à la fois le comportement volumétrique et les tensions de vapeur (Abbott, 1989), et il convient de choisir une priorité. C'est ce qu'a compris Soave (1972) qui a appliqué l'équation de Redlich-Kwong au calcul des tensions de vapeur des hydrocarbures.

En considérant que le covolume garde la valeur correspondant au point critique (cf. relation (II.18)), à partir de toute donnée de tension de vapeur (T, P^s) on peut, par application de l'équation d'état aux phases en équilibre liquide-vapeur, et en tenant compte de la condition d'équilibre (égalité des fugacités), déterminer la valeur du paramètre d'attraction "a" à cette température. Pour représenter l'évolution de la valeur ainsi obtenue. Soave a proposé d'appliquer l'expression suivante :

$$\alpha(T) = \left(1 + m(1 - T_r^{0.5})\right)^2 \quad (\text{II.29})$$

Le paramètre m est spécifique du constituant considéré mais sa valeur a été corrélée en fonction du facteur acentrique :

$$m = M_0 + M_1\omega + M_2\omega^2 \quad (\text{II.30})$$

où ω est le facteur acentrique.

$$M_0 = 0.48 \quad M_1 = 1.574 \quad M_2 = -0.176 \quad (\text{II.31})$$

Exprimée en fonction du facteur de compressibilité, l'équation de Soave-Redlich-Kwong a la forme présentée par l'équation :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (\text{II.32})$$

Soave a permis d'obtenir une équation applicable tout le long de la courbe de saturation, par l'intermédiaire du terme correctif « alpha » qui tient compte, non seulement de l'influence de la température, mais aussi de la nature du fluide par l'intermédiaire du facteur acentrique ω .

Pour les températures supérieures à la température critique, il est admis que les expressions qui précèdent s'appliquent sans modification.

La valeur de Ω_a est bien entendue la même que celle attachée à l'équation d'état de Redlich-Kwong afin que les contraintes critiques soient respectées. Il en est de même du facteur de compressibilité critique découlant de l'équation d'état : sa valeur est égale à 1/3, donc nettement inférieure à celle qui correspond à l'équation d'état de van der Waals, mais encore trop élevée par rapport aux valeurs expérimentales qui, rappelons le, se situent dans un intervalle 0.24 – 0.29.

Pour tester la précision de l'équation de Soave-Redlich-Kwong, les pressions de vapeur de nombreux hydrocarbures et plusieurs mélanges binaires ont été calculées et comparées avec les données expérimentales. Contrairement à l'équation originale de Redlich-Kwong, la modification de Soave a corrélé correctement la courbe expérimentale. Elle a également été capable de prédire les diagrammes de phase des mélanges dans la région critique.

Elliott et Daubert (1985) ont rapporté des calculs précis d'équilibres liquide-vapeur avec l'équation de Soave-Redlich-Kwong pour 95 systèmes binaires contenant les hydrocarbures, l'hydrogène, l'azote, le sulfure d'hydrogène, le monoxyde du carbone et le dioxyde du carbone.

Elliott et Daubert (1987) ont montré que l'équation de Soave-Redlich-Kwong améliore la précision des propriétés critiques pour ces mélanges. Des résultats précis (Han et al.; 1988) ont, également, été obtenus pour les calculs d'équilibres liquide-vapeur des mélanges symétriques et des mélanges contenant le méthane.

On ne s'étonnera donc pas de ce que la méthode de Soave-Redlich-Kwong conduise à un écart systématique par excès dans le calcul des volumes molaires, pour la phase liquide en particulier : pour les hydrocarbures, cet écart est particulièrement sensible quand le poids moléculaire augmente.

Les tensions de vapeur, par contre sont assez bien représentées, comme le laisse prévoir le critère qui a été choisi pour la définition de la loi $a(T)$.

Entre la température d'ébullition sous pression atmosphérique et le point critique, les écarts sont de l'ordre de 1 à 2%. Par contre l'extrapolation vers les faibles températures réduites est mauvaise le plus souvent. Les nombreuses modifications qui ont été suggérées, depuis le travail de Soave, avaient essentiellement pour but d'améliorer le calcul des tensions de vapeur et de permettre une restitution acceptable des volumes molaires de la phase liquide. La première d'entre elles découle des travaux de Peng et Robinson (1976).

II.3.4. Equation d'état de Peng et Robinson

En 1976, Peng et Robinson ont redéfini $a(T)$ comme :

$$a(T) = 0.45724 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \left\{ 1 + K \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right] \right\}^2 \quad (\text{II.33})$$

$$K = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.26922\omega^2 \quad (\text{II.34})$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{II.35})$$

Le facteur de compressibilité de l'équation de Redlich-Kwong ($Z_c = 0.333$) étant surestimé, ils ont proposé une version dépendant du volume :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (\text{II.36})$$

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{II.37})$$

L'équation de Peng-Robinson améliore légèrement la prédiction des volumes liquides et prédit un facteur de compressibilité $Z_c = 0.307$.

Peng et Robinson ont donné des exemples de l'utilisation de l'équation pour prédire la pression de vapeur, le comportement volumétrique des systèmes binaires, ternaires et ou a plusieurs constituants. Ils ont conclu que l'équation (II.33) peut être utilisée pour prédire, plus précisément, les pressions de vapeur des substances pures et les rapports d'équilibre des mélanges. L'équation de Peng-Robinson s'est avérée aussi performante sinon plus que l'équation de Soave-Redlich-Kwong. Han et al. (1988) ont indiqué que l'équation de Peng-Robinson est meilleure pour la prédiction des équilibres liquide-vapeur pour les mélanges contenant l'hydrogène et l'azote.

Les équations de Peng-Robinson et Soave-Redlich-Kwong sont utilisées largement dans l'industrie. Ces deux équations possèdent l'avantage de présenter correctement et facilement la relation entre la pression, la température et les compositions des phases dans les systèmes binaires ou à plusieurs constituants. En effet, elles nécessitent, uniquement, les propriétés critiques et le facteur acentrique, pour les généralisés, et un temps de calcul relativement court pour prédire correctement les équilibres entre phases.

Toutefois, le succès de ces modifications est limité à l'estimation de la pression de vapeur : Les calculs du volume du liquide saturé n'ont pas été améliorés.

II.3.5. Récents développements des équations d'état cubiques

L'application généralisée des équations d'état de Soave-Redlich-Kwong aux calculs de génie chimique et à l'étude des fluides pétroliers (gaz naturel, huiles brutes, ...) a suscité un très grand nombre de travaux visant à en corriger les défauts. Sans chercher à donner un compte-rendu exhaustif des modifications qui ont été proposées, nous en présentons, dans ce qui suit, quelques exemples.

II.3.5.1. Variation du paramètre d'attraction a avec la température

Il peut être essentiel de restituer avec précision les tensions de vapeur des constituants d'un mélange: ainsi en est-il lors de l'étude du fractionnement des hydrocarbures en « C₄ » (butane, isobutane, et butène) dont les volatilités relatives sont voisines de l'unité, et dans ce cas ; le choix d'une relation $a(T)$ adéquate est plus important que celui d'une règle de mélange améliorée. Il est également important de disposer d'expressions précises lorsque l'on étudie et compare des règles de mélange, dont l'effet peut être masqué par une insuffisance de la loi $a(T)$.

Si l'on dispose, pour de tels constituants, de données expérimentales de tension de vapeur précises, ou d'une expression $P^0(T)$ satisfaisante, alors il est possible de faire correspondre, à chaque point de la courbe de tension de vapeur expérimentale une valeur du paramètre d'attraction et ensuite de corrélérer les résultats obtenus sous la forme d'une loi $a(T)$ plus précise que celle proposée par Soave, mais spécifique de chaque constituant. Les principaux problèmes qui se posent concernent l'extrapolation de cette loi aux températures supérieures à la température critique, ou vers les faibles températures, et sa généralisation éventuelle afin d'en prédire les paramètres ainsi qu'il a été fait pour la relation (II.30) à l'aide du facteur acentrique.

L'extrapolation au-delà du point critique pose un problème délicat : si l'on adopte deux expressions distinctes selon le domaine de température, il faut réaliser que les calculs de l'enthalpie subiront une discontinuité si la dérivée da/dT n'est pas continue et il en sera de même pour les capacités calorifiques si la dérivée seconde n'est pas elle aussi continue. Par ailleurs on ne peut, dans le domaine sur critique, s'appuyer sur les données volumétriques qui sont, en tout état de cause, mal présentées par ces équations. Il faut cependant noter que cette difficulté majeure ne se présente que dans le cas de composés dont le domaine d'étude contient la température critique, ce qui limite leur nombre.

En ce qui concerne l'extrapolation vers les faibles températures, on se heurte à la rareté des données expérimentales permettant d'estimer les qualités des corrélations proposées.

Parmi les très nombreuses expressions qui ont été proposées, on peut citer quelques exemples.

Mathias et Copeman (1983) appliquent à l'équation d'état de Peng Robinson la relation :

$$\alpha(T_r) = \left[1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_r})^3 \right]^2 \quad (\text{II.38})$$

qui se confond avec la relation originale si les paramètres c_1 et c_2 sont nuls; c'est ainsi qu'elle est du reste appliquée en région « subcritique ». Les valeurs des trois paramètres sont spécifiques de la substance considérée, et il n'en a pas été tenté de généralisation. Bien entendu cette expression peut être appliquée à l'équation de Soave-Redlich-Kwong, ou à celle de van der Waals, les valeurs numériques des paramètres étant différentes.

Stryjek et Vera (1986a) tout en conservant l'expression générale du terme d'attraction :

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad (\text{II.39})$$

$\alpha(T_r)$ exprime le paramètre α en fonction de la température réduite :

$$\alpha = m_0 + m_1(1 + \sqrt{T_r})(0.7 - T_r) \quad (\text{II.40})$$

Le paramètre m_0 étant calculé à partir du facteur acentrique, et le paramètre m_1 ajusté sur les données expérimentales (cf. Proust et Vera, 1989); dans le domaine « subcritique », il est considéré comme nul.

L'application au calcul des tensions de vapeur d'un grand nombre de composés, non polaires et polaires, donne de bons résultats ; il importe cependant que les valeurs des coordonnées critiques et du facteur acentrique soient identiques à celles utilisées par les auteurs.

Melhem et al. (1989) ont proposé une fonction $\alpha(T)$ semblable mais de forme logarithmique. Néanmoins, la précision de la pression de vapeur régressée à partir de ce modèle n'est pas bonne que pour les autres fonctions.

$$\alpha(T) = \exp \left[1 + c_1 (1 - T_r^{0.5}) + c_2 (1 - T_r^{0.5})^2 \right] \quad (\text{II.41})$$

Lorsque les modifications apportées à l'équation d'état ne portent que sur une modification de la loi liant le paramètre d'attraction à la température, les conséquences sur le calcul du volume en sont minimales. Bien entendu il n'en est pas de même si le terme d'attraction est modifié, et les exemples que nous allons donner comportent à la fois cette modification plus profonde, et, souvent, la proposition d'une nouvelle loi $a(T)$

II.3.5.2. Modifications du terme d'attraction

L'application des conditions critiques à une équation d'état, ne comportant que deux paramètres, ne permet de respecter que deux des coordonnées critiques expérimentales, et le facteur de compressibilité critique est déterminé par la forme de l'équation, généralement surestimé. L'usage d'un troisième paramètre confère ainsi une souplesse nécessaire si l'on souhaite estimer à la fois les équilibres liquide-vapeur et les volumes.

Les modifications ont été centrées sur l'addition d'un troisième paramètre afin de mieux représenter les équilibres liquide-vapeur et les masses volumiques simultanément.

Abbott (1979), dans une étude comparative des équations d'état cubique, a conclu que la forme la plus adéquate doit faire intervenir des paramètres supplémentaires. De nouvelles équations ont été développées, toutes convergeant vers les équations Soave-Redlich-Kwong ou Peng-Robinson lorsque des valeurs particulières sont attribuées à ces paramètres additionnels. Ce changement permet d'améliorer simultanément la qualité de prédiction de la pression de saturation et du volume molaire liquide. Par contre, le progrès au voisinage du point critique est moins marquant (par rapport à celui des équations de Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson), car, comme signalé par Abbott (1979), toutes les équations d'état cubiques doivent surestimer la compressibilité critique pour qu'elles soient précises dans les autres régions.

Schmidt et Wenzel (1980), Harmens et Knapp (1980), Heyen (1980), Patel et Teja (1982) présentent une équation d'état répondant à la relation générale :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} \quad \text{avec} \quad u+w = 1 \quad (\text{II.42})$$

L'inaptitude fondamentale des équations d'état à représenter correctement à la fois la zone critique et le liquide saturé ne permet cependant pas de choisir le troisième paramètre en sorte que soit exactement restituées les trois coordonnées critiques. Bien que les politiques choisies par ces auteurs pour le calcul des paramètres diffèrent, les résultats ne sont pas fondamentalement différents.

La plus appliquée est sans doute celle de Patel et Teja, présentée sous la forme :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + c(v-b)} \quad (\text{II.43})$$

Comme on l'a noté plus haut, le facteur de compressibilité critique imposé à l'équation d'état, ζ_c , diffère de la valeur expérimentale ; il est relié au facteur acentrique par la relation:

$$\zeta_c = 0.329032 - 0.076799\omega + 0.0211947\omega^2 \quad (\text{II.44})$$

Cette équation d'état se rapproche de celle de Redlich–Kwong pour les fluides simples ($\omega = 0$) et de celle de Peng-Robinson pour celles dont le facteur acentrique est voisin de 0.3. Elle réalise ainsi un bon compromis entre ces deux équations.

Par l'intermédiaire des conditions critiques, les autres paramètres dépendent de ζ_c ; on leur applique les relations habituelles :

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad (\text{II.45})$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{II.46})$$

$$c = \Omega_c \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{II.47})$$

Ω_b est la plus petite racine positive de l'équation :

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\zeta_c)\Omega_b^2 + 3\zeta_c^2\Omega_b - \zeta_c^3 = 0 \quad (\text{II.48})$$

Ω_a et Ω_c se calculent par les relations :

$$\Omega_a = 3\zeta_c^2 + 3(1 - 2\zeta_c)\Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3\zeta_c \quad (\text{II.49})$$

$$\Omega_c = 1 - 3\zeta_c \quad (\text{II.50})$$

La variation du paramètre d'attraction avec la température est contrôlée par une relation identique à celle proposée par Soave (cf. équation (II.29)) dont le paramètre m est lié au facteur acentrique (pour les substances apolaires) :

$$m = 0.452413 + 4.30982\omega - 0.295937\omega^2 \quad (\text{II.51})$$

Les résultats obtenus à l'aide de cette méthode sont analogues à ceux de la méthode de Schmidt et Wenzel.

Elle présente une amélioration en particulier pour le calcul des volumes par rapport aux équations à deux paramètres.

Lorsque cette équation est utilisée pour des composés polaires, les relations (II.44) et (II.51) ne peuvent pas être utilisées. Les auteurs proposent alors une méthode d'évaluation des paramètres m et ζ_c pour ces composés.

Patel et Teja (1982) ont comparé les prédictions obtenues grâce à leur équation d'état avec celles obtenues grâce aux équations Peng-Robinson et Soave-Redlich-Kwong et ont montré que leur équation est aussi satisfaisante que les deux autres pour les calculs d'équilibres liquide-vapeur mettant en jeu des hydrocarbures légers et qu'elle permet d'obtenir de meilleurs résultats pour les systèmes mettant en jeu des substances polaires et des hydrocarbures lourds. Yoon et al. (1993) ont utilisé cette équation pour le calcul des équilibres liquide-vapeur à haute pression des systèmes CO₂/méthanol, CO₂/éthanol et CO₂/méthanol/éthanol et ont montré que cette équation permet d'obtenir des prédictions satisfaisantes pour ces systèmes, excepté dans la région proche du point critique.

L'équation d'état proposée par Heyen se distingue par le fait que le covolume b varie avec la température: il est ainsi possible de représenter les volumes molaires du liquide saturé avec une bonne précision. Cependant Trebble et Bishnoi (1987) ont récemment montré qu'une telle variation pouvait induire des incohérences au niveau du calcul des capacités calorifiques.

Fuller (1976) a proposé une équation d'état à trois paramètres qui a la forme :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + cb)} \quad (\text{II.52})$$

Avec un paramètre additionnel noté «c». Au point critique :

$$\beta_c = \frac{b}{V_c} \quad (T = T_c) \quad (\text{II.53})$$

Au même point, on obtient également :

$$c(\beta) = \frac{1}{\beta} \left(\sqrt{\frac{1}{\beta} - \frac{3}{4}} - \frac{3}{2} \right) \quad (\text{II.54})$$

$$b = \Omega_b(\beta) \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{II.55})$$

$$\Omega_b(\beta) = \beta \frac{(1-\beta)(2+c\beta) - (1+c\beta)}{(2+c\beta)(1-\beta)^2} \quad (\text{II.56})$$

$$a(T) = \frac{\Omega_a(\beta) R^2 T_c \alpha(T)}{P_c} \quad (\text{II.57})$$

$$\Omega_a(\beta) = \frac{(1+c\beta)^2 \Omega_b(\beta)}{\beta(1-\beta)^2(2+c\beta)} \quad (\text{II.58})$$

$$a^{1/2}(T) = 1 + q(\beta)(1-T_r^{1/2}) \quad (\text{II.59})$$

$$q(\beta) = (\beta/0.26)^{1/4} m \quad (\text{II.60})$$

$$m = 0.480 + 1.5740\omega - 0.176\omega^2 \quad (\text{II.61})$$

$$Z_c(\beta) = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{-(1-\beta_c)(2+c\beta_c) - (1+c\beta_c)}{(2+c\beta_c)(1-\beta_c)^2} \quad (\text{II.62})$$

La modification de Fuller possède deux caractéristiques :

- L'équation d'état conduit à un facteur de compressibilité variable.
- Une nouvelle fonction de la température universelle est incorporée dans l'équation, rendant les

paramètres « a » et « b » fonctions de la température.

L'équation de Fuller peut être réduite aux équation de Soave-Redlich-Kwong et van der Waals. Si $\beta_c = 0.259921$, alors on a $c = 1$, $\Omega_a = 0.4274802$, $\Omega_b = 0.0866404$, $Z_c = 0.333$ et l'équation de Soave-Redlich-Kwong est obtenue. Si β_c a une valeur de $1/3$, alors $c = 0$, $\Omega_a = 0.421875$, $\Omega_b = 0.125$, $Z_c = 0.375$ et l'équation de van der Waals est alors obtenue.

Fuller (1976) a indiqué que la modification proposée produisait une erreur relative inférieure à 5% pour la corrélation des volumes de la phase liquide.

Dans la majorité des cas, elle améliore, également les déviations pour la pression de vapeur de l'équation de Soave-Redlich-Kwong originale.

Les résultats des calculs indiquent que cette équation est capable également de décrire les molécules polaires avec précision raisonnable.

Le tableau (II.2) montre que l'amélioration de la majorité des équations d'état proposées réside dans l'addition des paramètres ajustables.

Néanmoins, l'inconvénient des équations d'état à trois paramètres ou plus est que les paramètres additionnels doivent être obtenus à partir des données supplémentaires relatives au composé pur.

Elles nécessitent une ou plusieurs règles de mélanges additionnelles lorsque l'équation est généralisée aux mélanges.

Tableau II.2 : Principales équations d'état obtenues à partir de la modification du terme attractif de van der Waals.

Equation	Année	Terme attractif
Redlich-Kwong	1949	$\frac{a}{T^{0.5}V(V+b)}$
Soave	1972	$\frac{a(T)}{V(V+b)}$
Peng-Robinson	1976	$\frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)}$
Fuller	1976	$\frac{a(T)}{V(V+cb)}$
Heyen	1980 (Sandler 1994)	$\frac{a(T)}{V^2+(b(T)+c)V-b(T)c}$
Schmidt-Wenzel	1980	$\frac{a(T)}{V^2+ubV+wb^2}$
Harmens-Knapp	1980	$\frac{a(T)}{V^2+Vcb-(c-1)b^2}$
Kubic	1982	$\frac{a(T)}{(V+c)^2}$
Patel-Teja	1982	$\frac{a(T)}{V(V+b)+c(V-b)}$
Adachi et al.	1983	$\frac{a(T)}{(V-b_2)(V+b_3)}$
Stryjek-Vera	1986	$\frac{a(T)}{(V^2+2bV-b^2)}$
Yu-Lu	1987	$\frac{a(T)}{V(V+c)+b(3V+c)}$
Trebble-Bishnoi	1987	$\frac{a(T)}{(V^2+(b+c)V-(bc+d^2))}$
Schwartzentruber-Renon	1989	$\frac{a(T)}{(V+c)(V+2c+b)}$

L'équation de Sako-Wu-Prausnitz est une modification de l'équation de Soave-Redlich-Kwong, où un troisième paramètre « c » est utilisé pour expliquer précisément la non-sphéricité des molécules.

Généralement, la plupart des équations d'état cubiques utilisées présentent des déficiences quand elles sont appliquées pour l'estimation des propriétés thermophysiques des molécules à longue chaîne. Sako et al. (1989) ont dérivé une équation d'état cubique pour l'appliquer aux molécules grandes et non sphériques en tenant compte spécifiquement de quelques aspects de la théorie de perturbation à chaînes dures (PHCT).

Ces auteurs (1989) ont introduit les contributions de rotation et vibration de Beret et Prausnitz (1975), l'expression de volume libre de van der Waals et le potentiel champ de Soave-Redlich-Kwong (1972) dans la fonction de partition, dérivant l'expression suivante (qui sera désignée ci-après sous le nom l'équation d'état de Sako-Wu-Prausnitz) :

$$P = \frac{RT(V - b + bc)}{V(V - b)} - \frac{a}{V(V + b)} \quad (\text{II.63})$$

Où P, T, V et R représentent respectivement la pression, la température, le volume molaire et la constante universelle des gaz parfaits.

Les paramètres caractéristiques a, b et c représentent respectivement le paramètre d'attraction, le paramètre de répulsion (covolume) et le nombre de degrés de liberté externes. Ce dernier paramètre explique précisément la non-sphéricité des molécules, rendant cette équation d'état capable de décrire le comportement thermodynamique des molécules de structures complexes ou de longues chaînes. L'équation de Sako-Wu-Prausnitz se confond avec l'expression originale de Soave-Redlich-Kwong si « c » est égal à 1.

Les paramètres a, b, c dans l'équation (II.63) peuvent être calculés selon les expressions suivantes :

$$a = a_c \alpha(T) \quad (\text{II.64})$$

Où :

$$\alpha(T) = \frac{\alpha_0(1 - T_r^2) + 2T_r^2}{1 + T_r^2} \quad (\text{II.65})$$

$$a_c = f(D_0) \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{II.66})$$

$$b = \frac{D_0}{3} \frac{RT}{P_c} \quad (\text{II.67})$$

Dans l'équation (II.65) $T_r = T/T_c$ représente la température réduite et a_0 dépend seulement du volume de van der Waals V_w selon :

$$\alpha_0 = 1.1920 + 0.11060 \ln(V_w) + 0.30734 \times 10^{-3} V_w \quad (\text{II.68})$$

Où V_w [cm³/mol] est calculé, dans chaque cas, à partir de la méthode de Bondi (1968).

Dans les équations (II.66) et (II.67), $f(D_0)$ et D_0 sont données en fonction du paramètre « c » :

$$f(D_0) = \frac{(1 - 2D_0 + 2cD_0 + D_0^2 - cD_0^2)(1 + D_0^2)}{3(1 - D_0)^2(2 + D_0)} \quad (\text{II.69})$$

$$D_0^3 + (6c - 3)D_0^2 + 3D_0 - 1 = 0 \quad (\text{II.70})$$

Les équations de Peng-Robinson et Soave-Redlich-Kwong sont simples et précises puisqu'elles nécessitent peu d'informations, sauf les propriétés critiques et le facteur acentrique pour estimer les paramètres généralisés «a» et «b».

Il s'ensuit que malgré le développement d'un grand nombre d'équations d'état, les équations de Peng-Robinson et Soave-Redlich-Kwong restent les plus utilisées dans l'industrie et donnent, parfois de meilleurs résultats que les équations alternatives (Palenchar et al. (1986)).

II.3.5.3. Modifications du terme de répulsion

Une autre manière de modifier l'équation de van der Waals est d'examiner le terme répulsif du fluide de sphère dure. Plusieurs représentations précises ont été développées pour les interactions répulsives des sphères dures et incorporées dans l'équation d'état. Parmi les différentes propositions rapportées, nous en avons résumées quelques unes dans le tableau (II.3).

Tableau I.3. Principales équations d'état obtenues à partir de la modification du terme répulsif de van der Waals.

Equation	Année	terme répulsif
Reiss et al.	1959	$\frac{RT(1 + y + y^2)}{V(1 - y)^3}$
Theile	1963	$\frac{RT(1 + y + y^2)}{V(1 - y)^3}$
Guggenheim	1965	$\frac{RT}{V(1 - y)^4}$
Carnahan-Starling	1969	$\frac{RT(1 + y + y^2 - y^3)}{V(1 - y)^3}$
Scott	1971	$\frac{RT(V + b)}{V(V - b)}$
Boublik	1981	$\frac{RT(1 + (3\alpha - 2)y + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)y^2 - \alpha^2 y^3)}{V(1 - y)^3}$

La modification la plus largement utilisée est l'équation de Carnahan-Starling (1969) qui donne une expression précise pour le facteur de compressibilité des fluides de sphères dures. La forme de l'équation est :

$$Z_c = \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} \quad (\text{II.71})$$

Avec $y=b/4v$ (b est le volume occupé par une mole de molécule).

Pour améliorer la précision de l'équation d'état de van der Waals, Carnahan et Starling ont introduit l'équation (II.71) dans le terme classique $RT/(v-b)$. Le résultat est :

$$P = \frac{RT(1 + y + y^2 - y^3)}{V(1 - y)^3} - \frac{a}{V^2} \quad (\text{II.72})$$

Les paramètres « a » et « b » peuvent être obtenus en utilisant les propriétés critiques ($a = 0.4963R^2T_c^2/P_c$, $b = 0.18727RT_c/P_c$).

Sadus (1993) a démontré que l'équation peut être utilisée pour prédire l'équilibre de type III pour les mélanges non polaires avec une précision considérable.

L'équation de Guggenheim (1965) est une simple alternative à l'équation de Carnahan-Starling. Elle incorpore, également, un terme répulsif de sphère dure amélioré en conjonction avec la simple description de van der Waals des interactions attractives :

$$P = \frac{RT}{V(1 - y)^4} - \frac{a}{V^2} \quad (\text{II.72})$$

Les paramètres de l'équation a et b sont déterminés à partir des propriétés critique ($a=0.49002 R^2T_c^2/P_c$, $b=0.18284 RT_c/P_c$).

L'équation de Guggenheim a été utilisée pour prédire les propriétés critiques de divers mélanges binaire (Hicks et Young, 1976 ; Hurle et al., 1977 a & b ; Waterson et al., 1977 & 1978 ; Semmens et al., 1980 ; Sadus et Young, 1985a & b ; Waterson et Young, 1978 ; Toczylkin et Young, 1977 , 1980 a & b ; Sadus, 1992 a & 1994). Malgré la diversité des systèmes étudiés, de bons résultats ont été rapportés. Les équilibres liquide-liquide critique de type II ont, également, été représentés convenablement. Par contre, les calculs concernant l'équilibre du type III sont semi quantitatifs

(Christou et al., 1986). L'équation de Guggenheim est, également, satisfaisante dans les calculs des propriétés critiques liquide-gaz (Sadus et Young, 1988) et des transitions critiques pour les mélanges ternaires (Sadus, 1992a ; Wei et Sadus, 1994b).

Boublik (1981) a généralisé le potentiel de sphères dures de Carnahan-Starling aux molécules de géométries arbitraires par l'introduction du paramètre de non sphéricité (α). Svejda et Kohler (1983) ont employé l'expression de Boublik en conjonction avec le concept du Kihara (1963) du « hard convex body » (HCB) pour obtenir l'équation d'état de van der Waals généralisée (HCB vdW).

$$P = \frac{RT(1 + (3\alpha - 2)y + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)y^2 - \alpha^2 y^3)}{V(1 - y)^3} - \frac{a}{V^2} \quad (\text{II.73})$$

Sadus et al. (1988) et Christou et al. (1991) ont utilisé l'équation précédente pour calculer les propriétés critiques liquide-vapeur des mélanges binaires contenant des molécules non sphériques. Les résultats obtenus ont été légèrement meilleurs que ceux obtenus à l'aide de l'équation de Guggenheim. Sadus (1993) a proposé une procédure alternative pour obtenir les paramètres de l'équation d'état (II.75).

Sadus (1994) a comparé les facteurs de compressibilité prédits par les équations de van der Waals, Guggenheim et Carnahan-Starling avec les données de la simulation moléculaire (Alder et Wainwright, 1960 ; Barker et Henderson, 1971) pour un fluide de sphères dures. Les résultats ont démontré que le terme sphère dure de l'équation de Guggenheim est aussi précis que le terme de Carnahan-Starling pour les faibles et moyennes densités.

II.3.5.4. Modifications des termes d'attraction et de répulsion

D'autres équations d'état ont été élaborées par la modification des deux termes attractif et répulsif, ou par la combinaison d'un modèle précis de sphères dures avec une contribution attractive empirique dépendant de la température.

Carnahan et Starling (1972) ont combiné le terme attractif de Redlich-Kwong avec leur terme répulsif :

$$P = \frac{RT(1 + y + y^2 - y^3)}{V(1 - y)^3} - \frac{a}{T^{1/2}V(V + b)} \quad (\text{II.74})$$

Leurs résultats ont démontré que cette combinaison améliore la prédiction des densités des hydrocarbures et l'équilibre de la phase supercritique. De Santis et al. (1976) ont, également, testé l'équation (II.74) et ont conclu qu'elle fournit de bons résultats dans le cas des composés purs à partir du gaz idéal jusqu'aux liquides saturés. Lorsqu'elle est appliquée aux mélanges pour prédire l'équilibre liquide-vapeur, une bonne précision peut être obtenue dans un large intervalle de température et de pression.

McElroy (1993) a combiné le modèle sphère dure de Guggenheim avec le terme attractif de l'équation de Redlich-Kwong :

$$P = \frac{RT}{V(1 - y)^4} - \frac{a}{T^{1/2}V(V + b)} \quad (\text{II.75})$$

La précision de cette équation n'a pas encore été largement testée.

Christoforakos et Franck (1986) ont proposé une équation d'état qui utilise l'expression de Carnahan-Starling pour le terme répulsif et le modèle du puits de potentiel carré pour les interactions intermoléculaires attractives.

$$P = \frac{RT}{V} - \frac{V^3 + V^2\beta + V\beta^2 - \beta^3}{(V - \beta)^2} - \frac{4\beta RT}{V^2}(\lambda^3 - 1) \left[\exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right) - 1 \right] \quad (\text{II.76})$$

Où $\beta = b(T_c/T)^{3/m}$, m est assigné d'une valeur de 10, et V représente le volume molaire. Les paramètres de cette équation peuvent être dérivés à partir des propriétés critiques :

$$b = 0.04682RT_c / P_c \quad (\text{II.77})$$

$$\frac{\varepsilon}{R} = T_c \ln \left[1 + 2.65025 / (\lambda^3 - 1) \right] \quad (\text{II.78})$$

Le paramètre ε reflète la profondeur du potentiel intermoléculaire du puits carré et λ est la largeur relative du puits. Cette équation a été appliquée avec succès aux diagrammes de phases de quelques mélanges aqueux binaires à température élevée et sous pression élevée (Christoforakos et Franck, 1986).

Heilig et Franck (1989 & 1990) ont modifié l'équation d'état de Christoforakos-Franck. Ils ont, également, employé la représentation des forces attractives entre les sphères dures dépendant de la température de Carnahan-Starling (1969) et la représentation du puits carré pour les forces attractives.

$$P = \frac{RT(V^3 + V^2\beta + V\beta^2 - \beta^3)}{V(V - \beta)^2} + \frac{RTB}{V^2 + (C/B)V} \quad (\text{II.79})$$

Où $b = b_c(T_c/T)_Z$, b_c est le volume moléculaire critique et $Z=0$. Les termes B et C dans l'équation (II.75) représentent les contributions des second et troisième coefficients de viriel, respectivement, d'un fluide de sphères dures en interaction via le potentiel du puits carré. Ce potentiel est caractérisé par trois paramètres reflétant la distance intermoléculaire (σ), l'attraction intermoléculaire (ε/RT) et la largeur relative du puits λ .

Des calculs précis des propriétés critiques des mélanges binaires et ternaires (Heilig et Franck, 1989 & 1990) ont été reportés. Shmonov et al. (1993) ont utilisé l'équation (II.79) pour prédire l'équilibre entre phases, sous pression élevée, pour le mélange eau + méthane et ont indiqué que l'équation de Heilig-Franck est plus précise que les autres équations d'état « sphère dure + terme attractif » pour le calcul des équilibres entre phases contenant une molécule polaire.

Shah et al. (1994) ont développé également une équation d'état. Ils ont utilisé Z_{hs} et Z_{attr} comme les contributions répulsive et attractive du facteur de compressibilité, respectivement.

$$Z_{hs} = \frac{V}{(V - k_0\alpha)} + \frac{\alpha k_1 V}{(V - k_0\alpha)^2} \quad (\text{II.80})$$

$$Z_{attr} = \frac{aV^2 + k_0\alpha cV}{V(V+e)(V-k_0\alpha)RT} \quad (\text{II.81})$$

Où $\alpha = 0.165V_c \left\{ \exp \left[-0.03125 \ln \left(\frac{T}{T_c} \right) - 0.0054 \left\{ \ln \left(\frac{T}{T_c} \right) \right\}^2 \right] \right\}^3$ représente le volume molaire de

la sphère dure du fluide, $k_0 = 1.2864$, $k_1 = 2.8225$, « e » est une constante et « a » et « c » sont des paramètres dépendant de la température. Une nouvelle équation, appelée équation d'état quartique, a été formée comme suit :

$$P = \frac{RT}{(V-k_0\alpha)} + \frac{\alpha k_1 RT}{(V-k_0\alpha)^2} - \frac{aV + k_0\alpha c}{V(V+e)(V-k_0\alpha)} \quad (\text{II.82})$$

Elle nécessite seulement trois propriétés d'un fluide, T_c , V_c et le facteur acentrique ω , pour être capable de reproduire précisément les données P-V-T et les propriétés thermodynamiques.

Shal et al. (1994) ont comparé leur équation quartique avec les équations d'état de Peng-Robinson (1976) et Kubic (1982). Ils ont conclu qu'elle était plus précise que les deux autres équations.

Lin et al. (1996) ont développé l'équation d'état quartique généralisée aux fluides polaires. Appliquée à ces fluides, cette équation nécessite quatre propriétés caractéristiques des composés purs : La température critique, le volume critique, le facteur acentrique et le moment dipolaire. Ils ont calculé les propriétés thermodynamiques pour 30 composés polaires et les ont ainsi comparées aux valeurs expérimentales et à l'équation de Peng-Robinson pour sept composés polaires. Leurs résultats ont montré que plusieurs propriétés thermodynamiques prédits par l'équation quartique généralisée sont en bon accord avec les données expérimentales pour un large intervalle d'état et pour diverses propriétés thermodynamiques. L'équation quartique généralisée permet une bonne amélioration dans le calcul d'enthalpies, du second coefficient du viriel et des propriétés P-V-T.

II.3.6. La translation de volume

Les équations d'état cubiques, couramment utilisées pour calculer les propriétés thermodynamiques des fluides dans l'industrie pétrolière et en génie chimique, sont connues par leur représentation médiocre des propriétés volumétriques (masse volumique, volume molaire, compressibilité). Or ces grandeurs sont importantes car elles servent à calculer d'autres propriétés et interviennent systématiquement dans les modèles complexes.

Dans quelques applications, les volumes liquides prévus par les équations d'état cubiques ont été corrigés en utilisant un facteur de correction empirique. Cette méthode donne l'origine à *l'équation d'état translatée*, qui est une méthode suggérée d'abord par Martin (1979) et développé par Peneloux et al. (1982). Le concept a été employé par plusieurs auteurs pour calculer les propriétés volumétriques, thermodynamiques et les équilibres entre phases, avec un succès relatif, (Jhaveri et Youngren, 1984; Soave et Fredenslund, 1985; Jingshan et Xiaogong, 1986; Watson et al, 1986). La plupart des équations d'état translatées nécessitent le calcul du facteur de correction à partir des données expérimentales.

Le concept de translation fait intervenir un troisième paramètre, (Martin, 1979) pour améliorer, de manière significative, la précision de la prédiction de densité à partir des équations d'état cubiques.

Si nous supposons que nous disposons de deux équations d'état $e(T,P,V)=0$ et $e'(T',P,V')=0$, telles que pour toute valeur de la pression, elles fournissent du volume des valeurs V et V' , respectivement, qui ne diffèrent que par une valeur $c(V = V' - c)$ ne dépendant (éventuellement) que de la température, alors leur représentation graphique dans le plan volume-pression est constituée par deux courbes translatées l'une de l'autre; si, à une certaine pression P la condition de Maxwell (égalité des aires situées entre la courbe $P(V)$ et l'isobare P est respectée pour l'une, elle l'est aussi pour l'autre.

Ces deux équations d'état conduiront donc aux mêmes résultats pour le calcul de la tension de vapeur. Ainsi, le calcul des volumes et celui des équilibres de phases sont dans une certaine mesure, indépendants. Cette méthode vaut bien entendu pour toute équation d'état, mais elle est particulièrement efficace pour apporter à celles dérivées de la théorie de van der Waals la souplesse qui leur manquait.

La translation opérée sur les équations de van der Waals, Redlich-Kwong et Peng-Robinson a pour effet de niveler les différences considérables qu'elles présentaient pour le calcul des volumes molaires.

Les différences entre les propriétés thermodynamiques des phases liquide et vapeur en équilibre ne sont évidemment pas modifiées par la translation ; ainsi l'enthalpie de vaporisation est inchangée.

Le calcul des volumes molaires dépendra de la valeur de « c ». Celle-ci peut être adaptée à la substance considérée; il est en effet fréquent que l'on dispose d'une donnée telle que la masse volumique du liquide à température ordinaire ou, pour les composés de faibles poids moléculaires, à la température d'ébullition normale. On peut alors calculer le paramètre « c » en sorte que l'équation d'état restitue exactement une telle donnée. Il a été également proposé de corréliser « c » en fonction du facteur de Rackett.

Par exemple, la translation $V \rightarrow V+c$ et $b \rightarrow b+c$ appliquée à l'équation de Soave-Redlich-Kwong donne :

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{\alpha \times a}{(V+c)(V+b+2c)} \quad (\text{II.83})$$

Où le paramètre de translation de volume « c » est choisi pour prédire la valeur correcte du volume molaire liquide à une température donnée. On prend généralement une température proche de la température d'ébullition, ce qui correspond à une température réduite au voisinage de 0.70. Cette procédure permet d'améliorer la densité liquide tout en ayant une incidence négligeable sur celle de la phase vapeur.

La méthode de Pénéloux et al. (1982) a été reprise par plusieurs auteurs (Soreide, 1989; Magoulas et Tassios, 1990; Coniglio, 1993). Dans le but d'améliorer la restitution des masses volumiques liquides à saturation, plusieurs auteurs ont proposé de considérer c comme une fonction de la température:

$$c(T) = b \left[|T_r - a_1|^{a_2} + a_3 + a_4 \omega + a_5 \exp(a_6(T_r - 1)) \right] \quad (\text{Soreide, 1989}) \quad (\text{II.84})$$

Où $T_r = T/T_c$ est la température réduite;

$$c(T) = c_0 + (c_c - c_0) \exp\{\beta|1 - T_r|\} \quad (\text{Magoulas et Tassios, 1990}) \quad (\text{II.85})$$

$$c(T) = c(T_b) \left[1 + \alpha_0(1 - \gamma) + \beta_0(1 - \gamma)^2 \right] \quad (\text{Coniglio, 1993}) \quad (\text{II.86})$$

Où T_b désigne la température d'ébullition et avec $\gamma = \exp\left(1 - \frac{T}{T_b}\right)$.

Les améliorations obtenues par rapport à une translation de volume indépendante de la température sont significatives. Néanmoins, on constate que les corrélations (II.84), (II.85) et (II.86) ci-dessus aboutissent à des prédictions irréalistes à haute pression et haute température pour les hydrocarbures liquides légers.

Enfin, d'autres auteurs comme Mathias et al. (1989) ou Chou et Prausnitz (1989) ont proposé des méthodes de translation de volume fonction de la température et de la densité. Cette approche fait perdre à l'équation d'état son caractère cubique à cause de la dépendance en densité (le volume n'est plus obtenu par une équation polynomiale de degré 3). La résolution de l'équation et le calcul des propriétés de phases deviennent plus complexes, ce qui n'est pas recherché pour les applications pétrolières.

II.3.7. L'équation CPA "Cubic Plus Association"

Kontogeorgis et al. (1996) ont présenté une équation convenable pour la description des fluides associés. L'équation combine la simplicité de l'équation d'état cubique de Soave-Redlich-Kwong et le concept de base de la théorie de perturbation employée pour la partie association. L'équation résultante, appelée équation d'état « Cubic Plus Association » (CPA) est donnée par :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V - b)} + \frac{RT}{V} \rho \sum_{\alpha} \left[\frac{1}{X_{\alpha}} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X_{\alpha}}{\partial \rho} \quad (\text{II.87})$$

Où le terme physique est celui de l'équation SRK et le terme d'association pris de l'équation SAFT (Huang et Radosz, 1990). Ils ont appliqué cette nouvelle équation aux composés purs et obtenu de bonnes corrélations aussi bien pour les pressions que pour les densités des liquides saturés pour les alcool primaire, phénol, tert-butyl alcool, triéthylène glycol et eau.

Voutsas et al. (1997) ont appliqué l'équation CPA pour le calcul des équilibres liquide-liquide des mélanges (alcool + hydrocarbure). Ils ont utilisé les règles de mélange de van der Waals pour le terme attractif « a » et le covolume « b ». Des résultats satisfaisants ont été obtenus, dans tous les cas, en utilisant un seul paramètre d'interaction binaire. Ils ont, également, comparé la performance de l'équation CPA avec les équations d'état Soave-Redlich-Kwong et SAFT et conclu que CPA fournit une amélioration par rapport à SRK et une réalisation similaire au modèle SAFT. Néanmoins elle est plus simple, ce qui a une grande importance dans le domaine du génie chimique.

Références bibliographiques

Goodvin, A. R. H; Sengers, J. V; Peters, C. J. Applied Thermodynamics of fluids. **2010**.

Mehrabian, A ; Crespo, F. A New Multi-Sample EOS Model for the Gas Condensate Phase Behavior Analysis. *Oil & Gaz Science and Technology*, **2011**, 66 (6), 1025-1033.

Orbey, H; Stanley I. Sandler. Modeling Vapor-Liquid Equilibria Cubic Equation of State and Their Mixing Rules. **1998**.

Ungerer, P ; Batut, C. Prédiction des propriétés volumétriques des hydrocarbures par une translation de volume améliorée. *Revue de l'institut français du pétrole*, **1997**, 52(6), 609-623.

Valderrama, J. O; Alfaro, M. Liquid Volumes from Generalized Cubic Equations of State: Take It with Care. *Oil & Gaz Science and Technology*, **2000**, 55 (5), 523-531.

Vidal, J. Thermodynamique Méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique. **1973**.

Vidal, J. Thermodynamique : application au génie chimique et à l'industrie. **1997**.

Ya Song Wei ; Sadus, R. J. Equation of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria. *AIChE Journal*, **2000** , 46(1), 169-196.

Chapitre III

*Applications,
Résultats et discussions*

Dans le présent travail, nous présentons l'essentiel des résultats obtenus dans le cadre de ce travail. Il s'agit de la modélisation, des équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires contenant des réfrigérants, à l'aide de deux équations d'état cubiques : Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson. Les résultats obtenus ont été comparés aux données expérimentales rapportées par divers auteurs

Dans un premier temps, nous allons faire un bref rappel des critères d'équilibre de phase et des méthodes de calcul.

III.1. Critères d'équilibre entre phases

III.1.1. Critères de coexistence des phases liquide-vapeur pour un composé pur

Il est bien établi qu'une phase liquide d'un composé pur est en équilibre avec sa vapeur lorsque :

- La température (T) et la pression (P) des deux phases sont égales.
- Le potentiel chimique (μ) des phases liquide et vapeur sont équivalents cela veut dire :

$$T' = T''$$

$$P' = P'' \tag{III.1}$$

$$\mu' = \mu''$$

Où les « primes » distinguent entre les phases liquides et vapeur, respectivement.

CHAPITRE III : Modélisation des diagrammes de phase d'ELV à l'aide des équations d'état cubiques

Pour un composé pur, il est plus convenable de remplacer l'équation (III.1) par une condition équivalente ; à savoir la fonction de Gibbs, tel que :

$$G' = G'' \quad (III.2)$$

Où G indique la fonction de Gibbs. La fonction de Gibbs peut être obtenue directement à partir d'une équation d'état à travers la relation thermodynamique :

$$G = A + PV \quad (III.3)$$

Dans laquelle la fonction d'Helmholtz (A) est obtenue par l'intégration de la pression par rapport au volume (V) :

$$A = -\int PdV \quad (III.4)$$

Par conséquent, la pression de vapeur du composé pur, à une température caractéristique, peut être estimée simplement en employant une équation d'état pour obtenir les volumes des phases vapeur et liquide coexistantes. Celle-ci peut être examinée par l'application des conditions de Maxwell des surfaces égales.

III.1.2. Critères de coexistence des phases pour les mélanges binaires ou à plusieurs constituants

L'extension des critères précédents aux mélanges binaires ou à plusieurs constituants donne :

$$T' = T'' = T'''$$

CHAPITRE III : Modélisation des diagrammes de phase d'ELV à l'aide des équations d'état cubiques

$$P' = P'' = P''' \quad (III.5)$$

$$\mu_1' = \mu_1'' = \mu_1'''$$

$$\mu_m' = \mu_m'' = \mu_m'''$$

Les potentiels chimiques sont simplement reliés à la fonction de Gibbs par :

$$G = \sum_{i=1}^m x_i \mu_i \quad (III.6)$$

$$\text{Avec } x = 1 - \sum_{i=1}^m x_i$$

En utilisant le critère précédent ($G=x_1\mu_1+x_2\mu_2$, $x_1=1-x_2$, $\mu'_1=\mu''_1$, $\mu'_2=\mu''_2$), la condition d'équilibre pour un mélange binaire peut être exprimée en terme de la fonction de Gibbs comme suit :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}' = \left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}'' \quad (III.7)$$

$$G' - x_2' \left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}' = G'' - x_2'' \left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}'' \quad (III.8)$$

La transformation des équations précédentes en termes de la fonction d'Helmholtz (équation (III.6)), nous donne :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial x_2} \right)_{T,V}' = \left(\frac{\partial A}{\partial x_2} \right)_{T,V}'' \quad (III.9)$$

$$\left[A + PV - x_2 \left(\frac{\partial A}{\partial x_2} \right)_{T,V} \right]' = \left[A + PV - x_2 \left(\frac{\partial A}{\partial x_2} \right)_{T,V} \right]'' \quad (\text{III.10})$$

Où les paramètres A, V et x représentent la fonction d'Helmholtz, le volume et la fraction molaire, respectivement.

De la même façon, nous pouvons déterminer les conditions d'équilibre d'un système à divers constituants sous deux phases en utilisant $G = x_1\mu_1 + x_2\mu_2 + x_3\mu_3$, $x_1 = 1 - x_2 - x_3$, $\mu'_1 = \mu''_1$, $\mu'_2 = \mu''_2$, $\mu'_3 = \mu''_3$). Les critères d'équilibre sont alors exprimés comme suit :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}' = \left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}'' \quad (\text{III.11})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_3} \right)_{T,P}' = \left(\frac{\partial G}{\partial x_3} \right)_{T,P}'' \quad (\text{III.12})$$

$$G' - x_2' \left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}' - x_3' \left(\frac{\partial G}{\partial x_3} \right)_{T,P}' = G'' - x_2'' \left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}'' - x_3'' \left(\frac{\partial G}{\partial x_3} \right)_{T,P}'' \quad (\text{III.13})$$

III.2. Calculs des diagrammes de phases à l'aide des équations d'état

Pour pouvoir effectuer les calculs à l'aide des équations d'état, il est nécessaire d'appliquer les critères d'équilibres entre phases. Pour cela, on peut procéder de deux manières :

- Calcul éclair « flash » : Dans ce cas, la température et la pression sont données. Le calcul se fera pour les compositions des deux phases (s'il s'agit d'équilibre diphasiques) ou celles des trois phases (s'il s'agit d'équilibre triphasiques).

CHAPITRE III : Modélisation des diagrammes de phase d'ELV à l'aide des équations d'état cubiques

- Calcul du point de bulle ou du point de rosée : Dans ce cas, la température et la composition de l'une des phases sont données. On calcule alors la pression d'équilibre et la composition de l'autre phase.

Dans le cadre de notre travail, nous avons réalisé, pour tous les systèmes binaires, le calcul « éclair » puisqu'il permet de rapporter les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur pour tout l'intervalle de composition.

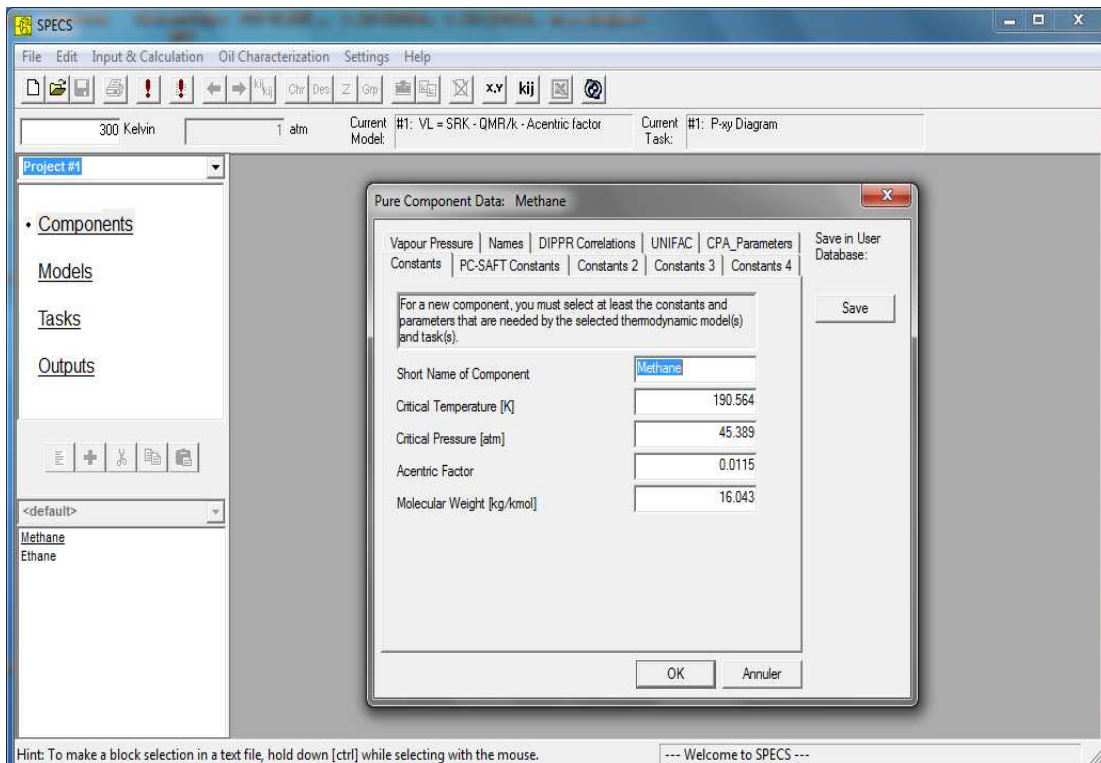
III.3. Application des équations d'état cubiques aux systèmes contenant les réfrigérants

Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel « SPECS ». Il s'agit d'un programme permettant les calculs d'équilibre de phases. Il a été développé au Centre pour les Equilibres de Phases et les Procédés de Séparation (IVC-SEP), de l'Université Technique et du Génie Chimique du Danemark. Il a été intensivement développé pour les scientifiques et les industriels.

Le programme « SPECS » intègre différents modèles et algorithmes thermodynamiques utilisés pour exécuter les calculs d'équilibres de phases pour différents systèmes. Il fournit des modèles pour les mélanges complexes tels que les mélanges polaires, ainsi que ceux contenant les huiles ou les polymères, et les solutions aqueuses d'électrolytes.

III.3.1. Présentation du logiciel

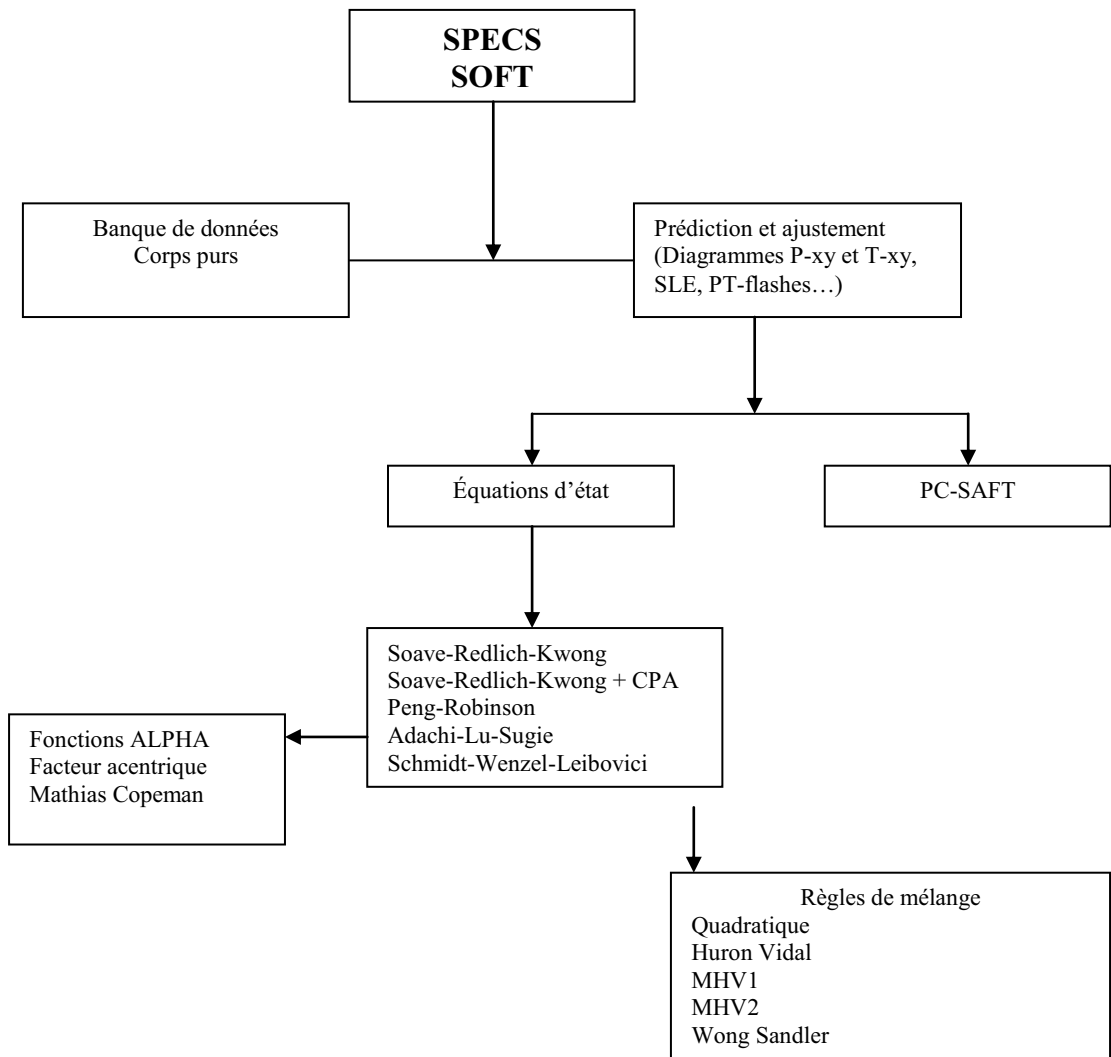
La fenêtre principale se présente sous la forme suivante :



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

Le programme SPECS fonctionne avec un grand nombre d'équations d'état et des modèles d'excès, y compris les modèles originaux développés et corrélés au sein du centre CERE, comme l'équation d'état CPA pour les mélanges des composés associés/non-associés (G. Kontogeorgis) et le modèle UNIQUAC étendu pour les mélanges contenant des électrolytes (K. Thomsen). Dans le chapitre II, nous avons présenté quelques équations parmi celles implémentés dans SPECS.

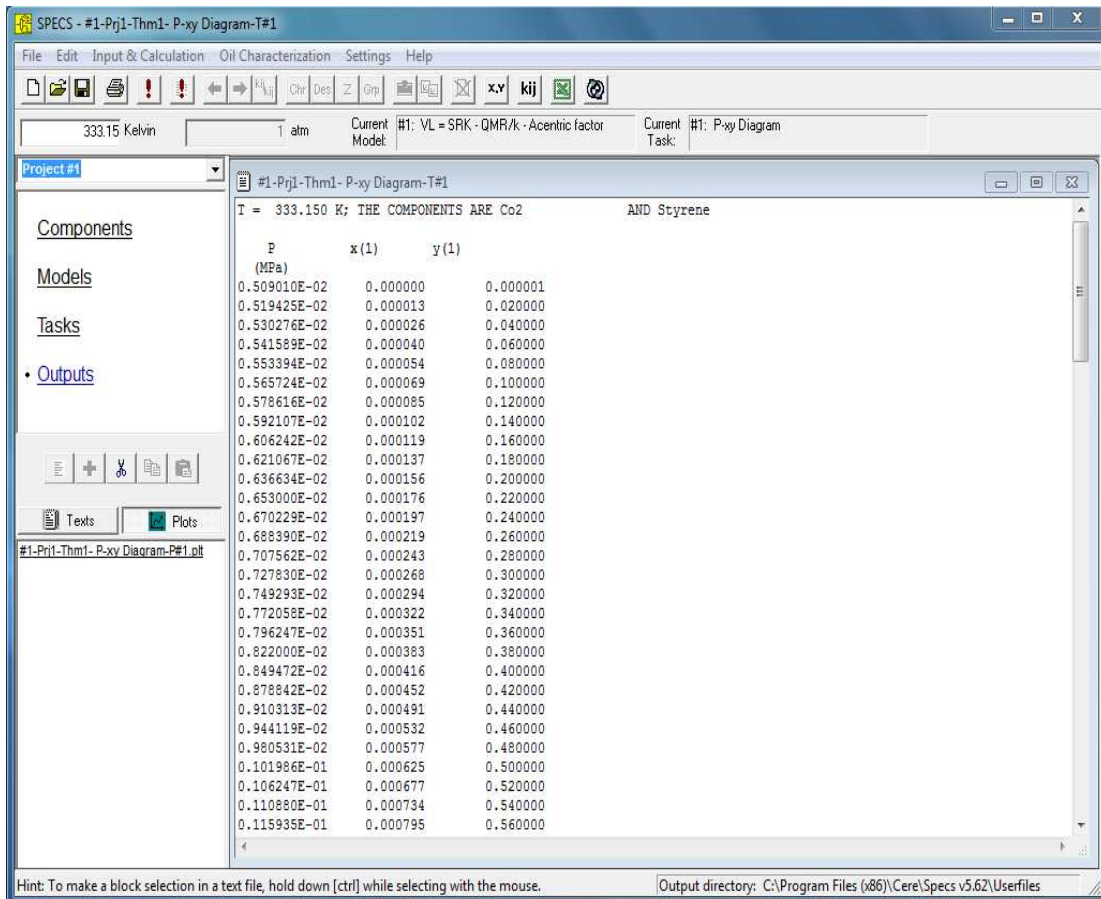
L'organigramme suivant présente les principales dispositions du logiciel.



Il est bien évident qu'il est possible d'effectuer les calculs de point de bulle, de rosée, de flash multiphasique, d'enveloppe de phases,

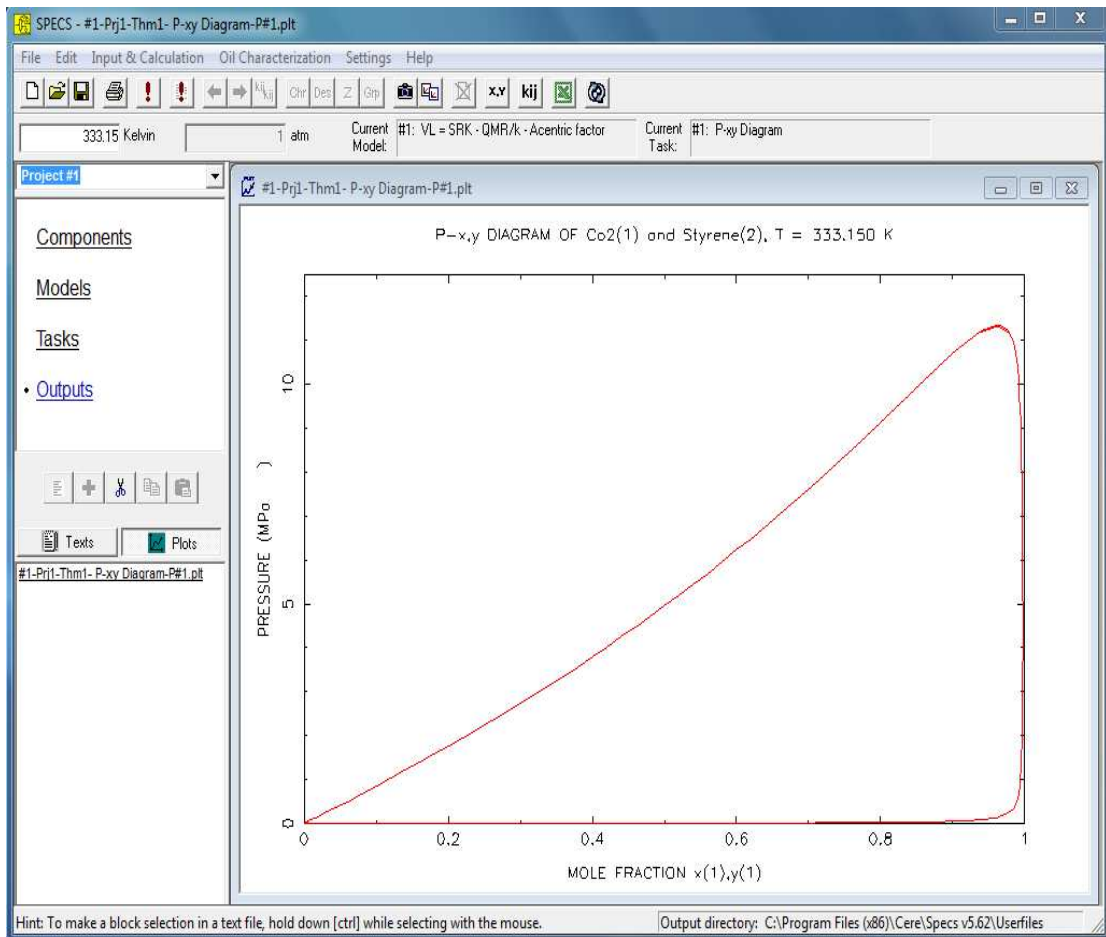
Les résultats se présentent selon la forme suivante :

CHAPITRE III : Modélisation des diagrammes de phase d'ELV à l'aide des équations d'état cubiques



Les propriétés des composés purs, les modèles choisis et les valeurs des paramètres sont rappelés à la fin du tableau de résultats, ainsi que les différents résultats du calcul d'équilibre (pression, température, composition, etc.).

Il est également possible de faire apparaître les résultats sous forme de graphique.



SPECS peut être utilisé pour réaliser tous les travaux de modélisation qui suivent : Ajustement des données mélanges, détermination des paramètres d'interactions binaires puis restitution des résultats.

Les modèles retenus pour l'étude de nos données sont :

- Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson pour les équations d'état.
- Les règle de mélange quadratique, Wong-Sandler et Huron-Vidal.

Pour chaque système étudié, nous avons donc appliqué les équations Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson (les équations utilisées nécessitant un certain nombre de paramètres (M_w , T_b , T_c , P_c , ω)).

Le tableau (III.1) indique les constantes relatives aux composés purs étudiés alors que les systèmes binaires étudiés (dont les données expérimentales sont rapportées dans la littérature) sont indiqués dans le Tableau (III.1).

III.3.2. Résultats et discussion

Dans une première étape, les calculs ont été effectués avec $k_{ij} = 0$ afin de vérifier la capacité des équations à prédire les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur sans correction.

Nous avons constaté que pour un certain nombre de mélanges étudiés, le coefficient $k_{ij} = 0$ était suffisant pour représenter les diagrammes (P-x-y).

Pour les systèmes, où cela s'est avéré insuffisant, nous avons introduit, dans une seconde étape, une valeur appropriée pour k_{ij} .

Les résultats obtenus à l'aide de l'équation d'état SRK et PR sont rapportés dans le tableau (III.2), pour les valeurs de k_{ij} , et graphiquement sur les figures (III.1) à (III.22), pour les diagrammes (P-x-y).

Pour quasiment tous ces cas, nous avons constaté que les valeurs de k_{ij} sont *relativement faibles*. Ces valeurs de k_{ij} varient très peu en fonction de la température. Elles peuvent donc être utilisées pour corrélérer ou prédire les mêmes diagrammes d'équilibres liquide-vapeur à d'autres températures.

Pour un certain nombre de mélanges de réfrigérants étudiés, la règle de mélange quadratique s'est avérée insuffisante. C'est le cas des systèmes présentés ci-dessous où la règle de Wong-Sandler associée au modèle NRTL a été utilisée :

- CO₂ + difluorométhane (HFC-32) à 283.12 K, 293.11 K, 303.13 K, 305.15 K, 313.30 K, 323.34 K, 333.33 K, 343.23 K (Rivollet et al., 2004).
- 1,1-difluoroéthane (HFC-152a) + n-butane (HC-600) à 273.15 K, 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K, 323.15 K (Lim et al., 2007).
- Difluorométhane HFC-32 + n-Butane (R600a) à 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K (Shimawaki et al., 2003).

Pour les deux mélanges (trifluorométhane (HFC-23) + difluorométhane (HFC-32) et trifluorométhane (HFC-23) + pentafluoroéthane (HFC-125) ; (Lim et al., 2000), la règle de mélange

CHAPITRE III : Modélisation des diagrammes de phase d'ELV à l'aide des équations d'état cubiques
d'Huron-Vidal (associée au modèle NRTL) s'est avérée assez convenable: Cette règle ne nécessitant pas du paramètre k_{ij} .

Il est à signaler que, pour certains mélanges contenant les réfrigérants, ces équations sont insuffisantes quelque soit la règle de mélange utilisée ; C'est le cas du système binaire (dioxyde de carbone + n-propanol à 323.15K, 333.15K, 343.15K (Yim et al., 2010).

Tableau III.1: Constantes relatives aux substances étudiées.

Composé	Nom chimique	Formule chimique	M(g/mol)	T _c [K]	P _c [MPa]	ω
R744	Dioxyde de carbone	CO ₂	44.01	304.21	7.384	0.2239
R764	Dioxyde de soufre	SO ₂	64.00	430.80	7.883	0.2510
R125	Pentafluoroéthane	C ₂ HF ₅	120.03	339.33	3.629	0.3035
R152a	1,1-difluoroéthane	CHF ₂ CH ₃	66.05	386.41	4.517	0.2752
R143a	1,1,1-trifluoroéthane	CF ₃ CH ₃	84.04	346.04	3.776	0.2611
R134a	1,1,1,2-tetrafluoroéthane	CF ₃ CH ₂ F	102.03	374.21	4.059	0.3268
R32	Difluorométhane	CH ₂ F ₂	52.02	351.26	5.782	0.2768
R600	n-Butane	C ₄ H ₁₀	58.1	425.16	3.796	0.1995
R290	Propane	C ₃ H ₈	44.10	369.85	4.248	0.1524
R13	Chlorotrifluorométhane	CClF ₃	104.47	301.93	3.869	0.1980
R23	Trifluorométhane	CHF ₃	70.01	299.07	4.836	0.2634
R227ea	1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane	CF ₃ CHFCF ₃	170.03	375.95	2.980	0.3632
R1234ze(E)	Trans-1,3,3,3-tetrafluoropropène	CHFCHCF ₃	114.04	382.51	3.632	0.3086
R245fa	1,1,1,3,3-hexafluoropropane	CF ₃ CH ₂ CHF ₂	134.03	427.20	3.663	0.3781
R600a	Isobutane	(CH ₃) ₃ CH	58.12	408.14	3.647	0.1808

Tableau III.2: Systèmes binaires traités par l'équation d'état cubique SRK et PR78.

	Composé 1	Composé 2	T _{étudiée} [K]	k _{ij}		Référence
				PR	SRK	
1	R125	R152a	293.15	-0.0316	-0.0352	Lim et al. (2000)
2	R125	R134a	263.15	0.0000	-0.0008	Kim et al. (1999)
			273.15	0.0000	-0.0018	
			283.15	0.0016	-0.0010	
			293.15	0.0016	-0.0023	
			303.15	0.0000	-0.0033	
3	R744	R152a	273.15	0.0000	0.0000	Kang et al. (2009)
			283.15	0.0000	0.0000	
			293.15	0.0000	0.0000	
			303.15	0.0000	0.0000	
			313.15	0.0032	0.0041	
4	R744	R143a	273.15	0.0000	0.0000	Kim et al. (2010)
			283.15	0.0197	0.0197	
			293.15	0.0197	0.0197	
			303.15	0.0175	0.0175	
			313.15	0.0120	0.0250	
			323.15	0.0000	0.0000	
			333.15	-0.0235	-0.0159	
5	R744	R32	283.12	0.1521	0.0000	Rivollet et al. (2004)
			293.11	0.1539	0.1461	
			303.13	0.1568	0.1568	
			305.15	0.1627	0.1627	
			313.30	0.1598	0.1631	
			323.34	0.1663	0.1745	
			333.33	0.1663	0.1695	
			343.23	0.1815	0.1905	
6	R32	R134a	258.15	0.0000	-0.0021	Kim et al. (1998)
			263.15	0.0000	-0.0011	
			268.15	0.0000	-0.0021	
			273.15	0.0000	-0.0035	
			278.15	0.0000	-0.0038	
			283.15	0.0000	-0.0019	
7	R32	R764	288.07	-0.0028	-0.0131	Valtz et al. (2004)
			303.16	0.0016	-0.0139	
			323.15	-0.0054	-0.0139	
			343.15	-0.0104	-0.0098	
			353.15	-0.0163	-0.0183	
			363.15	-0.0176	-0.0027	
			383.18	-0.0179	-0.0207	
			403.16	-0.0141	-0.0141	
8	R32	R600	283.15	0.1864	0.1872	Shimawaki et al. (2003)
			293.15	0.1864	0.1791	
			303.15	0.1859	0.1859	
			313.15	0.1792	0.1792	

CHAPITRE III : Modélisation des diagrammes de phase d'ELV à l'aide des équations d'état cubiques

9	R32	R227ea	283.20 303.21 323.21 343.38	0.0109 0.0058 0.0071 0.0032	0.0049 0.0038 0.0055 0.0081	Coquelet et al. (2003)
10	R32	R161	253.15 258.15 263.15 268.15 273.15 283.15 293.15 303.15	0.0071 0.0059 0.0059 0.0028 0.0077 0.0098 0.0064 0.0039	0.0091 0.0053 0.0008 0.0014 0.0069 0.0075 0.0032 0.0013	Han et al. (2010)
11	R23	R13	199.72	0.0997	0.1018	Barolo et al. (1995)
12	R23	R32	283.15 293.15	/ /	/ /	Lim et al. (2000)
13	R23	R125	283.15 293.15	/ /	/ /	Lim et al. (2000)
14	R152a	R600	273.15 283.15 293.15 303.15 313.15 323.15	-0.1988 0.0508 0.3104 0.1580 0.1580 0.4298	-0.1988 0.0508 0.3004 0.1500 0.3004 0.4298	Lim et al. (2007)
15	R152a	R227ea	283.15 303.15	0.0074 0.0074	0.0074 0.0021	Park et al. (2001)
16	R290	R134a	273.15 283.15 293.15 303.15 313.15 323.15	0.1671 0.1671 0.1671 0.1671 0.1711 0.1658	0.1729 0.1729 0.1729 0.1729 0.1739 0.1674	Lim et al. (2006)
17	R290	R152a	268.15 273.15 283.15 293.15 303.15 313.15 323.15 333.15	0.1234 0.1376 0.1309 0.1319 0.1319 0.1319 0.1319 0.1319	0.1258 0.1396 0.1331 0.1341 0.1341 0.1341 0.1341 0.1341	Seong et al. (2009)
18	R143a	R290	268.15 278.15 288.15 298.15 308.15 318.15	0.1241 0.1264 0.1181 0.1201 0.1198 0.1205	0.1241 0.1264 0.1181 0.1196 0.1198 0.1205	Lim et al. (2005)
19	R134a	R227ea	303.15 323.15	0.0110 0.0026	0.0069 0.0000	Park et al. (2001)

CHAPITRE III : Modélisation des diagrammes de phase d'ELV à l'aide des équations d'état cubiques

20	R134a	R245fa	293.15 303.15 313.15	0.0000 0.0000 0.0000	0.0000 0.0000 0.0000	Bobbo et al. (2001)
21	R600a	R245fa	293.15 303.15 313.15	0.1524 0.1551 0.1551	0.1573 0.1567 0.1567	Bobbo et al. (2001)
22	R1234ze(E)	R290	258.15 263.15 273.15 283.15	0.1101 0.1101 0.1119 0.1113	0.1141 0.1124 0.1129 0.1113	Dong et al. (2011)

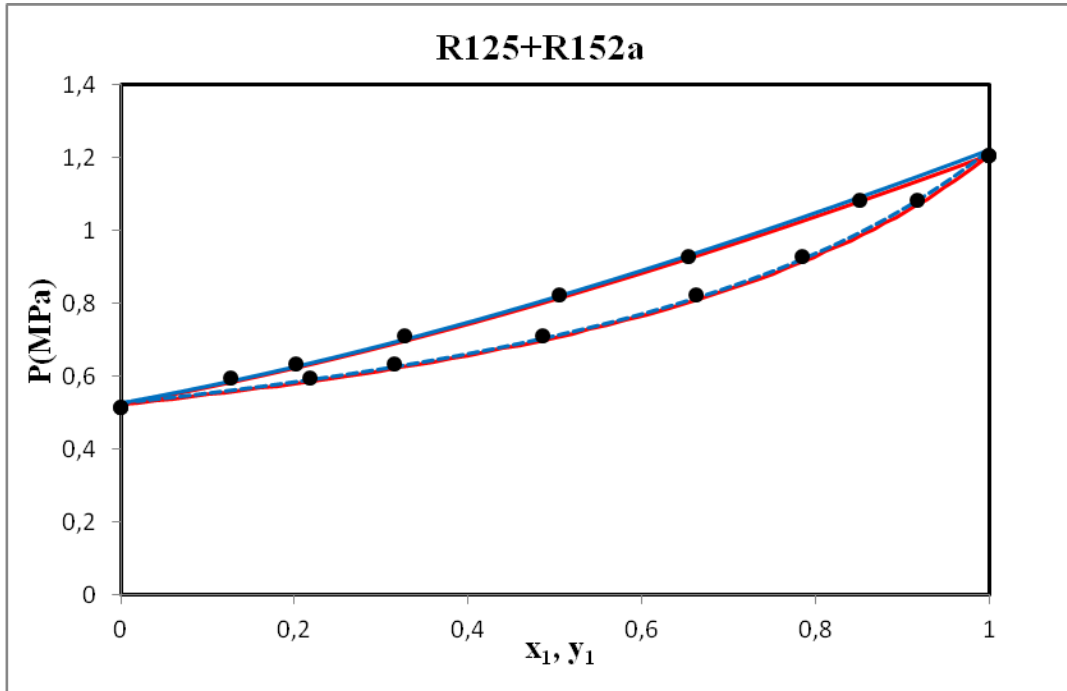


Figure III.1: Equilibre liquide-vapeur du système binaire pentafluoroéthane (HFC-125) + 1,1-difluoroéthane (HFC-152a) : (●) données expérimentales à 293.15K ; (—) calculés par PR-CEOS ; (---) calculés par SRK-CEOS.

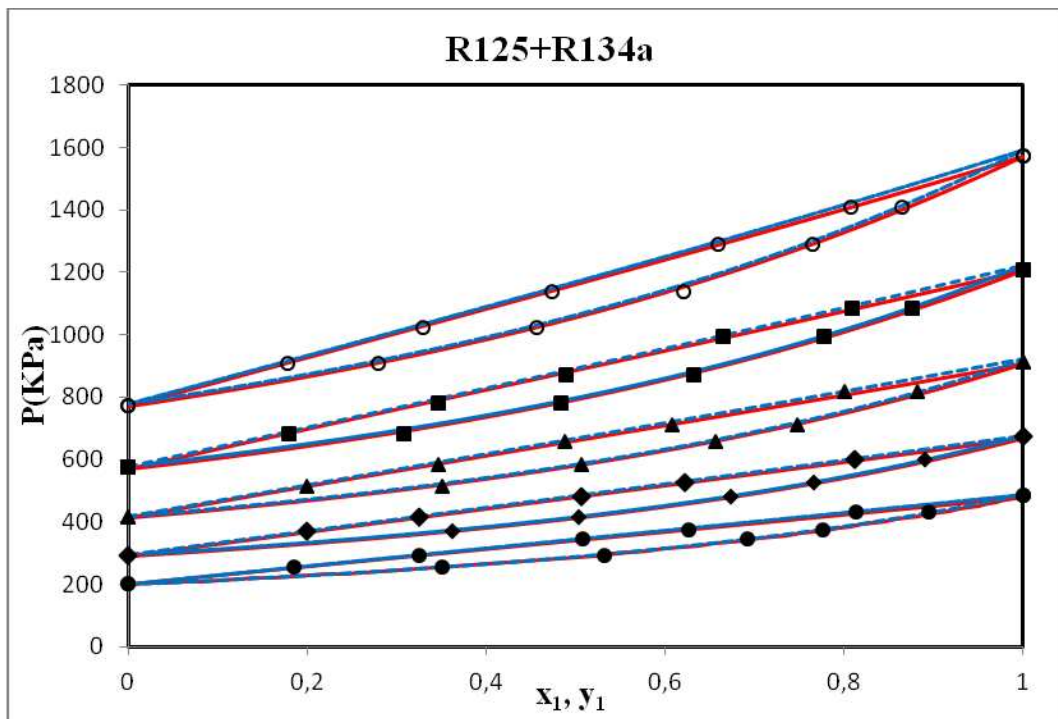


Figure III.2: Equilibre liquide-vapeur du système binaire pentafluoroéthane (HFC-125) + 1,1,1,2-Tétrafluoroéthane (HFC-134a): (●) données expérimentales à 263.15K; (◆) 273.15K; (▲) 283.15K; (■) 293.15K; (○) 303.15K ; (—) calculés par PR-CEOS; (---) calculés par SRK-CEOS.

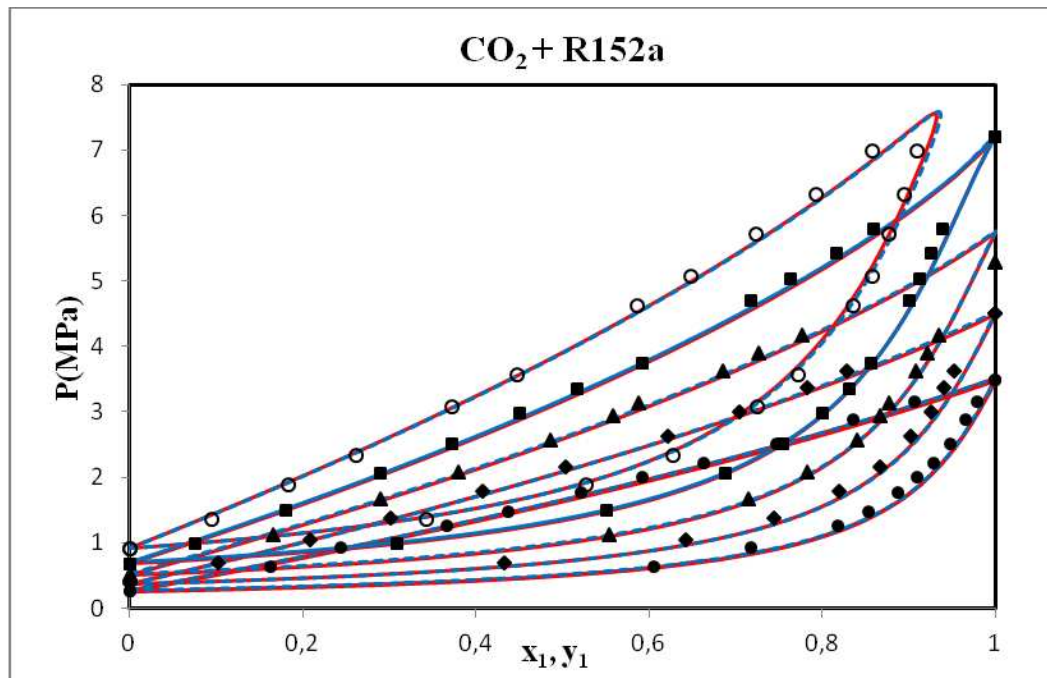


Figure III.3: Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO_2 + 1,1-difluoroéthane (HFC-152a): (●) données expérimentales à 273.15K; (◆) 283.15K; (▲) 293.15K; (■) 303.15K; (○) 313.15K; (—) calculés par PR-CEOS; (---) calculés par SRK-CEOS.

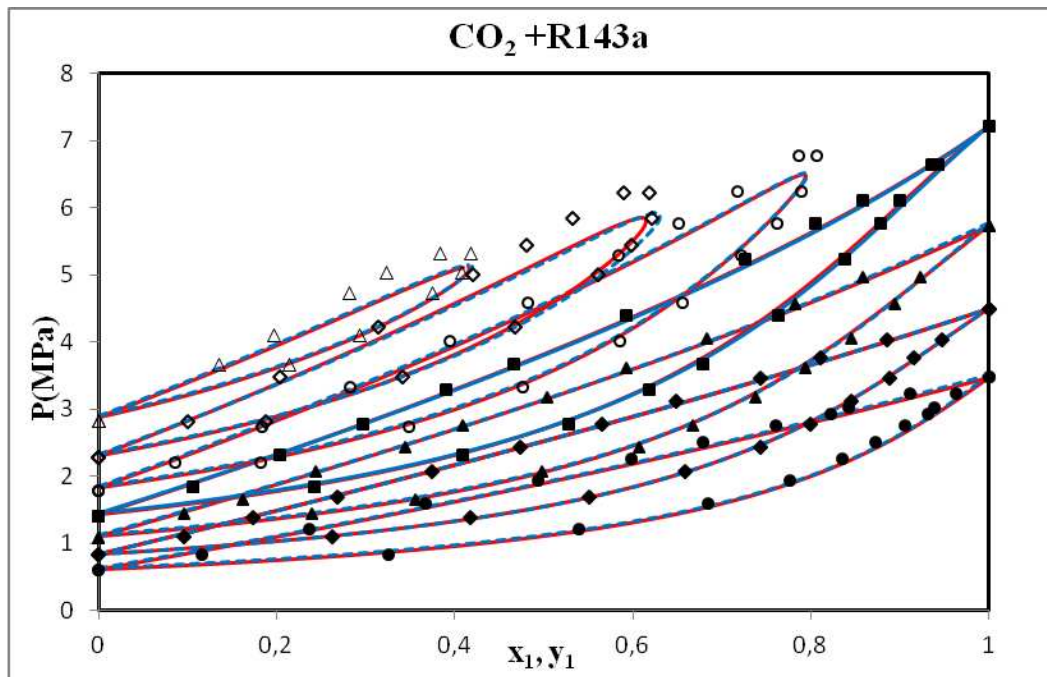


Figure III.4: Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO_2 + 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a): (●) données expérimentales à 273.15K; (◆) 283.15K; (▲) 293.15K; (■) 303.15K; (○) 313.15K; (◇) 323.15K; (Δ) 333.15K; (—) calculés par PR-CEOS; (---) calculés par SRK-CEOS.

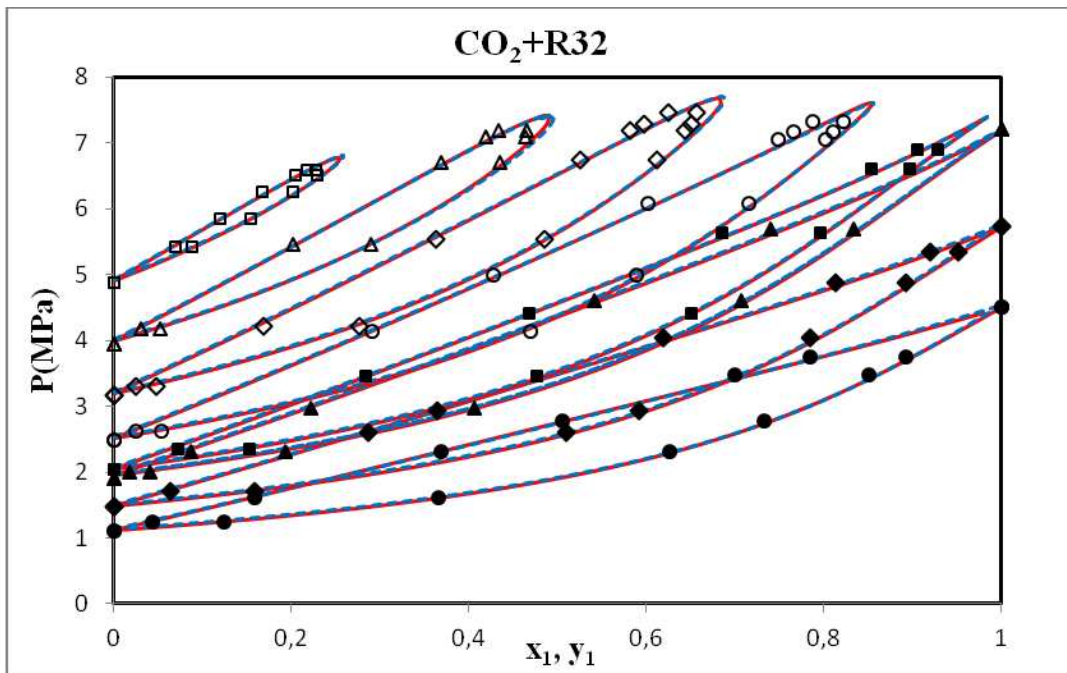


Figure III.5: Equilibre liquide-vapeur du système binaire $\text{CO}_2 + \text{difluorométhane (HFC-32)}$: (●) données expérimentales à 283.12K; (◆) 293.11K; (▲) 303.13K; (■) 305.15K; (○) 313.30K; (◇) 323.34K; (△) 333.33K; (□) 343.23K; (—) calculés par PR-CEOS; (- - -) calculés par SRK-CEOS en utilisant la règle de mélange de Wong-Sundler et le modèle NRTL.

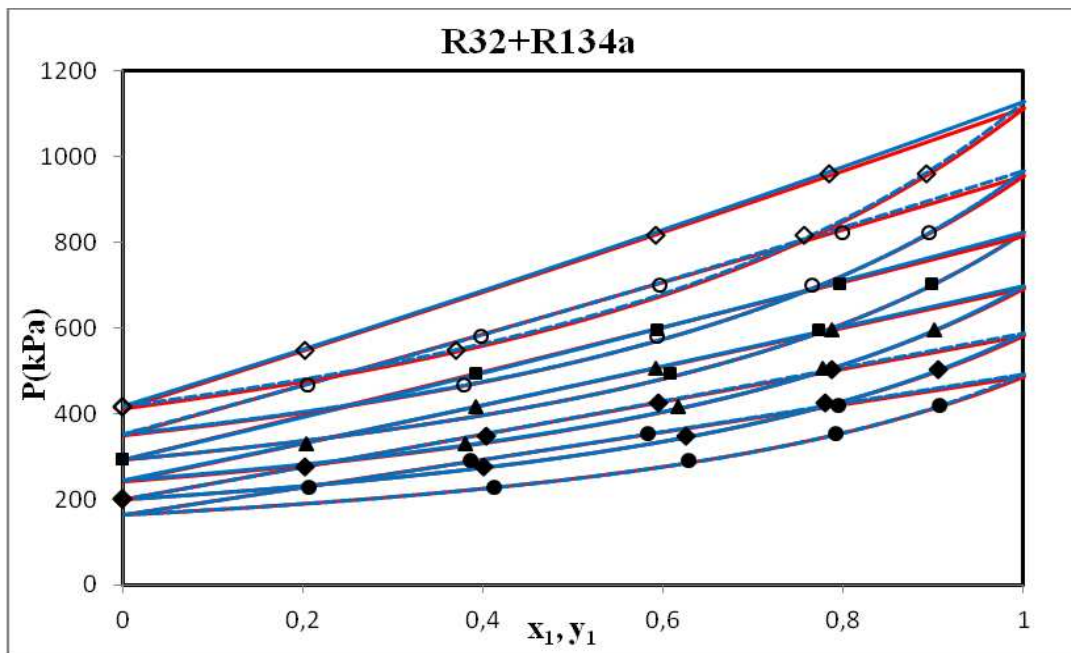


Figure III.6: Equilibre liquide-vapeur du système binaire $\text{difluorométhane (HFC-32)} + \text{1,1,1,2-Tétrafluoroéthane (HFC-134a)}$: (●) données expérimentales à 258.15K; (◆) 263.15K; (▲) 268.15K; (■) 273.15K; (○) 278.15K; (◇) 283.15K; (—) calculés par PR-CEOS; (- - -) calculés par SRK-CEOS.

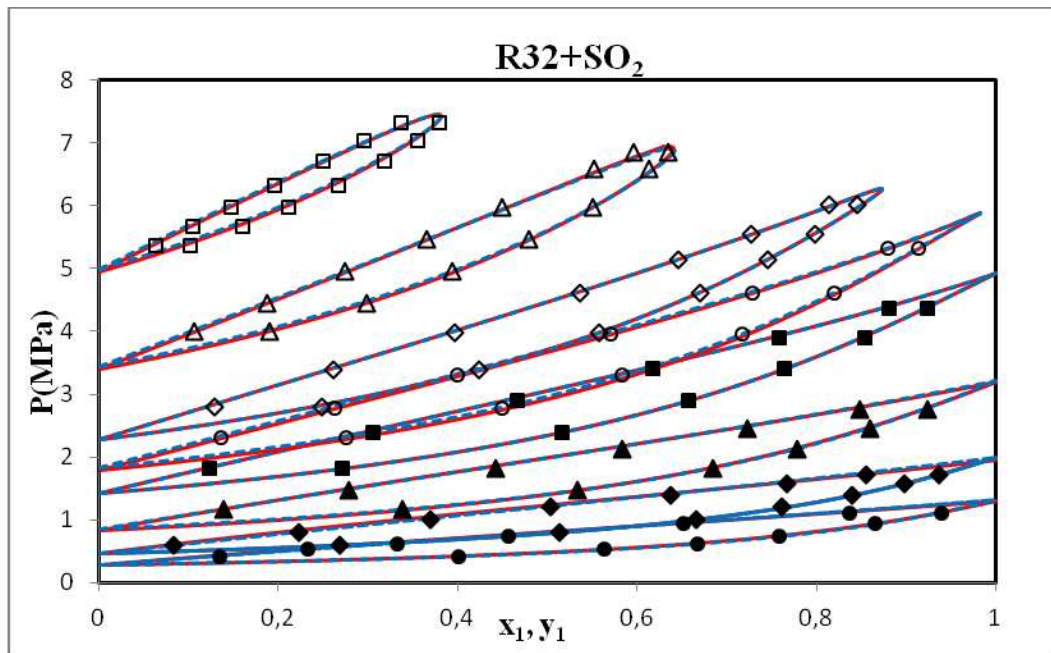


Figure III.7: Equilibre liquide-vapeur du système binaire difluoromethane (HFC-32) + dioxyde de soufre (SO_2) : (●) données expérimentales à 288.07K; (◆) 303.16K ; (▲) 323.15K; (■) 343.15K; (○) 353.15K; (◇) 363.15K; (△) 383.18K ; (□) 403.16K; (—) calculés par PR-CEOS; (- - -) calculés par SRK-CEOS.

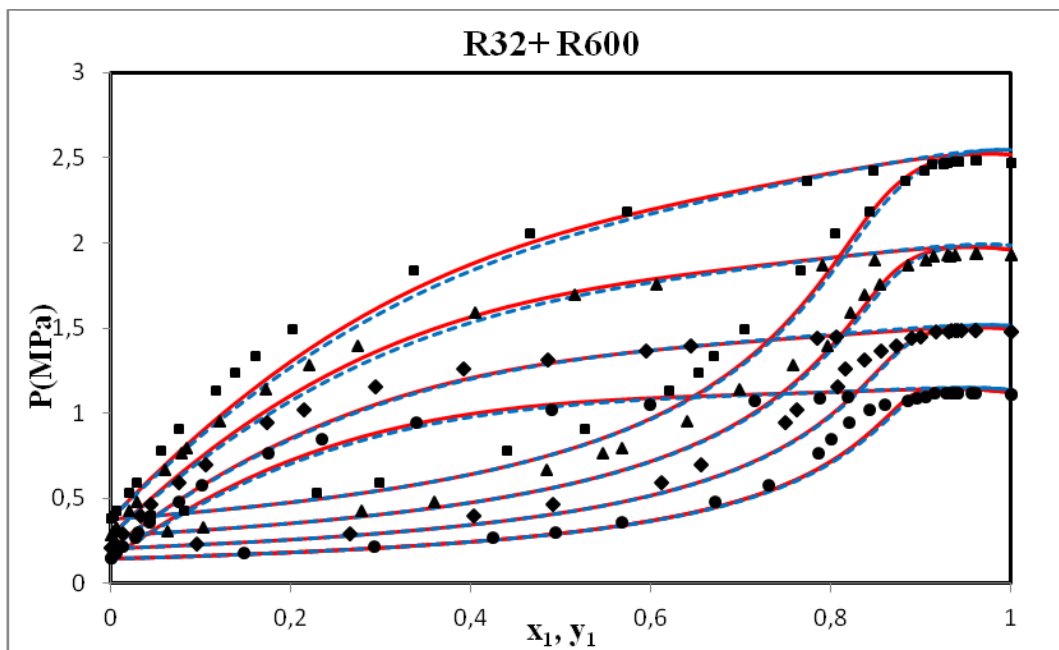


Figure III.8: Equilibre liquide-vapeur du système binaire difluoromethane (HFC-32) + n-butane (HC-600): (●) données expérimentales à 283.15K; (◆) 293.15K ; (▲) 303.15K; (■) 313.15K; (—) calculés par PR-CEOS; (- - -) calculés par SRK-CEOS en utilisant la règle de mélange de Wong-Sundler et le modèle NRTL.

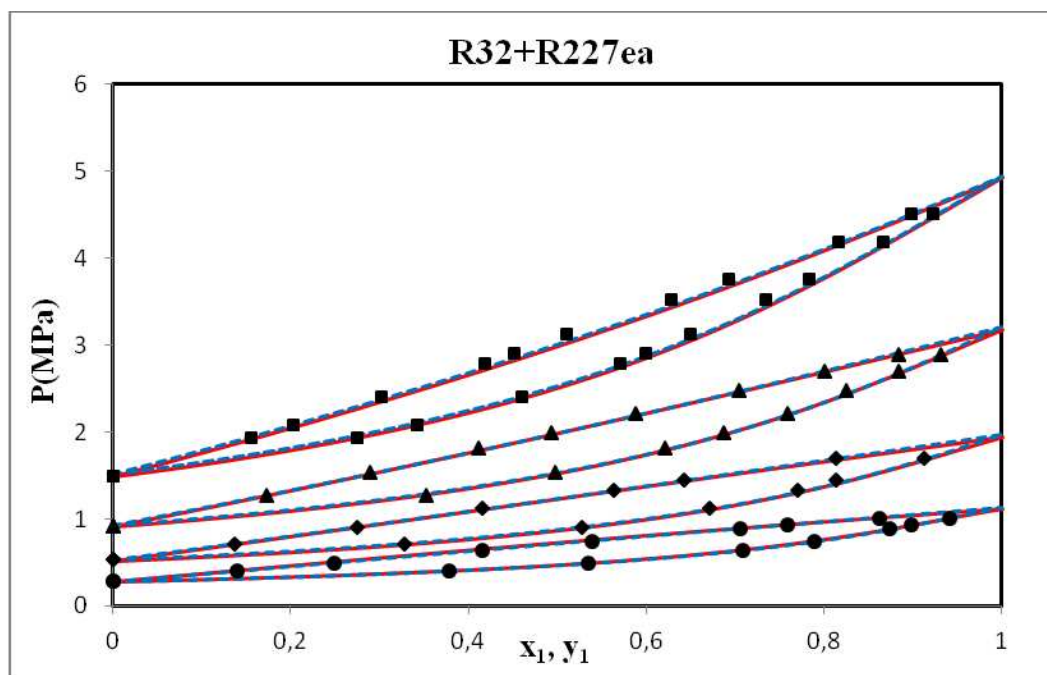


Figure III.9: Equilibre liquide-vapeur du système binaire difluorométhane (HFC-32) + 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (HFC-227ea): (●) données expérimentales à 283.20K; (◆) 303.21K; (▲) 323.21K; (■) 343.38K; (—) calculés par PR-CEOS; (- - -) calculés par SRK-CEOS.

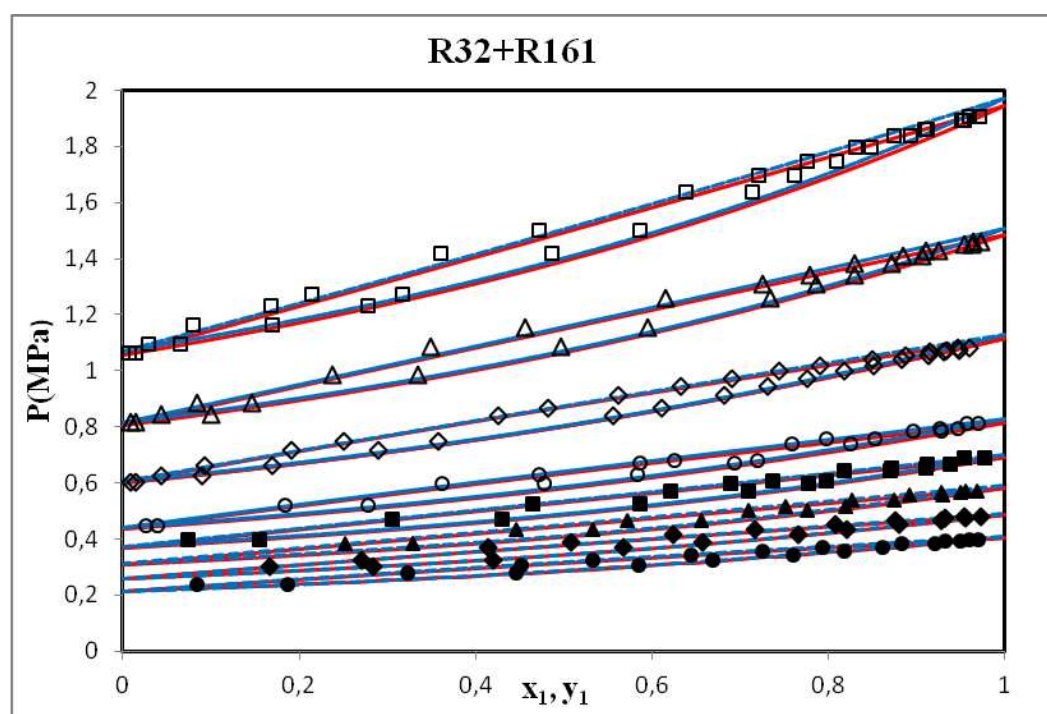


Figure III.10: Equilibre liquide-vapeur du système binaire difluorométhane (HFC-32) + éthyl fluoride (HFC-161): (●) données expérimentales à 253.15K; (◆) 258.15K; (▲) 263.15K; (■) 268.15K; (○) 273.15K; (◇) 283.15K; (△) 293.15K; (□) 303.15K; (—) calculés par PR-CEOS; (- - -) calculés par SRK-CEOS.

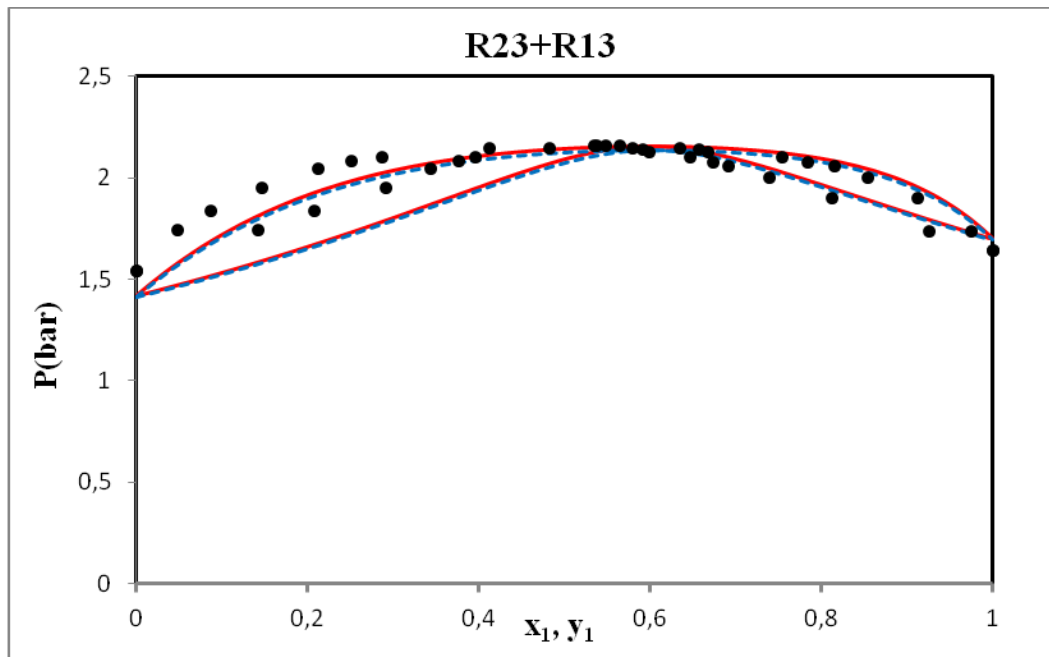


Figure III.11: Equilibre liquide-vapeur du système binaire trifluorométhane (HFC-23) + chlorotrifluorométhane (CFC-13): (●) données expérimentales à 199.72K; (—) calculés par PR-CEOS; (-.-) calculés par SRK-CEOS.

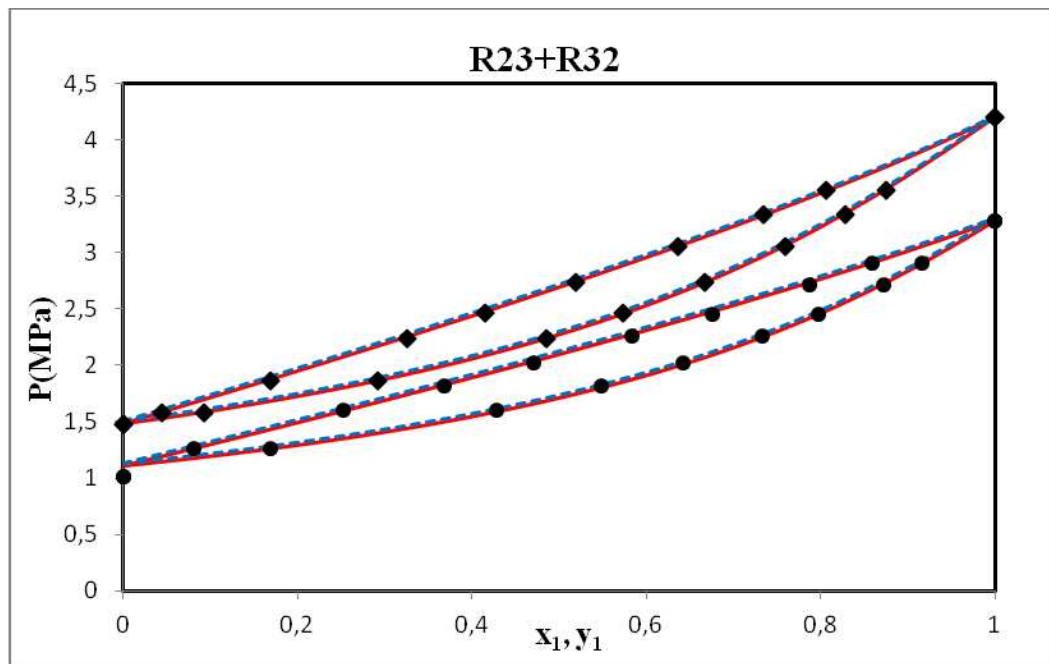


Figure III.12: Equilibre liquide-vapeur du système binaire trifluorométhane (HFC-23) + difluorométhane (HFC-32): (●) données expérimentales à 283.15K; (◆) 293.15K ; (—) calculés par PR-CEOS; (-.-) calculés par SRK-CEOS en utilisant la règle de mélange d'Huron-Vidal et le modèle NRTL.

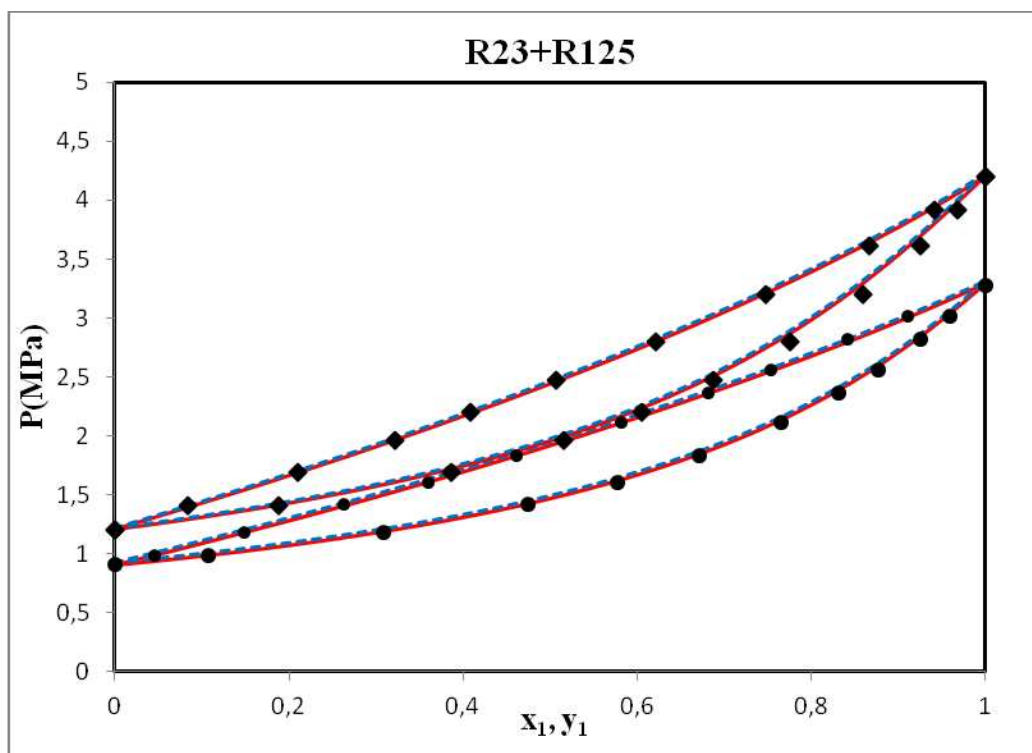


Figure III.13: Equilibre liquide-vapeur du système binaire trifluorométhane (HFC-23) + pentafluoroéthane (HFC-125): (●) données expérimentales à 283.15K; (◆) 293.15K ; (—) calculés par PR-CEOS; (- - -) calculés par SRK-CEOS en utilisant la règle de mélange d'Huron-Vidal et le modèle NRTL.

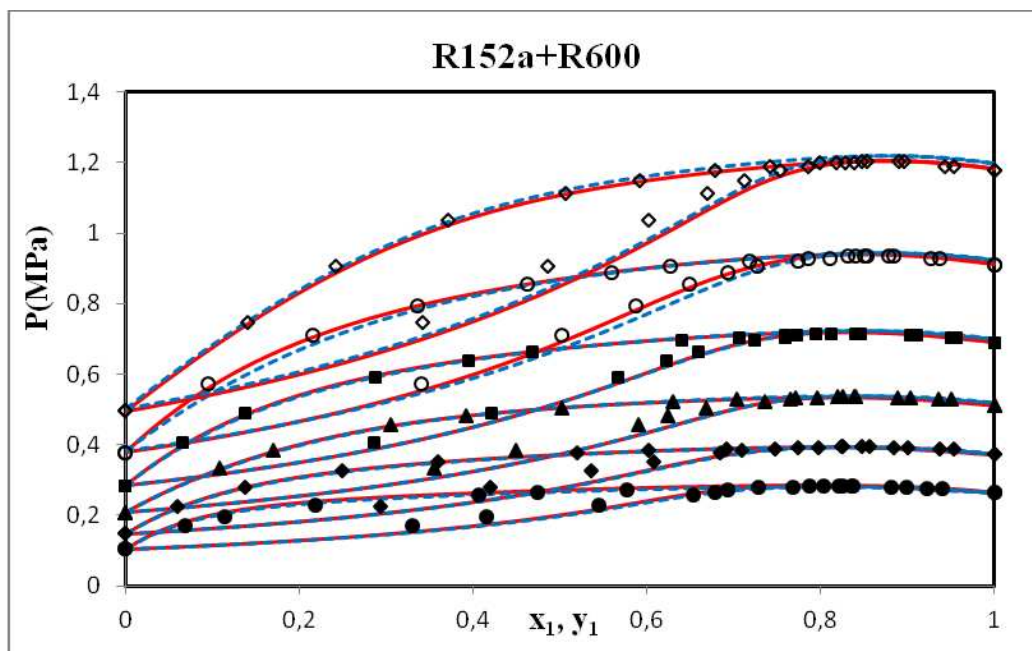


Figure III.14: Equilibre liquide-vapeur du système binaire 1,1-difluoroéthane (HFC-152a) + n-butane (HC-600): (●) données expérimentales à 273.15K; (◆) 283.15K ; (▲) 293.15K; (■) 303.15K; (○) 313.15K; (□) 323.15K; (—) calculés par PR-CEOS; (- - -) calculés par SRK-CEOS en utilisant la règle de mélange de Wong-Sundler et le modèle NRTL.

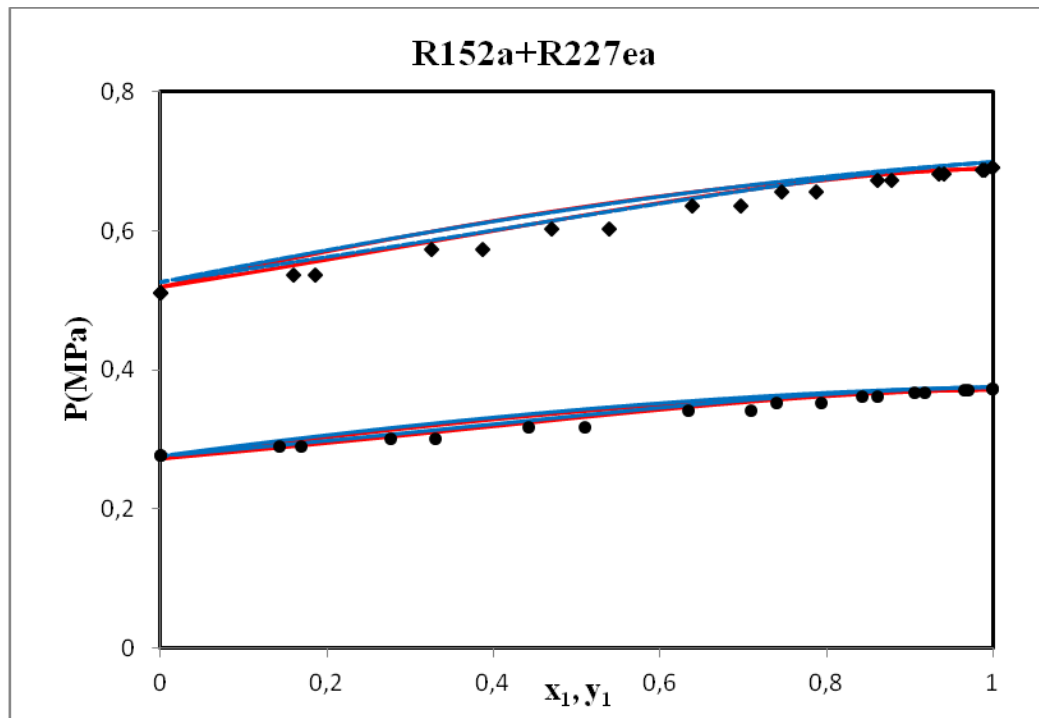


Figure III.15: Equilibre liquide-vapeur du système binaire 1,1-difluoroéthane (HFC-152a) + 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane (HFC-227ea): (●) données expérimentales à 283.15K; (◆) 303.15K ; (—) calculés par PR-CEOS; (- - -) calculés par SRK-CEOS.

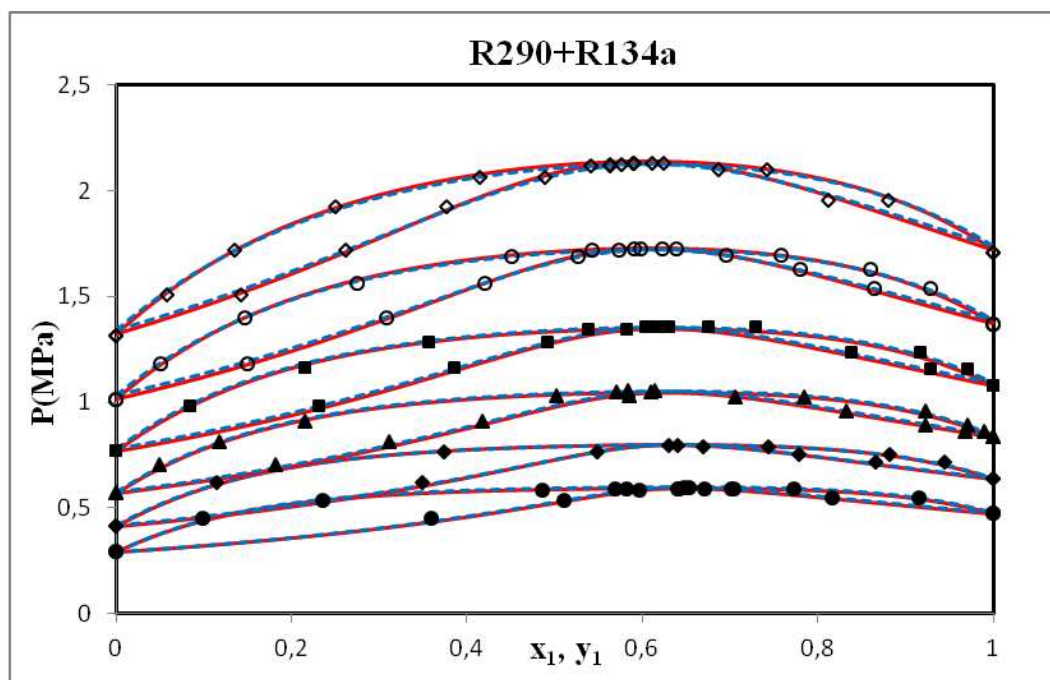


Figure III.16: Equilibre liquide-vapeur du système binaire propane (HC-290) + 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a): (●) données expérimentales à 273.15K; (◆) 283.15K ; (▲) 293.15K; (■) 303.15K; (○) 313.15K; (◇) 323.15K; (—) calculés par PR-CEOS; (- - -) calculés par SRK-CEOS.

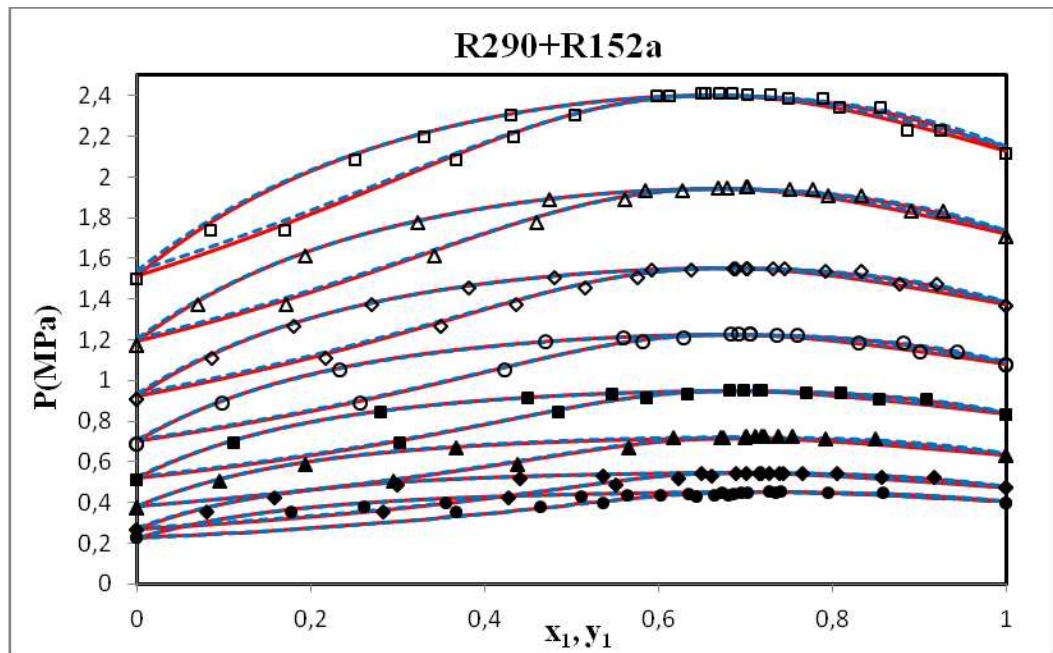


Figure III.17 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire propane (HC-290) + 1,1-difluoroéthane (HFC-152a): (●) données expérimentales à 268.15K; (◆) 273.15K ; (▲) 283.15K; (■) 293.15K; (○) 303.15K; (◇) 313.15K; (Δ) 323.15K ; (□) 333.15K ; (—) calculés par PR-CEOS; (- - -) calculés par SRK-CEOS.

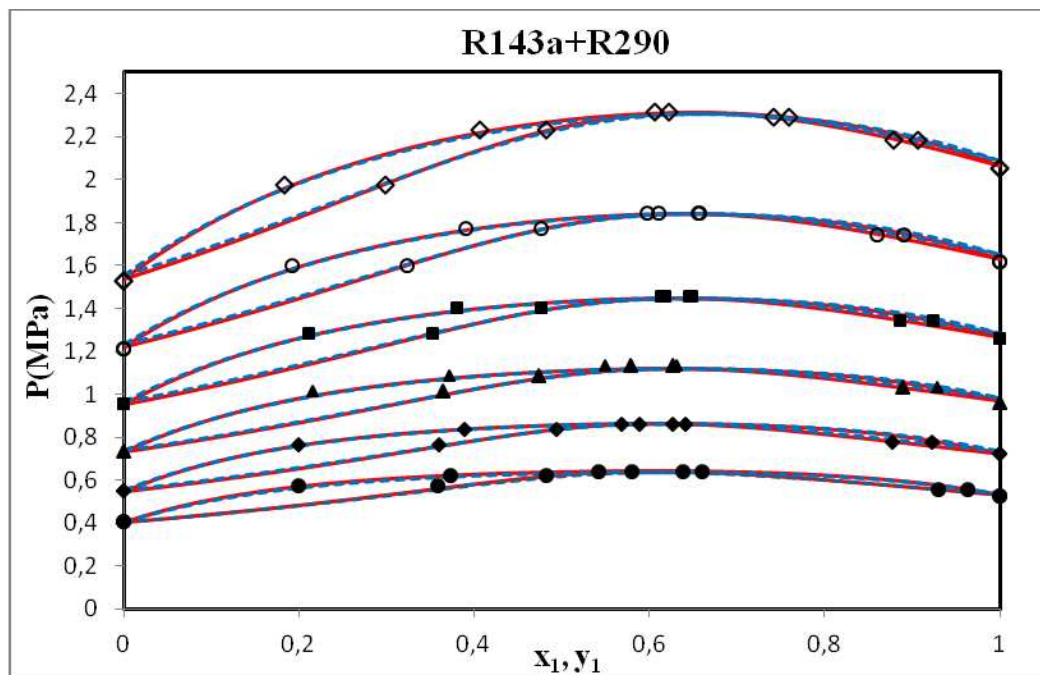


Figure III.18 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire 1,1,1-trifluoroéthane (HFC-143a) + propane (HC-290): (●) données expérimentales à 268.15K; (◆) 278.15K ; (▲) 288.15K; (■) 298.15K; (○) 308.15K; (◇) 318.15K; (—) calculés par PR-CEOS; (- - -) calculés par SRK-CEOS.

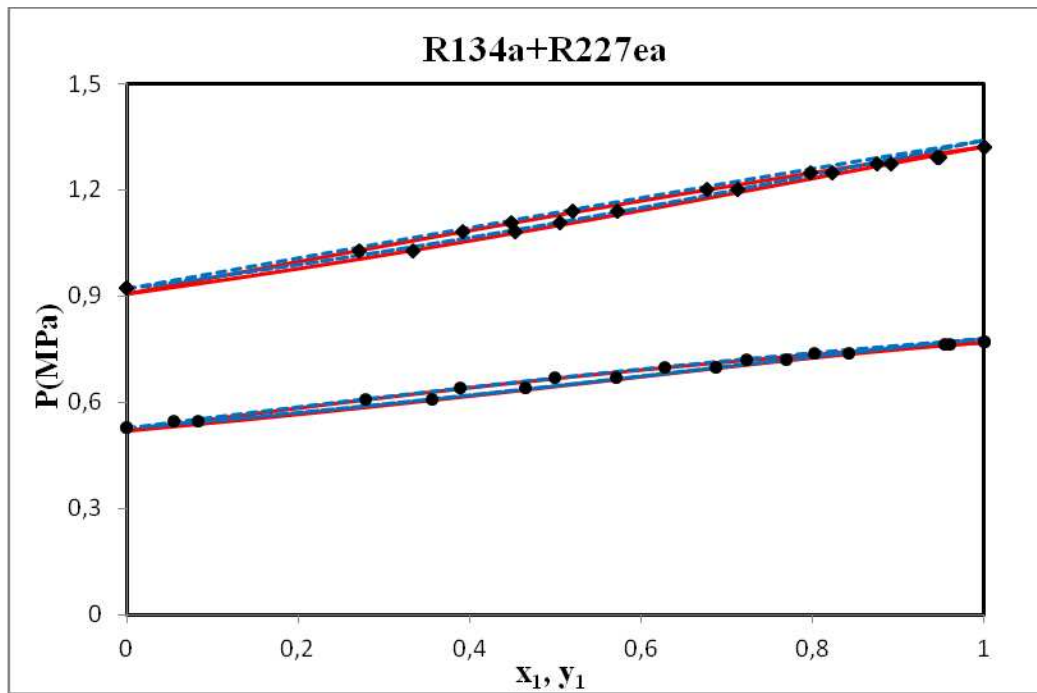


Figure III.19 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a) + 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane (HFC-227ea): (●) données expérimentales à 303.15K; (◆) 323.15K ; (—) calculés par PR-CEOS; (- - -) calculés par SRK-CEOS.

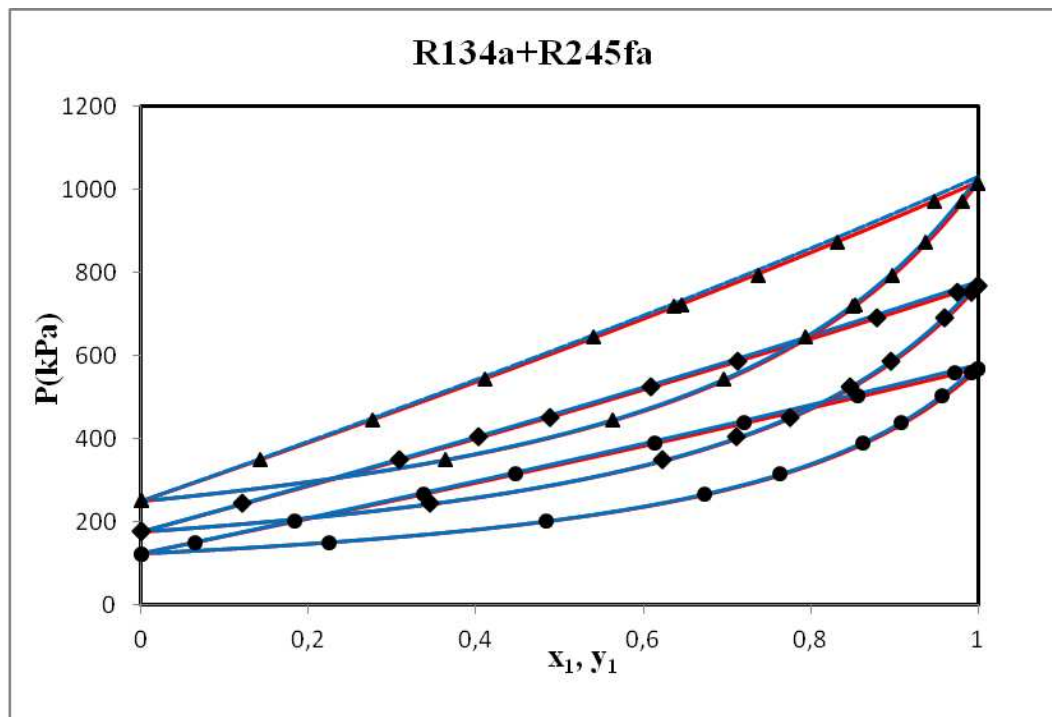


Figure III.20 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a) + 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa): (●) données expérimentales à 293.15K; (◆) 303.15K; (▲) 313.15K; (—) calculés par PR-CEOS; (- - -) calculés par SRK-CEOS.

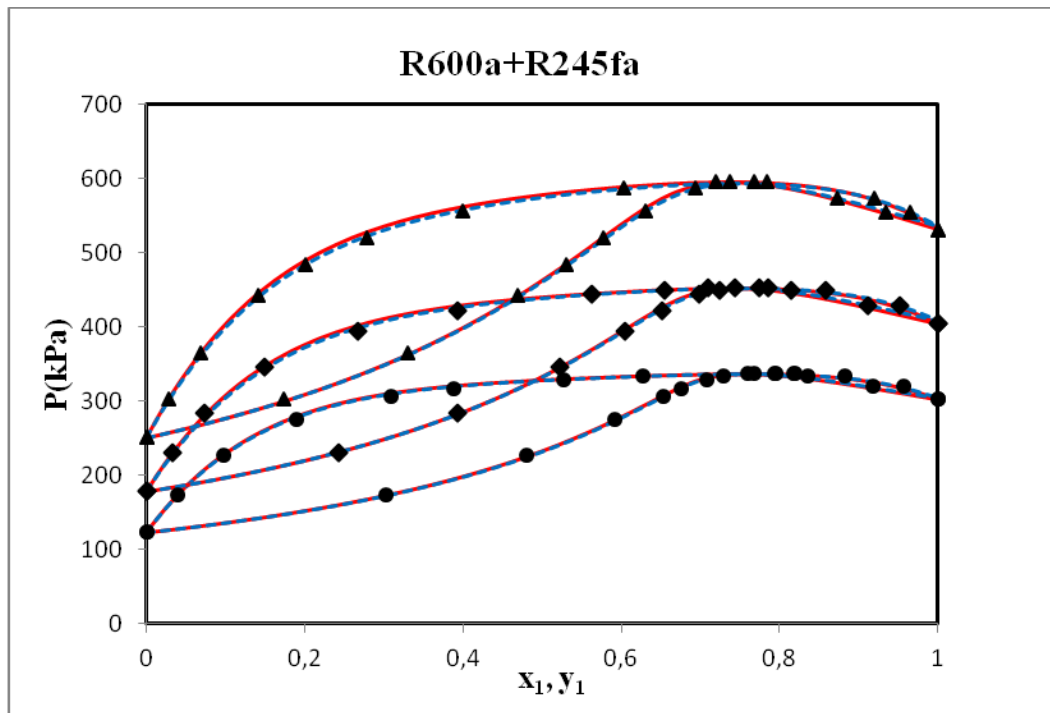


Figure III.21 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire isobutane (HC-600a) + 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa): (●) données expérimentales à 293.15K; (◆) 303.15K; (▲) 313.15K; (—) calculés par PR-CEOS; (- - -) calculés par SRK-CEOS.

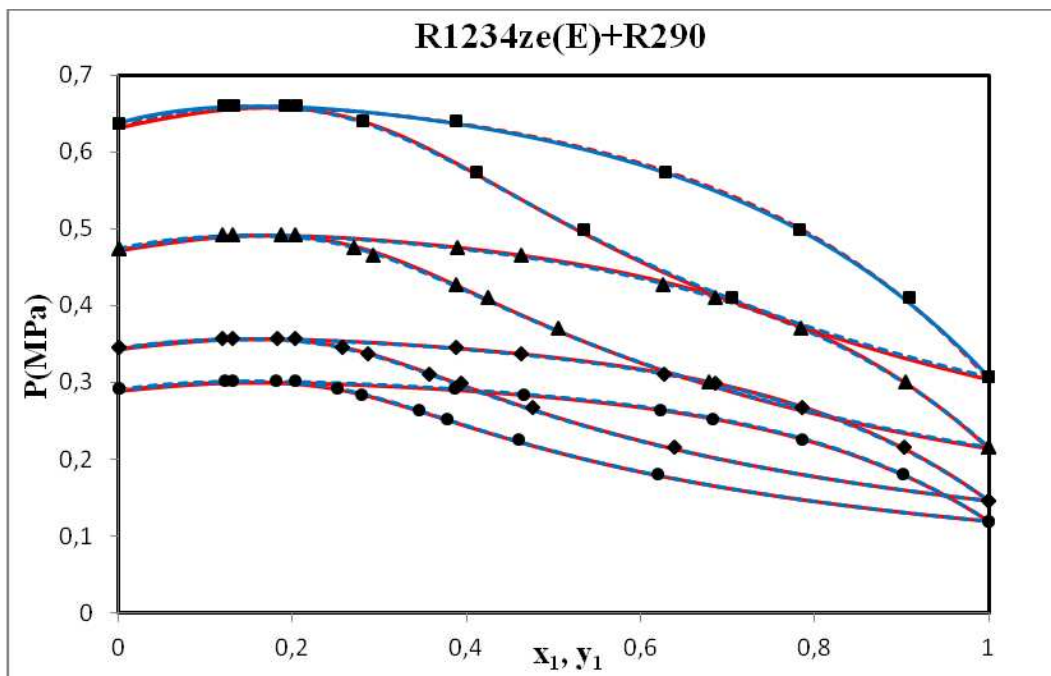


Figure III.22 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire trans-1,3,3,3 tétrafluoropropène (HFC-1234ze(E)) + propane (HC-290): (●) données expérimentales à 258.15K; (◆) 263.15K ; (▲) 273.15K; (■) 283.15K; (—) calculés par PR-CEOS; (- - -) calculés par SRK-CEOS.

Références bibliographiques

- Barolo, M; Bertucco, A; Scalabrin, G. A method for the prediction of vapour-liquid equilibria of refrigerant mixtures at low and moderate pressure. *Int J. Refrig*, **1995**, 18(8), 550-556.
- Bobbo, S; Fedele, L; Scattolini, M; Camporese, R. Isothermal VLE measurements for the binary mixtures HFC-134a+ HFC-245fa and HC-600a + HFC-245fa. *Fluid Phase Equilibria*, **2001**, 185, 255–264.
- Coquelet, C; Hong, D. N; Chareton, A; Baba-Ahmed, A; Richon, D. Vapour–liquid equilibrium data for the difluoromethane+1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane system at temperatures from 283.20 to 343.38 K and pressures up to 4.5 MPa. *International Journal of Refrigeration*, **2003**, 26, 559–565.
- Dong, X; Gong, M; Shen, J; Wu, J. Experimental measurement of vapor-liquid equilibrium for (trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(E))+propane (R290)). *International journal of refrigeration*, **2011**, 34, 1238-1243.
- Han, X; Gao, Z; Xu, Y; Qiu, Y; Min, X; Wang, Q; Chen, G. Isothermal vapor–liquid equilibrium data for the binary mixture difluoromethane (HFC-32) + ethyl fluoride (HFC-161) over a temperature range from 253.15K to 303.15K. *Fluid Phase Equilibria*, **2010**, 299, 116–121.
- Kang, J. W; Kim, A. R; Lim, J. S. High pressure isothermal vapor-liquid equilibria of carbon dioxide+1,1-difluoroethane. *Korean J. Chem. Eng*, **2010**. 27(1), 261-266.
- Kim, C. N; Park, Y. M. Vapor-Liquid Equilibrium of HFC-32/134a and HFC-125/134a Systems. *International Journal of Thermophysics*, **1999**, 20(2), 519-530.
- Kim, S. A; Yoo, K. P; Lim, J. S. High pressure isothermal vapor-liquid equilibria for the binary system of carbon dioxide (CO₂)+1,1,1-trifluoroethane (R-143a). *Korean J. Chem. Eng*, **2010**. 27(6), 1887-1891.
- Lim, J. S; Park, J. Y; Kang, J. W; Lee, B. G. Measurement of vapor–liquid equilibria for the binary systems of propane + 1,1,1,2 tetrafluoroethane and 1,1,1-trifluoroethane + propane at various temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, **2006**, 243, 57–63.
- Lim, J. S; Park, J. Y; Lee, B. G. High Pressure Vapor-Liquid Equilibria of Binary System 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a)+Propane (HC-290). *Korean J. Chem. Eng*, **2005**, 22(6), 932-937.
- Lim, J. S; Park, J.Y; Lee, B. G. Vapor-Liquid Equilibria of CFC Alternative Refrigerant Mixtures: trifluoromethane (HFC-23) +difluoromethane (HFC-32), trifluoromethane (HFC-23) +pentafluoroethane (HFC-125), and pentafluoroethane (HFC-125) +1,1-difluoroethane (HFC-152a). *International Journal of Thermophysics*, **2000**, 21(6), 1339-1349.

CHAPITRE III : Modélisation des diagrammes de phase d'ELV à l'aide des équations d'état cubiques

Lim, J. S; Seong, G; Byun, H. Vapor–liquid equilibria for the binary system of 1,1-difluoroethane (HFC-152a) + *n*-butane (R-600) at various temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, **2007**, 259, 165-172.

Park, J. Y; Lim, J. S; Lee, B. G; Lee, Y. W. Phase Equilibria of CFC Alternative Refrigerant Mixtures: 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (HFC-227ea)+difluoromethane (HFC-32) +1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a), and +1,1-difluoroethane (HFC-152a). *International Journal of Thermophysics*, **2001**, 22(3), 901-917.

Rivollet, F; Chapoy, A; Coquelet, C; Richon, D. Vapor–liquid equilibrium data for the carbon dioxide (CO₂)+ difluoromethane (R32) system at temperatures from 283.12 to 343.25 K and pressures up to 7.46 MPa. *Fluid Phase Equilibria*, **2004**, 218, 95–101.

Seong, G; Kim, A. R; Yoo, K. P; Lim, J. S. Measurement of VLE data for propane+1,1-difluoroethane at various temperatures from 268.15 to 333.15K. *Korean J. Chem. Eng*, **2009**, 26(1), 206-213.

Shimawaki, S; Fujii, K. Vapor-Liquid Equilibria of HFC-32/*n*-Butane Mixtures. *International Journal of Thermophysics*, **2003**, 24(4), 1033-1042.

Valtz, A; C, Coquelet, C; Richon, D. Vapor–Liquid Equilibrium Data for the Sulfur dioxide (SO₂) + difluoromethane (R32) System at Temperatures from 288.07 to 403.16K and at Pressures up to 7.31MPa. *International Journal of Thermophysics*, **2004**, 25(6), 1695-1711.

Yim, J. H; Jung, Y. G; Lim, J. S. Vapor-liquid equilibria of carbon dioxide+*n*-propanol at elevated pressure. *Korean J. Chem. Eng*, **2010**, 27(1), 284-288.

Conclusion Générale

Les équations d'état jouent un rôle central dans la prédiction des équilibres entre phases des systèmes à deux ou plusieurs constituants. Les recherches relatives aux comportements de phases, à partir des équations d'état, ont permis une meilleure compréhension de l'ensemble des capacités des équations d'état et ont fourni un aperçu des conséquences du comportement intermoléculaire sur les équilibres entre phases des systèmes binaires ou à plusieurs constituants.

La première équation d'état cubique a été proposée par van der Waals en 1873. Elle a été suivie par de nombreuses autres équations d'état dites cubiques, dont celles de Redlich-Kwong (1949), Soave-Redlich-Kwong (1972) et Peng-Robinson (1976). Par la suite, de nombreuses équations, avec des fondements plus théoriques, ont été proposées.

La grande utilité d'une équation d'état est sa capacité à prédire les équilibres entre phases des mélanges binaires ou à plusieurs constituants. En effet, une équation d'état utilisée pour les fluides purs peut être valable pour les mélanges. Dans ce cas, un recours aux règles de mélange et règles combinées qui relient les propriétés des composés purs à celles du mélange est à effectuer.

Dans le cadre de ce travail, nous avons présenté, dans un premier temps, les principales équations d'état cubiques. Nous avons, également, mis l'accent sur leurs performances quant à leurs applications éventuelles aux équilibres entre phases.

Parmi ces nombreuses équations, nous avons appliqué les équations d'état de Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson afin de modéliser les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur de divers systèmes binaires contenant les réfrigérants dont les données expérimentales sont rapportées dans la littérature. Ces réfrigérants qui forment une classe de composés organiques très étudiés en raison de leur impact sur l'environnement ont été passés en revue dans ce manuscrit.

A ces deux équations d'état, les règles de mélange classiques ont été appliquées.

Pour certains systèmes binaires étudiés, les calculs ont été effectués en considérant $k_{ij} \neq 0$ afin de corrélérer les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur (P-x-y).

Les faibles valeurs de k_{ij} sont des fonctions indépendantes de la température; Elles peuvent, par conséquent, être utilisées pour prédire les mêmes diagrammes d'équilibres liquide-vapeur à d'autres températures (extrapolation).

Les valeurs des paramètres d'interaction k_{ij} , de l'équation d'état Peng-Robinson, sont, par ailleurs, comparables à celles obtenues à l'aide de l'équation d'état cubique SRK pour les mêmes systèmes.

Néanmoins, il est à signaler que, pour certains mélanges contenant les réfrigérants, ces équations sont insuffisantes quelque soit la règle de mélange utilisée.

La prédiction des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur nous a permis de montrer que les équations SRK et PR étaient capables de prédire, correctement, les courbes d'ébullition et de rosée, sur tout l'intervalle de composition (y compris au voisinage de $x_1 = 0$ et $x_2 = 1$) pour cette catégorie de systèmes.

Les résultats obtenus, dans ce travail, sont d'une importance particulière aussi bien du point de vue fondamental, pour la compréhension des équilibres entre phases et des interactions moléculaires, que pratique puisque les ingénieurs des industries pétrolière et chimique ont un réel besoin dans leurs travaux d'équations d'état dont les capacités prédictives sont importantes particulièrement aux hautes températures.

Résumé

Le présent mémoire est consacré à la modélisation des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur des mélanges des systèmes binaires contenant des réfrigérants.

Dans un premier temps, une revue générale concernant les réfrigérants a été présentée : définition, classification, nomenclature...

Dans un second, nous avons présenté les principales équations d'état dérivées de l'équation de van der Waals telles que les équations d'état cubiques. L'équation d'état de SRK et de PR sont appliquées aux calculs des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires des réfrigérants. Les résultats obtenus ont été comparés aux données expérimentales rapportées par divers auteurs.

Pour tous les systèmes étudiés en optimisant les valeurs des paramètres d'interaction binaires k_{ij} . Nous avons constaté que la plupart des diagrammes P-x-y sont correctement représentés par l'équation d'état de SRK et PR avec la règle de mélange quadratique. Pour certains systèmes, la modification de la règle de mélange joue un rôle très important.

Mots clés : Réfrigérants, Equations d'état cubiques, Règles de mélange, ELV.

Abstarct

The present work is devoted to modelling diagrams vapor-liquid equilibrium mixtures of binary systems containing refrigerants.

As a first step, a general review on refreigerants was introduced: definition, classification, nomenclature...

Secondly, we have presented the most known and used equtions of state derived from the van der Waals equation of state such as "cubic equations of state". SRK equation of state and PR are applied to the calculation of vapor-liquid equilibria of binary mixtures of refrigerants. The results were compared with experimental data reported for various authors.

For all investigated systems, using the optimized values of binary interaction parameters k_{ij} . The (P-x-y) diagrams were represented fairly well using SRK and PR equation of state with differents mixing rules.

Keywords: Refrigirants, Cubic equation of state, Mixing rules, VLE.

الملخص

يخصص هذا العمل إلى ندمجة التوازنات سائل-غاز للخلائط ثنائية التي تحتوي على مبردات.

كخطوة أولى قدمنا مدخلا عاما فيما يخص المبردات تعريفها وأنواعها وتسمياتها...

في الجزء الثاني تم تقديم أهم معادلات الحالة المشتقة من معادلة (vdw) مثل معادلة الحالة من الدرجة الثالثة. معادلة SRK و PR تم تطبيقهما في حساب التوازنات سائل-غاز للخلائط الثنائية من المبردات والنتائج المحصل عليها قرنت مع المعطيات التجريبية المأخوذة من عدة مراجع.

بالنسبة لكل نموذج مدروس المنحنيات (P-x-y) مثلث بشكل صحيح بالنسبة لمعادلة SRK و معادلة PR ايا كان قانون المزيج المستعمل و هذا بتصحيح قيم عوامل التفاعل الثنائية k_{ij} .

الكلمات المفتاح : المبردات، معادلات الحالة من الدرجة الثالثة، قوانين المزيج، التوازنات سائل-غاز.