

## Modélisation des équilibres Liquide-vapeur de nouveaux mélanges des fluides frigorigènes utilisés dans le domaine de réfrigération solaire

**Khelifa SALHI<sup>(a,b)</sup>, Mourad KORICHI<sup>(b)</sup>, Abdenour BOURABAA<sup>(a)</sup>**

<sup>(a)</sup> Centre de Développement des Energies Renouvelables, BP. 62, Bouzaréah, Algérie

<sup>(b)</sup> Laboratoire de Génie des Procédés, Université Kasdi Merbah, BP 511, 3000, Ouargla, Algérie

**E-mail : [kfsalhi@gmail.com](mailto:kfsalhi@gmail.com)**

**Résumé :** Le Protocole de Montréal a amené à fixer un calendrier d'arrêt de production et d'utilisation des fluides frigorigènes contenant des atomes de chlore, ces fluides représentaient plus de 90 % de l'ensemble des fluides utilisés. Les HFCs ont été proposés comme molécules de substitution aux CFC et HCFC. Depuis la mise en place du Protocole de Montréal (1987) et Kyoto (1997), Mais les HFC sont dans la liste des gaz à effet de serre dont les émissions doivent être limitées. Malheureusement, les propriétés des ces fluides purs ne sont pas identiques à celles des CFC, et c'est pourquoi des mélanges de fluides frigorigènes incluant les HFC sont étudiés. Le plus important dans l'étude des propriétés sont des propriétés lorsque l'équilibre liquide-vapeur.

Il existe deux approches pour le calcul des équilibres "liquide-vapeur" : l'approche symétrique et l'approche dissymétrique. Dans ce travail on propose une étude analytique d'une modèle thermodynamique de calcul basé sur l'approche dissymétrique. Nous sommes intéressées à la description de la méthode de contribution de groupes, particulièrement le modèle UNIFAC pour le calcul du coefficient d'activité (phase liquide) et Nous avons également calculé la fugacité par l'équation de Peng- Robinson (phase vapeur). ce modèle appliquée sur quelque mélange surtout les mélange contient les fluides naturel (HC)

**Mots clés :** solaire ; fluides frigorigènes ; modèle UNIFAC ; coefficient d'activité ; HFC et HC

### 1. Introduction :

L'industrie frigorifique est aujourd'hui touchée de plein fouet par les directives consécutives au protocole de Montréal (1987) et aux accords de Kyoto (1997) sur l'utilisation des fluides frigorigènes

En effet, l'utilisation des CFC (chlorofluorocarbures) est interdite et celle des HCFC (hydro chlorofluorocarbures) est soumise à une réglementation de plus en plus sévère du fait de leur contribution à la diminution de la couche d'ozone. Les dérivés halogénés dont les propriétés physiques correspondant aux critères du protocole de Montréal sont les HFC (hydro fluorocarbures) sont eux aussi incriminés du fait de leur contribution à l'effet de serre et doivent être utilisés avec parcimonie. C'est dans ce contexte général que se développent des recherches de solutions alternatives. Une alternative à ces frigorigènes condamnés est l'utilisation des fluides tel que le butane, l'isobutane, le propane ou encore l'ammoniac. Malgré une efficacité énergétique reconnue, ces fluides ont des limites en termes de sécurité de manipulation. D'autres recherches s'orientent vers le développement de nouveaux fluides possédant une efficacité énergétique intéressante tout en restant neutres vis-à-vis de l'environnement. Ainsi on peut envisager que dans le futur des mesures restrictives de production de tout composé halogéné seront adoptées. Cela va créer un problème au niveau des systèmes frigorifiques actuellement utilisés ou eux même subiront des modifications Deux axes d'évolution sont envisagés :

-Recherche des fluides frigorigènes sans effet serre et sans effet sur la couche d'ozone, possédant des caractéristiques similaires aux CFC utilisés dans les systèmes frigorifique.

-Mise au point de développement d'autres systèmes frigorifiques.

### 2. But de travail :

Notre objective dans ce travail est élaboration d'un outil de calcul des propriétés thermodynamiques des fluides frigorifiques les plus utilisés dans le domaine du froid de type (HFC et HC). Le choix des paramètres à définir s'est porté sur les domaines vapeur et liquide du fluide. En effet, ces deux domaines permettent le plus d'intérêt pour les calculs des machines frigorifiques.

### 3. Chiox du model :

Le problème de calcul d'équilibre liquide – vapeur, le non idéalité en phase liquide. Pour calculer les propriétés thermodynamique de base en utilise, une équation d'état

Pour la phase vapeur et une équation décrivant le non idéalité de la phase liquide.

Le calcul d'un équilibre de phase est fondamentalement basé sur la résolution du système d'équation suivant [1]:

$$P\varphi_i^v(T, P, y_i)y_i = P_s\varphi_i^v(T, P_s)\gamma_i(T, x_i)x_i \exp\left(\int_{P_s}^P \frac{v_i^l}{RT} dP\right) \quad (1)$$

$\varphi_i^v$  :Le coefficient de fugacité est égal :

$$\varphi_i(T, P, y_i) = \frac{f(T, P, y_i)}{P y_i} \quad (2)$$

D'après la thermodynamique classique, on peut aussi aboutir à l'expression suivante

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left( \bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (3)$$

Le volume molaire partiel  $\bar{v}_i$  du constituant i peut être obtenu par différentiation de l'équation d'état du mélange gazeux qui est souvent de la forme  $V = V(T, P, N_i)$  et où dans ce travail, celle du Peng et Robinson.

### 3.1 Méthodes de calcul du coefficient d'activité :

La notion de non idéalité a imposé d'introduire un coefficient d'activité  $\gamma_i$  pour la phase liquide. Ce coefficient apparaît aussi dans la relation thermodynamique de Gibbs-Duhem qui s'écrit pour un mélange :

$$\sum_{i=1}^n x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (4)$$

Ce coefficient d'activité individuels  $\gamma_i$  sont reliés à l'énergie libre d'excès par différentiation :

$$RT \ln \gamma_i = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, j \neq i} \quad (5)$$

Avec R la constant des gaz parfait, T la température,  $n_i$  le nombre de moles du constituant i

Différents modèles proposent divers représentations de l'énergie libre en fonction de la concentration .dans ce travail en utilisent Modèle UNIFAC

#### 3.1.1 Modèle UNIFAC (UNIQUAC fonctionnal group activité coefficient) :

Le modèle UNIFAC (de FREDENSLUND-JONES-PRAUSNITZ (1975) [1]). Dérivé du modèle UNIQUAC, il permet de calculer le coefficient d'activité pour des mélanges. Selon ce modèle le coefficient d'activité est la somme d'une contribution combinatoire et l'autre résiduelle. La première prend en considération la forme et le facteur géométrique de la molécule par contre, la deuxième concerne particulièrement les interactions entre les différents groupes formant la molécule. Donc le coefficient d'activité  $\gamma_i$  du composant i dans un mélange multi composants est donné par la relation suivante : [1,2,3]

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (6)$$

Le terme combinatoire est calculé par :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \left( \frac{Z}{2} \right) q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + I_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j I_j \quad (7)$$

Et

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{K=1}^n v_K^i (\ln \Gamma_K - \ln \Gamma_K^i) \quad (8)$$

$\Gamma_K =$  Coefficient d'activité résiduel du groupe K dans le mélange

Coefficient d'activité résiduel du groupe K dans la solution de référence, ne contenant que des molécules

$\Gamma_K^i =$  Le coefficient d'activité résiduel est calculé par les équations ci-après :

$$\ln \Gamma_K = Q_K \left[ 1 - \ln \left( \sum_{m=1}^n \theta_m \varphi_{mK} \right) - \sum_{m=1}^n \left( \frac{\theta_m \varphi_{Km}}{\sum_{n=1}^n \theta_n \varphi_{nm}} \right) \right] \quad (9)$$

Les paramètres d'équations (7) (8) (9) Détaillé dans la référence [1]

L'utilisation du modèle UNIFAC dépend de la disponibilité des d'interaction, ce qui n'est pas le cas .ces derniers sont évaluées à partir des données expérimentales d'équilibre de phase qui ne sont pas difficilement accessibles. Peu de modèles ont été développés qui permettent le calcul des paramètres d'interaction théoriquement. (Exemple Meniai et Newsham [4]).

### 3.2 Estimation de propriétés par la méthode des contributions de groupes :

Dans cette section on montre comment calculer certaines propriétés assez importantes pour les réfrigérants par les méthodes de contribution des groupes et par la même occasion démontrer la compatibilité et l'importance de ces dernières pour toute stratégie ou technique de conception de substituts aux CFC 's, qui se base sur la 'construction' progressive d'une molécule qui aura éventuellement les propriétés désirées.

#### 3.2.1 Calcul des propriétés critiques :

Les propriétés critiques sont nécessaires pour l'évaluation des systèmes faisant intervenir des réfrigérants et leur calcul est basé sur méthode de Joback [5], qui est juste une modification de celle de contribution de groupes

de Lydersen [6] de par la plus grande disponibilité de données expérimentales et le développement de techniques de statistiques assez fiables permettant une plus grande précision dans la détermination des contributions de groupes optimales.

### 3.2.1.a La température la pression et le volume critique :

Les relations proposées pour le calcul ces propriétés critiques sont les suivantes[7] :

$$T_c = T_b \left( 0.584 + 0.965 \sum \Delta_T - \left( \sum \Delta_T \right)^2 \right)^{-1} \quad (10)$$

$$P_c = \left( 0.113 + 0.0032na - \sum \Delta_p \right)^{-2} \quad (11)$$

$$V_c = 17.5 + \sum \Delta_v \quad (12)$$

Avec  $T_c$  et  $T_b$  température critique et normales d'ébullition en (Kelvins),  $P_c$  la pression critique en (bar),  $V_c$  le volume critique en (cm<sup>3</sup>/mole),  $na$  nombre d'atome dans la molécule et  $\Delta_T$ ,  $\Delta_p$ ,  $\Delta_v$  sont les contributions de groupes pour les propriétés critiques et dont les valeurs pour différents groupes sont rapportées dans [1] et la sommation est travers tous les groupes formant la molécule considérée.

La température d'ébullition est elle même calculée selon la méthode de contribution de groupes de Joback [4] selon la relation suivante :

$$T_b = 198 + \sum \Delta_b \quad (13)$$

$\Delta_b$  : est la contribution de groupe pour la température d'ébullition

$\omega$  : est le facteur acentrique, en utilisant la relation suivante [8,9]:

$$\omega = \frac{-\ln P_c - 5.92714 + 6.09648 \theta^{-1} + 1.28862 \ln \theta - 0.169347 \theta^6}{15.2518 - 15.687 \theta^{-1} - 13.472 \theta + 0.43577 \theta^6} \quad (14)$$

Il faut noter que beaucoup d'autres propriétés peuvent aussi être calculées selon les méthodes de contribution de groupes, mais on a énuméré seulement celles qui ont été utilisées dans ce travail.

Donc on a pu avoir la possibilité de calculer des propriétés assez importantes pour le cas de la conception de réfrigérants, pour la simple raison que tout CFC, HCFC et HFC ne sont formés que de groupements alkyl (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH), chlore (Cl), et fluor (F). Ceci procure aussi un outil indispensable permettant de tester et d'examiner les différents composés candidats pour ce type de problèmes, en calculant leurs propriétés fondamentales.

### 3.2 Equation d'état de la phase vapeur :

En effet l'équation d'état de phase vapeur choisie dans cette étude est l'équation d'état de Peng – Robinson[2] ces dernières proposent une équation d'état nouvelle. Dont le terme d'attraction a été conçu dans le but de mieux présenter les volumes liquides des substances à molécules non sphériques. La forme de cette équation est :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (15)$$

La forme cubique de l'équation de PR s'écrit :

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (16)$$

La modification de Peng – Robinson a amélioré sensiblement la prédiction de la densité liquide dont les écarts varient entre 5% pour des températures réduites inférieures à 0,65 à 15% au voisinage du point critique. [2] L'expression du coefficient de fugacité est obtenue par l'équation de Peng – Robinson comme suite :

$$\ln \phi_i = -\ln(Z-B) + (Z-1)B_i - \frac{A}{2^{1/5}B} [A_i - B_i] \ln \left( \frac{Z + (\sqrt{2}+1)B}{Z - (\sqrt{2}-1)B} \right) \quad (17)$$

Les paramètres d'équations (15) (16) (17) Détaillé dans la référence [2]

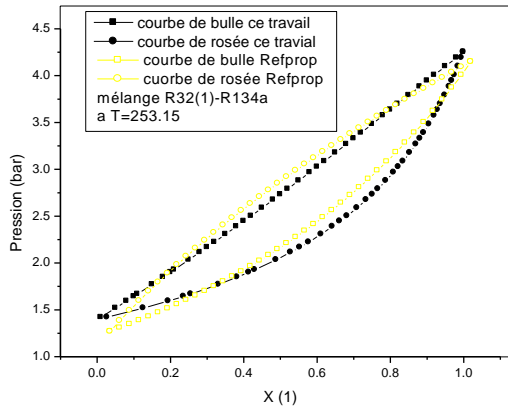
## 4. Résultats :

Ces programmes qui utilisent la méthode de contribution des groupes pour calculer le coefficient d'activité dans la phase liquide et l'équation d'état de Peng – Robinson pour calculer la fugacité dans la phase vapeur. Et nous avons comparé avec les résultats donnés par le logiciel Refprop [10] pour les systèmes suivants:

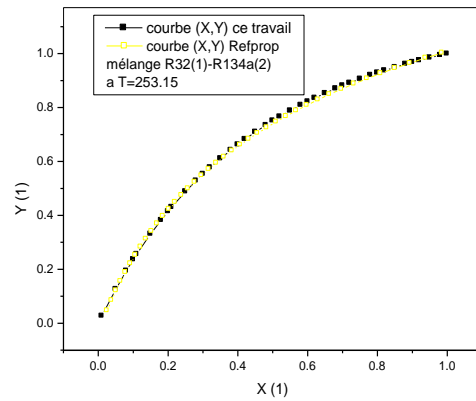
### 4.1 Le mélange R32 + R134a:

**Tableau 1:** Propriétés et la répartition de groupes du R32 et R134a

Couple fluide	Tc(k)	Tb(k)	Pc(bar)	$\omega$	Les groupes	$v_i^{(0)}$	R <sub>j</sub>	Q <sub>j</sub>
R32 CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	351.26	221.5	57.77	0.277	CH <sub>2</sub>	1	0.6744	0.540
					F	2	0.3771	0.44
R134a C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	374.27	247.07	40.65	0.326	CH	2	0.4469	0.228
					F	4	0.3771	0.44



**Figure 1:** comparaison des digrammes isotherme calculé et donner par le logiciel Refprop du system R32-R134a

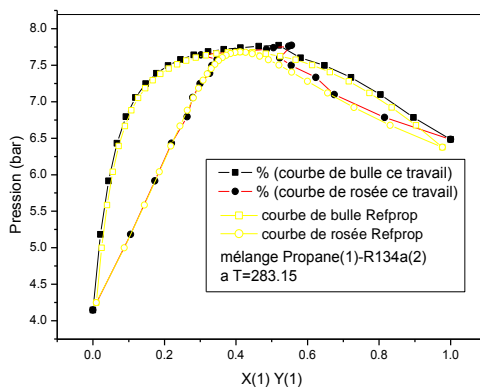


**Figure 2:** comparaison des digrammes (X, Y) calculé et donner par le logiciel Refprop du system R32-R134a

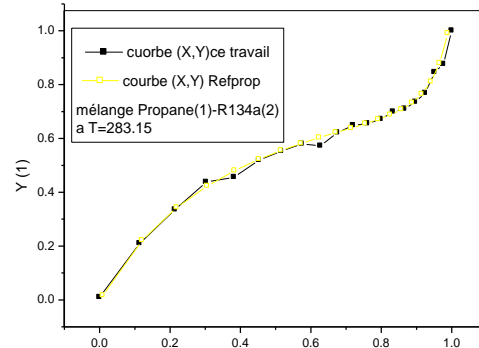
#### 4.2 Le mélange R290 (propane) +R134a :

**Tableau 2 :** Propriétés et la répartition de groupes du R290et R134a

Couple fluide	Tc(k)	T <sub>b</sub> (k)	Pc(bar)	$\omega$	Les groups	$v_i^{(j)}$	R <sub>j</sub>	Q <sub>j</sub>
R134a C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	374.27	247.07	40.65	0.326	CH	2	0.4469	0.228
					F	4	0.3771	0.44
R290 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	369.83	231.02	42.48	0.152	CH <sub>3</sub>	2	0.9011	0.848
					CH <sub>2</sub>	1	0.6744	0.540



**Figure 3 :** comparaison des digrammes isotherme calculé et donner par le logiciel Refprop du system R290- R134a



**Figure 4:** comparaison des digrammes (X, Y) calculé et donner par le logiciel Refpro du system R290- R134a

### 5. Discussion de résultat:

le system R290- R134a présente un azéotrope

L'azéotrope tel que les compositions de la phase vapeur et la phase liquide sont identique

Le mélange dont la composition correspond au maximum de la courbe d'ébullition, est appelé azéotrope, il émet une vapeur de même titre que la liquide. Les courbes d'ébullitions et de rosée sont toutes deux tangentes au même point.

L'azéotrope bout à une température constante et sa vapeur se condense à la même température, comme s'il s'agissait d'un corps pur [11].

Ce sont les mélanges réels les plus proches du mélange idéal. Les allures des courbes des deux sortes de diagrammes isobares sont comparables à celles du modèle idéal. Sur le diagramme isotherme la courbe d'ébullition n'est plus une droite. <sup>(12,13)</sup>

## 6. Conclusion:

Nous avons étudié différents systèmes de réfrigération aux températures d'études, certains de ces systèmes ont un comportement azéotropique surtout les mélanges contiennent un hydrocarbure (R32+R290) (R290+R134a). D'après les figures on constate que les résultats de Refprop et ceux obtenus par la modélisation sont en très bon accord d'où la disponibilité d'un outil assez important qui permet toute simulation du fonctionnement de la machine frigorifique. Donc finalement le modèle donne une bonne représentation des équilibres liquide-vapeur à température ou pression constante pour les systèmes considérés. Les valeurs calculées en bon accord avec les données expérimentales (Refprop); elles ont également des allures typiques pour d'autres systèmes. Ce qui permet ainsi la validation des théories de contribution de groupement.

## 7. Nomenclature:

symbol	Designation	Unite
a	Paramètre de l'équation de Peng – Robinson	j/kg
$A_{mn}$	Paramètre d'interaction entre les groupes fonctionnelles	-
b	Paramètre de l'équation de Peng – Robinson	j/kg
Cp	Chaleur spécifique	j/mole.k
f	L'énergie libre de Helmholtz	Kj/kg
$f_i$	Fugacité de constituant i	-
$f_i^0$	Fugacité à saturation de constituant i	-
k	Rapport des coefficients isentropiques	-
$K_{ij}$	Coefficient d'interaction dans l'équation de Peng – Robinson	-
$K_s$	coefficient isentropique	-
M	la masse molaire du fluide	Kg/mole
n	Nombre de mole	-
$n_a$	Nombre d'atome dans la molécule	-
P	pression	Pa
$P_i$	Pression du constituant i	Pa
$P_i^s$	Pression de saturation du constituant i	Pa
R	constante de gaz parfait	$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
r	constante de gaz réel	$\text{JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$
T	température	k
$T_b$	Température d'ébullition	k
U	énergie interne	Kj/kg
V	volume molaire	Kg/mole
$V^s$	Volume de saturation	$\text{Cm}^3/\text{mole}$
X	Fraction molaire de liquide	-
Y	Fraction molaire de vapeur	-
z	facteur de compressibilité	-

## 8. Références:

- [1] Bruce E.P, Prausnitz J.M, John P.O., 'the properties of gases and liquids' 5<sup>ème</sup> édition 2001
- [2] Chitour. C. Raffinage Office des publications universitaires 1998,1999
- [3] HADJ-KALI Mohamed Kamel "Application de la simulation moléculaire pour le calcul des équilibres liquide – vapeur des nitriles et pour la prédiction des azéotropes" thèse de doctorat l'institut national polytechnique de Toulouse 08.09.2004
- [4] Meniai, A.H and Newsham, D.M.T, "Computer-aided Methode for interaction parameter calculations" Trans IChemE, Vol 73, Part, pp842-848, September 1955
- [5] Joback K.G., thesis in Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology.
- [6] Lydersen A.L., "Estimation of Critical properties of organic compounds"
- [7] Pitzer K.S, Lippman D.Z., Curl R.F, Huggins C.M, Petersen D.E., "the volumetric and thermodynamic properties of fluids .II: Compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporisation", J.Am.Chem.Soc. 77, 3 433. (1955)
- [8] Lee B.I., Kessler M.G., "A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states", ALCHE J., 21, 510, (1975)
- [9] C.A. Passut et R.P. Danner, Ind .Eng.Chem.Process.Design. Dev., Vol 12, N°3(1973)
- [10] Eric W. Lemmon Marcia L. Huber Mark O. McLinden "Refprop reference fluid thermodynamic and transport properties" NIST Standard Reference Database 23. Version 7
- [11] BOUCIF BELHACHEMI "Etude des équilibres :équilibre liquide – vapeur , liquide – liquide , équilibre liquide – solide" , Office des publications Universitaires, Alger.(1993)