



Université Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd
Faculté de Technologie
Département de Génie Mécanique



Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de :
Doctorat troisième cycle (L.M.D)
Option : Énergétique

Sous le Thème :

Etude thermodynamique des systèmes ternaires :
Application sur les cycles frigorifiques

Présentée par :

MAALEM Youcef

Devant le jury composé de :

M. BENMOUSSA Hocine	Prof.	Université de Batna 2	Président
M. MADANI Hakim	Prof.	Université de Batna 2	Rapporteur
M. FEDALI Saida	MCB.	Université de Batna 2	Co-Rapporteur
M. DEMAGH Yassine	MCA.	Université de Batna 2	Examineur
M. FAHLOUL Djamel	Prof.	Université de Batna 1	Examineur
M. MERZOUGUI Abdelkrim	Prof.	Université de Biskra	Examineur

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont tout premièrement à DIEU tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donnée durant ces longues années d'études afin que je puisse arriver à ce stade.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Professeur MADANI Hakim, professeur à l'université de Batna 2, d'avoir dirigé ce travail me faisant ainsi bénéficiaire de son savoir et de son expérience et mon Co-directeur de thèse, Dr FEDALI Saida, Maître de Conférences « B » à l'université de Batna 2. Merci pour le soutien, l'attention et le temps qu'ils m'avaient accordé pour la réalisation de ce travail dans les meilleures conditions.

Je remercie aussi Dr Tamene Youcef, Maître de Conférences « A » à l'université de Batna 2 pour son aide précieuse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur BENMOUSSA Hocine, professeur à l'université de Batna 2 qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Mes vifs remerciements vont également à ,Monsieur DEMAGH Yassine, Maître de Conférences « A » à l'université de Batna 2, Monsieur FAHLOUL Djamel, professeur à l'université de Batna 1, Monsieur MERZOUGUI Abdelkrim, professeur à l'université de Biskra pour avoir bien voulu juger ce travail et participer à cette commission.

Mes remerciements vont aussi à mes amies, mes collègues et ma famille, pour les conseils et le soutien moral.

Je remercie, également, toute personne qui a participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail, j'espère que ce dernier soit la bonne expression de ma gratitude.

Table des matières

Remerciements	
Nomenclature	I
Liste des figures	IV
Liste des tableaux	VIII
Introduction générale	1
1. Positionnement du sujet	1
2. Problématique	2
3. Organisation de la thèse	3
Bibliographie	4

Chapitre I : Etat de l'art et revue bibliographique

I.1. Introduction	7
I.2. Généralités	7
I.2.1. Les fluides frigorigènes	7
I.2.1.1. Classification des fluides frigorigènes	9
I.2.2. Processus de réfrigération à compression de vapeur	10
I.2.2.1. Cycle et composants de système frigorifique à compression de vapeur	11
I.2.3. Exigences des fluides de travail	12
I.2.4. Aspect environnemental des fluides frigorigènes	13
I.2.5. Codification des réfrigérants	14
I.3. Revue de littérature	16
I.3.1. Recherches réalisées sur le comportement azéotropique des réfrigérants	16
I.3.2. Recherches réalisées sur les systèmes de réfrigération à éjecteur	17
I.4. Objectifs spécifiques	20
I.5. Réfrigérants usuels	21
I.6. Conclusion	21
Bibliographie	23

Chapitre II : Modélisation des propriétés thermodynamiques des systèmes ternaires

II.1. Introduction	29
II.2. Qu'est-ce un mélange azéotrope ?	29
II.2.1. Point azéotrope et lieu du point azéotrope	30

II.3. Méthodologie de calcul des propriétés azéotropiques en mélanges	32
II.3.1. Méthode de la volatilité relative	32
II.3.2. Méthode des coefficients d'activité	33
II.3.2.1. Modèle de Wilson	33
II.3.2.2. Modèle NRTL (Non Random Two Liquids)	34
II.4. Modèle thermodynamique pour les mélanges binaires et ternaires	37
II.4.1. Equation d'état de Peng-Robinson (PR1976)	38
II.4.2. Fonction alpha de Mathias-Copeman	39
II.4.3. Règle de mélange de Wong-Sandler	39
II.4.4. Modèle de l'énergie d'excès de Gibbs	39
II.5. Conclusion	40
Bibliographie	41

Chapitre III : Résultats et discussion : Partie I

III.1. Introduction	45
III.2. Etude d'azéotrope	45
III.2.1. Détermination de l'azéotrope par la méthode de la volatilité relative	46
III.2.1.1. Prédiction de la position des azéotropes	46
III.2.1.2. Détermination de la position des azeotropes	48
III.2.2. Calcul du point azéotropique en utilisant la méthode des coefficients d'activité	48
III.3. Illustration graphique du comportement thermodynamique des mélanges	50
III.3.1. Systèmes binaires R13I1+R600a, R13I1+R1234ze et R1234ze+R600a	50
III.3.2. Système ternaire R600a+R1234ze+R13I1	53
III.3.3. Systèmes binaires R134a+R1234yf, R134a+R600a et R1234yf+R600a	54
III.3.4. Système ternaire R134a+R1234yf+R600a	56
III.3.5. Systèmes binaires R152a+R134, R152a+R600a et R134+R600a	58
III.3.6. Système ternaire R600a+R152a+R134	61
III.3.7. Systèmes binaires R32+R161, R161+R1234ze et R32+R1234ze	62
III.3.8. Système ternaire R32+R161+R1234ze	64
III.4. Conclusion de la partie I	65
Bibliographie	67

Chapitre IV : Description et modélisation des cycles

IV.1. Introduction	71
IV.2. Technologie des éjecteurs	71

IV.3. Description des configurations des cycles étudiés	73
IV.3.1. Cycle de réfrigération conventionnel à compression de vapeur	73
IV.3.2. Cycle de réfrigération à compression / éjection	74
IV.3.3. Cycle de réfrigération à compression /éjecteur / surpresseur	75
IV.3.4. Cycle de réfrigération à compression / éjecteur / échangeur	76
IV.4. Analyse énergétique des cycles	77
IV.4.1. Modélisation de l'éjecteur	78
IV.4.1.1. Modèle de la tuyère primaire	78
IV.4.1.2. Modèle de la chambre d'aspiration	78
IV.4.1.3. Modèle de la chambre de mélange	79
IV.4.1.4. Modèle du diffuseur	79
IV.4.2. Modèles des autres composants des cycles de réfrigération	81
IV.4. Conclusion	82
Bibliographie	83

Chapitre V : Évaluation de la performance des cycles

V.1. Introduction	86
V.2. Validation du modèle énergétique	86
V.3. Illustration graphique des résultats de l'analyse énergétique des cycles	86
V.3.1. Influence de la variation de la température de condensation	87
V.3.2. Influence de la variation de la température de l'évaporation	94
V.4. Conclusion de la partie II	101
Bibliographie	103
Conclusion générale et perspectives	105
Annexes	
Travaux réalisés au cours de la thèse	
Résumés	

Nomenclature

Alphabet latin

Symbole	Désignation	Unité
A	Aire de section de l'éjecteur	[m ²]
<i>a</i>	Paramètre de l'équation d'état (paramètre énergétique)	[J.m ³ .mol ⁻²]
<i>b</i>	Paramètre de l'équation d'état (covolume molaire)	[m ³ .mol ⁻¹]
<i>C1, C2, C3</i>	Coefficient de Mathias-Copeman	-
<i>c</i>	Constante numérique égale à -0.62323	-
G	Enthalpie libre de GIBBS	[J]
<i>g</i>	Enthalpie libre de GIBBS molaire	[J.mol ⁻¹]
<i>K_i</i>	Coefficient de partage du constituant <i>i</i>	-
P	Pression	[MPa]
R	Constante universelle des gaz parfait	[J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
T	Température	[K ou °C]
V	Volume molaire	[m ³ .mol ⁻¹]
V	Phase vapeur	-
L	Phase liquide	-
<i>x</i>	Fraction molaire de la phase liquide	-
<i>y</i>	Fraction molaire de la phase vapeur	-
<i>h</i>	Enthalpie spécifique	[kJ.kg ⁻¹]
<i>s</i>	Entropie spécifique	[kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
<i>w</i>	Travail mécanique	[kJ.kg ⁻¹]
<i>q</i>	Quantité de chaleur échangée	[kJ.kg ⁻¹]
<i>m</i>	Débit massique	[kg.s ⁻¹]
<i>x</i>	Titre de vapeur	-
<i>v</i>	Vitesse de l'écoulement du fluide frigorigène	[m.s ⁻¹]

Lettre grecques

Symbole	Désignation	Unité
$\alpha(T)$	Fonction alpha	-
α_{ij}	Volatilité relative	-
τ_{ji}, τ_{ij}	Paramètres d'interaction binaire NRTL	-

k_{ij}	Paramètre d'interaction binaire entre les molécules i et j	-
γ_i	Coefficient d'activité du constituant i	-
Ω_a	Constate intervenant dans le paramètre a d'une équation d'état cubique	-
Ω_b	Constate intervenant dans le paramètre b d'une équation d'état cubique	-
μ	Rapport d'entraînement	-
ρ	Masse volumique	[kg.m ⁻³]
π	Rapport de compression	-
η	Rendement isentropique (%)	-
ε	Efficacité de l'échangeur (%)	-
β	Rapport de compression de surpresseur	-

Indices et exposants

Symbole	Désignation
c	Critique
i,j	Espèce moléculaire
L	Liquide
V	Vapeur
sat	Saturation
az	Propriété azéotrope
cal	Propriété calculée
exp	Propriété expérimentale
1	Substance pure plus volatile
2	Substance pure moins volatile
p	Fluide (ou tuyère) primaire
s	Fluide (ou tuyère) secondaire
entrée	Entrée
evap	Evaporateur
is	Processus isentropique
sortie	Sortie
comp	Compresseur
cond	Condenseur
m	Relatif à la chambre de mélange

d	Diffuseur
froid	Fluide froid
chaud	Fluide chaud
sc	Surchauffe
sr	Sous-refroidissement
vd	Vanne de détente
sep	Séparateur
surp	Surpresseur
c	Processus de condensation
e	Processus d'évaporation
IHX	Echangeur interne

Abréviations

Symbole	Désignation
COP	Coefficient de performance
GWP	Global warming potential (Potentiel de réchauffement global)
ODP	Ozone Depletion Potential (Potentiel de destruction de la couche d'ozone)
CFC	Chlorofluorocarbures
HCFC	Hydrochlorofluorocarbures
HFC	Hydrofluorocarbures
HFO	Hydrofluoroolefins
ERC	Ejector Refrigeration Cycle
BC	Basic cycle
ERC+B	Ejector refrigeration cycle with booster compressor
ERC+IHX	Ejector refrigeration cycle with heat exchanger
PR	Peng-Robinson
MC	Mathias-copman
WS	Wang-sandler
NRTL	Non random two liquids
Wilson	Wilson
BIASU	Biais
MRDU	Déviation relative de valeurs absolues
REFPROP	Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1	Les principaux axes de recherche	7
Figure I.2	Évolution des fluides frigorigènes	8
Figure I.3	Classification des réfrigérants	9
Figure I.4	Diagramme énergétique d'une machine frigorifique à compression mécanique	10
Figure I.5	Eléments constitutifs de l'installation frigorifique à compression de vapeur simple	11
Figure I.6	Cycles thermodynamique de l'installation frigorifique à compression de vapeur simple	12
Figure I.7	Impact des fluides frigorigènes sur l'environnement	13

Chapitre II

Figure II.1	Schéma illustre le comportement des mélanges azéotropes et zéotropes	30
Figure II.2	Illustration d'un système azéotrope binaire dans un diagramme isotherme	31
Figure II.3	Illustration d'un système azéotrope ternaire dans un diagramme isotherme	31
Figure II.4	Structure de calcul d'azéotrope	32
Figure II.5	Organigramme de calcul des propriétés azéotropiques à partir de la méthode de la volatilité relative	33
Figure II.6	Organigramme de calcul des propriétés azéotropiques à partir de la méthode des coefficients d'activités	37
Figure II.7	Organigramme de modèle thermodynamique utilisé	38

Chapitre III

Figure III.1	Equilibre liquide-vapeur du système binaire R13I1+R600a	50
Figure III.2	Equilibre liquide-vapeur du système binaire R13I1+R1234ze	51
Figure III.3	Equilibre liquide-vapeur du système binaire R1234ze+R600a	51
Figure III.4	Diagrammes ternaires du système R600a+R1234ze+R13I1 aux différentes isothermes	53
Figure III.5	Equilibre liquide-vapeur du système binaire R134a+R1234yf	54

Figure III.6	Equilibre liquide-vapeur du système binaire R134a+R600a	54
Figure III.7	Equilibre liquide-vapeur du système binaire R1234yf+R600a	55
Figure III.8	Diagrammes ternaires du système R134a+R1234yf+R600a aux différentes isothermes	57
Figure III.9	Equilibre liquide-vapeur du système binaire R152a+R134	58
Figure III.10	Equilibre liquide-vapeur du système binaire R152a+R600a	58
Figure III.11	Equilibre liquide-vapeur du système binaire R134+R600a	59
Figure III.12	Diagrammes ternaires du système R600a+R152a+R134 aux différentes isothermes	61
Figure III.13	Equilibre liquide-vapeur du système binaire R32+R161	62
Figure III.14	Equilibre liquide-vapeur du système binaire R161+R1234ze	62
Figure III.15	Equilibre liquide-vapeur du système binaire R32+R1234ze	63
Figure III.16	Diagrammes ternaires du système R32+R161+R1234ze aux différentes isothermes	65

Chapitre IV

Figure IV.1	Les éjecteurs	71
Figure IV.2	Schéma de différentes parties de l'éjecteur	72
Figure IV.3	Vue schématique d'un éjecteur et évolutions de la pression et de la vitesse en fonction de la position	72
Figure IV.4	Schéma de principe d'un éjecteur à section constante (a) et à pression constante (b)	73
Figure IV.5	Schéma de principe (a) et diagramme P-h (b) du cycle de réfrigération conventionnel	74
Figure IV.6	Schéma de principe (a) et diagramme P-h (b) du cycle de réfrigération à compression /éjecteur	75
Figure IV.7	Schéma de principe (a) et diagramme P-h (b) du cycle de réfrigération à compression /éjecteur/surpresseur	76
Figure IV.8	Schéma de principe (a) et diagramme P-h (b) du cycle de réfrigération à compression /éjecteur/ échangeur	76
Figure IV.9	Algorithme de modèle de l'éjecteur	80
Figure IV.10	Schéma illustrant l'échange de données entre les blocs de simulation	82

Chapitre V

Figure V.1	Comparaisons de nos résultats avec ceux de la littérature de Li et al	86
-------------------	---	----

Figure V.2	Comparaison du COP des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération conventionnel	87
Figure V.3	Comparaison du q des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération conventionnel	88
Figure V.4	Comparaison du COP des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à compression/éjection	89
Figure V.5	Comparaison du μ des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à compression/éjection	89
Figure V.6	Comparaison du q des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à compression/éjection	90
Figure V.7	Comparaison du COP des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à compression /éjecteur/surpresseur	91
Figure V.8	Comparaison du μ des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à compression /éjecteur/surpresseur	91
Figure V.9	Comparaison du q des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à compression /éjecteur/surpresseur	92
Figure V.10	Comparaison du COP des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à échangeur/éjecteur	93
Figure V.11	Comparaison du μ des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à échangeur/éjecteur	93
Figure V.12	Comparaison du q des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à échangeur/éjecteur	94

Figure V.13	Comparaison du COP des différents fluides étudiés en fonction de la température de l'évaporateur pour le cycle de réfrigération de base	95
Figure V.14	Comparaison du q des différents fluides étudiés en fonction de la température de l'évaporateur pour le cycle de réfrigération de base	95
Figure V.15	Comparaison du COP des différents fluides étudiés en fonction de la température de l'évaporateur pour le cycle de réfrigération à compression/éjection	96
Figure V.16	Comparaison du μ des différents fluides étudiés en fonction de la température de l'évaporateur pour le cycle de réfrigération à compression/éjection	96
Figure V.17	Comparaison du q des différents fluides étudiés en fonction de la température de l'évaporateur pour le cycle de réfrigération à compression/éjection	97
Figure V.18	Comparaison du COP des différents fluides étudiés en fonction de la température de l'évaporateur pour le cycle de réfrigération à compression /éjecteur/surpresseur	98
Figure V.19	Comparaison du μ des différents fluides étudiés en fonction de la température de l'évaporateur pour le cycle de réfrigération à compression /éjecteur/surpresseur	98
Figure V.20	Comparaison du q des différents fluides étudiés en fonction de la température de l'évaporateur pour le cycle de réfrigération à compression /éjecteur/surpresseur	99
Figure V.21	Comparaison du COP des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à échangeur/éjecteur	100
Figure V.22	Comparaison du μ des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à échangeur/éjecteur	100
Figure V.23	Comparaison du q des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à échangeur/éjecteur	101

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1	Caractéristiques physique et l'impact environnemental des différents réfrigérants	21
--------------------	---	----

Chapitre II

Tableau II.1	Paramètres de l'équation de PR	39
---------------------	--------------------------------	----

Chapitre III

Tableau III.1	Systèmes étudiés pour la partie I	45
Tableau III.2	Prédiction d'azéotrope pour le système ternaire R600a+R152a+R134 à partir de leurs mélanges binaires	46
Tableau III.3	Prédiction d'azéotrope pour le système ternaire R32+R161+R1234ze à partir de leurs mélanges binaires	47
Tableau III.4	Prédiction d'azéotrope pour le système ternaire R600a+R131I+R1234ze à partir de leurs mélanges binaires	47
Tableau III.5	Prédiction d'azéotrope pour le système ternaire R134a+R1234yf+R600a à partir de leurs mélanges binaires	48
Tableau III.6	Résultats de calculs de la position d'azéotrope des systèmes ternaires par la méthode de la volatilité relative	48
Tableau III.7	Résultats de calculs de la position d'azéotrope des systèmes ternaires par le modèle du NRTL	49
Tableau III.8	Résultats de calculs de la position d'azéotrope des systèmes ternaires par le modèle du Wilson	49
Tableau III.9	Valeurs de MRD et Biais du système R131I+R600a	52
Tableau III.10	Valeurs de MRD et Biais du système R131I+R1234ze	52
Tableau III.11	Valeurs de MRD et Biais du système R1234ze+R600a	52
Tableau III.12	Valeurs de MRD et Biais du système R600a+R1234ze+R131I	54
Tableau III.13	Valeurs de MRD et Biais du système R134a+R1234yf	56
Tableau III.14	Valeurs de MRD et Biais du système R134a+R600a	56
Tableau III.15	Valeurs de MRD et Biais du système R1234yf+R600a	56
Tableau III.16	Valeurs de MRD et Biais du système R134a+R1234yf+R600a	58
Tableau III.17	Valeurs de MRD et Biais du système R152a+R134	60

Tableau III.18	Valeurs de MRD et Biais du système R152a+R600a	60
Tableau III.19	Valeurs de MRD et Biais du système R134+R600a	60
Tableau III.20	Valeurs de MRD et Biais du système R600a+R152a+R134	61
Tableau III.21	Valeurs de MRD et Biais du système R32+R161	63
Tableau III.22	Valeurs de MRD et Biais du système R161+R1234ze	64
Tableau III.23	Valeurs de MRD et Biais du système R32+R1234ze	64
Tableau III.24	Valeurs de MRD et Biais du système R32+R161+R1234ze	65

Chapitre IV

Tableau IV.1	Relations des composants des cycles étudiés	82
---------------------	---	----

Chapitre V

Tableau V.1	Conditions de fonctionnement pour la simulation des cycles	87
--------------------	--	----

Introduction générale

Introduction générale

Pourquoi avons-nous besoin de nouveaux réfrigérants ? :

Contexte, enjeux, et objectifs

1. Positionnement du sujet

Le domaine du froid traverse actuellement une véritable période de transition, à cause des conventions internationales [Protocole de Montréal (Protection de la couche d'ozone) et Protocole de Kyoto (Protection du climat)] des conditions strictes sur l'utilisation des fluides frigorigènes ont été instaurées, ces substances devraient être placées sous contrôle international dans les systèmes de réfrigération (industrielles, commerciales et domestiques), ce qui oblige les industriels de froid à mener des recherches approfondies pour trouver et exploiter des composés moins nocifs pour l'environnement et c'est pourquoi des mélanges de fluides frigorigènes comme les systèmes ternaires ou binaires qui sont basés sur des fluides plus respectueux de l'environnement (naturels ou synthétiques) font actuellement l'objet de plusieurs recherches [1-3].

En effet, les réfrigérants ternaires pourraient fournir aujourd'hui des solutions alternatives. Ces fluides présentent des caractéristiques thermodynamiques et environnementales appropriées en tant que substituts des réfrigérants traditionnels, car ce type de mélanges permet d'ajuster ou d'adapter les propriétés les plus désirables du mélange par rapport aux systèmes binaires. C'est pour ça que l'industrie du froid a un besoin important des données sur ce type de réfrigérants afin de mieux évaluer les performances des unités de réfrigération.

D'un autre côté, l'analyse énergétique des cycles de réfrigérations classiques de compression de vapeur a prouvé que les principales pertes des performances proviennent de la détente isenthalpique et de la compression. La littérature [4-8] a montré que l'utilisation d'un éjecteur comme organe de détente dans ces systèmes, constitue une solution pour la réduction des irréversibilités car ce dernier permet de récupérer une partie de l'énergie cinétique du processus de détente de la haute pression à la basse pression pour augmenter la pression d'aspiration du compresseur. Ceci entraîne une diminution du travail consommé par ce dernier et par suite, une augmentation du coefficient de performance de la machine frigorifique conventionnelle.

En effet, le domaine des fluides frigorigènes ternaires et les machines frigorifiques à éjecteur sont également un sujet d'actualité qui demande beaucoup de savoir-faire et d'expérience et pour cela les professionnels ont besoin de réajuster leurs repères et leurs connaissances.

2. Problématique

Dans la pratique, on ne trouve pas un fluide frigorigène parfait qui peut avoir les 5 critères classiques : thermodynamique, technologique, environnemental, sécurité et économique adéquats. Cependant un compromis doit être fait en essayant de satisfaire certains critères les plus importants à titre d'exemple d'assurer des meilleures performances du point de vue énergétique et environnemental. Par conséquent, l'amélioration de l'efficacité énergétique des systèmes frigorifiques et l'utilisation des réfrigérants écologique sont des enjeux qui obligent les acteurs du froid à mener des nombreuses recherches dans le secteur.

Dans ce contexte, plusieurs travaux de recherche ont été menés durant ces dernières années [9-12], avec comme stratégie commune de développer des nouvelles solutions alternatives prometteuse en matière de fluides frigorigènes, soit en synthétisant de nouveaux fluides respectant les contraintes environnementales, soit en se basant sur des mélanges de fluides déjà existants, mais des problèmes se posent au niveau des éléments de l'unité de réfrigération tels que l'évaporateur ou le condenseur dès que la température et la composition des phases liquide-vapeur changent lors du changement d'état [13,14]. Par conséquent, les mélanges qui présentent des azéotropes comme les réfrigérants ternaires ou binaires, sont de plus en plus recherchés pour leur comportement, qui est similaire aux substances pures.

La connaissance précise des propriétés azéotropiques et des diagrammes de phases de ces mélanges sur de larges gammes de températures, de pressions et de compositions est nécessaire pour optimiser et développer les équipements de réfrigération. Malheureusement, ces informations sont généralement obtenues expérimentalement, ce qui n'est pas toujours une tâche aisée à réaliser, ce qui pose un grand défi pour les chercheurs pour développer des modèles thermodynamiques prédictifs.

Dans le cadre de cette thèse, nous allons axer notre recherche essentiellement sur les réfrigérants ternaires où nous allons nous intéresser à l'étude thermodynamique des mélanges ternaires (R600a+R1234ze+R13I1, R600a+R152a+R134, R134a+R1234yf+R600a, R32+R161+R1234ze) et leurs systèmes binaires (R13I1+R600a, R13I1+R1234ze, R1234ze+R600a, R152a+R134, R152a+R600a, R134+R600a, R134a+R1234yf, R134a+R600a, R1234yf+R600a, R32+R161, R161+R1234ze, R32+R1234ze), où nous allons examiner les capacités prédictives de notre modèle thermodynamique (PR-MC-WS-NRTL) pour la représentation du comportement thermodynamique de ces mélanges frigorigènes. Un intérêt particulier sera porté à l'étude de l'azéotrope dans ces mélanges à partir de deux méthodes simples (la méthode de la volatilité relative et la méthode des coefficients d'activité,

avec les modèles de Wilson et NRTL) que nous avons proposé pour déterminer leurs propriétés azéotropiques (composition et pression) d'une part et d'autre part, nous allons tester et étudier les mélanges azéotropes (R600a+R1234ze+R13I1, R134a+RE170+R600a et R134a+R1234yf+R600a) dans des cycles frigorifiques (avec et sans éjecteur) qui font l'objet de notre étude dans la seconde partie, où nous allons comparer et évaluer les performances de ces mélanges ternaires avec le réfrigérant R134a (un fluide qui est un puissants gaz à effet de serre qui est soumis à une élimination progressive de son utilisation d'ici 2030), mais qui est considéré comme un fluide de référence vue ses performances et qui est actuellement utilisé comme principale fluide frigorigène dans la plupart des installations de froid.

3. Organisation de la thèse

Afin de cerner les différents aspects du problème et les objectifs tracés, le plan d'organisation de la présente thèse a été divisé en cinq chapitres :

-Le premier chapitre, présente les aspects des fluides frigorigènes, le cycle à compression de vapeur ainsi qu'une analyse bibliographique des travaux réalisés sur le comportement azéotropique des mélanges frigorigènes et les systèmes de réfrigération avec et sans éjecteur, ce qui nous permis d'identifier les problèmes à traiter dans cette thèse.

-Le deuxième chapitre, est consacré à une description de comportement azéotropique des mélanges frigorigènes, la méthodologie de la détermination des propriétés azéotropiques des mélanges ternaires et leurs systèmes binaires, ainsi que le modèle thermodynamique utilisé pour la représentation de leurs comportements thermodynamiques.

-Le troisième chapitre, est dédié à l'analyse et à la discussion des résultats de la première partie de notre travail. Ces résultats sont confrontés à ceux rencontrés dans la littérature.

-Le quatrième chapitre, des généralités sur les éjecteurs ainsi qu'une description détaillée des cycles frigorifiques utilisés dans cette thèse ont été exposées ainsi que les lois et les relations mathématiques décrivant le fonctionnement de ces cycles.

-Le dernier chapitre, est consacré à la présentation et à l'analyse des résultats obtenus pour l'application des mélanges azéotropes ternaires dans les cycles frigorifiques considérés dans cette thèse ainsi qu'une comparaison avec le réfrigérant R134a.

Enfin, les résultats les plus importants et les perspectives de cette thèse sont présentés dans la conclusion générale.

Bibliographie

- [1] D.A.Didion,D.B.Bivens.Role of refrigerant mixtures as alternatives to CFCs. *International Journal of Refrigeration*.13 (1990) 163-175.
- [2] M. Mohanraj, C. Muraleedharan, S. Jayaraj. A review on recent developments in new refrigerant mixtures for vapour compression-based refrigeration,air-conditioning and heat pump units. *International journal of energy research*. 35 (2011) 647-669.
- [3] Z.Roy, G.Halder.Replacement of halogenated refrigerants towards sustainable cooling system: A review. *Chemical Engineering Journal Advances* 3 (2020) 100027.
- [4] J.Sarkar. Recent developments in ejector refrigeration technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.16 (2012) 6647-6659.
- [5] X.Chen, S. Omer, M. Worall, S. Riffat. Recent developments in ejector refrigeration technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.19 (2013) 629-651.
- [6] G. Besagni, R. Mereu, F. Inzoli. Ejector refrigeration: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.53 (2016) 373-407.
- [7] J.Chen,S. Jarall, H.Havtun, B. Palm. A review on versatile ejector applications in refrigeration systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.49 (2015) 67-90.
- [8] S. Elbel, N. Lawrence. Review of recent developments in advanced ejector technology. *International Journal of Refrigeration*.62 (2016) 1-18.
- [9] J.M. Calm. The next generation of refrigerants - historical review, considerations, and Outlook. *International Journal of Refrigeration*. 31 (2008) 1123-1133.
- [10] N.Abasa, A.Kalairb, N.Khanb, A.Haiderc, Z.Saleemd, M.S.Saleemc.Natural and synthetic refrigerants, global warming: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.90 (2018) 557-569.
- [11] M.O. McLinden, M.L. Huber. (R)Evolution of Refrigerants. *Journal of Chemical & Engineering Data*.65 (2020) 4176-4193.
- [12] A.J. Sicard,A.J. Sicard. Fluorocarbon Refrigerants and their Syntheses: Past to Present. *Journal of Chemical & Engineering Data*.120 (2020) 9164-9303.
- [13] A. Kundu, R. Kumar, A. Gupta. Performance comparison of zeotropic and azeotropic refrigerants in evaporation through inclined tubes .*Procedia Engineering* 90 (2014) 452-458.
- [14] L.Rajapaksha. Influence of special attributes of zeotropic refrigerant mixtures on design and operation of vapour compression refrigeration and heat pump systems. *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 539-545.

Chapitre I :
Etat de l'art et revue
bibliographique

Chapitre I : Etat de l'art et revue bibliographique

*****Fluides Frigorigènes : quelles évolutions ? Quels enjeux ?*****

Sommaire

I.1. Introduction	7
I.2. Généralités	7
I.2.1. Les fluides frigorigènes	7
I.2.1.1. Classification des fluides frigorigènes	9
I.2.2. Processus de réfrigération à compression de vapeur	10
I.2.2.1. Cycle et composants du système frigorifique à compression de vapeur	11
I.2.3. Exigences des fluides de travail	12
I.2.4. Aspect environnemental des fluides frigorigènes	13
I.2.5. Codification des réfrigérants	14
I.3. Revue de littérature	16
I.3.1. Recherches réalisées sur le comportement azéotropique des réfrigérants	16
I.3.2. Recherches réalisées sur les systèmes de réfrigération à éjecteur	17
I.4. Objectifs spécifiques	20
I.5. Réfrigérants usuels	21
I.6. Conclusion	21
Bibliographie	23

Résumé

Le présent chapitre a pour objectif de présenter et de décrire les différentes notions sur les fluides frigorigènes et le principe de réfrigération à compression de vapeur. Il comporte une synthèse bibliographique concernant les fluides frigorigènes (évolution, classifications, codification, problèmes liés à l'environnement et les critères de sélection d'un réfrigérant) ainsi qu'une revue de la littérature concernant les travaux les plus pertinents dans le domaine des mélanges frigorigènes en particulier les mélanges azéotropes et l'application des réfrigérants sur les cycles frigorifiques à éjecteur.

I.1. Introduction

L'industrie frigorifique traverse aujourd'hui une période de transition à cause des accords environnementaux sur les réfrigérants qui oblige les acteurs du froid à faire des avancées technologiques sur les fluides frigorigènes et les équipements frigorifiques (Figure I.1).

Dans ce contexte, deux axes d'évolutions importantes sont envisagés :

- Recherche et développement de nouveaux fluides à partir des mélanges azéotropes qui assurent une bonne efficacité énergétique et un faible impact environnemental ;
- Développement des nouvelles solutions de production du froid par des modifications structurelles des systèmes à compression de vapeur par l'introduction d'un éjecteur.

Et pour comprendre ces enjeux, il est nécessaire de connaître certaines notions importantes sur les fluides frigorigènes et les principales réglementations en vigueur dans ce domaine.

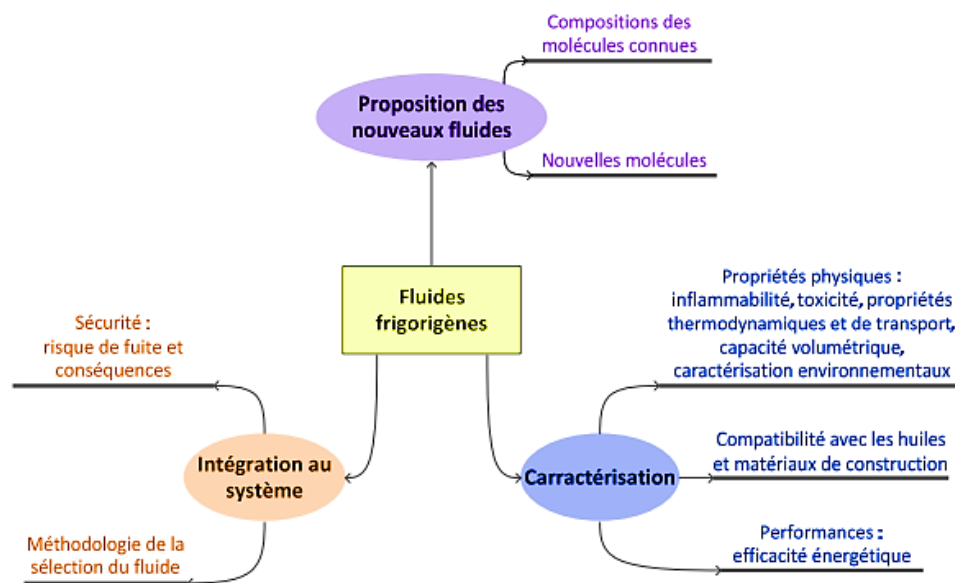


Figure I.1. Les principaux axes de recherche [1].

Au cours de ce chapitre, nous allons mettre la lumière sur l'état de l'art des fluides frigorigènes utilisés dans le domaine de la réfrigération. Ensuite, on va poursuivre notre étude par une synthèse bibliographique des différents travaux disponibles dans la littérature qui ont été réalisés sur les réfrigérants azéotropes et les technologies de réfrigération avec éjecteur ce qui permettra de mieux comprendre notre travail de recherche.

I.2. Généralités

I.2.1. Les fluides frigorigènes

On désigne par fluide frigorigène tout fluide constitué d'une substance pure ou d'un mélange de substances qui présente des particularités physiques permettant de l'exploiter dans les cycles des systèmes frigorifiques pour produire de la chaleur ou fournir du froid grâce aux échanges

de chaleur mis en œuvre par les changements d'état (condensation/évaporation) qu'ils subissent dans les équipements de l'unité de réfrigération.

L'exploitation des fluides frigorigènes dans le domaine de la réfrigération depuis leur première utilisation jusqu'à nos jours a été divisée en quatre générations (Figure I.2).

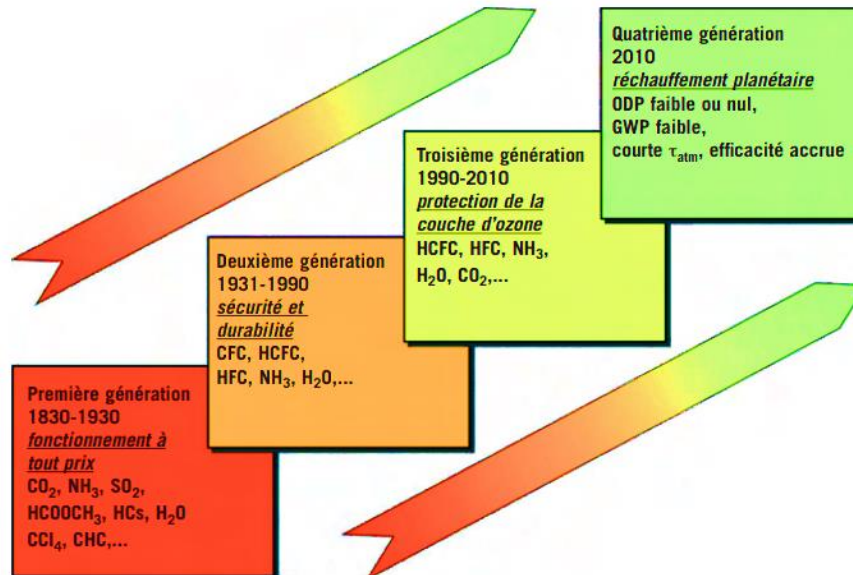


Figure I.2. Évolution des fluides frigorigènes [2].

Première génération (1830-1930) : cette génération inclue toutes les substances disponibles permettant de faire fonctionner efficacement les machines frigorifiques, le premier fluide de travail employé comme fluide frigorigène été l'éthyle. Quasiment tous ces fluides étaient inflammables ou toxiques, ou les deux en même temps.

Deuxième génération (1931-1990) : elle est distinguée par le passage aux composés fluorés pour des raisons de sécurité et de durabilité. Les réfrigérants du type CFC (Chlorofluorocarbures) ont été les fluides frigorigènes les plus utilisés de cette génération à cause de leurs performances mais du fait de la présence du chlore dans leurs molécules qui appauvrissent la couche d'ozone, ces substances ont été soumises à des règles internationales de réduction et d'arrêt de production en 1987 qui sont édictées par le protocole de Montréal.

Troisième génération (1990-2010) : cette génération a pris en compte la protection de la couche d'ozone, où les HCFC (Hydrochlorofluorocarbures) ont été proposée comme composés de remplacement provisoires pour les CFC comme une première étape significative de réduction des effets sur la couche d'ozone du fait de leur faible impact sur l'ozone par rapport aux CFC avec élimination progressive de leur utilisation. Et plus tard, les HFC (Hydrofluorocarbures) ont été utilisés comme substituts aux CFC et HCFC. Mais à cause des directives consécutives aux accords de Kyoto en 1997, les HFC sont classés dans la liste de puissants gaz à effet de

serre qui contribuent directement au réchauffement planétaire ce qui a conduit les fabricants de frigorigènes à chercher des candidats futurs écologiques.

Quatrième génération (2010) : elle s'est focalisée sur l'utilisation et le développement des réfrigérants écologiques et qui présentent une efficacité énergétique élevée.

I.2.1.1. Classification des fluides frigorigènes

Les fluides frigorigènes peuvent être classifiés en deux grands types qui sont les réfrigérants purs et les mélanges de réfrigérants (Figure I.3)

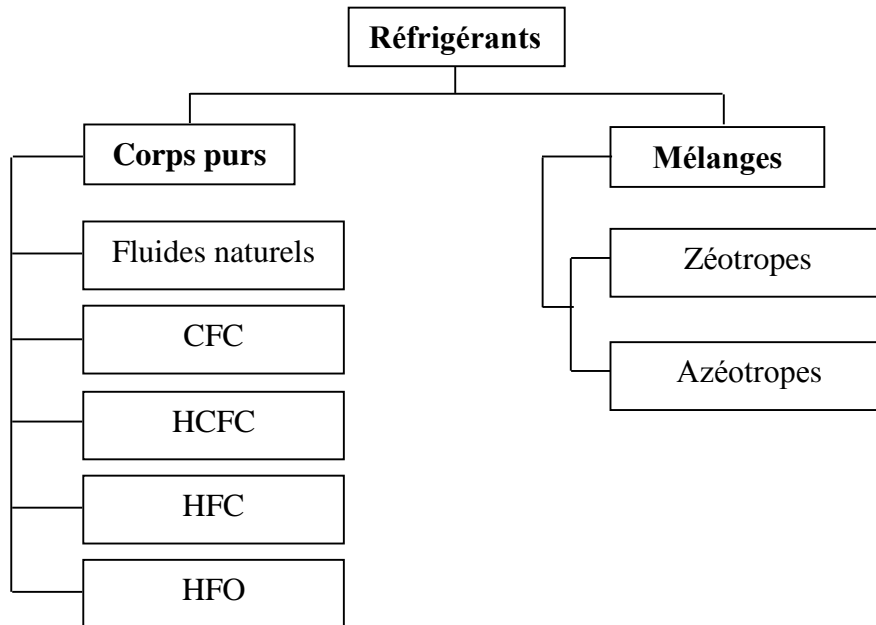


Figure I.3.Classification des réfrigérants.

Les réfrigérants naturels :

Ce sont des fluides principalement utilisés au début dans les machines frigorifiques, les plus courants ont été : l'ammoniac (R718), l'isobutane (R600a), le propane (R290) et le dioxyde de carbone (R744). Malgré une efficacité énergétique connue, ces fluides ont des limites en termes de sécurité et de manipulation.

Les réfrigérants synthétiques (CFC, HCFC, HFC, HFO) :

Les ChloroFluoroCarbures (CFC) : sont des substances halogénées composées de chlore, de fluor et de carbone, ils sont responsables de la dégradation de l'ozone. Les plus connus des CFC sont le R11, R12.

Les HydroChloroFluoroCarbures (HCFC) : ce sont des composés constitués d'hydrogène, de chlore, de fluor et de carbone, ces fluides sont moins nocifs pour la couche d'ozone que les CFC. Les plus connus des HCFC étaient le R21, R22.

Les HydroFluoroCarbures (HFC) : sont des composés comprenant les atomes d'hydrogène, du fluor et du carbone. Ces fluides, dépourvus de chlore, ne présentent pas de dangers pour la couche d'ozone, mais ils participent cependant dans une mesure plus ou moins grande à l'effet de serre. Les plus connus des HFC sont le R32, R134a.

Les HydroFluoroOlefins (HFO) : ce sont des composants formés d'hydrogène, de fluor, et oléfines, ce type de fluides présente des bonnes propriétés environnementales (aucun effet sur la couche d'ozone et ont un faible impact sur le réchauffement climatique). Les HFO les plus courants sont R1234yf, R1234ze.

Les réfrigérants zéotropes : ce sont des mélanges constitués de deux ou plusieurs réfrigérants, ils se caractérisent par une variation de température durant l'évaporation (ébullition) ou la condensation [3].

Exemple : Le R407A est composé de R32 (20% en masse), R125 (40% en masse), R134a (40% en masse).

Les réfrigérants azéotropes : ce sont des mélanges constitués de deux ou de plusieurs réfrigérants, ils se caractérisent par une température constante durant l'évaporation (ébullition) ou la condensation [3].

Exemple : Le R507 est composé de R125 (50% en masse), R143a (50% en masse).

I.2.2. Processus de réfrigération par compression de vapeur

Pour mettre en œuvre une machine frigorifique à compression de vapeur, il est nécessaire de disposer d'au moins deux sources de chaleur (Figure I.4). L'une sera appelée source froide (celle dont on va extraire la chaleur) et l'autre la source chaude (celle où l'on va rejeter la chaleur).

La production du froid résulte de la circulation d'un fluide frigorigène à l'intérieur de cette machine qui permet d'extraire de la chaleur à un milieu froid (Q_f), et de la restituer à un milieu chaud (Q_c) dans lequel on apporte une énergie W pour mettre en œuvre ce cycle frigorifique.

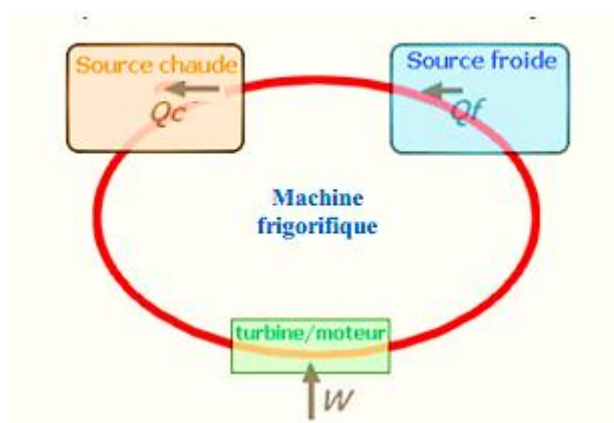


Figure I.4. Diagramme énergétique d'une machine frigorifique à compression mécanique [4].

I.2.2.1. Cycle et composants du système frigorifique à compression de vapeur

Le changement d'état liquide-vapeur est le phénomène majeur sur lequel on s'appuie pour produire du froid. Le cycle des systèmes frigorifiques à compression de vapeur est le plus courant dans ce domaine, il est connu sous le nom de cycle de Rankine inverse ou cycle de Perkins-Evans. Il utilise un changement de phase d'un fréon qui évolue dans un circuit fermé comprenant quatre parties principales (un compresseur, un condenseur, un détendeur et un évaporateur). Ces organes ont pour rôle de faciliter les changements d'état du réfrigérant et de le mettre en mouvement (Figure I.5).

Une première description du cycle a été donnée en 1805 par l'américain Oliver Evans (1755-1819). Mais c'est à l'américain Jacob Perkins (1766-1849), qui travaillait en Angleterre que nous devons le premier brevet et un premier modèle fonctionnant à l'éther éthylique (1835) [4].

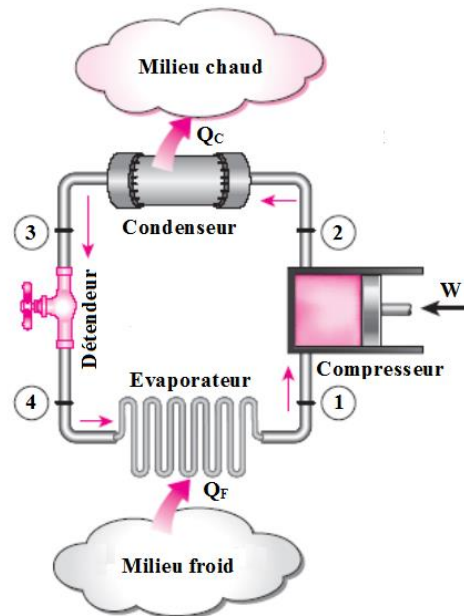


Figure I.5. Eléments constitutifs de l'installation frigorifique à compression de vapeur simple [5].

Le compresseur : est le cœur de l'installation, son rôle est d'aspirer le fluide frigorigène à l'état gazeux, de le comprimer pour augmenter sa pression et sa température.

Le condenseur : il restitue de la chaleur au milieu chaud, ainsi le fluide frigorigène se refroidit et passe de l'état gazeux à l'état liquide grâce un mécanisme exothermique.

Le détendeur : il abaisse la pression du liquide frigorigène qui amorce ainsi sa vaporisation avant de l'introduire dans l'évaporateur.

L'évaporateur : le fluide frigorigène à basse température et basse pression y absorbe un peu de la chaleur du milieu froid (c'est un mécanisme endothermique) et devient gazeux. Ce gaz sera ainsi absorbé par le compresseur et le cycle reprend.

Les transformations suivies par le fluide frigorigène dans les différentes unités de l'installation frigorifique à compression de vapeur sont représentées sur les diagrammes (P-h) et (T-s) (Figure I.6). Les points numérotés représentent les points caractéristiques des changements d'état du réfrigérant dans le circuit frigorifique.

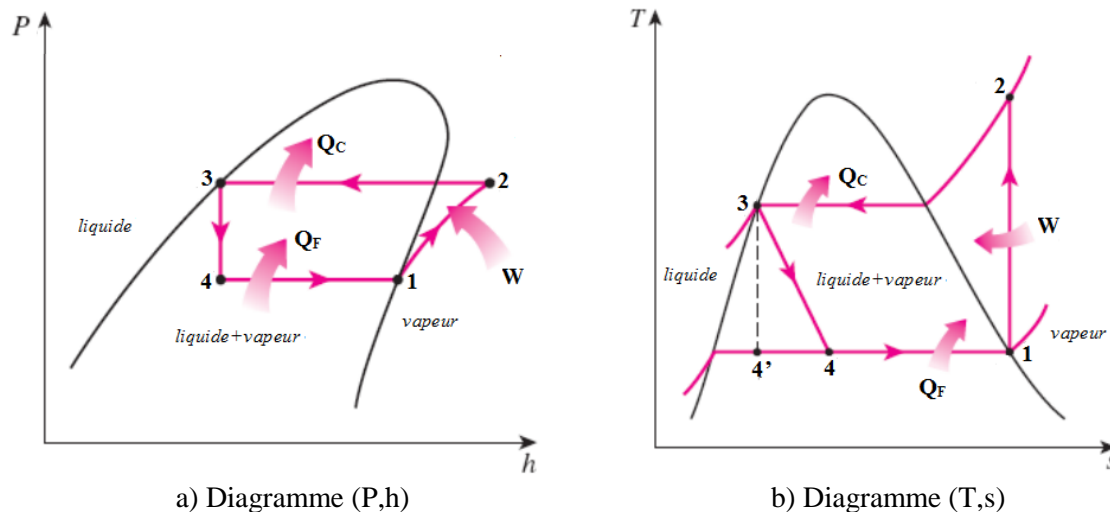


Figure I.6. Cycles thermodynamique de l'installation frigorifique à compression de vapeur simple [5].

Le cycle à compression de vapeur simple est composé des transformations suivantes :

- **Evolution 1-2 :** Une compression isentropique dans le compresseur ;
- **Evolution 2-3 :** Une dissipation de la chaleur isobare au condenseur ;
- **Evolution 3-4 :** Une détente isenthalpique dans le détendeur ;
- **Evolution 4-1 :** Une absorption de la chaleur isobare à l'évaporateur.

Pour évaluer les performances du cycle frigorifique d'un point de vue thermodynamique, nous utilisons le coefficient de performance (COP), il est défini comme le rapport entre ce que l'on récupère (la chaleur extraite de la source froide) par rapport à ce que l'on apporte (l'énergie mécanique).

$$\text{COP} = \frac{\text{énergie thermique utile}}{\text{dépende énergétique}} \quad (\text{I.1})$$

$$\text{COP} = \frac{q_F}{w} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} \quad (\text{I.2})$$

I.2.3. Exigences des fluides de travail

Le choix d'un fluide de travail (corps purs ou mélanges) est un critère déterminant pour une machine thermodynamique (production d'énergie, froid, climatisation, etc). Pour faire une

bonne sélection d'un fluide frigorigène pour une application donnée, on doit tenir compte les qualités suivantes :

- Chaleur latente de vaporisation très élevée.
- Pression d'évaporation supérieure à la pression atmosphérique et pression de condensation peu élevée ;
- Température critique la plus haute possible ;
- Le taux de compression doit rester limité pour une bonne efficacité du compresseur ;
- Non inflammables, non toxique et non explosif ;
- Non corrosif et inerte ;
- Inoffensif et facile à manipuler ;
- Coût peu élevé et approvisionnement facile ;
- Respectueux de l'environnement.

Cependant aucun des fluides frigorigènes employés en réfrigération ne possède l'ensemble de ces qualités.

I.2.4. Aspect environnemental des fluides frigorigènes

Les impacts environnementaux liés aux fluides frigorigènes reposent sur les deux phénomènes suivants :

- La destruction de la couche d'ozone (phénomène chimique) ;
- Le réchauffement de la planète (phénomène physique).

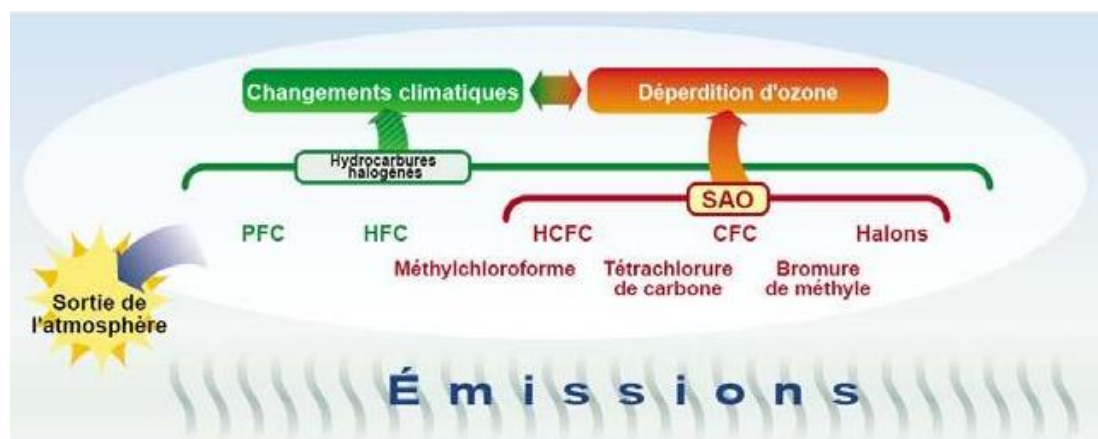


Figure I.7. Impact des fluides frigorigènes sur l'environnement [6].

Ces impacts sont quantifiés par deux indices : le potentiel de destruction de la couche d'ozone (ODP) et le potentiel de réchauffement planétaire (GWP).

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

L'ODP (Ozone Depletion Potential) ou PAO (Pouvoir d'Appauvrissement de la couche d'ozone) est le potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone c'est l'impact de l'émission d'un kg de fluide frigorigène comparé à l'impact de l'émission d'un kg de R11. L'ODP dépend de certains facteurs, comme la durée de vie des composés du fluide dans l'atmosphère et le nombre d'atomes du chlore, et est constamment adaptée en fonction des nouvelles observations réalisées.

Potentiel de réchauffement planétaire (GWP/PRG) :

Le GWP (Global Warming Potential) ou PRG (Potentiel de réchauffement global) exprime le potentiel de réchauffement d'un gaz à effet de serre comparé à celui du dioxyde de carbone (CO₂) sur une période de 100 ans. Le GWP est fonction de deux paramètres : la durée de présence atmosphérique de la substance concernée et ses caractéristiques radiatives.

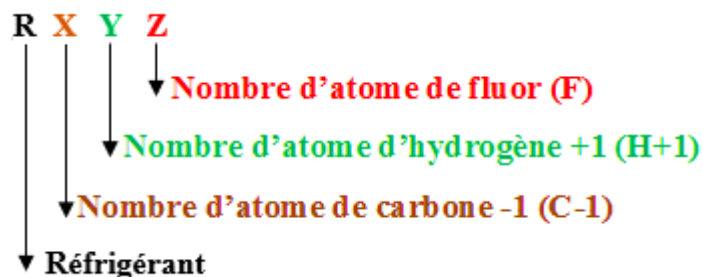
Le GWP d'un mélange de fluides frigorigènes se calcule à partir des GWP et des fractions en masse (w_i) de chacun des fluides qui le composent :

$$GWP_{\text{mélange}} = \sum_i (w_i \% \cdot GWP_i) \quad (I.3)$$

I.2.5. Codification des réfrigérants

Les fluides frigorigènes sont nommés par la norme américaine ANSI/ASHRAE 34 (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers) [7].

La codification **Rxyz** des fluides suit des règles précises et permet dans la plupart des cas de déduire la nature et même la formule chimique du fluide. Ce type de dénomination est unique pour chaque réfrigérant et est reconnu internationalement.



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

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

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

X = 1 et Y + Z = 7, exemple : R134a, R125, R152a, R143a.

RC_{XYZ} désigne les hydrocarbures cycliques halogénés (les perfluorocarbures).

R1_{XYZ} désigne les alcènes.

Les indices a, b, c, d, e, f différencient les isomères de position des dérivés du propane. La 1^{ère} lettre caractérise le groupement d'atomes sur le carbone central.

La convention suivante est adoptée :

$a \rightarrow -CCl$, $b \rightarrow -CCIF$ -, $c \rightarrow -CF_2$ -, $d \rightarrow -CCIH$ -, $e \rightarrow -CFH$ -, et $f \rightarrow -CH_2$ -

La seconde lettre caractérise la symétrie du composé. Elle est caractérisée par la somme des masses des atomes attachés au premier carbone et la somme des atomes attachées au dernier carbone. Si la différence est très faible voire nulle, on a un composé symétrique et nous lui attribuons la lettre a. Aux composés de dissymétrie croissante on attribue les lettres b, c, etc.

A titre d'exemple pour les deux réfrigérants R1234yf et R134a [8]

R1234yf ($CH_2=CFCF_3$ ou $C_3H_2F_4$)

1 : double liaison

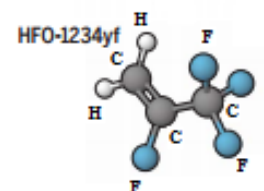
2 : 3 atomes de carbone

3 : 2 atomes d'hydrogène

4 : 4 atomes de fluor

y : Un atome de fluor substitué sur l'atome de carbone central

f : Le groupement CH_2 est conservé sans substitution



R0134a (CF_3CH_2F)

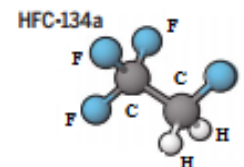
0 : double liaison

1 : nombre d'atomes de carbone moins 1

3 : nombre d'atomes d'hydrogène plus 1

4 : nombre d'atomes de fluor

a : Asymétrie



La série 600 est attribuée aux composés organiques divers, exemple : butane (R600).

La série 700 est attribuée aux composés inorganiques.

Pour obtenir le numéro d'identification, on ajoute la masse molaire à 700, exemple : la masse molaire de dioxyde de carbone (CO_2) est 44g/mol ($M = 12+32$) donne (R744).

La série 400 est attribuée aux mélanges non azéotropiques, exemple : R407C.

La série 500 est attribuée aux mélanges azéotropiques, exemple : R502.

I.3. Revue de littérature

Précédemment, nous avons vu à travers l'état de l'art des fluides frigorigènes que le domaine de la production de froid est nanti de contraintes environnementales, où il est très difficile de trouver une substance pure qui répond aux exigences environnementales et qui présente des bonnes performances de refroidissement en même temps, ce qui a poussé différents chercheurs à mener des nombreuses études et proposer des solutions alternatives dans ce domaine au cours des dernières années.

Ces études ont porté d'une part, sur la recherche de nouveaux réfrigérants à partir des mélanges (zéotropes ou azéotropes) de fluides frigorigènes en prenant en compte les impacts environnementaux et d'autre part, sur le développement de nouveaux cycles frigorifiques performants par l'intégration de d'autres organes dans les systèmes de réfrigération qui permettent d'augmenter l'efficacité énergétique des cycles.

I.3.1. Recherches réalisées sur le comportement azéotrope des réfrigérants

En ce qui concerne les mélanges, la littérature à montrer que les mélanges de réfrigérants comme les systèmes binaires et les systèmes ternaires, en particulier les mélanges azéotropes, deviennent parmi les réfrigérants candidats futurs les plus prometteurs du fait de leurs comportements qui est similaires aux substances pures dans sa composition azéotrope, il serait donc très utile de pouvoir prédire et d'estimer les propriétés de points azéotropes.

La détermination de ces points particuliers peut être mesurée par différentes techniques expérimentales. Cependant la détermination de ses propriétés nécessite un appareillage coûteux et sophistiqué ainsi qu'une manipulation longue et délicate, donc il est souvent nécessaire de faire appel à des corrélations et modèles thermodynamiques pour les estimer.

Dans ce contexte, différents travaux théoriques ont été entrepris dans la littérature pour la prédiction et la détermination des propriétés azéotropes par plusieurs chercheurs.

Teja et Rowlinson (1973) [9] ont développé un modèle thermodynamique qui permet de calculer les azéotropes homogènes des mélanges binaires et ils ont modélisé le comportement de phase liquide-vapeur de ces mélanges de fluides frigorigènes dans une large gamme de températures et de pressions. **Tamir (1981) [10]** a proposé des nouvelles corrélations pour l'ajustement des données d'équilibre liquide-vapeur à plusieurs composants et pour prédire le comportement azéotrope des systèmes multi-constituants ainsi que le type d'azéotrope. **Wang et Whiting (1986) [11]** ont conçu un algorithme génétique sur la base d'un modèle thermodynamique pour la prédiction de l'azéotrope en traitant les données d'équilibre liquide-vapeur, leur algorithme était utile pour la détection rapide des azéotropes. **Fidkowski et al**

(1993) [12] ont présenté une méthode numérique pour trouver des azéotropes homogènes en mélanges binaires.

Dans une autre étude, **Tolsma et Barton (2000)** [13] ont développé le travail de Fidkowski pour calculer les azéotropes hétérogènes, ensuite ils ont présenté une méthode générale pour le calcul de tous les azéotropes (homogènes et hétérogènes) des mélanges multi-composants.

Artemenko et Mazur (2007) [14] ont développé une approche basée sur les réseaux de neurones pour la prédiction de la formation d'azéotropes dans les mélanges binaires et en utilisant les propriétés critiques et le facteur acentrique des composants des mélanges.

Dong et al (2008) [15] ont présenté une approche simple basée sur la méthode de Newton pour déterminer les azéotropes homogènes binaires, où ils ont utilisé l'équation des coefficients d'activité de Wilson et l'équation d'Antoine dans leurs approches, leur méthode a été vérifiée avec six systèmes binaires. Dans une autre étude **les mêmes auteurs (2010)** [16] ont proposé et élaboré quatre approches basées sur le modèle UNIFAC pour prédire les azéotropes sans les données expérimentales. Le critère thermodynamique des quatre méthodes est la première dérivée de la pression par rapport à la composition qui est égale à zéro au point azéotropique, dans leurs études, huit mélanges binaires ont été utilisés pour vérifier les méthodes proposées. Ils ont constaté à partir des résultats que ces méthodes peuvent économiser le coût et le temps des expériences.

Fedali et al (2014) [17] ont prédit le comportement azéotropique de cinq mélanges binaires avec la méthode de la volatilité relative en utilisant les fractions molaires basées sur des données expérimentales.

Zhao et al (2017) [18] ont étudié et testé cent soixante systèmes ternaires, ils ont trouvé huit azéotropes avec six azéotropes à point de selle et deux azéotropes à point maximum puis ils ont conclu que pour former des azéotropes ternaires au moins deux des trois sous-systèmes doivent être azéotropes ou tous les trois sous-systèmes sont azéotropes.

I.3.2. Recherches réalisées sur les systèmes de réfrigération à éjecteur

Dans un autre côté, l'analyse énergétique des systèmes frigorifiques à compression de vapeur a montré que les principales pertes de performances proviennent de la détente isenthalpique et de la compression, ce qui a conduit plusieurs scientifiques à tenter d'améliorer ces systèmes et développer des équipements frigorifiques plus efficaces pour la production du froid, l'une des modifications très prometteuses est la technologie des éjecteurs, qui sert à l'utilisation d'un éjecteur en tant qu'organe de détente.

L'utilisation de cet élément permet de réduire les pertes de détente d'une part et d'autre part d'augmenter la pression du fluide frigorigène aspiré par le compresseur à l'aide de la

récupération d'une partie de l'énergie de détente, de ce fait le travail du compresseur sera réduit, et les performances seront améliorées.

Plusieurs travaux expérimentaux et de simulation sur la technique de réfrigération améliorée par éjecteur ont prouvé que l'utilisation d'un éjecteur avec des méthodes de modification et de contrôle du cycle approprié pourrait améliorer les performances des systèmes de compression de vapeur conventionnels, dans ce qui suit on va s'intéresser aux études qui nous semblent les plus pertinentes.

La première étude de simulation sur le cycle de réfrigération à éjecteur a été proposée par **Kornhauser (1990) [19]**, il a été constaté que le cycle avec éjecteur a un grand potentiel pour amélioration significative par rapport au système frigorifique conventionnel.

Dans son étude, sept réfrigérants ont été étudiés : R11, R113, R114, R500, R502, R22 et R717, les résultats ont montré que le coefficient de performance de R502 dans le système de réfrigération avec éjecteur a été amélioré jusqu'à 30 % par rapport au système conventionnel.

De la même manière que Kornhauser, plusieurs chercheurs ont présenté plusieurs études sur le cycle de réfrigération à éjecteur en utilisant d'autres réfrigérants et hypothèses.

Dans l'étude de **Disawas et Wongwises (2004) [20]**, les auteurs ont expérimenté et analysé une installation de réfrigération conventionnel par rapport à un système de réfrigération à éjecteur, la seule différence entre les deux systèmes était l'inclusion d'un éjecteur, ils ont constaté que la présence de l'éjecteur dans le cycle déclenchait une augmentation du COP et en même temps, une diminution du rapport de pression du compresseur.

Nehdi et al (2007) [21] ont effectué une comparaison de plusieurs fluides frigorigènes synthétiques dans un cycle de base sans et avec éjecteur, ils ont constaté que le R141b donne des performances maximales, ou le COP a été amélioré jusqu'à 20 %.

Dans une autre étude, **Sarkar (2009) [22]** a fait une étude théorique sur les performances de trois réfrigérants naturels (R600a, R717 et R290) dans un cycle de réfrigération à éjecteur, les résultats ont montré que l'amélioration maximale des performances du système a été obtenue dans le cas de l'isobutane (R600a), tandis que l'amélioration minimale des performances a été obtenue pour l'ammoniac (R717).

Une comparaison théorique des performances du cycle de réfrigération à éjecteur avec le cycle de réfrigération conventionnel utilisant le R1234yf comme fluide frigorigène a été réalisée par **Li et al (2014) [23]**, une amélioration du COP de 5,9 % entre les deux cycles a été notée.

Zhao et al (2015) [24] ont étudié les performances du cycle de réfrigération à éjecteur avec le mélange zéotrope (R134a/R143a), les résultats simulés ont révélé que le COP obtient une valeur

maximale de 4,18 avec une fraction massique de 0,9 et donne une valeur minimale de 3,66 avec une fraction massique de 0,5.

Une analyse énergétique du cycle de réfrigération de base, y compris un éjecteur en utilisant des hydrocarbures a été réalisée par **Ma et al (2017) [25]**, les résultats ont montré que l'utilisation de l'éjecteur a permis une augmentation du COP, l'augmentation majeure a été obtenue pour le R290 par rapport au R600, R600a et le R1270 sous une température d'évaporation de 5°C et une température de condensation de 40 °C.

D'autres études visant à améliorer les cycles de réfrigération à éjecteur ont été réalisées, **Kairouani et al (2009) [26]** ont fait une étude théorique de trois évaporateurs utilisant deux éjecteurs, les résultats ont montré que le COP du nouveau cycle de réfrigération est meilleur que celui du système conventionnel. Parmi les réfrigérants considérés, le R141b a donné le coefficient de performance relatif le plus avantageux pour les mêmes températures de fonctionnement.

Les auteurs **Yu et al (2013) [27]** ont développé un cycle de réfrigération à compression de vapeur amélioré par un nouvel éjecteur avec deux entrées d'aspiration fonctionnant avec le réfrigérant R32 qui pourrait être utilisé dans les systèmes de climatisation. Puis ils ont réalisé une comparaison théorique des performances du cycle développé avec le cycle de réfrigération à compression de vapeur et le cycle de réfrigération par éjecteur conventionnel. Ils ont montré dans leur étude que le nouveau cycle donne un coefficient de performance et une capacité de refroidissement plus élevés que les deux autres cycles.

Boumaraf et al (2014) [28] ont proposé et analysé une modification du système de réfrigération avec éjecteur pour surmonter les contraintes liées à au fonctionnement permanent du séparateur et de l'éjecteur dans le cycle de réfrigération à éjecteur de base. Ils ont étudié le R134a et le R1234yf comme réfrigérants et ont conclu que le COP du nouveau système est plus élevé pour le R1234yf, en particulier à des hautes températures de condensation.

Xing et al (2015) [29] ont proposé un nouveau cycle de réfrigération à compression de vapeur avec sous-refroidissement mécanique utilisant un éjecteur pour améliorer les performances du système de réfrigération à compression de vapeur à un étage fonctionnant avec les réfrigérants R404A et le R290. Une simulation des performances des deux cycles a été réalisée, où ils ont noté que les performances du nouveau cycle sont meilleures que celles du cycle conventionnel, les améliorations de la capacité de réfrigération volumétrique étaient de 11,7% avec le R404A et 7,2% avec le R290 et les améliorations de COP étaient de 9,5% avec le R404A et de 7,0% avec le R290.

Sarkar (2017) [30] a effectué une analyse thermodynamique sur les systèmes de réfrigération à multiples évaporateurs avec des éjecteurs doubles à deux phases utilisant le R32 et le R290 comme des fluides de travail, puis il a constaté que les cycles proposés non seulement améliorent considérablement les performances, mais réduisent également la taille globale du compresseur, alors il a conclu que l'utilisation de multi-éjecteurs présente un gain énergétique bénéfique pour l'amélioration des performances des différents cycles de compression de vapeur.

Rodríguez-Muñoz et al (2018) [31] ont présenté une étude numérique sur un nouveau cycle de réfrigération à éjecteur avec échangeur utilisant les fluides de travail sous-critiques (R134a, R1234ze et R290), où ils ont étudié l'effet de la position de l'échangeur dans le cycle de réfrigération à éjecteur. L'analyse numérique a montré que l'efficacité énergétique de nouveau système est meilleure par rapport au système traditionnel.

Dans l'étude de **Rostamnejad and Zare (2019) [32]**, les auteurs ont proposé d'ajouter un surpresseur dans le cycle de réfrigération à éjecteur standard pour améliorer les performances. Il s'est avéré que parmi les six fluides de travail (R1234ze, R500, R134a, R346fa, R1234yf et R227ea), avec une élévation de 15,5% et 5,7% de l'efficacité énergétique par rapport au système de réfrigération conventionnel et le système de réfrigération à éjecteur standard respectivement, pour une température de condensation de 40°C et une température d'évaporation de 5°C.

Les conclusions que nous pouvons tirer de cette analyse des études précédentes sur les mélanges azéotropes et les performances des cycles de réfrigération avec éjecteur sont :

Pour les systèmes azéotropes, peu d'études ont été menées jusqu'à présent pour les systèmes ternaires où la plupart des publications en été focalisées sur les mélanges binaires et en ce qui concerne les cycles de réfrigération à éjecteur il a été noté que la plupart des recherches sont concentrées sur l'évaluation des performances avec des réfrigérants purs ou des mélanges binaires.

Le présent travail de thèse, est consacré à l'étude thermodynamique et énergétique des systèmes ternaires, où nous allons étudier d'une part, les mélanges azéotropes ternaires avec leurs systèmes binaires, et d'autre part l'utilisation de ces réfrigérants azéotropes ternaires dans des cycles frigorifiques avec et sans éjecteur, en prennent en considération les réglementations du protocole de Montréal et de Kyoto.

I.4. Objectifs spécifiques

Les objectifs principaux de notre étude se résument dans ce qui suit :

- Etudier les mélanges azéotropes ternaires et leurs mélanges binaires ;

- Développer des méthodes (modèles) de calculs de la position des points azéotropiques en mélanges (binaires & ternaires) ;
- Etudier les diagrammes de phases de ces mélanges ;
- Evaluer les mélanges azéotropes ternaires dans les systèmes de réfrigération à compression de vapeur (sans et avec éjecteur) ;
- Avenir des fluides frigorigènes ternaires.

I.5. Réfrigérants usuels

Le Tableau I.1 regroupe les fluides frigorigènes les plus performants suivant chacun des trois critères (Performances thermodynamiques, Sécurité et Impacts environnementaux), ces fluides sont actuellement les plus utilisés dans le domaine de froid. Aucun de ces fluides n'est parmi les meilleurs pour les trois critères.

Réfrigérant	Formule chimique	Tc [K]	Pc [MPa]	ODP	GWP
R134a (1,1,1,2-Tétrafluoroéthane)	C ₂ H ₂ F ₄	374,30	4,06	0	1430
R600a (Isobutane)	C ₄ H ₁₀	408,80	3,63	0	3
R1234yf (2,3,3,3-Tétrafluoropropène)	C ₂ H ₂ F ₄	367,85	3,38	0	4
R1234ze (1,3,3,3-Tétrafluoropropène)	C ₂ H ₂ F ₄	382,52	3,63	0	6
R13I1 (Trifluoroiodométhane)	CF ₃ I	396,44	3,95	0	0
R134 (1,1,2,2-Tétrafluoroéthane)	C ₂ H ₂ F ₄	374,25	4,06	0	1430
RE170 (Diméthyl Ether)	C ₂ H ₆ O	400,10	5,37	0	1
R32 (Difluorométhane)	CH ₂ F ₂	351,60	5,83	0	650
R161 (Fluoroéthane)	C ₂ H ₅ F	375,25	5,04	0	12

Tableau I.1. Caractéristiques physiques et l'impact environnemental des différents réfrigérants [33-37].

Au cours de cette thèse, nous allons étudier les mélanges de ces fluides frigorigènes en mélangeant ces fluides à l'état ternaire, il est possible d'obtenir des meilleures performances du point de vue énergétique et environnemental par rapport aux mélanges binaires, ce qui explique notre intérêt pour ce type de mélange.

I.6. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté un bref aperçu sur les fluides frigorigènes, où nous avons rapporté et analysé les principales données sur ces substances (définition, classification, codification, problème environnemental et l'importance du choix du fluide

frigorigène dans les installations de froid), et pour bien orienter nos recherches, on a présenté une revue bibliographique qui traite principalement les travaux menés pour les mélanges azéotropes de réfrigérants et l'application des fluides frigorigènes dans les systèmes de réfrigération avec et sans éjecteur, où nous avons constaté au cours de notre recherche bibliographique que les systèmes ternaires n'ont pas reçu un intérêt considérable. Le prochain chapitre sera consacré aux notions liées au phénomène azéotropique des mélanges frigorigènes (binaires et ternaires) et la méthodologie de détermination de leurs propriétés thermodynamiques qui est l'objet de notre étude dans la première partie.

Bibliographie

- [1] D.Canal,M. Mondot. Besoins en R&D pour le développement des pompes à chaleur. Projet ADEME n° 1105C0043, 2013.
- [2] M.Youbi-Idrissi (traduire l'article du J. M. Calm).La future génération des frigorigènes. Revue Générale du Froid & du Conditionnement d'Air, 2008.
- [3] Climatisation les fluides frigorigènes, Version 001-2014. [http:// www.leguideits.fr /guides-its/dossiers fiches techniques/dossiers fiches techniques3/les fluides frigorigene.pdf](http://www.leguideits.fr/guides-its/dossiers_fiches_techniques/dossiers_fiches_techniques3/les_fluides_frigorigene.pdf).
- [4] T. Madani. Modélisation en régime dynamique d'une machine frigorifique à compression de vapeur. Mémoire de magister. Ecole doctorale. Mohamed Boudiaf Oran ,2012.
- [5] Y. A. Çengel, M. A. Boles. Thermodynamics: an engineering approach. 7th edition. McGraw-Hill College, 2011.
- [6] S. Barrault, S.Saba, D. Clodic.Inventaires des Emissions des fluides frigorigènes.CEP MINES-ParisTech,ARMINES., 2012.
- [7] F. Meunier, D. Colbourne. Les fluides frigorigènes, composé halogénés et fluide. Revue Pratique du Froid (RPF), 2014. larpf.fr.
- [8] Mark O. McLinden, Christopher J. Seeton, Andy Pearson.New refrigerants and system configurations for vapor-compression refrigeration, Science.370 (2020) 791-796.
- [9] A.S.Teja,J.S.Rowlinson, The prediction of the thermodynamic properties of fluids and fluid mixtures. Critical and azeotropic states, Chem. Eng. Sci. 28 (1973) 529-538.
- [10] A. Tamir.New correlations for fitting multicomponent vapor-liquid equilibria data and prediction of azeotropic behavior, Chem. Eng. Sci. 36 (1981) 1453-1465.
- [11] S.H. Wang, W.B. Whiting, New algorithm for calculation of azeotropes from equations of state, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 25 (1986) 547-551.
- [12] Z.T.Zidkowski,M.F.Malone,M.F.Doherty. Computing azeotropes in multicomponent mixtures, Computers chem. Engng. 17 (1993) 1141-1155.
- [13] John E. Tolsma, Paul I. Barton, Computation of heteroazeotropes. Part I: Theory, Chem. Eng. Sci. 55 (2000) 3817-3834.
- [14] S. Artemenko, V. Mazur.Azeotropy in the natural and synthetic refrigerant mixtures, International Journal of Refrigeration. 30 (2007) 831-839.

- [15] X.Q. Dong, M.Q. Gong, Y. Zhang, J.F. Wu. Prediction of homogeneous azeotropes by Wilson equation for binary HFCs and HCs refrigerant mixtures, *Fluid Phase Equilibria*.269 (2008) 6-11.
- [16] X.Q. Dong, M.Q. Gong, Y. Zhang, J. Liu, J.F. Wu. Prediction of Homogeneous Azeotropes by the UNIFAC Method for Binary Refrigerant Mixtures, *J. Chem. Eng. Data*.55 (2010) 52-57.
- [17] S. Fedali, H. Madani, C. Bougriou. Modeling of the thermodynamic properties of the mixtures: Prediction of the position of azeotropes for binary mixtures, *Fluid Phase Equilibria*.379 (2014) 120-127.
- [18] Y. Zhao, M. Gong, X. Dong, H. Zhang, H. Guo, J. Wu. Prediction of ternary azeotropic refrigerants with a simple method, *Fluid Phase Equilibria*.425 (2016) 72-83.
- [19] A.A. Kornhauser. The Use Of An Ejector as Refrigerant Expander. *International Refrigeration and Air Conditioning*.82 (1990)10-19.
- [20] S. Disawas, S. Wongwises. Experimental investigation on the performance of the refrigeration cycle using a two-phase ejector as an expansion device, *International Journal of Refrigeration*. 27 (2004) 587-594.
- [21] E. Nehdi, L.Kairouani, M.Bouzaina. Performance analysis of the vapour compression cycle using ejector as an expander. *International Journal of energy research*. 31 (2007) 364-375.
- [22] J.Sarkar. Performance characteristics of natural-refrigerants- based ejector expansion refrigeration cycles. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part A J. Power Energy*. 223 (2009) 543-550.
- [23] H. Li, F. Cao, X. Bu, L. Wang, X. Wang. Performance characteristics of R1234yf ejector-expansion refrigeration cycle, *Applied Energy*.121 (2014) 96-103.
- [24] L. Zhao, X. Yang, S. Deng, H. Li, Z. Yu. Performance analysis of the ejector-expansion refrigeration cycle using zeotropic mixtures, *International Journal of Refrigeration*.57 (2015) 197-207.
- [25] Z. Ma, X. Liu, H. Wang, H. Li, X. Wang. Off-Design Analysis of Hydrocarbon-based Ejector-Expansion Refrigeration Cycle, *Energy Procedia*.105 (2017) 4685-4690.
- [26] L. Kairouani, M. Elakhdar, E. Nehdi, N. Bouaziz. Use of ejectors in a multi-evaporator refrigeration system for performance enhancement, *International Journal of Refrigeration*.32 (2009)1173-1185.

- [27] Yu. Jianlin, Song. Xin, Ma. Ming. Theoretical study on a novel R32 refrigeration cycle with a two-stage suction ejector, *International Journal of Refrigeration*.36 (2013) 166-172.
- [28] L. Boumaraf, P. Haberschill, A. Lallemand. Investigation of a novel ejector expansion refrigeration system using the working fluid R134a and its potential substitute R1234yf, *International Journal of Refrigeration*. 45(2014)148-159.
- [29] Xing. Meibo, Yan. Gang, Yu. Jianlin. Performance evaluation of an ejector subcooled vapor-compression refrigeration cycle. *Energy Conversion and Management* 92 (2015) 431-436.
- [30] J.Sarkar. Performance analyses of novel two-phase ejector enhanced multi-evaporator refrigeration systems, *Applied Thermal Engineering*.110 (2017) 1635-1642.
- [31] J.L.Rodríguez-Muñoz, V. Pérez-García, J.M. Belman-Flores , J.F. Ituna-Yudonago, A. Gallegos-Muñoz. Energy and exergy performance of the IHX position in ejector expansion refrigeration systems, *International Journal of Refrigeration*.93 (2018) 122-131.
- [32] H. Rostamnejad, V.Zare. Performance improvement of ejector expansion refrigeration cycles employing a booster compressor using different refrigerants: Thermodynamic analysis and optimization. *International Journal of Refrigeration*.101 (2019) 56-70.
- [33] Y. Zhao, Q. Zhong, J. Wang, X. Dong, H. Li, B. Gao, J. Shen, M. Gong. Vapor liquid phase equilibrium for azeotropic isobutane+trans-1,3,3,3-Tetrafluoropropene +trifluoroiodomethane system at temperatures from 243.150 to 283.150 K, *J. Chem. Eng. Data* 63 (2018) 812-821.
- [34] Y. Zhao, M. Gong, X. Dong, H. Guo, J. Wu. The investigation on the vapor + liquid equilibrium for the ternary mixture isobutene (R600a) + 1,1-difluoroethane (R152a) + 1,1,2,2-tetrafluoroethane (R134) at temperatures from 253.150 to 273.150 K, *Fluid Phase Equilibria*. 408 (2016) 72-78.
- [35] P. Hu, W.B. Zhu, L.X. Chen, X.D. Cai, Z.S. Chen. Vapor-liquid equilibria measurements of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a)+2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (HFO-1234yf)+isobutane (HC-600a) ternary system, *Fluid Phase Equilibria*.414 (2016) 111-116.
- [36] H. Xiaozhen, Y.Tao, M. Xianyang, W. Jiangtao. Isothermal Vapor Liquid Equilibrium Measurements for Difluoromethane (R32)+Fluoroethane (R161)+Trans-1,3,3,3-

tetrafluoropropene (R1234ze(E)) Ternary Mixtures, International Journal of Refrigeration. 79 (2017) 49-56.

- [37] G. Saviano, M. Ferrini, L. Benussi, S. Bianco, D. Piccolo, S. Colafranceschi, J. Kjølbro, A. Sharma, D. Yang, G. Chen, Y. Ban, Q. Li, S. Grassini, M. Parvis. Properties of potential eco-friendly gas replacements for particle detectors in high-energy physics, Journal of Instrumentation.13 (2018) P03012-P03012.

Chapitre II :
Modélisation des propriétés
thermodynamiques des
systèmes ternaires

Chapitre II : Modélisation des propriétés thermodynamiques des systèmes ternaires

Description des modèles

Sommaire

II.1. Introduction	29
II.2. Qu'est-ce un mélange azéotrope ?	29
II.2.1. Point azéotrope et lieu du point azéotrope	30
II.3. Méthodologie de calcul des propriétés azéotropiques en mélanges	32
II.3.1. Méthode de la volatilité relative	32
II.3.2. Méthode des coefficients d'activité	33
II.3.2.1. Modèle de Wilson	33
II.3.2.2. Modèle NRTL (Non Random Two Liquids)	34
II.4. Modèle thermodynamique pour les mélanges binaires et ternaires	37
II.4.1. Equation d'état de Peng-Robinson (PR1976)	38
II.4.2. Fonction alpha de Mathias-Copeman	39
II.4.3. Règle de mélange de Wong-Sandler	39
II.4.4. Modèle de l'énergie d'excès de Gibbs	39
II.5. Conclusion	40
Bibliographie	41

Résumé

La connaissance détaillée du comportement azéotropique des mélanges frigorigènes est très importante en réfrigération. Au cours de ce chapitre nous aborderons quelques notions théoriques liées au phénomène d'azéotrope des mélanges frigorigènes et ces différents types, puis nous nous intéresserons aux calculs de ces propriétés où nous allons présenter des méthodes théoriques qui nous permettront de prédire et de déterminer la position du point azéotropique.

Enfin nous présenterons le modèle thermodynamique (PR-MC-WS-NRTL) qui nous permettra de déterminer le comportement des mélanges frigorigènes (binaires et ternaires).

II.1. Introduction

Le domaine de la thermodynamique appliquée est un domaine fondamental en génie énergétique qui exige des connaissances détaillées des propriétés thermodynamiques et la compréhension des diagrammes de phases des fluides de travail (corps purs ou mélanges) qui interviennent dans les machines thermodynamiques (production d'énergie, froid, climatisation, etc). Cependant ces informations sont obtenues à partir des données expérimentales qui sont rarement disponibles, ce qui pose un grand défi pour les thermodynamiciens pour développer des modèles mathématiques prédictifs.

Parmi les propriétés d'équilibre de phases des fluides frigorigènes qui sont relativement peu présentes dans la littérature scientifique, on trouve les propriétés azéotropiques des mélanges ternaires et leurs systèmes binaires. Le but de ce chapitre est de diriger la lumière sur le comportement azéotropique des réfrigérants (ternaires et binaires) où nous allons proposer deux méthodes simples qui permettant d'aider à la détermination du lieu des points azéotropes des mélanges ternaires et leurs systèmes binaires ainsi que le modèle thermodynamique permettant de représenter le comportement thermodynamique de ces mélanges frigorigènes.

II.2. Qu'est-ce un mélange azéotrope ?

Un mélange azéotropique est un mélange de deux ou plusieurs substances chimiques qui est fréquemment observé pour des systèmes à basse température et pression et se comporte comme un corps pur au niveau du cycle frigorifique, c'est-à-dire qu'il se condense et se vaporise à pression et température constante. En termes plus simples, dans la zone de saturation les fluides frigorigènes purs et les mélanges azéotropes, la température reste la même au cours du processus d'évaporation ou de condensation. Par contre les mélanges zéotropes présentent une température variable, c'est-à-dire que la température évolue de façon significative au cours du changement d'état et cette différence provient du fait que le fluide frigorigène ayant la température d'évaporation la plus faible s'évapore en premier, alors que le fluide frigorigène avec la température d'évaporation la plus élevée s'évapore en dernier. C'est pour cela que nous identifions l'azéotrope d'un mélange réfrigérant par un glissement (ou non) de température à une pression donnée (Figure II.1) avec une conservation des compositions de phases identiques dans une large plage de températures.

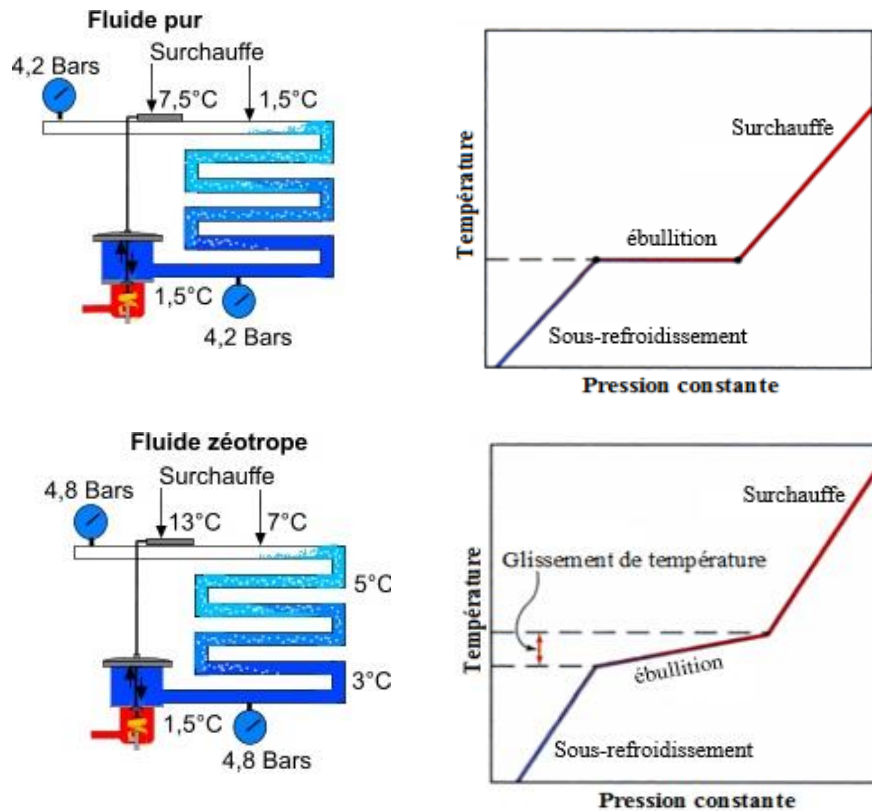


Figure II.1. Schéma illustre le comportement des mélanges azéotropes et zéotropes [1-2].

II.2.1. Point azéotrope et lieu du point azéotrope

Azéotrope est un point de rencontre entre la courbe de bulle et de rosée. On obtient un point azéotrope dans un diagramme de phase (isotherme ou isobare) lorsque la courbe de bulle et de rosée sont tangentes l'une à l'autre et ces deux courbes ne se croisent pas. En ce point, la composition du mélange est égale à la composition azéotrope, la phase vapeur et la phase liquide ont la même composition. La position de l'azéotrope correspond aussi à un extremum de la pression ou de la température [3]. Il existe deux types de mélange azéotrope qui sont faciles à visualiser sur les diagrammes de phase :

- Mélanges azéotrope positive (azéotrope à pression maximale).
- Mélanges azéotrope négative (azéotrope à pression minimale).

Les Figures II.2 et II.3 représentent un exemple de lieu du point azéotrope pour un système binaire et ternaire dans un diagramme de phase isotherme.

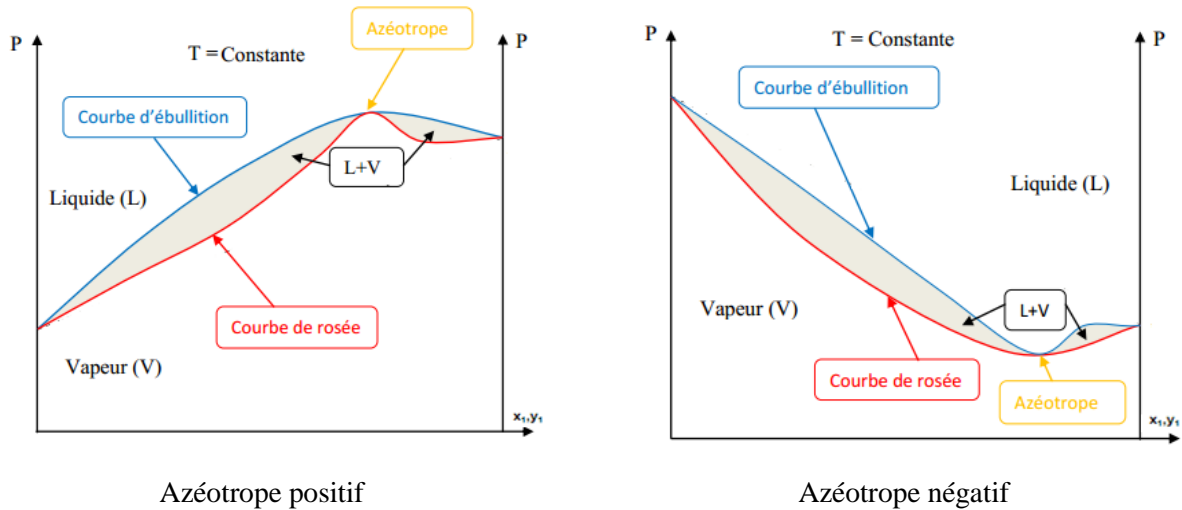


Figure II.2. Illustration d'un système azéotrope binaire dans un diagramme isotherme [4].

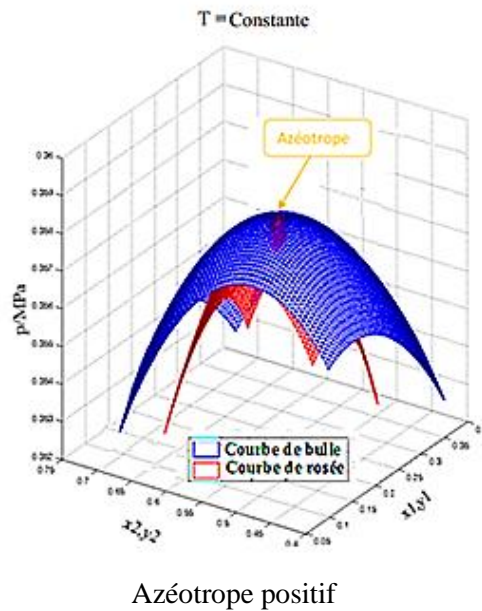


Figure II.3. Illustration d'un système azéotrope ternaire dans un diagramme isotherme [5].

Pour un azéotrope nous pouvons écrire [6] :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_i} \right)_T = 0 \quad \text{Pour N composés.} \quad (\text{II.1})$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_i} \right)_P = 0 \quad \text{Pour N composés.} \quad (\text{II.2})$$

$$x_i = y_i \quad \text{Pour N composés.} \quad (\text{II.3})$$

II.3. Méthodologie de calcul des propriétés azéotropiques en mélanges

Pour certains mélanges frigorigènes, il existe des points (composition, température et pression) où la composition de la phase liquide et la composition de la phase vapeur est identique. La détermination précise de ces points particuliers nécessite des mesures expérimentales. Cependant, quelle que soit la technique employée, ces mesures restent longues, coûteuses à effectuer et ne sont pas toujours réalisables. Pour ces raisons, il est essentiel de disposer des modèles (méthodes) de calcul capables de prédire l'existence de ces points et d'estimer leurs propriétés.

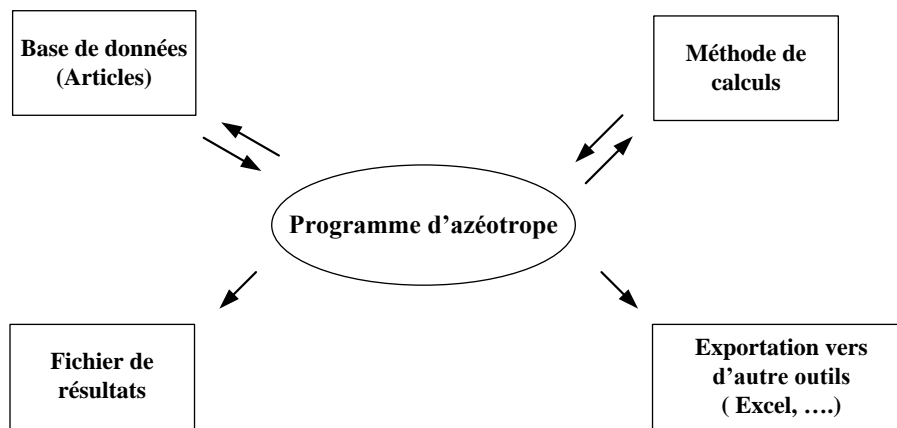


Figure II.4. Structure de calcul d'azéotrope.

Au cours de cette partie, on va présenter deux méthodes simples qui nous permettront de déterminer les propriétés azéotropiques avec la plus grande précision possible.

II.3.1. Méthode de la volatilité relative

Lors d'un équilibre liquide-vapeur, le rapport entre la composition d'un corps pur i , en phase vapeur (y_i) et en phase liquide (x_i) est appelé le coefficient de partage ($K_i = \frac{y_i}{x_i}$). Il est fonction de la température et de la pression, et nous renseigne sur la volatilité de corps pur.

On définit aussi la volatilité relative, qui est le rapport du coefficient de partage entre deux corps purs ($\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j}$) [7].

Cette méthode est basée sur les données expérimentales de la littérature. La Figure II.5 présente l'organigramme de calcul de la position de l'azéotrope (x_{az} : fraction molaire, P_{az} : pression en MPa) des mélanges frigorigènes à partir de cette méthode.

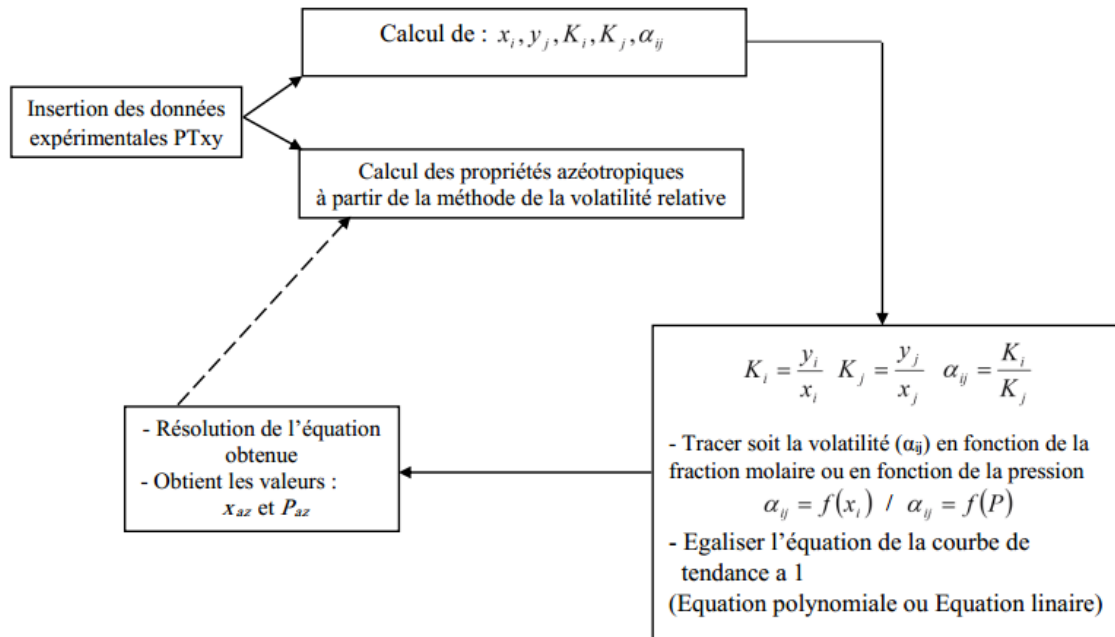


Figure II.5. Organigramme de calcul des propriétés azéotropiques à partir de la méthode de la volatilité relative.

II.3.2. Méthode des coefficients d'activité

Dans le cas d'équilibre liquide-vapeur la pression totale d'un système est donnée, à la température de l'isotherme considérée, par :

$$P = \sum_{i=1}^{N_c} x_i \gamma_i p_i^{sat} \quad (II.4)$$

Où :

p : Pression totale d'équilibre.

x_i : Fraction molaire du constituant i dans la phase liquide.

γ_i : Coefficient d'activité du constituant i dans la phase liquide.

p_i^{sat} : Pression de vapeur du constituant i pur.

Il existe de nombreux modèles permettant de calculer les coefficients d'activité en phase liquide, ces modèles nécessitent toutefois un certain nombre de données expérimentales afin d'ajuster leurs paramètres. Nous décrivons par la suite les modèles de calcul des coefficients d'activité utilisés dans cette thèse.

II.3.2.1. Modèle de Wilson

Proposé par Wilson en 1964 [8], c'est le premier modèle de coefficient d'activité utilisant le concept de composition locale pour dériver l'expression de l'énergie d'excès de Gibbs.

L'expression du coefficient d'activité s'écrit comme suit :

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_{j=1}^n \frac{x_j \Lambda_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k \Lambda_{jk}} \quad (\text{II.5})$$

Avec $\Lambda_{ij}, \Lambda_{ji}$ sont des paramètres ajustables.

L'équation de Wilson a été employée avec succès dans la représentation des coefficients d'activité pour les mélanges polaires ou non polaires.

II.3.2.2. Modèle NRTL (Non Random Two Liquids)

Proposée par Renon et Prausnitz en 1968 [9], ce modèle repose sur l'expression de l'énergie interne de mélange en fonction du concept de compositions locales. L'expression générale des coefficients d'activité dans le cas d'un système à plusieurs composants est donnée par :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^n x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} \right) \quad (\text{II.6})$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (\text{II.7})$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij} \quad (\text{II.8})$$

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} \quad (\text{II.9})$$

Avec α_{ji}, τ_{ji} et τ_{ij} des paramètres ajustables.

Néanmoins, le paramètre α_{ji} dépend de la nature des composés du mélange. En général, les paramètres α_{ji} sont fixés entre 0,2 ou 0,3.

L'équation NRTL permet de bien représenter le comportement thermodynamique des mélanges divers, même fortement non idéaux. De plus, elle permet de prédire de façon relativement fiable le comportement des systèmes multi-constituants.

Les paramètres d'ajustement des modèles de Wilson et NRTL sont estimés en utilisant les données expérimentales de la littérature et en minimisant la fonction objectif qui est définie comme suit par la méthode « Simplex » de Lagarias et al [10] :

$$OF = \sum_{j=1}^{N_P} \sum_{i=1}^{N_c} (\gamma_{ij}^{cal} - \gamma_{ij}^{exp})^2 \quad (\text{II.10})$$

Où N_P et N_c sont respectivement le nombre de points expérimentaux et le nombre des composés du mélange.

Les coefficients d'activités de points expérimentaux sont donnés par l'expression [11] :

$$\gamma_i^{\text{exp}} = \frac{y_i P}{x_i P_i^{\text{sat}}} \quad (\text{II.11})$$

Et la pression de vapeur saturante des corps purs des mélanges est calculée par la corrélation empirique d'Antoine étendue suivante [3] :

$$P_i^{\text{sat}} = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT^E\right) \quad (\text{II.12})$$

Où A , B , C , D et E sont des constantes relatives à la substance considérée.

Pour un système binaire on obtient :

$$p = x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}} + x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}} \quad (\text{II.13})$$

$$\frac{\partial P}{\partial x_1} = \frac{\partial(x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}})}{\partial x_1} + \frac{\partial(x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}})}{\partial x_1} \quad (\text{II.14})$$

Avec

$$x_2 = 1 - x_1 \quad (\text{II.15})$$

L'application des équations (II.1), (II.14) et (II.15) pour les systèmes binaires conduit à l'expression suivante :

$$f(x_1) = \frac{\partial(x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}})}{\partial x_1} + \frac{\partial[(1 - x_1) \gamma_2 P_2^{\text{sat}}]}{\partial x_1} = 0 \quad (\text{II.16})$$

Pour un système ternaire on obtient : (II.17)

$$p = x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}} + x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}} + x_3 \gamma_3 P_3^{\text{sat}} \quad (\text{II.18})$$

$$\frac{\partial P}{\partial x_1} = \frac{\partial(x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}})}{\partial x_1} + \frac{\partial(x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}})}{\partial x_1} + \frac{\partial(x_3 \gamma_3 P_3^{\text{sat}})}{\partial x_1} \quad (\text{II.19})$$

$$\frac{\partial P}{\partial x_2} = \frac{\partial(x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}})}{\partial x_2} + \frac{\partial(x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}})}{\partial x_2} + \frac{\partial(x_3 \gamma_3 P_3^{\text{sat}})}{\partial x_2} \quad (\text{II.20})$$

Avec

$$x_3 = 1 - x_1 - x_2 \quad (\text{II.21})$$

L'application des équations (II.1), (II.19), (II.20) et (II.21) pour les systèmes ternaires conduit aux expressions suivantes :

$$f_1(x_1, x_2) = \frac{\partial(x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}})}{\partial x_1} + \frac{\partial(x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}})}{\partial x_1} + \frac{\partial[(1 - x_1 - x_2) \gamma_3 P_3^{\text{sat}}]}{\partial x_1} = 0 \quad (\text{II.22})$$

$$f_2(x_1, x_2) = \frac{\partial(x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}})}{\partial x_2} + \frac{\partial(x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}})}{\partial x_2} + \frac{\partial[(1 - x_1 - x_2) \gamma_3 P_3^{\text{sat}}]}{\partial x_2} = 0 \quad (\text{II.23})$$

À travers ces équations, deux programmes de calcul formés de 572 lignes pour les mélanges binaires et 327 lignes pour les mélanges ternaires sous Matlab ont été développés pour déterminer les propriétés azéotropiques à partir des modèles de Wilson et NRTL avec une méthode itérative du type Newton.

Algorithme de calcul des propriétés azéotropiques à partir des coefficients d'activités :

1. Lire les données expérimentales (PT_{xy}) des mélanges ;
2. Choisir un mélange frigorigène (binaire ou ternaire) ;
3. Entrer la température du mélange ;
4. Calculer la pression de la vapeur saturante P_i^{sat} des composés de mélange ;
5. Calculer les coefficients d'activité γ_i^{exp} pour chaque point expérimental ;
6. Sélectionner un modèle du coefficient d'activité (Wilson ou NRTL) ;
7. Estimer un état initial pour les paramètres ajustables du modèle de corrélation choisie ;
8. Optimiser ces paramètres par minimisation de la fonction objective en utilisant la méthode de minimisation « Simplex » ;
9. Initialiser la position de l'azéotrope ;
10. Résoudre le système d'équations non linéaires correspond au mélange choisi, d'où on obtient les valeurs de x_{az} et P_{az} .

L'organigramme qui suit résume les différentes étapes de calcul de la position de l'azéotrope (x_{az} : fraction molaire, P_{az} : pression en MPa) des mélanges frigorigènes à partir de cette méthode.

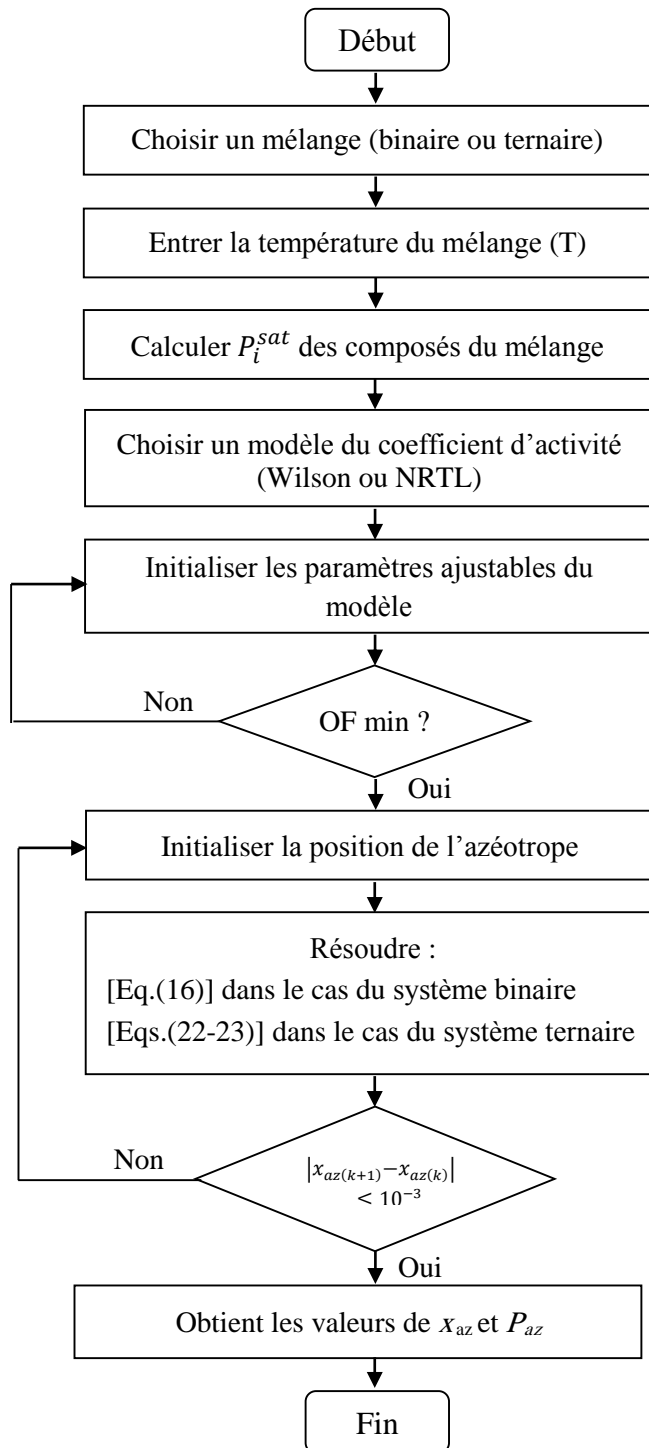


Figure II.6. Organigramme de calcul des propriétés azéotropiques à partir de la méthode des coefficients d'activités.

II.4. Modèle thermodynamique pour les mélanges binaires et ternaires

Les informations concernant la thermodynamique des équilibres entre phases dans des intervalles de température et de pression très larges sont nécessaires pour la simulation de beaucoup de procédés industriels. Lorsque les données expérimentales sont absentes, des

modèles thermodynamiques peuvent les générer, comme des équations d'état ou des modèles de coefficient d'activité. À ce jour, beaucoup de modèles thermodynamiques ont été proposés pour une meilleure représentation des propriétés thermodynamiques, prenant en compte les comportements des différents systèmes couramment rencontrés dans le domaine industriel.

Le choix du modèle thermodynamique est principalement dicté par le souci de rigueur, de la fiabilité et de la validité dans le domaine opératoire considéré. Dans ce qui suit nous verrons le modèle utilisé pour décrire le comportement thermodynamique des mélanges frigorigènes qui nous allons étudier.

Le modèle thermodynamique choisi est basé sur l'équation d'état de Peng-Robinson (PR) associée à la fonction alpha de Mathias-Copeman (MC) couplée à la règle de mélange de Wong-Sandler (WS) et l'énergie de Gibbs en excès du mélange en utilisant le modèle (NRTL).

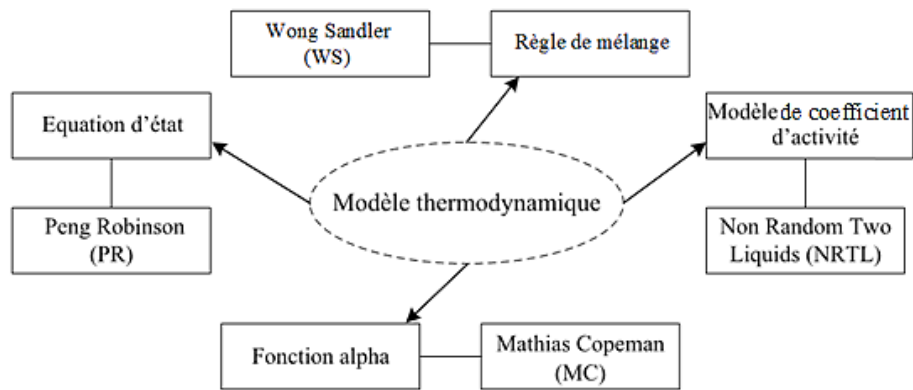


Figure II.7. Organigramme de modèle thermodynamique utilisé.

II.4.1. Equation d'état de Peng-Robinson (PR1976)

Peng et Robinson ont proposé une équation d'état (1976), cette équation est largement utilisée dans le domaine industriel où elle donne une meilleure prédiction de la pression de vapeur et une très bonne représentation des équilibres de phases, en particulier près de la région critique. De plus, elle est généralement utilisée pour des composés polaires (utilisée aussi pour les hydrocarbures et les fluides pétroliers et donne des résultats satisfaisants), plus proches des résultats expérimentaux, elle semble donc adéquate pour représenter le comportement de phases des systèmes que l'on souhaite étudier.

L'expression de l'équation de Peng et Robinson est [12] :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{(v^2 + 2bv - b^2)} \tag{II.24}$$

$a(T)$	a	b	Ω_a	Ω_b
$a_c \alpha(T_r)$	$\Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$	$\Omega_b \frac{R T_c}{P_c}$	0,457240	0,07780

Tableau II.1. Paramètres de l'équation de PR [12].

II.4.2. Fonction alpha de Mathias-Copeman

Mathias et Copeman, ont proposé une fonction avec trois paramètres ajustables (c_1, c_2 et c_3) sur des données expérimentales [13] :

Pour $T < T_c$:

$$\alpha(T) = \left[1 + c_1 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) + c_2 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right)^2 + c_3 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right)^3 \right]^2 \quad (\text{II.25})$$

Lorsque $T > T_c$, on utilise :

$$\alpha(T) = \left[1 + c_1 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (\text{II.26})$$

Cette fonction permet d'avoir une représentation beaucoup plus précise des tensions de vapeur que les autres fonctions alpha.

II.4.3. Règle de mélange de Wong-Sandler

La règle des mélanges de Wong et Sandler est donnée par l'expression suivante [14] :

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)}{1 - \left(\frac{\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i}}{RT} + \frac{g_\gamma^E(T, P = \infty, x)}{CRT} \right)} \quad (\text{II.27})$$

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \text{ avec } \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[\left(b - \frac{a}{RT} \right)_i + \left(b - \frac{a}{RT} \right)_j \right] (1 - k_{ij}) \quad (\text{II.28})$$

II.4.4. Modèle de l'énergie d'excès de Gibbs

Pour la détermination de l'énergie d'excès de Gibbs (g^E) le modèle de coefficient d'activité NRTL est utilisé.

L'expression de l'enthalpie libre d'excès est donnée par [9] :

$$g^E = \sum_i x_i \sum_j \frac{x_j \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{\tau_{ji}}{RT}\right)}{\sum_k x_k \exp\left(-\alpha_{ki} \frac{\tau_{ki}}{RT}\right)} \tau_{ji} \quad (\text{II.29})$$

II.5. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de décrire le comportement azéotropique des mélanges frigorigènes (ternaires ou binaires) et de déterminer les lieux des points azéotropiques à l'équilibre liquide-vapeur de ces mélanges en utilisant la méthode de la volatilité relative et la méthode des coefficients d'activités, avec les modèles de Wilson et NRTL. En plus, nous avons présenté le modèle thermodynamique (PR-MC-WS-NRTL) qui nous permet de représenter le comportement thermodynamique et de corrélérer les données expérimentales des mélanges ternaires et binaires.

Bibliographie

- [1] M. Freiherr. Conception des évaporateurs et des condenseurs pour les mélanges de frigorigènes avec glissement de température élevé. Güntner GmbH & Co. KG.
- [2] B. Yadav. Theoretical exergy analysis of HFO-1234yf and HFO-1234ze as an alternative replacement of HFC-134a in simple vapour compression refrigeration system. Master of Technology In Thermal Engineering, Delhi Technological University, 2011.
- [3] C. Coquelet. Etude des fluides frigorigènes, mesures et modélisation. Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2003.
- [4] V. Plee. Prédiction du comportement de phases et des enthalpies de mélange de gaz naturels atypiques contenant de l'argon, du monoxyde de carbone et de l'hélium, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [5] Y. Zhao, Q. Zhong, J. Wang, X. Dong, H. Li, B. Gao, J. Shen, M. Gong. Vapor liquid phase equilibrium for azeotropic isobutane + trans -1,3,3,3-Tetrafluoropropene +trifluoroiodomethane system at temperatures from 243.150 to 283.150 K, J. Chem. Eng. Data 63 (2018) 812-821.
- [6] C. Coquelet, D. Richon, Propriétés thermodynamiques : détermination pour les fluides purs Techniques de l'ingénieur, BE8030, 2-8.
- [7] S. Fedali. Recherche de Nouveaux Réfrigérants : Modélisation et Expérimentation, Thèse de Doctorat, Université de Batna, 2016.
- [8] G.M. Wilson, Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 127-130.
- [9] H. Renon, J.M. Prausnitz, Local composition in thermodynamic excess function for liquid mixtures. AIChE J, 14 (1968) 135-144.
- [10] J.C. Lagarias, J.A. Reeds, M.H. Wright, P.E. Wright. Convergence properties of the nelder-meade Simplex method in low dimensions. SIAM J. Optim. 9 (1998) 112-147.
- [11] X.Q. Dong, M.Q. Gong, Y. Zhang, J.F. Wu. Prediction of homogeneous azeotropes by Wilson equation for binary HFCs and HCs refrigerant mixtures, Fluid Phase Equilibria. 269 (2008) 6-11.
- [12] D.Y. Peng, D.B. Robinson. A new two-constant equation of state. Ind. Eng. Chem. Fundam, 15 (1976) 59-64.

- [13] .M. Mathias, T.W. Copeman. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: evaluation of various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equilibria*, 13 (1983) 91-108.
- [14] D.S.H. Wong, S.I. Sandler. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state, *AIChE J*, 38 (1992) 671-680.

Chapitre III :
Résultats et discussion :
Partie I

Chapitre III : Résultats et discussion : Partie I

Etude thermodynamique

Sommaire

III.1. Introduction	45
III.2. Etude d'azéotrope	45
III.2.1. Détermination de l'azéotrope par la méthode de la volatilité relative	46
III.2.1.1. Prédiction de la position des azéotropes	46
III.2.1.2. Détermination de la position des azéotropes	48
III.2.2. Calcul du point azéotropique en utilisant la méthode des coefficients d'activité	48
III.3. Illustration graphique du comportement thermodynamique des mélanges	50
III.3.1. Systèmes binaires R13I1+R600a, R13I1+R1234ze et R1234ze+R600a	50
III.3.2. Système ternaire R600a+R1234ze+R13I1	53
III.3.3. Systèmes binaires R134a+R1234yf, R134a+R600a et R1234yf+R600a	54
III.3.4. Système ternaire R134a+R1234yf+R600a	56
III.3.5. Systèmes binaires R152a+R134, R152a+R600a et R134+R600a	58
III.3.6. Système ternaire R600a+R152a+R134	61
III.3.7. Systèmes binaires R32+R161, R161+R1234ze et R32+R1234ze	62
III.3.8. Système ternaire R32+R161+R1234ze	64
III.4. Conclusion de la partie I	65
Bibliographie	67

Résumé

Au cours de ce chapitre, nous avons dressé le bilan des résultats obtenus pour l'étude thermodynamique des mélanges frigorigènes ternaires et leurs systèmes binaires. Dans un premier temps, nous avons présenté et discuté les résultats que nous avons obtenus théoriquement à partir des différentes méthodes (volatilité relative et coefficients d'activité, avec les modèles de Wilson et NRTL).

Dans un second temps, nous avons tracé les diagrammes de phases des mélanges à partir du modèle thermodynamique (PR-MC-WS-NRTL) et nous avons réalisé une comparaison des résultats de la modélisation du comportement thermodynamique avec les résultats expérimentaux obtenues à partir des travaux disponibles dans la littérature.

III.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit quelques informations concernant le phénomène d'azéotrope des mélanges frigorigènes. Ces études sont concernées aux systèmes ternaires et leurs mélanges binaires qui seront suivis par une méthodologie de détermination de leurs propriétés azéotropiques ainsi que leurs diagrammes de phase. Dans ce chapitre, on présentera les résultats obtenus aux cours de cette partie. Ces résultats ont été exploités sous formes des tableaux et des figures. Pour évaluer nos méthodes et notre modèle thermodynamique qui nous avons proposé une base des données expérimentale a été extraite à partir des différents travaux disponibles dans la littérature et a été exploitée pour comparer les résultats calculés.

III.2. Etude d'azéotrope

Les différents mélanges des réfrigérants sélectionnés pour l'étude thermodynamique sont représenté dans le tableau ci-dessous.

Mélanges ternaires	Mélanges binaires		
R600a+R1234ze+R13I1 [1]	R13I1+ R600a [2]	R13I1+R1234ze [3]	R1234ze+R600a [4]
R134a+R1234yf+R600a [5]	R134a+R1234yf [6]	R134a+ R600a [7]	R1234yf+R600a [8]
R600a+R152a+R134 [9]	R152a+R134 [10]	R152a+ R600a [11]	R134+ R600a [12]
R32+R161+R1234ze [13]	R32+R161 [14]	R161+R1234ze [14]	R32+ R1234ze [15]

Tableau III.1.Systèmes étudiés pour la partie I.

Dans ce qui suit, nous allons dans un premier temps prédire l'existence d'un azéotrope pour les mélanges ternaires à partir de leurs systèmes binaires présentés dans le tableau ci-dessus ensuite nous allons déterminer les propriétés azéotropiques (x_{az} : fraction molaire, P_{az} : pression en MPa) de ces mélanges avec les deux méthodes que nous avons présenté dans le chapitre II.

Pour la comparaison des résultats obtenus avec les données expérimentales de la littérature, les erreurs relatives, Δx (%) et ΔP (%) ont été déterminées par les expressions suivantes :

Pour la fraction molaire x :

$$\Delta x_{az} (\%) = \frac{(x_{az}^{exp} - x_{az}^{cal})}{x_{az}^{exp}} * 100 \quad (III.1)$$

Pour la pression P :

$$\Delta P_{az} (\%) = \frac{(P_{az}^{exp} - P_{az}^{cal})}{P_{az}^{exp}} * 100 \quad (III.2)$$

III.2.1. Détermination de l'azéotrope par la méthode de la volatilité relative

III.2.1.1. Prédiction des azéotropes

Les données expérimentales sont nécessaires pour la prédiction de l'existence ou non d'un azéotrope :

- Les mélanges binaires : on calcule les valeurs du coefficient de partage du corps pur le plus volatil entre la valeur initiale et la valeur finale de la fraction molaire liquide (vapeur).
- Les mélanges ternaires : on applique l'énoncée du Zhao et al [16] qui stipule que si un mélange ternaire contient deux systèmes binaires azéotropes, alors le mélange ternaire est azéotrope.

T(K)	x_i	K_i	x_f	K_f	Possibilité d'avoir un azéotrope
R152a+R600a [11]					
303,20	0,0693	3,1804	0,9450	0,9752	Oui
313,20	0,3459	1,6216	0,9762	0,9865	Oui
323,20	0,1731	2,2172	0,9932	0,9975	Oui
333,20	0,1767	2,0651	0,9585	0,9884	Oui
R134+R600a [12]					
268,15	0,0920	4,1522	0,8010	0,8127	Oui
273,15	0,0930	4,0108	0,8000	0,8250	Oui
278,15	0,0960	3,7813	0,7960	0,8417	Oui
288,15	0,1070	3,3458	0,8000	0,8613	Oui
R152a+R134 [10]					
258,15	0,0900	0,9889	0,6990	1,0758	Non
268,15	0,0620	0,9677	0,7000	1,0643	Non
278,15	0,0620	0,9677	0,6990	1,0615	Non
288,15	0,0620	0,9677	0,6980	1,0530	Non
R600a+R152a+R134 [9]					
					Oui

Tableau III.2. Prédiction d'azéotrope pour le système ternaire R600a+R152a+R134 à partir de leurs mélanges binaires.

T(K)	x_i	K_i	x_f	K_f	Possibilité d'avoir un azéotrope
R32+R161 [14]					
283,15	0,0913	1,5958	0,9427	1,0174	Non
293,15	0,0906	1,5618	0,9414	1,0180	Non
303,15	0,0902	1,5344	0,9407	1,0178	Non
313,15	0,0899	1,4972	0,9393	1,0161	Non
323,15	0,0896	1,4587	0,9382	1,0148	Non
R161+R1234ze [14]					
283,15	0,1416	1,4993	0,9026	1,0506	Non
293,15	0,1396	1,4678	0,9024	1,0470	Non

303,15	0,1381	1,4374	0,9022	1,0431	Non
313,15	0,1375	1,3920	0,9009	1,0401	Non
323,15	0,1364	1,3578	0,9002	1,0364	Non
R32+R1234ze [15]					
283,15	0,0644	3,0248	0,9104	1,0534	Non
293,15	0,0624	2,8606	0,9093	1,0517	Non
303,15	0,0612	2,6830	0,9090	1,0485	Non
313,15	0,0602	2,4900	0,9081	1,0396	Non
323,15	0,0595	2,2807	0,9055	1,0360	Non
R32+R161+R1234ze [13]					Non

Tableau III.3.Prédiction d'azéotrope pour le système ternaire R32+R161+R1234ze à partir de leurs mélanges binaires.

T(K)	x_i	K_i	x_f	K_f	Possibilité d'avoir un azéotrope
R1234ze+R600a [4]					
258,15	0,1430	2,4545	0,8630	0,8911	Oui
268,15	0,1400	2,4071	0,8630	0,9073	Oui
278,15	0,1380	2,3406	0,8620	0,9223	Oui
288,15	0,1370	2,2525	0,8620	0,9339	Oui
R131I+R1234ze [3]					
258,15	0,0750	1,6133	0,8190	0,9475	Oui
268,15	0,0750	1,5333	0,8220	0,9465	Oui
278,15	0,0750	1,4533	0,8220	0,9477	Oui
288,15	0,0750	1,3867	0,8230	0,9465	Oui
298,15	0,0770	1,2857	0,8220	0,9489	Oui
R131I+R600a [2]					
263,15	0,0880	1,5909	0,8580	1,0210	Non
273,15	0,0870	1,5517	0,8610	1,0209	Non
283,15	0,0860	1,5116	0,8610	1,0197	Non
293,15	0,0880	1,4205	0,8610	1,0186	Non
R600a+R1234ze+R131I [1]					Oui

Tableau III.4.Prédiction d'azéotrope pour le système ternaire R600a+R131I+R1234ze à partir de leurs mélanges binaires.

T(K)	x_i	K_i	x_f	K_f	Possibilité d'avoir un azéotrope
R134a+R600a [7]					
293,66	0,0626	4,5080	0,9028	0,9334	Oui
303,68	0,0825	3,7697	0,9133	0,9473	Oui
R1234yf+R600a [8]					
283,15	0,2605	1,8714	0,9366	0,9907	Oui
293,15	0,2605	1,8042	0,9366	0,9932	Oui
303,15	0,2605	1,7478	0,9366	0,9948	Oui
313,15	0,2605	1,7102	0,9366	0,9971	Oui
323,15	0,2605	1,6522	0,9366	0,9978	Oui

R134a+R1234yf [6]						
273,32	0,2710	1,0427	0,7700	0,9545		Oui
283,15	0,2714	1,0582	0,7703	0,9705		Oui
293,15	0,2714	1,0504	0,7703	0,9705		Oui
303,14	0,2714	1,0659	0,7703	0,9742		Oui
313,16	0,2710	1,0698	0,7700	0,9890		Oui
323,19	0,2710	1,0698	0,7700	0,9890		Oui
333,16	0,2710	1,0470	0,7700	0,9930		Oui
R134a+R1234yf+R600a [5]						Oui

Tableau III.5. Prédiction d'azéotrope pour le système ternaire R134a+R1234yf+R600a à partir de leurs mélanges binaires.

III.2.1.2. Détermination des azéotropes

Le Tableau III.6 regroupe les résultats obtenus de la position des points azéotropiques relatifs aux mélanges ternaires étudiés par la méthode de la volatilité relative, ainsi que les valeurs d'erreurs relatives des fractions molaires (x) et de la pression (P) calculées par les équations (III.1-III.2) par rapport aux données expérimentales publiées.

$T(K)$	x_1^{exp}	x_2^{exp}	x_3^{exp}	x_1^{cal}	x_2^{cal}	x_3^{cal}	$\Delta x_1(\%)$	$\Delta x_2(\%)$	$p_{\text{az}}^{\text{exp}}$	$p_{\text{az}}^{\text{cal}}$	$\Delta p_{\text{az}}(\%)$
R600a+R1234ze+R131I [1]											
243,15	0,236	0,423	0,341	0,232	0,428	0,341	1,907	1,111	0,0793	0,0794	0,126
263,15	0,249	0,489	0,262	0,245	0,485	0,270	1,647	0,838	0,1794	0,1791	0,167
283,15	0,260	0,548	0,192	0,262	0,542	0,196	0,808	1,040	0,3603	0,3581	0,611
R600a+R152a+R134 [9]											
273,15	0,374	0,404	0,222	0,367	0,411	0,222	1,845	1,832	0,3015	0,3021	0,199
263,15	0,374	0,404	0,222	0,378	0,402	0,220	1,150	0,619	0,2106	0,2104	0,095
253,15	0,365	0,410	0,225	0,388	0,402	0,210	6,356	2,073	0,1425	0,1429	0,281
R134a+R1234yf+R600a [5]											
313,15	0,661	0,194	0,145	0,638	0,184	0,178	3,524	4,951	1,1201	1,1210	0,080
323,15	0,675	0,274	0,051	0,647	0,267	0,087	4,206	2,522	1,4357	1,4230	0,885

Tableau III.6. Résultats de calculs de la position d'azéotrope des systèmes ternaires par la méthode de la volatilité relative.

D'après les valeurs obtenues sur les erreurs relatives, on remarque que l'erreur relative ne dépasse pas ($\Delta x_1 = 6,35\%$, $\Delta x_2 = 4,95\%$) comme valeur maximale sur le calcul de la valeur de la fraction molaire et $0,88\%$ sur celle de la pression.

III.2.2. Calcul du point azéotrope en utilisant la méthode des coefficients d'activité

Les Tableaux III.7-III.8 présentent les résultats de la détermination de la position des points azéotropiques des mélanges ternaires étudiés à partir de la méthode des coefficients d'activité, avec les modèles des coefficients d'activité de NRTL et Wilson respectivement,

ainsi que les valeurs d'erreurs relatives des valeurs des fractions molaires (x) et de la pression (P) calculées par les équations (III.1-III.2) par rapport aux données expérimentales publiées.

$T(K)$	x_1^{exp}	x_2^{exp}	x_3^{exp}	x_1^{cal}	x_2^{cal}	x_3^{cal}	$\Delta x_1(\%)$	$\Delta x_2(\%)$	P_{az}^{exp}	P_{az}^{cal}	$\Delta P_{az}(\%)$
R600a+R1234ze+R131I [1]											
243,15	0,236	0,423	0,341	0,231	0,387	0,382	2,161	8,511	0,0793	0,0816	2,900
263,15	0,249	0,489	0,262	0,267	0,497	0,237	7,028	1,636	0,1794	0,1821	1,505
283,15	0,260	0,548	0,192	0,248	0,531	0,221	4,692	3,120	0,3603	0,3603	0,028
R600a+R152a+R134 [9]											
273,15	0,374	0,404	0,222	0,372	0,394	0,235	0,668	2,550	0,3015	0,3023	0,265
263,15	0,374	0,404	0,222	0,381	0,378	0,229	2,059	6,337	0,2106	0,2111	0,237
253,15	0,365	0,410	0,225	0,396	0,371	0,232	8,493	9,488	0,1425	0,1443	1,263
R134a+R1234yf+R600a [5]											
313,15	0,661	0,194	0,145	0,634	0,189	0,177	4,114	2,527	1,1201	1,1369	1,500
323,15	0,675	0,274	0,051	0,635	0,280	0,085	5,939	2,339	1,4357	1,4441	0,585

Tableau III.7. Résultats de calculs de la position d'azéotrope des systèmes ternaires par le modèle du NRTL.

$T(K)$	x_1^{exp}	x_2^{exp}	x_3^{exp}	x_1^{cal}	x_2^{cal}	x_3^{cal}	$\Delta x_1(\%)$	$\Delta x_2(\%)$	P_{az}^{exp}	P_{az}^{cal}	$\Delta P_{az}(\%)$
R600a+R1234ze+R131I [1]											
243,15	0,236	0,423	0,341	0,226	0,428	0,346	4,153	1,206	0,0793	0,0804	1,387
263,15	0,249	0,489	0,262	0,249	0,512	0,240	0,201	4,703	0,1794	0,1764	1,672
283,15	0,260	0,548	0,192	0,235	0,521	0,244	9,654	4,909	0,3603	0,3468	3,747
R600a+R152a+R134 [9]											
273,15	0,374	0,404	0,222	0,363	0,423	0,214	2,861	4,629	0,3015	0,292	3,018
263,15	0,374	0,404	0,222	0,401	0,357	0,242	7,219	11,70	0,2106	0,216	2,754
253,15	0,365	0,410	0,225	0,372	0,383	0,243	1,973	6,366	0,1425	0,143	0,491
R134a+R1234yf+R600a [5]											
313,15	0,661	0,194	0,145	0,685	0,194	0,121	3,600	0,052	1,1201	1,0947	2,268
323,15	0,675	0,274	0,051	0,647	0,254	0,099	4,117	7,310	1,4357	1,3896	3,211

Tableau III.8. Résultats de calculs de la position d'azéotrope des systèmes ternaires par le modèle du Wilson.

D'après les calculs obtenus sur les valeurs d'erreurs relatives, on observe que l'erreur relative ne dépasse pas ($\Delta x_1 = 8,49 \%$, $\Delta x_2 = 9,48 \%$) comme valeur maximale sur le calcul de la valeur de la fraction molaire et 2,90 % sur celle de la pression pour le modèle de NRTL. Par contre dans le cas du modèle de Wilson les valeurs des relatives de la fraction molaire ne dépassant pas ($\Delta x_1 = 9,65 \%$, $\Delta x_2 = 11,70 \%$) comme valeur maximale et 3,21 % pour la pression. Ce qui nous permet de dire que le modèle de NRTL présente des résultats mieux que le modèle de Wilson.

Note : pour les résultats des propriétés azéotropiques des mélanges binaires voir Annexe A.

III.3. Illustration graphique du comportement thermodynamique des mélanges

Dans cette section, nous allons présenter et discuter les résultats de la modélisation effectuée sur les diagrammes de phase des mélanges ternaires et leurs systèmes binaires.

Pour pouvoir analyser et évaluer la qualité de notre modèle thermodynamique utilisé pour représenter les résultats expérimentaux, les déviations relatives, BIAS et MRD de la grandeur U pour chaque isotherme ont été calculées selon les expressions suivantes [17] :

Biais :

$$BIASU = \left(\frac{100}{N}\right) \sum \left(\frac{U_{cal} - U_{exp}}{U_{exp}} \right) \tag{III.3}$$

Déviations relatives des valeurs absolues :

$$MRDU = \left(\frac{100}{N}\right) \sum \left| \frac{U_{cal} - U_{exp}}{U_{exp}} \right| \tag{III.4}$$

Où N est le nombre de mesures expérimentales effectuées.

III.3.1. Systèmes binaires R131I+R600a, R131I+R1234ze et R1234ze+R600a :

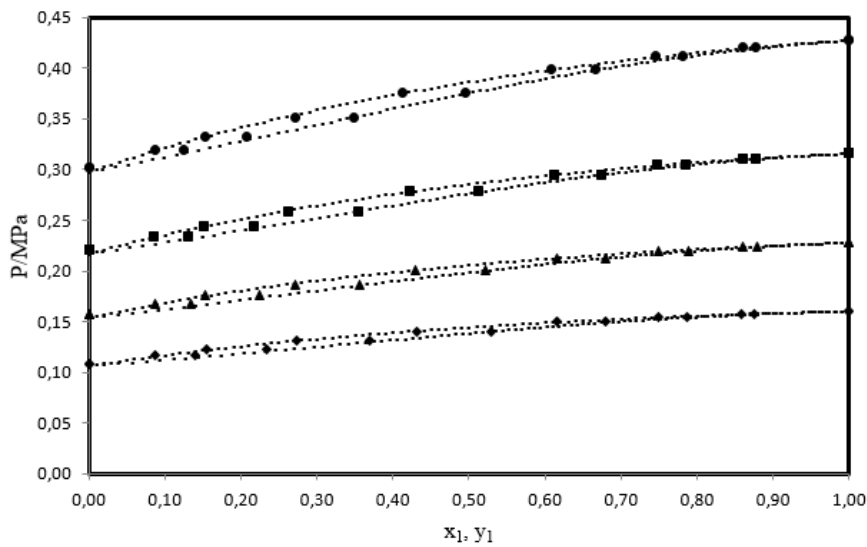


Figure III.1. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R131I+R600a :
 (♦) données expérimentales à 263,15 K ; (▲) 273,15 K ; (■) 283,15 K ; (●) 293,15 K [2] ;
 (...) modèle thermodynamique.

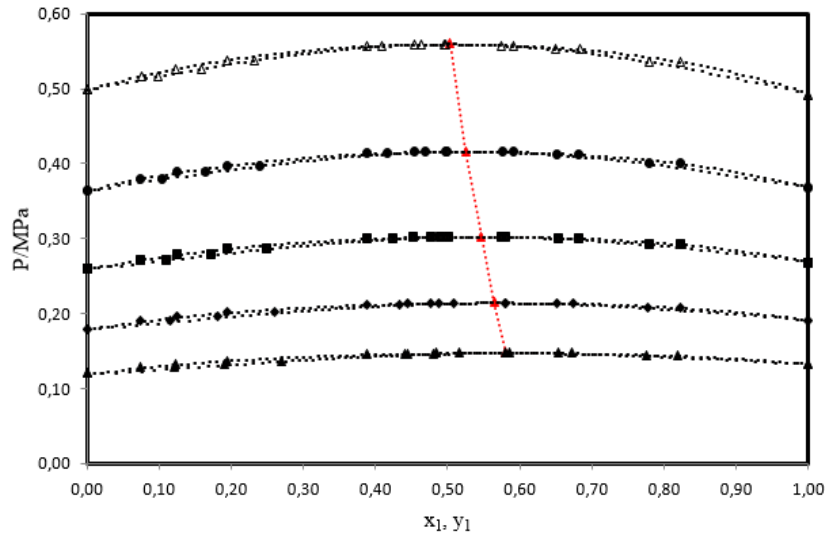


Figure III.2. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R131I+R1234ze :
 (▲) données expérimentales à 258,15 K ; (◆) 268,15 K ; (■) 278,15 K ; (●) 288,15 K ;
 (△) 298,15 K [3] ; (..) Ligne azéotrope ; (...) modèle thermodynamique.

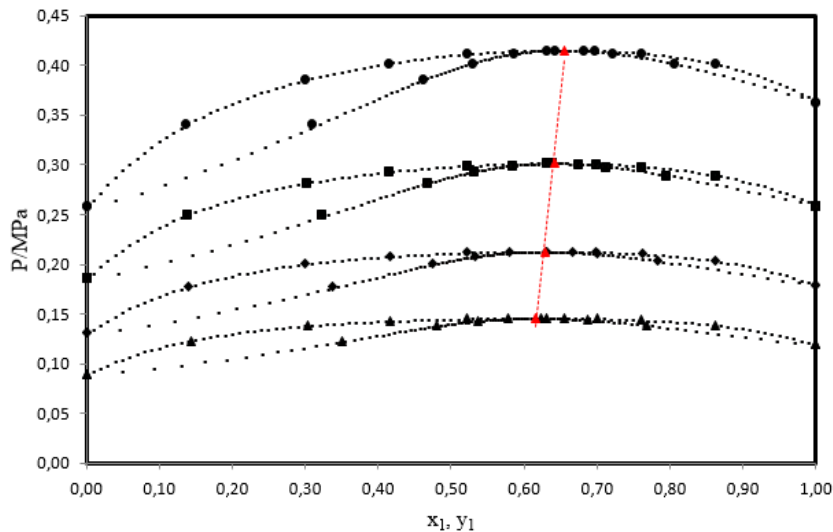


Figure III.3. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R1234ze+R600a :
 (▲) données expérimentales à 258,15 K ; (◆) 268,15 K ; (■) 278,15 K ; (●) 288,15 K [4] ;
 (..) Ligne azéotrope ; (...) modèle thermodynamique.

Les Figures III.1-III.3 illustrent la variation de la pression en fonction de la fraction molaire du corps pur le plus volatil aux différentes isothermes pour les trois systèmes binaires R131I+R600a, R131I+R1234ze et R1234ze+R600a respectivement, où les courbes en symboles présentent les valeurs expérimentales extraites à partir de la littérature et les courbes en lignes discontinues les résultats calculés par le modèle thermodynamique (PR-MC-WS-NRTL).

Les données d'équilibre liquide-vapeur PTxy de ces systèmes ont été étudiées dans un intervalle de température qui correspond à : 4 isothermes pour R131I+R600a et R1234ze+R600a respectivement (263,15-273,15-283,15-293,15) K, (258,15-268,15-278,15-

288,15) K et 5 isothermes pour R13I1+R1234ze (258,15-268,15-278,15-288,15-298,15-298,15) K.

Les deux systèmes binaires R13I1+R1234ze et R1234ze+R600a présentent un comportement azéotropique pour tout l'intervalle de température étudié. On n'observe que le phénomène d'azéotrope entre : 0,5 à 0,7 pour les deux mélanges binaires. Les azéotropes sont homogènes à pression maximale, où les compositions des phases liquides et vapeur sont égales ($x_i = y_i$).

Pour le système binaire R13I1+R600a on n'observe que le mélange présente un comportement quasi-azéotrope.

Les courbes d'ébullition et de rosé de ces systèmes binaires sont bien représentées par le modèle thermodynamique (PR-MC-WS-NRTL) sur tout l'intervalle de composition, où il y'a une bonne concordance entre les points calculés par le biais du modèle choisi et les données expérimentales.

Les valeurs des biais et des MRD de chaque isotherme des systèmes binaires sont illustrées dans les tableaux ci-dessous :

<i>T/K</i>	<i>BIAS x %</i>	<i>MRD x %</i>	<i>BIAS y %</i>	<i>MRD y %</i>
263,15	0,83	2,34	-3,23	4,03
273,15	1,12	1,56	-3,07	3,44
283,15	0,27	1,52	-2,86	3,41
293,15	1,11	1,85	-3,05	3,33

Tableau III.9. Valeurs de MRD et Biais du système R13I1+R600a.

<i>T/K</i>	<i>BIAS x %</i>	<i>MRD x %</i>	<i>BIAS y %</i>	<i>MRD y %</i>
258,15	-2,42	3,16	-4,09	4,17
268,15	-1,39	1,69	-2,21	2,22
278,15	-0,47	0,84	-1,02	1,22
288,15	-0,12	0,21	-0,53	0,57
298,15	0,57	0,57	-0,21	0,21

Tableau III.10. Valeurs de MRD et Biais du système R13I1+R1234ze.

<i>T/K</i>	<i>BIAS x %</i>	<i>MRD x %</i>	<i>BIAS y %</i>	<i>MRD y %</i>
258,15	-0,01	0,32	-0,32	0,47
268,15	-0,22	0,39	-0,41	0,51
278,15	-0,14	0,22	-0,17	0,50
288,15	-0,26	0,36	-0,25	0,62

Tableau III.11. Valeurs de MRD et Biais du système R1234ze+R600a.

Les écarts relatifs pour la phase liquide et vapeur sont en général inférieurs à 2,34 % et à 4,03 % pour R13I1+R600a, 3,16 % et à 4,17 % pour R13I1+R1234ze, 0,39 % et à 0,62 % pour R1234ze+R600a.

III.3.2. Système ternaire R600a+R1234ze+R131I :

La Figure III.4 présente les diagrammes ternaires du mélange R600a+R1234ze+R131I aux différentes isothermes (243,15-283,15) K, où le triangle rouge présente la fraction molaire à l'état vapeur obtenues de l'expérimentale et le cercle bleu présente la fraction molaire à l'état vapeur calculée par le modèle thermodynamique (PR-MC-WS-NRTL).

On n'observe que le comportement thermodynamique du système ternaire de cette partie est correctement corrélé dans tout le domaine de composition étudié pour chaque isotherme en utilisant notre modèle thermodynamique, où il y'a une excellente concordance entre les valeurs calculées par le biais du modèle et les données expérimentales de la littérature.

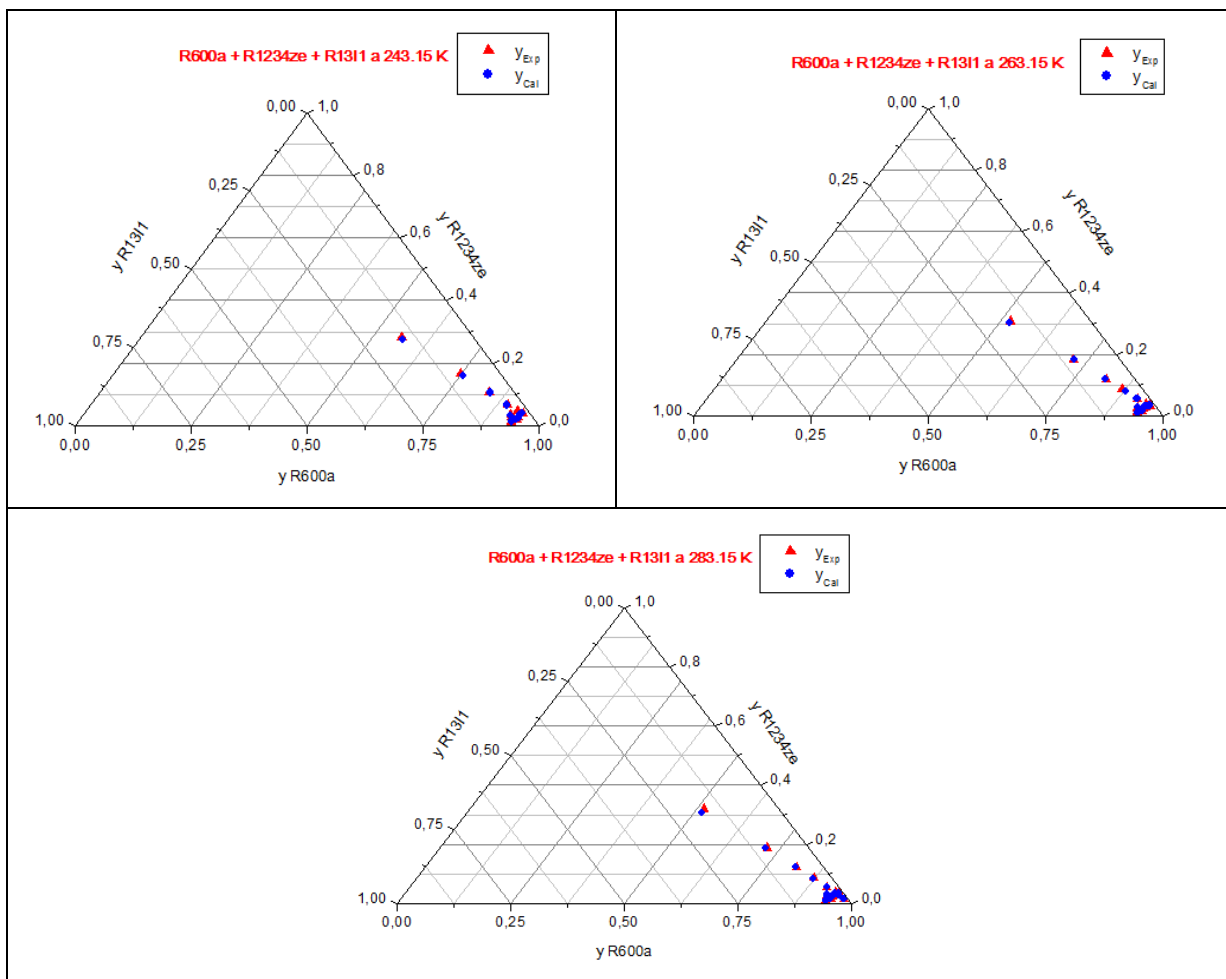


Figure III.4. Diagrammes ternaires du système R600a+R1234ze+R131I aux différentes isothermes : (▲) données expérimentales à 243,15-283,15 K [1] ; (●) modèle thermodynamique.

Les valeurs maximales des biais et des MRD de différentes isothermes du système ternaire R600a+R1234ze+R131I sont dressées dans le tableau ci-dessous :

T/K	BIAS y_1 %	MRD y_1 %	BIAS y_2 %	MRD y_2 %
243,15	0,68	0,68	0,29	0,31

263,15	0,23	0,23	0,46	0,46
283,15	0,42	0,43	-0,91	0,91

Tableau III.12. Valeurs de MRD et Biais du système R600a+R1234ze+R131I.

D'après le tableau nous pouvons constater que les écarts relatifs maximaux entre les résultats expérimentaux et calculés de la phase vapeur ne dépassant pas 0,68 % pour R600a et 0,91 % pour la phase vapeur du R1234ze ce qui explique la capacité de notre modèle à reproduire les valeurs expérimentales de ce système.

III.3.3. Systèmes binaires R134a+R1234yf, R134a+R600a et R1234yf+R600a :

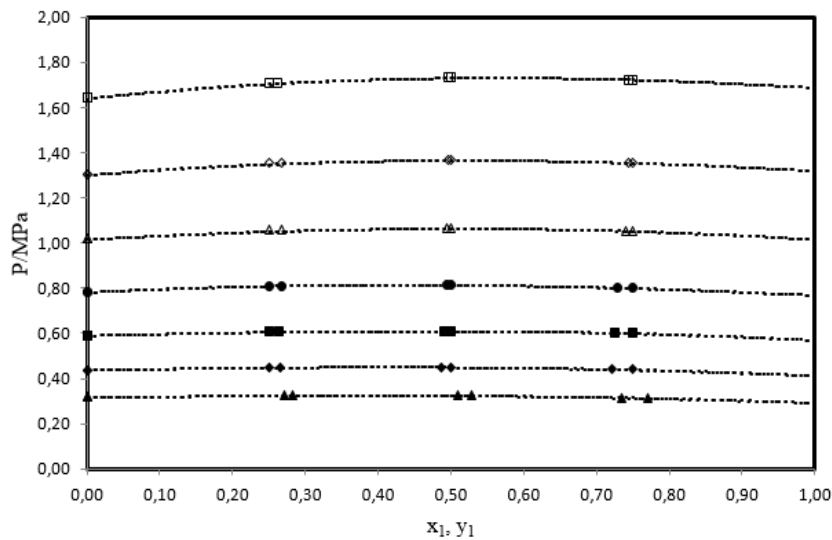


Figure III.5. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R134a+R1234yf : (▲) données expérimentales à 273,15 K ; (◆) 283,17 K ; (■) 293,15 K ; (●) 303,18 K ; (Δ) 313,16 K ; (◇) 323,19 K ; (□) 333,16 K [6] ; (...) modèle thermodynamique.

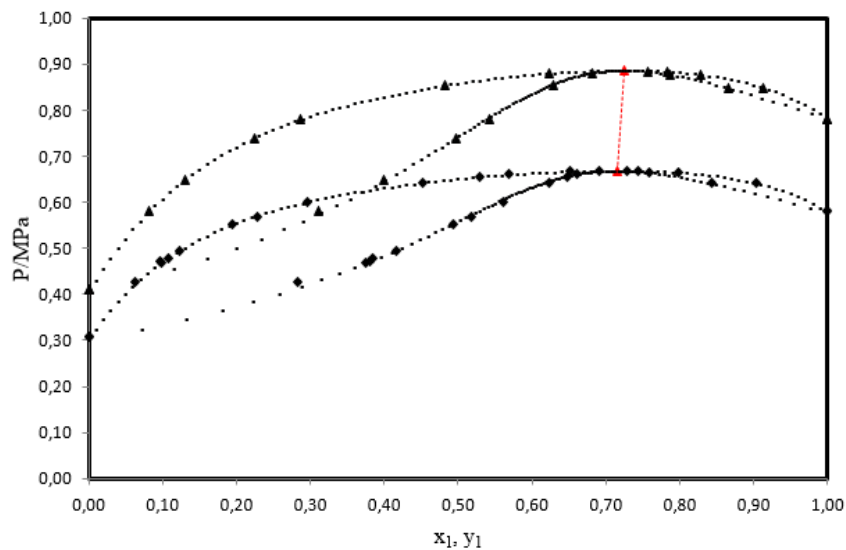


Figure III.6. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R134a+R600a : (◆) données expérimentales à 293,66 K ; (▲) 303,68 K [7] ; (....) Ligne azéotrope ; (...) modèle thermodynamique.

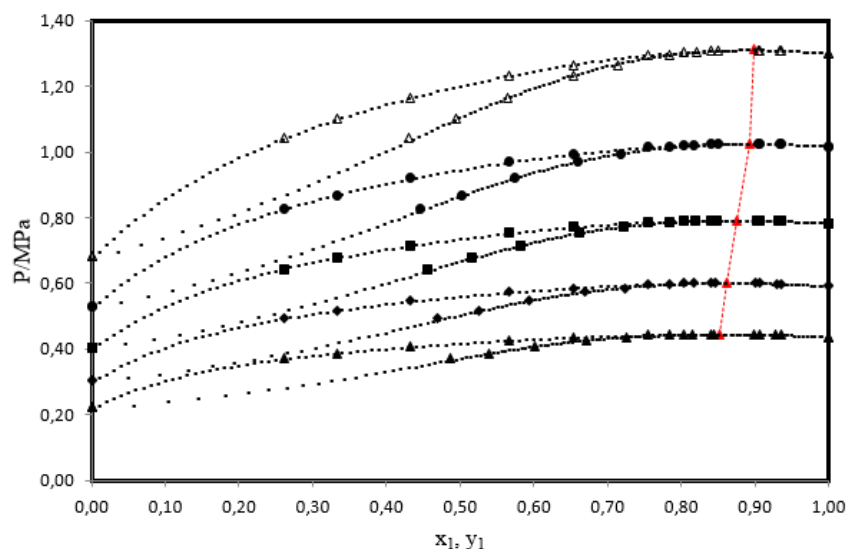


Figure III.7. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R1234yf+R600a :
 (▲) données expérimentales à 283,15 K ; (◆) 293,15 K ; (■) 303,15 K ; (●) 313,15 K ;
 (△) 323,15 K [8] ; (..) Ligne azéotrope ; (...) modèle thermodynamique.

Les Figures III.5-III.7 présentent l'allure de l'évolution de la pression en fonction de la fraction molaire du corps pur le plus volatil aux différentes températures pour les trois systèmes binaires R134a+R1234yf, R134a+R600a et R1234yf+R600a respectivement, où les courbes en symboles présentent les valeurs expérimentales et les courbes en lignes discontinues les résultats calculés par le modèle thermodynamique.

Les données d'équilibre liquide-vapeur PTxy de ces systèmes ont été étudiés dans une gamme de températures qui correspond à : 7 isothermes pour R134a+R1234yf (273,32-283,17-293,15-303,18-313,16-323,19-333,16) K, 2 isothermes pour R134a+R600a (293,66-303,68) K et 5 isothermes pour R1234yf+R600a (283,15-293,15-303,15-313,15-323,15) K.

Les deux systèmes binaires R134a+R600a et R1234yf+R600a illustrent un comportement azéotrope pour tout le domaine de température étudié. On n'observe que le phénomène d'azéotrope entre : 0,6 à 0,8 pour R134a+R600a et 0,8 à 0,9 pour R1234yf+R600a. Les azéotropes sont homogènes à pression maximale, où les compositions de la phase liquide et la composition de la phase vapeur sont identiques ($x_i = y_i$).

Pour le système binaire R134a+R1234yf on remarque qu'il y'a une forte attraction entre la courbe de bulle et la courbe de rosée (très proche) ceci due aux propriétés physico-chimiques qui sont presque identiques.

Les diagrammes de phases pour tous les systèmes binaires étudiés dans cette partie sont aussi correctement représentés dans toute la gamme de composition, où il y'a une très concordance entre nos résultats et les données expérimentales.

Les valeurs des biais et des MRD de chaque isotherme des systèmes binaires sont données dans les tableaux ci-dessous :

<i>T/K</i>	<i>BIAS x %</i>	<i>MRD x %</i>	<i>BIAS y %</i>	<i>MRD y %</i>
273,32	-0,66	0,66	-0,35	0,89
283,17	-0,73	0,73	0,04	0,88
293,15	-0,58	1,15	-0,23	0,36
303,18	0,67	0,85	1,52	1,52
313,16	-0,32	0,51	0,49	0,81
323,19	-0,05	0,18	-0,05	0,32
333,16	0,95	0,98	0,69	0,90

Tableau III.13. Valeurs de MRD et Biais du système R134a+R1234yf.

<i>T/K</i>	<i>BIAS x %</i>	<i>MRD x %</i>	<i>BIAS y %</i>	<i>MRD y %</i>
293,66	-0,75	0,89	-0,74	0,74
303,68	-0,16	0,16	-0,36	0,53

Tableau III.14. Valeurs de MRD et Biais du système R134a+R600a.

<i>T/K</i>	<i>BIAS x %</i>	<i>MRD x %</i>	<i>BIAS y %</i>	<i>MRD y %</i>
283,15	-0,21	0,64	-0,06	0,41
293,15	-0,32	0,57	0,03	0,59
303,15	-0,14	0,27	-0,10	0,40
313,15	-0,12	0,29	0,00	0,26
323,15	-0,03	0,14	-0,02	0,33

Tableau III.15. Valeurs de MRD et Biais du système R1234yf+R600a.

Les écarts relatifs pour les compositions en phase liquide et vapeur sont en général inférieurs à 1,15 % et à 1,52 % pour R134a+R1234yf, 0,89 % et à 0,74 % pour R134a+R600a, 0,64 % et à 0,59 % pour R125+R134a.

III.3.4. Système ternaire R134a+R1234yf+R600a :

La Figure III.8 présente les fractions molaires à l'état vapeur obtenues de l'expérimentale ainsi que les valeurs corrélées par le modèle thermodynamique pour le système ternaire R134a+R1234yf+R600a aux différentes températures (283,15-323,15) K.

D'après les diagrammes ternaires de ce mélange, nous constatons aussi que les valeurs expérimentales de la phase vapeur et celles corrélées par le modèle utilisé sont en bon accord.

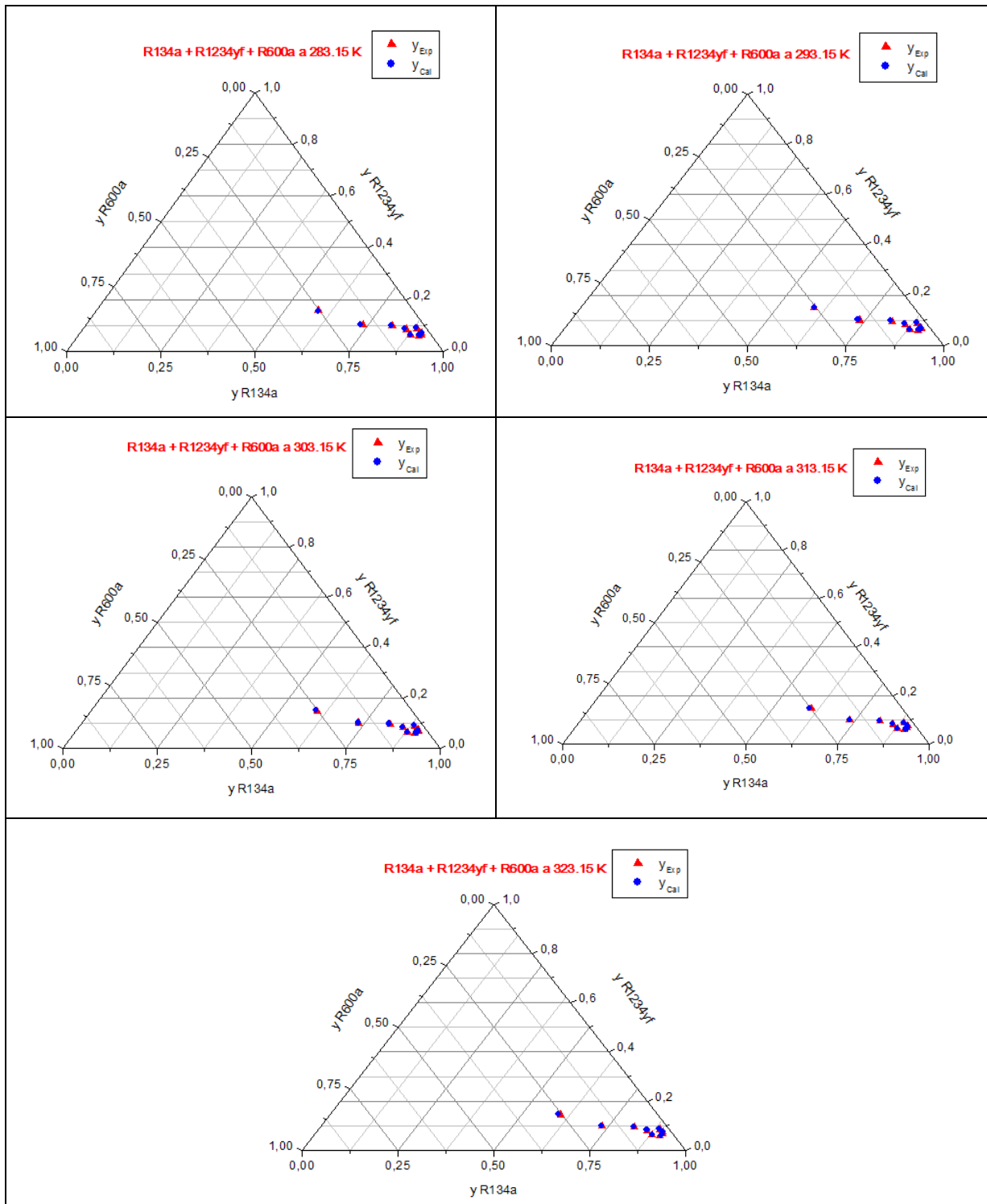


Figure III.8. Diagrammes ternaires du système R134a+R1234yf+R600a aux différentes isothermes : (▲) données expérimentales à 283,15-323,15 K [5] ; (●) modèle thermodynamique.

Les valeurs maximales des biais et des MRD de différentes isothermes du système ternaire R134a+R1234yf+R600a sont dressées dans le tableau ci-dessous :

<i>T/K</i>	<i>BIAS</i> y_1 %	<i>MRD</i> y_1 %	<i>BIAS</i> y_2 %	<i>MRD</i> y_2 %
283,15	-0,51	0,80	-0,70	0,70
293,15	-0,85	0,85	-0,74	0,83

303,15	-0,52	0,52	-0,59	0,59
313,15	-0,53	0,53	-0,20	0,46
323,15	-0,85	0,85	-0,65	0,65

Tableau III.16. Valeurs de MRD et Biais du système R134a+R1234yf+R600a.

D'après le tableau on n'observe que les écarts relatifs pour les compositions de la phase vapeur de ce système ne dépassant pas 0,85 % pour la phase vapeur du R134a et 0,83 % pour la phase vapeur du R1234yf.

III.3.5. Systèmes binaires R152a+R134, R152a+R600a et R134+R600a :

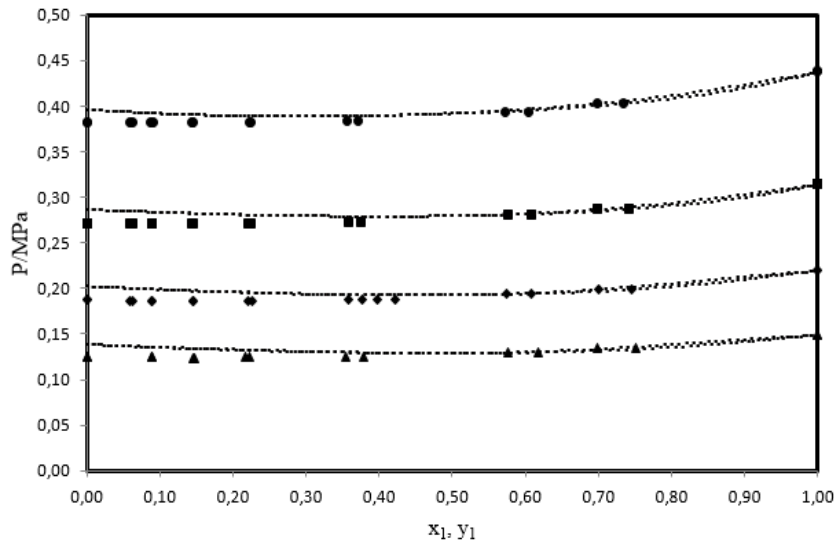


Figure III.9. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R152a+R134 :
 (▲) données expérimentales à 258,15 K ; (◆) 268,15 K ; (■) 278,15 K ; (●) 288,15 K [10] ;
 (...) modèle thermodynamique.

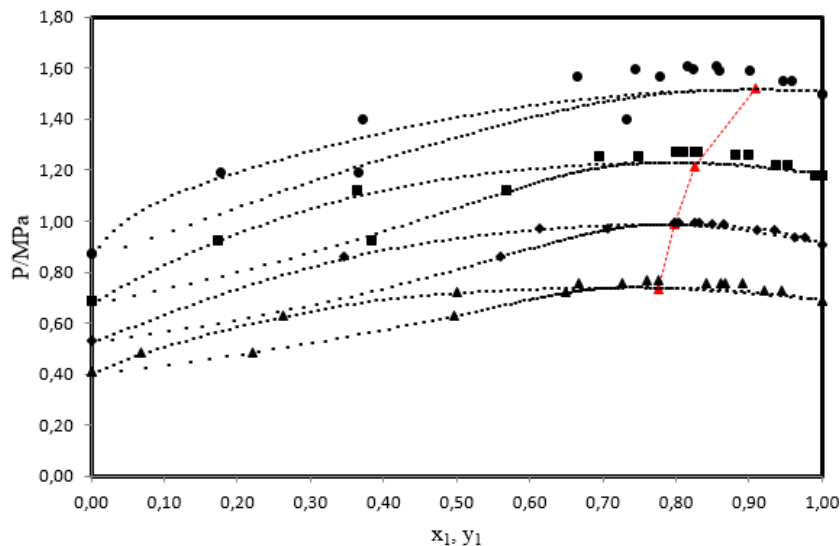


Figure III.10. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R152a+R600a :
 (▲) données expérimentales à 303,20 K ; (◆) 313,20 K ; (■) 323,20 K ; (●) 333,20 K [11] ;
 (...) Ligne azéotrope ; (...) modèle thermodynamique.

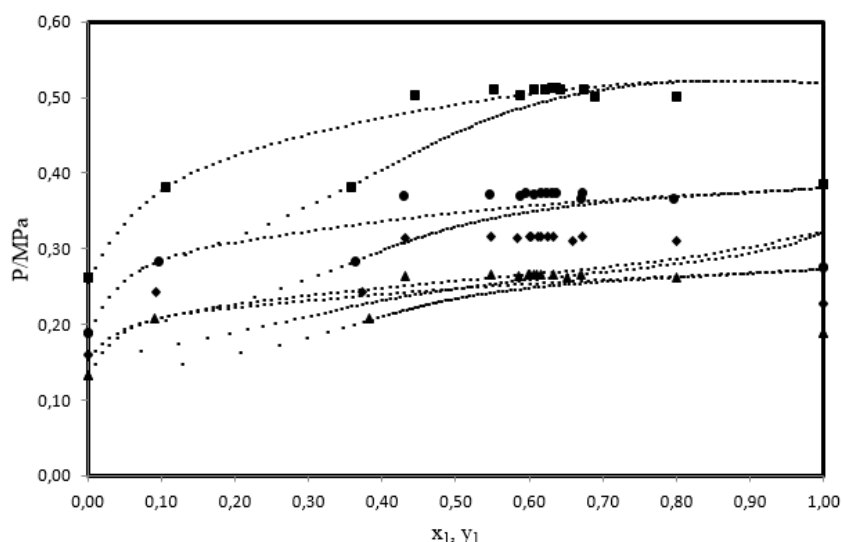


Figure III.11. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R134+R600a :
 (▲) données expérimentales à 268,15 K ; (◆) 273,15 K ; (●) 278,15 K ; (■) 288,15 K [12] ;
 (...) modèle thermodynamique.

Les Figures III.9-III.11 illustrent la variation de la pression en fonction de la fraction molaire de corps pur le plus volatil aux différentes isothermes pour les trois systèmes binaires R152a+R134, R152a+R600a et R134+R600a, respectivement, où les courbes en symboles présentent les valeurs obtenues de l'expérimentale et les courbes en lignes discontinues les résultats calculés par le modèle adopté.

Les données d'équilibre liquide-vapeur PTxy de ces systèmes ont été étudiés dans un intervalle de température qui correspond à : 4 isothermes pour R152a+R134, R152a+R600a et R134+R600a respectivement (258,15-268,15-278,15-288,15) K, (303,20-313,20-323,20-333,20) K et (268,15-273,15-278,15-288,15) K.

Les deux systèmes binaires R152a+R600a et R134+R600a présentent aussi un comportement azéotropique pour tout l'intervalle de température étudié. On n'observe que le phénomène d'azéotrope entre : 0,7 à 0,9 pour les deux mélanges binaires. Les azéotropes sont homogènes à pression maximale, où les compositions des phases liquides et vapeur sont égales ($x_i = y_i$). Nous remarquons que pour les hautes températures de ces deux systèmes, le comportement azéotropique corrélé à l'aide du modèle thermodynamique n'a pas reproduit correctement où il présente une petite déviation par rapport aux données expérimentales.

Pour le système R152a+R134 on remarque qu'il y'a une forte attraction entre la courbe de bulle et la courbe de rosée (très proche).

En général le comportement thermodynamique de ces systèmes binaires est relativement bien représenté par le modèle thermodynamique (PR-MC-WS-NRTL) pour toutes les températures

étudiées, où il y'a une petite différence significative entre les résultats obtenus par le modèle choisi et les valeurs expérimentales.

Les valeurs des biais et des MRD des systèmes binaires sont dressées dans les tableaux ci-dessous :

<i>T/K</i>	<i>BIAS x %</i>	<i>MRD x %</i>	<i>BIAS y %</i>	<i>MRD y %</i>
258,15	-1,66	1,66	0,68	0,86
268,15	-0,44	0,60	-0,11	0,44
278,15	-0,29	0,29	-0,24	0,49
288,15	-0,18	0,37	-0,52	0,64

Tableau III.17. Valeurs de MRD et Biais du système R152a+R134.

<i>T/K</i>	<i>BIAS x %</i>	<i>MRD x %</i>	<i>BIAS y %</i>	<i>MRD y %</i>
303,20	-1,00	1,00	1,03	1,03
313,20	-0,36	0,46	0,50	0,50
323,20	-1,69	1,69	1,29	1,38
333,20	-8,02	8,02	5,65	5,65

Tableau III.18. Valeurs de MRD et Biais du système R152a+R600a.

<i>T/K</i>	<i>BIAS x %</i>	<i>MRD x %</i>	<i>BIAS y %</i>	<i>MRD y %</i>
268,15	-3,31	3,37	-0,82	1,74
273,15	-2,37	4,09	1,65	6,25
278,15	-3,65	3,65	-0,40	1,30
288,15	-3,21	3,52	-2,02	2,55

Tableau III.19. Valeurs de MRD et Biais du système R134+R600a.

Les écarts relatifs pour les compositions en phase liquide et vapeur sont en général inférieurs à 1,66 % et à 0,86 % pour R152a+R134, 8,02% et à 5,65 % pour R152a+R600a, 4,09 % et à 6,25 % pour R134+R600a.

III.3.6. Système ternaire R600a+R152a+R134 :

La Figure III.12 présente les données expérimentales de la phase vapeur ainsi que les valeurs calculées par le modèle thermodynamique (PR-MC-WS-NRTL) du mélange ternaire R600a+R152a+R134 dans un intervalle de température entre 253,15 et 273,15 K.

Comme nous pouvons le constater, le comportement du système ternaire est correctement corrélé en utilisant le modèle proposé pour tout le domaine de température étudié, où il y'a une concordance entre nos résultats et les données expérimentales.

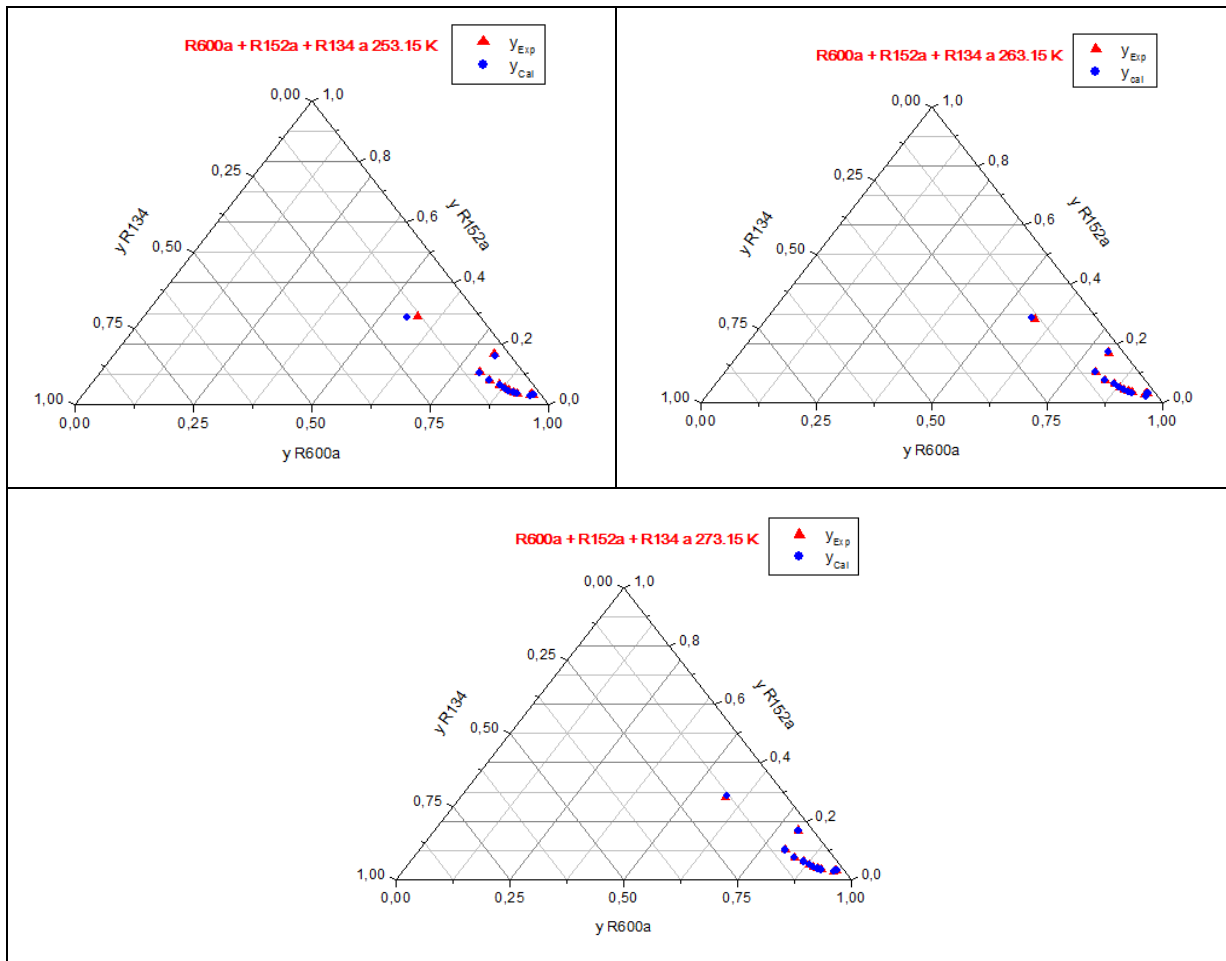


Figure III.12. Diagrammes ternaires du système R600a+R152a+R134 aux différentes isothermes : (▲) données expérimentales à 253,15-273,15 K [9] ; (●) modèle thermodynamique.

Les valeurs maximales des biais et des MRD de différentes isothermes du système ternaire R600a+R152a+R134 sont dressées dans le tableau ci-dessus :

<i>T/K</i>	<i>BIAS y₁ %</i>	<i>MRD y₁ %</i>	<i>BIAS y₂ %</i>	<i>MRD y₂ %</i>
253,15	0,10	0,32	0,22	0,40
263,15	0,91	0,92	0,50	0,63
273,15	0,39	0,73	-1,83	1,93

Tableau III.20. Valeurs de MRD et Biais du système R600a+R152a+R134.

D’après le tableau nous pouvons le constater que les écarts relatifs maximaux entre les résultats expérimentaux et théoriques de la phase vapeur ne dépassant pas 0,92 % pour la phase vapeur du R600a et 1,93 % pour la phase vapeur du R152a.

III.3.7. Systèmes binaires R32+R161, R161+R1234ze et R32+R1234ze :

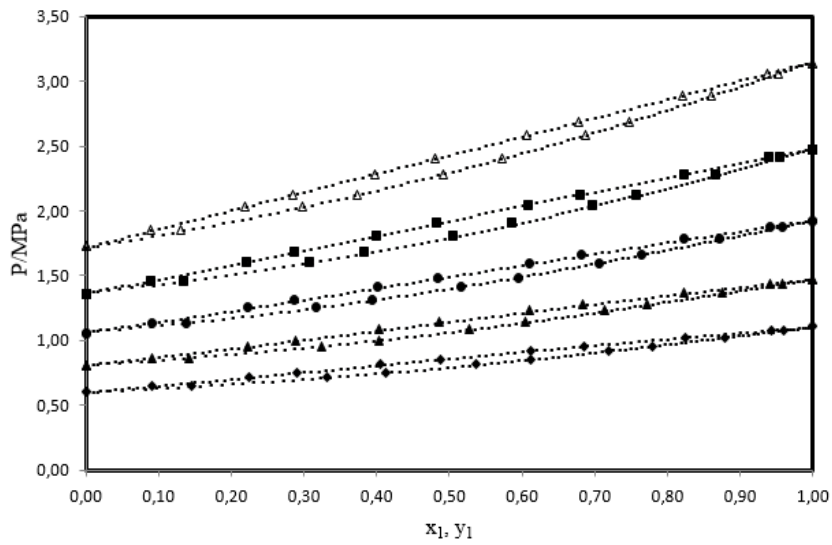


Figure III.13. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R32+R161 :
 (◆) données expérimentales à 283,15 K ; (▲) 293,15 K ; (●) 303,15 K ; (■) 313,15 K ;
 (Δ) 323,15 K [14] ; (...) modèle thermodynamique.

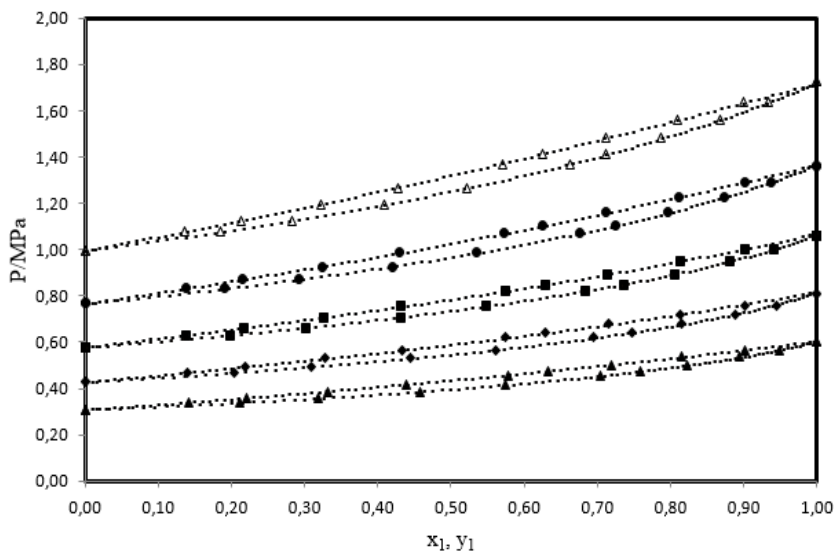


Figure III.14. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R161+R1234ze :
 (▲) données expérimentales à 283,15 K ; (◆) 293,15 K ; (■) 303,15 K ; (●) 313,15 K ;
 (Δ) 323,15 K [14] ; (...) modèle thermodynamique.

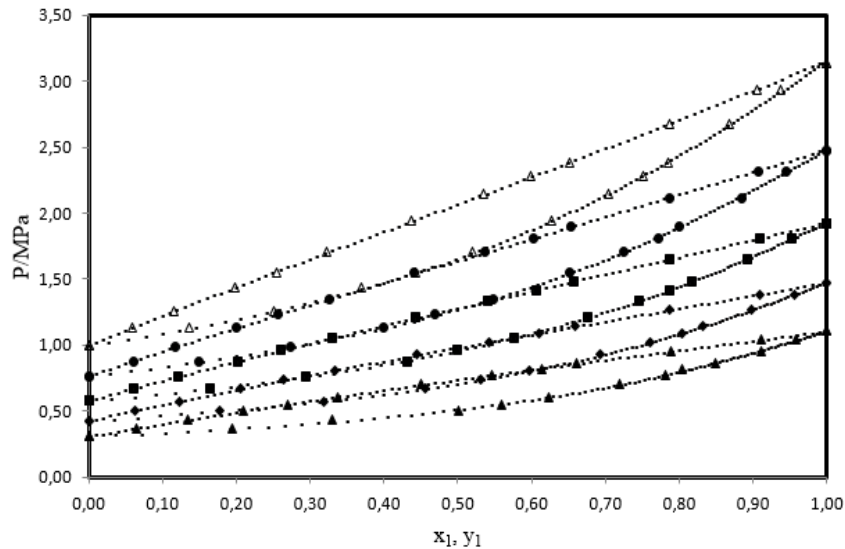


Figure III.15. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R32+R1234ze :
 (▲) données expérimentales à 283,15 K ; (◆) 293,15 K ; (■) 303,15 K ; (●) 313,15 K ;
 (Δ) 323,15 K [15] ; (...) modèle thermodynamique.

Les Figures III.13-III.15 présentent l'allure de la variation de la pression en fonction de la fraction molaire de corps purs le plus volatil pour les trois systèmes binaires R32+R161, R161+R1234ze et R32+R1234ze respectivement, où les courbes en symboles présentent les valeurs obtenues de l'expérimentale et les courbes en lignes discontinues les résultats calculés par le modèle adopté.

Les données d'équilibre liquide-vapeur PTxy de ces systèmes ont été étudiés dans des gammes de températures qui correspond à 5 isothermes (283,15-293,15-303,15-313,15-323,15) K. On remarque que la courbe de bulle et la courbe de rosée de ces mélanges binaires ne se racontent pas. Ce qui signifie que ces mélanges ne présentent pas d'azéotrope.

Le comportement de ces systèmes binaires est aussi bien représenté par le modèle thermodynamique (PR-MC-WS-NRTL) pour tout le domaine de température étudié, où il y'a une bonne concordance entre les résultats obtenus par le modèle et les données expérimentales de la littérature.

Les valeurs des biais et des MRD des systèmes binaires sont présentées dans les tableaux ci-dessus :

<i>T/K</i>	<i>BIAS x %</i>	<i>MRD x %</i>	<i>BIAS y %</i>	<i>MRD y %</i>
283,15	-0,23	0,28	0,19	0,19
293,15	-0,26	1,14	1,11	1,11
303,15	-0,53	1,16	1,14	1,14
313,15	0,52	0,52	-0,33	0,68
323,15	-0,20	0,50	-0,50	0,66

Tableau III.21. Valeurs de MRD et Biais du système R32+R161.

<i>T/K</i>	<i>BIAS x %</i>	<i>MRD x %</i>	<i>BIAS y %</i>	<i>MRD y %</i>
283,15	0,58	0,63	-0,44	0,52
293,15	0,00	0,12	0,18	0,32
303,15	-0,06	0,14	0,24	0,24
313,15	0,09	0,09	0,02	0,13
323,15	0,17	0,20	-0,17	0,17

Tableau III.22. Valeurs de MRD et Biais du système R161+R1234ze.

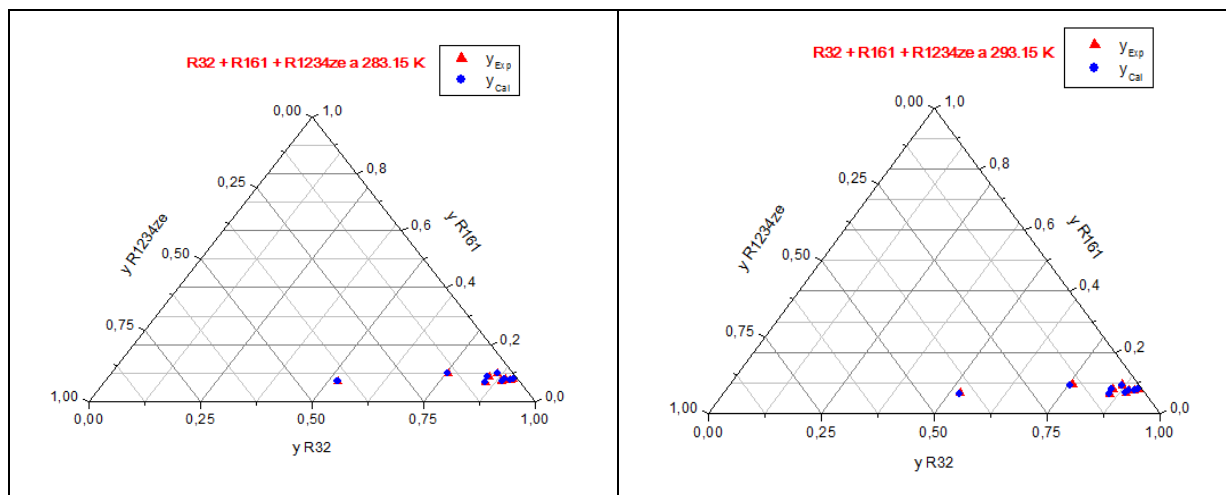
<i>T/K</i>	<i>BIAS x %</i>	<i>MRD x %</i>	<i>BIAS y %</i>	<i>MRD y %</i>
283,15	0,58	0,63	-0,44	0,52
293,15	0,00	0,12	0,18	0,32
303,15	-0,06	0,14	0,24	0,24
313,15	0,09	0,09	0,02	0,13
323,15	0,17	0,20	-0,17	0,17

Tableau III.23. Valeurs de MRD et Biais du système R32+R1234ze.

Les écarts relatifs pour la phase liquide et vapeur sont en général inférieurs à 1,16 % et à 1,14 % pour R32+R161, 0,63 % et à 0,52 % pour R161+R1234ze, 0,63 % et à 0,52 % pour R32+R1234ze.

III.3.8. Système ternaire R32+R161+R1234ze :

La Figure III.16 présente les diagrammes ternaires du mélange R32+R161+R1234ze dans la gamme de températures entre 283,15 et 323,15 K. On observe aussi, qu'il y'a une excellente concordance entre les valeurs expérimentales de la phase vapeur et les valeurs calculées par le modèle thermodynamique (PR-MC-WS-NRTL) dans ce système.



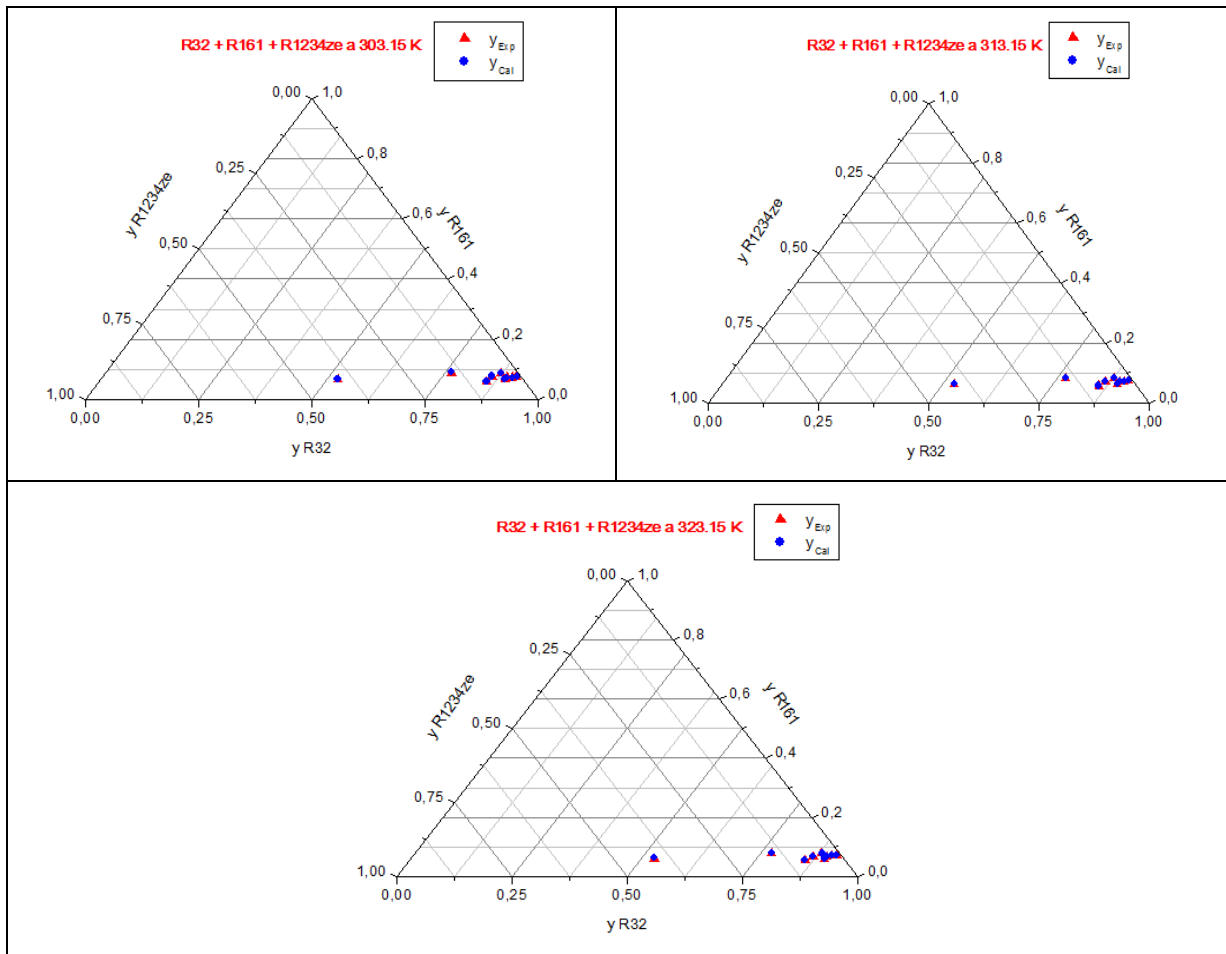


Figure III.16. Diagrammes ternaires du système R32+R161+R1234ze aux différentes isothermes : (▲) données expérimentales à 283,15-323,15 K [13] ; (●) modèle thermodynamique.

Les valeurs des biais et des MRD de différentes isothermes du système ternaire R32+R161+R1234ze sont dressées dans le Tableau III.24.

<i>T/K</i>	<i>BIAS y₁ %</i>	<i>MRD y₁ %</i>	<i>BIAS y₂ %</i>	<i>MRD y₂ %</i>
283,15	-0,62	0,62	-0,74	0,74
293,15	0,95	1,11	-1,41	1,41
303,15	-0,96	0,96	0,23	0,27
313,15	-0,28	0,28	0,10	0,12
323,15	-0,32	0,32	0,19	0,19

Tableau III.24. Valeurs de MRD et Biais du système R32+R161+R1234ze.

On constate que les écarts relatifs maximaux de la phase vapeur entre les résultats expérimentaux de la littérature et théoriques de notre modèle ne dépassant pas 0,96 % pour la phase vapeur de R32 et 0,74 % pour la phase vapeur de R161.

III.4. Conclusion de la partie I

Dans cette partie de travail, nous avons étudié quatre systèmes ternaires de réfrigération avec leurs mélanges binaires à différentes isothermes par le biais de la méthode de la volatilité

relative et la méthode des coefficients d'activités (modèles de Wilson et NRTL) dans le but de déterminer leurs propriétés azéotropiques, ainsi que l'étude des diagrammes de phases de ces mélanges frigorigènes par le biais d'un modèle thermodynamique consisté de l'équation d'état de Peng-Robinson (PR) associée à la fonction alpha de Mathias-Copeman (MC), la règle de mélange de Wong-Sandler (WS) avec le modèle de coefficient d'activité de (NRTL). On a observé l'existence de phénomène azéotrope dans les systèmes ternaires qui contiennent deux mélanges binaires azéotropes.

D'après les résultats obtenus pour l'étude des azéotropes on a constaté que nos méthodes ont une capacité à déterminer les propriétés azéotropiques (composition et pression) des systèmes ternaires ainsi leurs mélanges binaires, où un bon accord a été établi entre les valeurs de mesures de la littérature et les valeurs calculées.

Le modèle thermodynamique (PR-MC-WS-NRTL) permet d'avoir des résultats très satisfaisants à la représentation du comportement thermodynamique des mélanges (ternaires ou binaires) sur de larges gammes de températures et de pressions.

Bibliographie

- [1] Y. Zhao, Q. Zhong, J. Wang, X. Dong, H. Li, B. Gao, J. Shen, M. Gong, Vapor liquid phase equilibrium for azeotropic isobutane + trans -1,3,3,3-Tetrafluoropropene +trifluoroiodomethane system at temperatures from 243.150 to 283.150 K, *J. Chem. Eng. Data* 63 (2018) 812-821.
- [2] H. Guo, M. Gong, X. Dong, J. Wu. Measurements of (vapour + liquid) equilibrium data for {trifluoroiodomethane (R131I) + isobutane (R600a)} at temperatures between (263.150 and 293.150) K, *J. Chem. Thermodynamics*. 58 (2013) 428-431.
- [3] H. Guo, M. Gong, X. Dong, J. Wu. (Vapour + liquid) equilibrium data for the binary system of {trifluoroiodomethane (R131I) + trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze (E))} at various temperatures from (258.150 to 298.150) K, *J. Chem. Thermodynamics*. 47 (2012) 397-401.
- [4] X. Dong, M. Gong, J. Shen, J. Wu. Vapor–Liquid Equilibria of the trans -1,3,3,3-Tetrafluoropropene (R1234ze(E)) + Isobutane (R600a) System at Various Temperatures from (258.150 to 288.150) K, *J. Chem. Eng. Data*. 57 (2012) 541-544.
- [5] P. Hu, W.B. Zhu, L.X. Chen, X.D. Cai, Z.S. Chen, Vapor-liquid equilibria measurements of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a)+2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (HFO-1234yf)+isobutane (HC-600a) ternary system, *Fluid Phase Equilibria*.414 (2016) 111-116.
- [6] T. Kamiaka, C. Dang, E. Hihara. Vapor-liquid equilibrium measurements for binary mixtures of R1234yf with R32, R125, and R134a, *International Journal of Refrigeration*. 36 (2013) 965-971.
- [7] S. Bobbo, R. Stryjek, N. Elvassore, A. Bertucco. A recirculation apparatus for vapor-liquid equilibrium measurements of refrigerants. Binary mixtures of R600a, R134a and R236fa, *Fluid Phase Equilibria*. 150 (1998) 343-352.
- [8] P. Hu, L.-X. Chen, Z.-S. Chen. Vapor–liquid equilibria for binary system of 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (HFO-1234yf) +isobutane (HC-600a), *Fluid Phase Equilibria*. 365 (2014) 1-4.
- [9] Y. Zhao, M. Gong, X. Dong, H. Guo, J. Wu, The investigation on the vapor + liquid equilibrium for the ternary mixture isobutene (R600a) + 1,1-difluoroethane (R152a) + 1,1,2,2-tetrafluoroethane (R134) at temperatures from 253.150 to 273.150 K, *Fluid Phase Equilibria*. 408 (2016) 72-78.
- [10] H. Guo, M. Gong, X. Dong, J. Wu. (Vapour + liquid) equilibrium data for the

- azeotropic {1,1-difluoroethane (R152a) + 1,1,2,2-Tetrafluoroethane (R134)} system at various temperatures from (258.150 to 288.150) K, *J. Chem. Thermodynamics*. 54 (2012) 129-133.
- [11] J.S. Lim, J.Y. Park, B.G. Lee, Y.W. Lee, J.D. Kim. Phase equilibria of CFC alternative refrigerant mixtures: binary systems of isobutane+ 1,1,1,2-tetrafluoroethane, + 1,1-difluoroethane, and + difluoromethane, *J. Chem. Eng. Data*. 44 (1999) 1226-1230.
- [12] X. Dong, M. Gong, J. Liu, J. Wu. Isothermal (vapour + liquid) equilibrium for the binary{1,1,2,2-tetrafluoroethane(R134)+propane(R290)}and{1,1,2,2 tetrafluoroethane (R134) + isobutane (R600a)} systems, *J. Chem. Thermodynamics*. 42 (2010) 1152-1157.
- [13] H. Xiaozhen, Y.Tao,M. Xianyang,W. Jiangtao.Isothermal Vapor Liquid Equilibrium Measurements for Difluoromethane (R32)+Fluoroethane (R161)+Trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(E)) Ternary Mixtures, *International Journal of Refrigeration*. 79 (2017) 49-56.
- [14] M. Xianyang,H. Xiaozhen,Y. Tao,W. Jiangtao,Vapor liquid equilibria for binary mixtures of difluoromethane (R32)+fluoroethane (R161) and fluoroethane (R161) + trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(E)), *J. Chem. Thermodynamics*. 118 (2018) 43-50.
- [15] H. Xiaozhen,M. Xianyang,W. Jiangtao,Isothermal vapor liquid equilibrium measurements for difluoromethane (R32) +trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(E)),*Fluid Phase Equilibria*. 431 (2017) 58-65.
- [16] Y.Zhao, M.Gong, X.Dong, H.Zhang, H.Guo, J.Wu.Prediction of ternary azeotropic refrigerants with a simple method, *Fluid Phase Equilibria*.425 (2016) 72-83.
- [17] H. Madani. Modélisation des Systèmes de Production de Froid, Thèse de Doctorat, Université de Batna, 2010.

Chapitre IV :
Description et modélisation
des cycles

Chapitre IV : Description et modélisation des cycles

**** Description des cycles frigorifiques ****

Sommaire

IV.1. Introduction	71
IV.2. Technologie des éjecteurs	71
IV.3. Description des configurations des cycles étudiés	73
IV.3.1. Cycle de réfrigération conventionnel à compression de vapeur	73
IV.3.2. Cycle de réfrigération à compression / éjection	74
IV.3.3. Cycle de réfrigération à compression /éjecteur / surpresseur	75
IV.3.4. Cycle de réfrigération à compression / éjecteur / échangeur	76
IV.4. Analyse énergétique des cycles	77
IV.4.1. Modélisation de l'éjecteur	78
IV.4.1.1. Modèle de la tuyère primaire	78
IV.4.1.2. Modèle de la chambre d'aspiration	78
IV.4.1.3. Modèle de la chambre de mélange	79
IV.4.1.4. Modèle du diffuseur	79
IV.4.2. Modèles des autres composants des cycles de réfrigération	81
IV.4. Conclusion	82
Bibliographie	83

Résumé

Le contenu de ce chapitre présente des généralités sur les éjecteurs, en particulier de leurs principes de fonctionnement. Ainsi que les différents cycles frigorifiques à compression de vapeur (sans et avec éjecteur) sur lesquelles a été basé notre travail de thèse, notamment leurs modes de fonctionnement, leurs diagrammes P-h, suivie d'une analyse énergétique des différentes unités des cycles afin d'évaluer les performances de chaque cycle de réfrigération en utilisant les systèmes azéotropes ternaires.

IV.1. Introduction

Les systèmes de réfrigération à éjecteur semblent être une alternative prometteuse aux systèmes de réfrigération traditionnelles. L'analyse des travaux antérieure dans le chapitre I, nous a permis d'identifier les voies de recherches concernant ce type de machines qui sont : l'étude des performances en fonction des conditions opératoires imposées, l'inventaire des composants dans le cycle frigorifique à éjecteur conventionnel qui permet des améliorations significatives du coefficient de performance (COP) du cycle et l'étude des performances en fonction de la nature du fluide frigorigène, où on a constaté qu'il y'a peu de travaux consacrés à l'application des mélanges azéotropes (ternaires ou binaires) qui sont publiés dans ce type de machine.

Dans cette partie nous allons décrire l'approche thermodynamique basée sur la modélisation de quatre installations frigorifiques à compression de vapeur (sans et avec éjecteur) dans le but de simuler leur fonctionnement en utilisant les systèmes azéotropes ternaires comme fluides frigorigènes en plus tard.

IV.2. Technologie des éjecteurs

Les éjecteurs sont des dispositifs constitués de deux tuyères coaxiales, vu leur capacité à aspirer, entraîner, mélanger et comprimer toutes sortes de fluides, ils sont utilisés dans de nombreux domaines d'ingénierie (l'aéronautique, la production du froid, l'industrie chimique, etc.). Ils présentent plusieurs avantages : fabrication simple, flexibilité d'emploi, grand sécurité, appareils sans pièces mécaniques mobiles ce qui offre un système fiable qui nécessite peu d'entretien ou de maintenance particulière.



Figure IV.1. Les éjecteurs [1].

Une vue schématique d'un éjecteur est représentée sur la Figure IV.1 et ses différentes parties sont représentées sur la Figure VI.2 ; il est constitué de deux tuyères liées entre elles par un collecteur d'aspiration : la première est formée d'un convergent et d'un divergent appelée tuyère primaire ; la deuxième, dite tuyère secondaire, est formée d'une partie convergente, d'une partie cylindrique appelée chambre de mélange et d'un diffuseur.

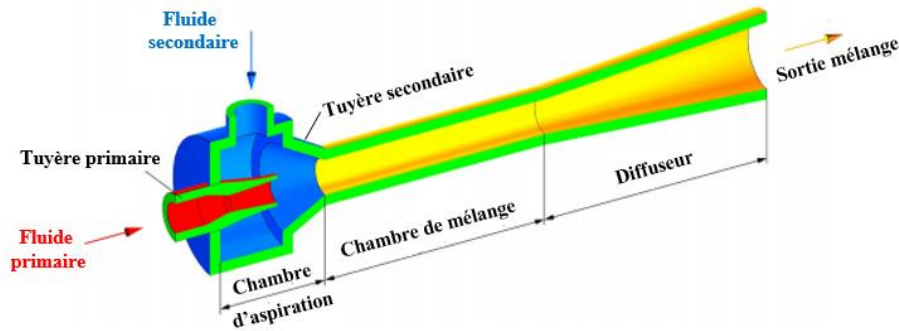


Figure IV.2. Schéma des différentes parties de l'éjecteur [2].

Les éjecteurs sont des appareils qui reçoivent en entrée deux fluides généralement gazeux, mais qui peuvent aussi être liquides ou biphasiques :

- Le fluide à haute pression, appelé fluide primaire ou moteur ;
- Le fluide à basse pression, appelé fluide secondaire ou aspiré.

Le principe de base du fonctionnement d'un éjecteur est le suivant (Figure IV.3) : le fluide moteur à haute pression se détend dans un convergent-divergent (tuyère primaire), subissant une accélération accompagnée d'une chute de pression qui provoque l'aspiration d'un fluide secondaire dans une région annulaire entourant la tuyère primaire appelée chambre d'aspiration. Les deux fluides sont alors mélangés et une onde de choc peut prendre place dans la zone suivante (Gorge). Il en résulte une augmentation de la pression du mélange et une baisse de sa vitesse, qui devient subsonique. Le diffuseur permet de convertir la vitesse résiduelle en augmentation de pression.

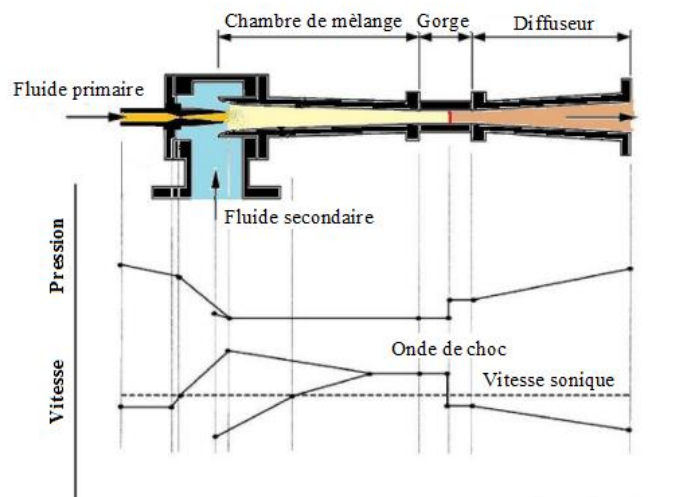


Figure IV.3. Vue schématique d'un éjecteur et évolutions de la pression et de la vitesse en fonction de la position [3].

Les éjecteurs sont classés en deux types, sur la base du mélange des deux fluides primaire et secondaire par rapport à la sortie de la tuyère primaire (Figure IV.4). Les deux types sont :

- **Ejecteur à section de mélange constante** : la sortie de la tuyère primaire est placée dans le canal à section constante de la tuyère secondaire ;
- **Ejecteur à pression de mélange constante** : la sortie de la tuyère primaire est placée dans la section convergente de la tuyère secondaire.

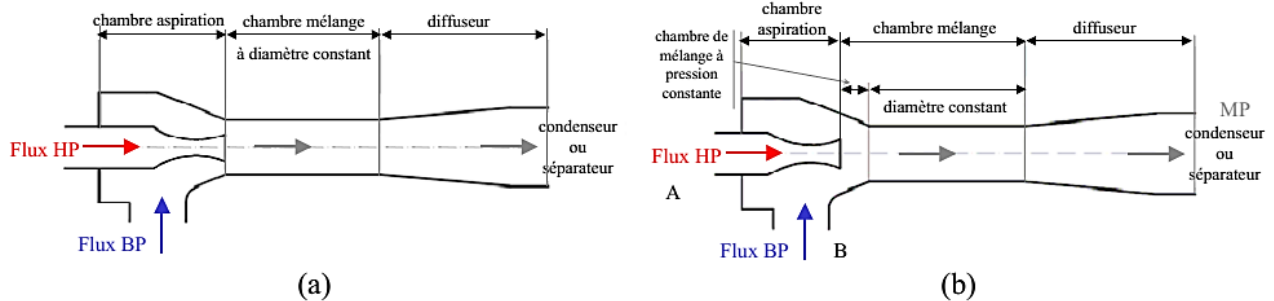


Figure IV.4. Schéma de principe d'un éjecteur à section constante (a) et à pression constante (b) [4].

La plupart des ouvrages cités dans la littérature scientifique cités dans le chapitre I mentionnent que le modèle à pression de mélange constante fournit une meilleure performance qu'un mélange à section constante.

Le paramètre le plus important qui caractérise le fonctionnement d'un éjecteur est le rapport d'entraînement. En définissant le rapport d'entraînement (μ) de l'éjecteur par le rapport des débits massiques secondaire et primaire.

$$\mu = \frac{m_s}{m_p} \quad (\text{IV.1})$$

Pour les applications de réfrigération, les performances d'un système frigorifique à éjecteur dépendent essentiellement de deux entités physiques qui sont : le rapport d'entraînement de l'éjecteur, d'une part et les caractéristiques enthalpiques du fluide frigorigène aux différents points du cycle, d'autre part.

IV.3. Description des configurations des cycles étudiés

Les cycles frigorifiques concernés dans cette étude sont : le cycle de réfrigération conventionnel à compression de vapeur et les cycles améliorés avec éjecteur, surpresseur et échangeur.

IV.3.1. Cycle de réfrigération conventionnel à compression de vapeur

La Figure IV.5 représente le schéma du système frigorifique conventionnel à compression de vapeur, il se compose de quatre éléments importants habituels comme nous avons mentionné dans le chapitre I, qui sont : le compresseur, le condenseur, la vanne de détente et l'évaporateur.

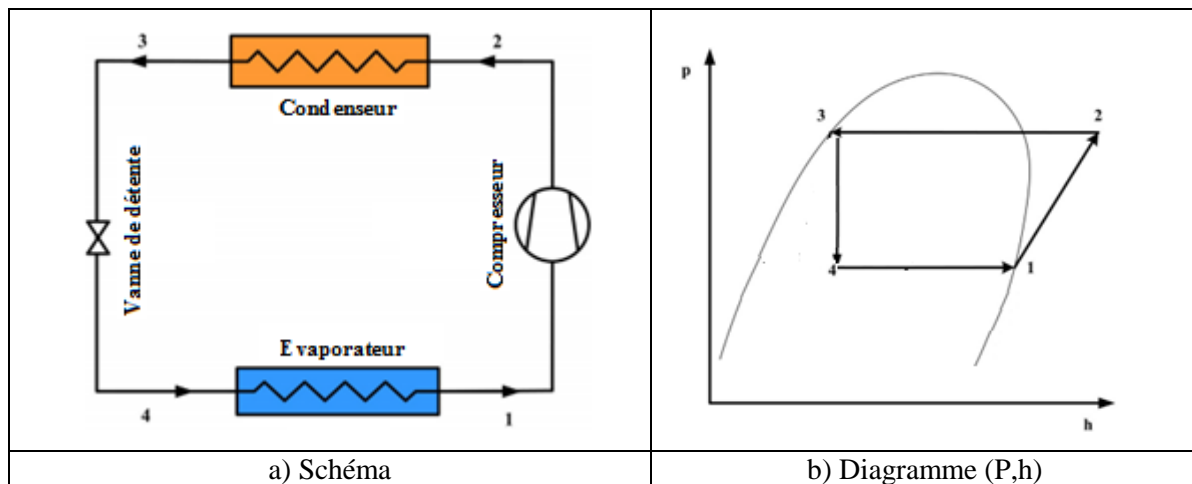


Figure IV.5. Schéma de principe (a) et diagramme P-h (b) du cycle de réfrigération conventionnel [5].

Le principe de fonctionnement du cycle est représenté dans le diagramme P-h (Figure IV.5(b)). La vapeur saturante du fluide frigorigène est comprimée à haute pression dans le compresseur jusqu'à la pression P_2 passant ainsi à l'état surchauffé (état 2), puis elle est condensée à haute température T_3 dans le condenseur (état 3) par un transfert de chaleur vers le milieu environnement. La pression du fluide frigorigène est réduite à travers une vanne de détente pour l'amener à un état de basse pression (état 4). À la pression P_4 et à la température T_4 , le fluide frigorigène se vaporise, ce qui permet d'extraire la chaleur de la substance à refroidir où il produit du froid. Pour compléter le cycle, à la sortie de l'évaporateur (état 1), la vapeur saturante du fluide frigorigène à basse pression est aspirée et portée à haute pression par le compresseur.

IV.3.2. Cycle de réfrigération à compression / éjection

Le système de réfrigération à compression/éjection comporte principalement les composants suivants : un compresseur, un condenseur, un évaporateur, un éjecteur, un séparateur et une vanne de détente. Le schéma et la représentation du cycle dans le diagramme P-h sont montrés dans la Figure IV.6. Dans ce type de cycle, l'éjecteur est employé pour récupérer une partie de l'énergie cinétique du processus de détente pour augmenter la pression d'aspiration au niveau du compresseur, ce qui entraîne une diminution du travail dépensé par le compresseur et par conséquent une augmentation du coefficient de performance (COP) du nouveau cycle par rapport à celui du cycle de réfrigération classique de compression de vapeur.

Le cycle de fonctionnement de ce système est comme suit : le fluide frigorigène sous forme de vapeur saturée pénètre dans le compresseur à la pression P_1 (état 1) où il est comprimé à haute pression jusqu'à la pression P_2 . Le fluide frigorigène à l'état surchauffé (état 2) ainsi

obtenu est refroidi dans le condenseur jusqu'à la température correspondant à l'état (3). Ceci constitue le fluide moteur (fluide primaire) qui pénètre dans la tuyère primaire de l'éjecteur (Figure IV.6(a)), puis subit une détente dans cette tuyère. À la sortie (état 4), le fluide primaire entraîne le fluide secondaire à plus basse pression provenant de l'évaporateur (état 10). Les flux primaire et secondaire se mélangent ensuite dans la chambre de mélange (état 5). Une première augmentation de pression due à la formation d'une onde de choc droite, a lieu dans la partie cylindrique de la chambre de mélange suivie d'une seconde due à la compression dans le diffuseur. À la sortie de l'éjecteur (état 6), le mélange se dirige vers un séparateur qui divise les deux phases (liquide-vapeur) du mélange. La vapeur saturante dans l'état (1) est aspirée par le compresseur alors que le liquide saturé dans l'état (7) traverse une vanne de détente avant de pénétrer dans l'évaporateur pour produire le froid.

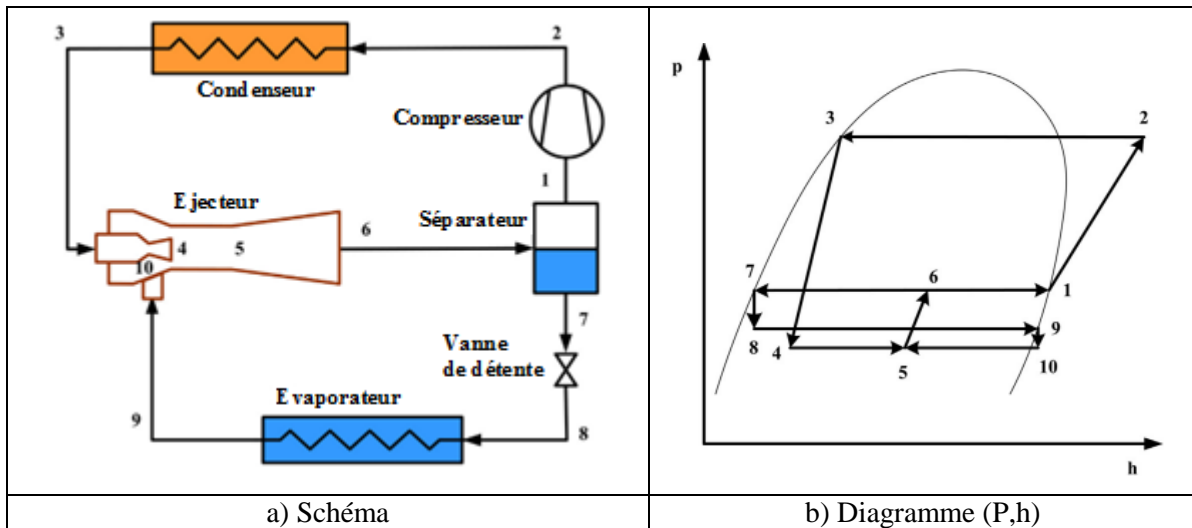


Figure IV.6. Schéma de principe (a) et diagramme P-h (b) du cycle de réfrigération à compression /éjecteur [6].

IV.3.3. Cycle de réfrigération à compression /éjecteur/ surpresseur

Le schéma et le diagramme P-h correspondant du cycle de réfrigération à compression /éjecteur/surpresseur sont illustrés dans la Figure IV.7. La seule différence entre ce cycle et le cycle de base avec éjecteur est l'introduction d'un surpresseur. L'intérêt d'introduire de ce dispositif dans le cycle de réfrigération à compression/éjection est d'augmenter la pression de sortie de vapeur de l'évaporateur (débit secondaire de l'éjecteur) ce qui engendre une augmentation du débit secondaire et l'accroissement par voie de conséquence du rapport d'entraînement et le coefficient de performance.

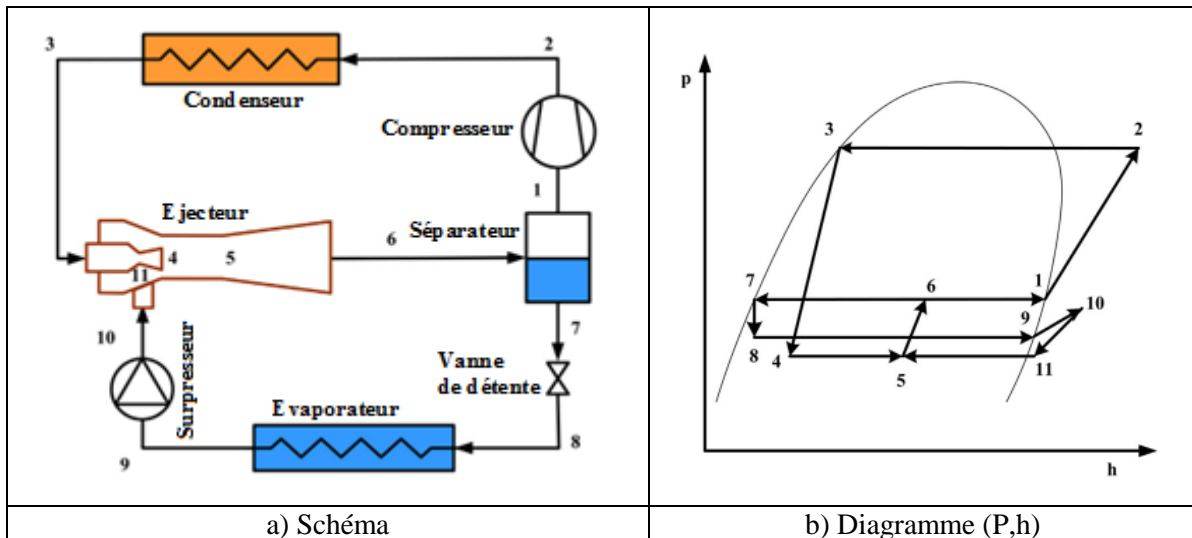


Figure IV.7. Schéma de principe (a) et diagramme P-h (b) du cycle de réfrigération à compression /éjecteur/surpresseur [7].

Le principe de fonctionnement de ce cycle est identique au cycle de base avec éjecteur, la seule différence est que le fluide secondaire sortant de l'évaporateur (état 9) entre d'abord dans un surpresseur avant qu'il soit aspiré et entraîné dans l'éjecteur (état 11).

IV.3.4. Cycle de réfrigération à compression /éjecteur/ échangeur

Le cycle de réfrigération à compression/éjecteur/échangeur est composé de sept éléments qui sont respectivement un évaporateur, un condenseur, un échangeur interne, un éjecteur, un compresseur, un séparateur et une vanne de détente (Figure IV.8).

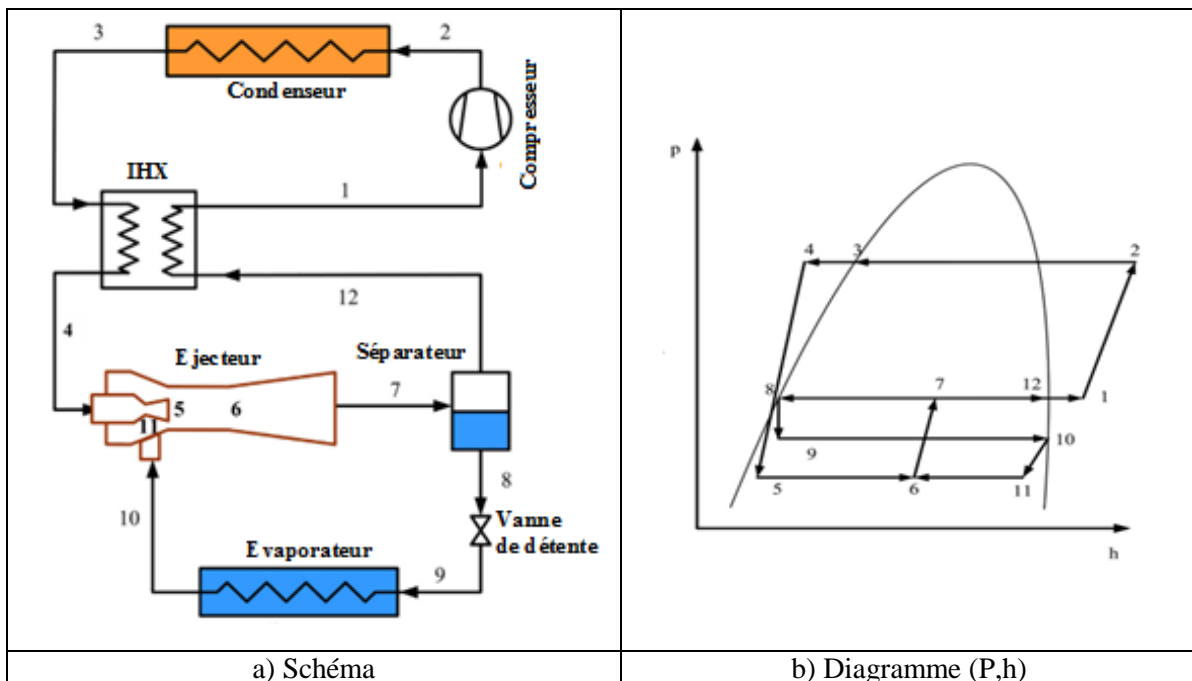


Figure IV.8. Schéma de principe (a) et diagramme P-h (b) du cycle de réfrigération à compression /éjecteur/ échangeur [8].

L'utilisation de l'échangeur interne dans le cycle de réfrigération à compression/éjection sert à refroidir le fluide primaire sortant du condenseur avant qu'il passe à la détente dans la tuyère primaire de l'éjecteur et en même temps il sert à surchauffer la vapeur sortante du séparateur avant qu'elle entre dans le compresseur pour le protéger.

En ce qui concerne son principe de fonctionnement, ce cycle fonctionne aussi comme le cycle de base avec éjecteur, la différence est que le fluide primaire sortant du condenseur (état 3) est refroidi avant d'être introduit dans la tuyère primaire de l'éjecteur et la vapeur sortante du séparateur (état 12) est surchauffée avant qu'elle ne soit aspirée par le compresseur.

IV.4. Analyse énergétique des cycles

Dans cette partie, une analyse énergétique des cycles de réfrigération citée ci-dessus est développée afin de mettre en évidence les performances des cycles en utilisant les mélanges azéotropes ternaires. Pour simplifier l'analyse des cycles frigorifiques considérés dans notre étude on fait appel aux hypothèses suivantes :

- L'écoulement dans l'éjecteur est considéré comme homogène et unidimensionnel ;
- L'énergie cinétique des fluides frigorigènes à l'entrée et à la sortie de l'éjecteur est négligée ;
- Le fluide primaire et le fluide secondaire atteignent la même pression à l'entrée de la section de la chambre de mélange ;
- Les efficacités de l'éjecteur restent constantes ;
- Les réfrigérants aux sorties de l'évaporateur et du condenseur sont à l'état saturé ;
- Les chutes des pressions sont négligeables dans les échangeurs de chaleur, le séparateur et les différentes tuyauteries ;
- Les compresseurs fonctionnent avec une valeur de rendement isentropique appropriée ;
- Aucun transfert de chaleur vers l'environnement, sauf dans le condenseur ;
- Les transformations dans les échangeurs de chaleur sont isobares ($P=\text{constant}$) ;
- Les flux de liquide et de vapeur séparés dans le séparateur sont saturés ;
- Les deux phases (liquide-vapeur) du mélange de séparation dans le séparateur est isobare ($P=\text{constant}$) ;
- Le processus d'étranglement des réfrigérants dans la vanne de détente est un processus isenthalpique ($h=\text{constant}$) ;
- La composition azéotrope de chaque mélange ternaire est constante tout au long des processus des cycles [5-8].

A partir de ces hypothèses, les modèles énergétiques des cycles frigorifiques sont établies.

IV.4.1. Modélisation de l'éjecteur

L'éjecteur est l'élément essentiel de l'installation frigorifique à éjecteur sur lequel les performances des cycles dépendent, donc plus d'attention est accordée à sa modélisation. En adoptant le modèle de mélange à pression constante un programme de simulation de l'écoulement des réfrigérants à travers l'éjecteur et ses différents composants (tuyère primaire, chambre d'aspiration, chambre de mélange et diffuseur) est mis au point. Les équations décrivant le fonctionnement de l'éjecteur sont basées sur les principes fondamentaux de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie. En outre, les pertes lors des processus dans l'éjecteur sont prises en compte à l'aide de rendements isentropiques. Le principe de base de ce modèle a été introduit par Li et al [6].

IV.4.1.1. Modèle de la tuyère primaire

En utilisant la définition de rendement isentropique de la détente du fluide primaire à travers la tuyère motrice, l'enthalpie réelle du fluide moteur à la sortie de la tuyère motrice est donnée par l'expression suivante :

$$h_{p,sortie} = h_{p,entrée} - \eta_p (h_{p,entrée} - h_{p,sortie,is}) \quad (IV.2)$$

En appliquant l'équation de conservation de l'énergie, on peut calculer la vitesse de l'écoulement du fluide moteur dans la tuyère primaire :

$$v_{p,sortie} = \sqrt{2(h_{p,entrée} - h_{p,sortie})} \quad (IV.3)$$

La section du col de la tuyère motrice est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$A_{p,sortie} = \frac{1}{(1 + \mu)\rho_{p,sortie}v_{p,sortie}} \quad (IV.4)$$

IV.4.1.2. Modèle de la chambre d'aspiration

Similaire à l'analyse de la tuyère motrice, les caractéristiques du fluide secondaire sont déterminées de la même manière que pour le fluide primaire :

$$h_{s,sortie} = h_{s,entrée} - \eta_s (h_{s,entrée} - h_{s,sortie,is}) \quad (IV.5)$$

$$v_{s,sortie} = \sqrt{2(h_{s,entrée} - h_{s,sortie,is})} \quad (IV.6)$$

$$A_{s,sortie} = \frac{\mu}{(1 + \mu)\rho_{s,sortie}v_{s,sortie}} \quad (IV.7)$$

IV.4.1.3. Modèle de la chambre de mélange

En appliquant les équations de la quantité de mouvement et de l'énergie, la vitesse et l'enthalpie du mélange sont déterminées à partir des équations suivantes :

$$v_{m,sortie} = \sqrt{\eta_m \left(\frac{1}{1+\mu} v_{p,sortie} + \frac{\mu}{1+\mu} v_{s,sortie} \right)} \quad (IV.8)$$

$$h_{m,sortie} = \frac{1}{1+\mu} \left(h_{p,sortie} + \frac{v_{p,sortie}^2}{2} \right) + \frac{\mu}{1+\mu} \left(h_{s,sortie} + \frac{v_{s,sortie}^2}{2} \right) - \frac{v_{m,sortie}^2}{2} \quad (IV.9)$$

L'entropie du mélange dans la chambre de mélange est donnée par :

$$s_{m,sortie} = s(h_{m,sortie}, p_{m,sortie}) \quad (IV.10)$$

IV.4.1.4. Modèle du diffuseur

L'enthalpie réelle du mélange à la sortie du diffuseur est donnée par l'expression suivante :

$$h_{d,sortie} = h_{m,sortie} + \frac{v_{m,sortie}^2}{2} \quad (IV.11)$$

En appliquant la définition de rendement isentropique du diffuseur (η_d), l'enthalpie idéale du mélange à la sortie du diffuseur peut être dérivée comme suit :

$$h_{d,sortie,is} = h_{m,sortie} + \eta_d (h_{d,sortie} - h_{m,sortie}) \quad (IV.12)$$

Le titre et la pression du mélange à la sortie du diffuseur sont donnés par :

$$p_{d,sortie} = p(h_{d,sortie,is}, s_{m,sortie}) \quad (IV.13)$$

$$x_{d,sortie} = x(h_{d,sortie}, p_{d,sortie}) \quad (IV.14)$$

Ce titre doit soumettre à une condition avec l'équation (IV.15) si non on suppose une autre valeur du rapport d'entraînement et on répète le calcul (de l'équation IV.2 à l'équation IV.15) :

$$x_{d,sortie} = \frac{1}{(1+\mu)} \quad (IV.15)$$

A partir des conditions initiales des conditions de fonctionnement et des valeurs fixées des rendements isentropiques des différents composants de l'éjecteur, le système d'équations données ci-dessus permet de déterminer le titre et la pression du fluide frigorigène à la sortie du diffuseur, ainsi que son rapport d'entraînement par un processus de calcul itératif à l'aide de la base de données REFPROP V9.0 (logiciel de calcul de propriétés thermodynamiques des fluides frigorigènes) jusqu'à la convergence du calcul. L'organigramme de la Figure IV.9 détaille l'algorithme de calcul du modèle de l'éjecteur.

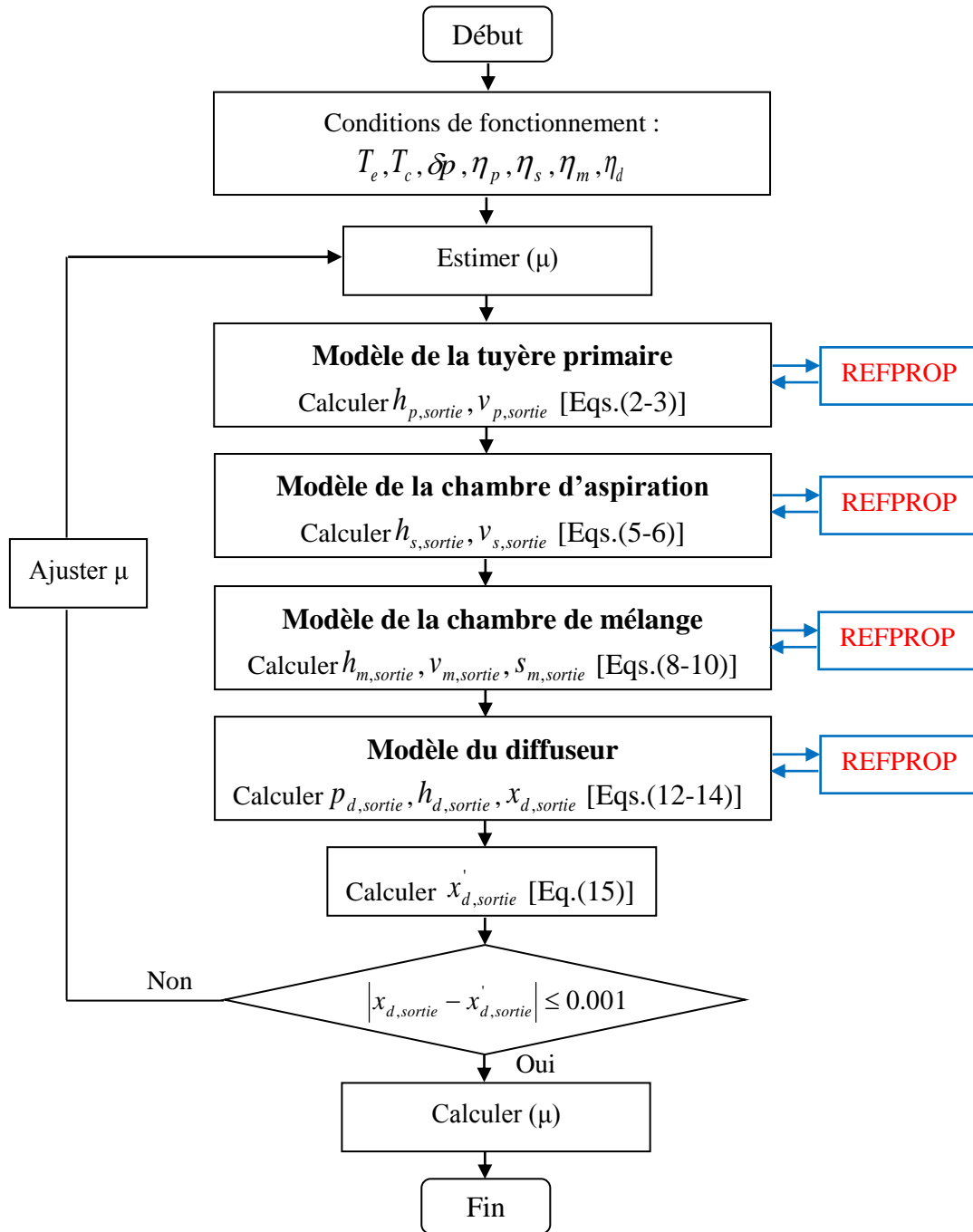



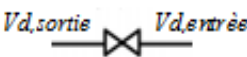
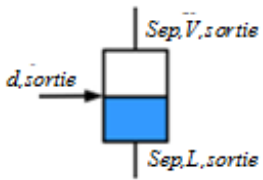



Figure IV.9. Algorithme de modèle de l'éjecteur.

IV.4.2. Modèles des autres composants des cycles de réfrigération

Les diverses relations utilisées pour la modélisation des différents composants des cycles sont présentées sur le tableau IV.1 [5-8].

Composants	Schémas	Relations
Condenseur		<p>Pour le cycle de base :</p> $q_{cond} = h_{cond,sortie} - h_{cond,entrée}$ <p>Pour les autres cycles :</p> $q_{cond} = \frac{(h_{cond,sortie} - h_{cond,entrée})}{1 + \mu}$
Évaporateur		<p>Pour le cycle de base :</p> $q_{evap} = h_{evap,sortie} - h_{evap,entrée}$ <p>Pour les autres cycles :</p> $q_{evap} = \frac{\mu(h_{evap,sortie} - h_{evap,entrée})}{1 + \mu}$
Compresseur		$\eta_{comp} = \frac{h_{comp,is,sortie} - h_{comp,entrée}}{h_{comp,sortie} - h_{comp,entrée}}$ $\eta_{comp} = 0,874 - 0,00135\pi$ <p>Pour le cycle de base :</p> $W_{comp} = h_{comp,sortie} - h_{comp,entrée}$ <p>Pour les autres cycles :</p> $W_{comp} = \frac{h_{comp,sortie} - h_{comp,entrée}}{1 + \mu}$
Vanne de détente		$h_{Vd,sortie} = h_{Vd,entrée}$
Séparateur		$h_{sep,L,sortie} = h(p_{d,sortie}, x_{d,sortie} = 0)$ $h_{sep,V,sortie} = h(p_{d,sortie}, x_{d,sortie} = 1)$
Ejecteur		Algorithme proposé par Li et al (2014) [6]


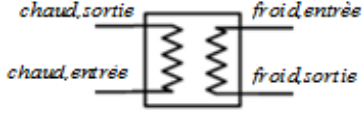
Surpresseur		$\eta_{surp} = 0,874 - 0,00135\beta$
		$\eta_{surp} = \frac{h_{surp, is, sortie} - h_{surp, entrée}}{h_{surp, sortie} - h_{surp, entrée}}$
		$W_{surp} = \frac{h_{surp, sortie} - h_{surp, entrée}}{1 + \mu}$
Echangeur interne (IHX)		$\varepsilon = \frac{T_{froid, sortie} - T_{froid, entrée}}{T_{chaud, entrée} - T_{froid, entrée}}$

Tableau IV.1. Relations des composants des cycles étudiés.

Le coefficient de performance des cycles étudié est déterminé comme suit :

- Pour le cycle de réfrigération à compression /éjecteur/surpresseur :

$$COP = \frac{q_{evap}}{W_{comp} + W_{surp}} \tag{IV.16}$$

- Pour les autres cycles :

$$COP = \frac{q_{evap}}{W_{comp}} \tag{IV.17}$$

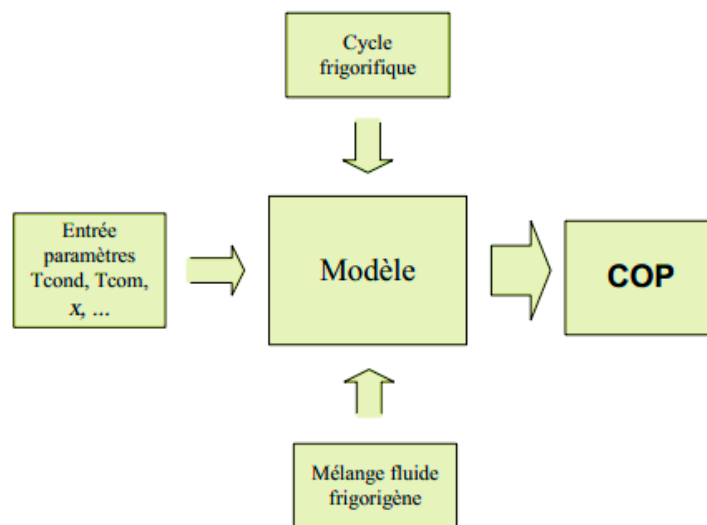


Figure IV.10. Schéma illustrant l'échange de données entre les blocs de simulation.

IV.4. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la représentation des différents cycles de réfrigération à compression de vapeur utilisée dans le cadre de cette thèse, ainsi que la modélisation de diverses unités principales de ces cycles. Les résultats de la simulation de leur fonctionnement en utilisant les systèmes azéotropes ternaires feront l'objet dans le prochain chapitre.

Bibliographie

- [1] Kinetic-Therm INGENIERIE & REALISATION.
- [2] B. Tashtoush, M. Al-Nimr, M. Khasawneh. A comprehensive review of ejector design, performance, and applications, *Applied Energy*.240 (2019) 138-172.
- [3] L.Abdelhakim. Etude numérique d'un système de réfrigération a éjecteur. Mémoire de Magister, Ecole Doctorale en Energétique et Développement Durable, 2009.
- [4] C. Toublanc. Amélioration du cycle trans-critique au CO₂ par une compression refroidie : évaluations numérique et expérimentale. Thèse de Doctorat, Conservatoire national des arts et métiers, 2009.
- [5] F. Molès, J. Navarro-Esbri, B. Peris, A. Mota-Babiloni, A. Barragan-Cervera. Theoretical energy performance evaluation of different single stage vapours compression refrigeration configurations using R1234yf and R1234ze as working fluids. *International Journal of Refrigeration*. 44 (2014) 141-150.
- [6] H. Li, F. Cao, X. Bu, L. Wang, X. Wang. Performance characteristics of R1234yf ejector-expansion refrigeration cycle, *Applied Energy*.121 (2014) 96-103.
- [7] H. Rostamnejad, V. Zare. Performance improvement of ejector expansion refrigeration cycles employing a booster compressor using different refrigerants: Thermodynamic analysis and optimization, *International Journal of Refrigeration*.101 (2019) 56-70.
- [8] J.L.Rodríguez-Muñoz, V. Pérez-García, J.M. Belman-Flores, J.F. Ituna-Yudonago, A. Gallegos-Muñoz. Energy and exergy performance of the IHX position in ejector expansion refrigeration systems, *International Journal of Refrigeration*.93 (2018) 122-131.
- [9] O. Brunin, M. Feidt, B. Hivet. Comparison of the working domains of some compression heat pumps and a compression-absorption heat pump, *International Journal of Refrigeration*.20 (1997) 308-313.

Chapitre V :
Évaluation de la
performance des cycles

Chapitre V : Évaluation de la performance des cycles

****Etude énergétique****

Sommaire

V.1. Introduction	86
V.2. Validation du modèle énergétique	86
V.3. Illustration graphique des résultats de l'analyse énergétique des cycles	86
V.3.1. Influence de la variation de la température de condensation	87
V.3.2. Influence de la variation de la température de l'évaporation	94
V.4. Conclusion de la partie II	101
Bibliographie	103

Résumé

Dans cette partie de travail nous allons présenter les résultats numériques que nous avons obtenu pour l'étude de l'influence de la température de condensation et d'évaporation sur la performance des cycles de réfrigérations discutées précédemment en utilisant les mélanges azéotropes ternaires (R600a+R1234ze+R131I), (R134a+RE170+R600a) et (R134a+R1234yf+R600a) avec le réfrigérant R134a dans le but d'évaluer et comparer les performances des mélanges ternaires notamment le coefficient de performance.

V.1. Introduction

Ce cinquième chapitre est consacré à la présentation des résultats de la simulation numérique obtenus pour l'application des mélanges azéotropes ternaires [R600a+R1234ze+R13I1], [R134a+RE170+R600a] et [R134a+R1234yf+R600a] dans les configurations des cycles frigorifiques qu'on a citées précédemment. Au début de ce chapitre nous présentons une vérification et une validation du modèle énergétique développé, décrit dans le chapitre IV. Ensuite, nous abordons à une comparaison et une discussion des performances des systèmes azéotropes ternaires avec le réfrigérant R134a fonctionnant aux mêmes conditions de température des sources chaudes et froides.

V.2. Validation du modèle énergétique

Il est nécessaire de confronter le modèle développé pour s'assurer la validation du travail, cette confrontation peut être faite, soit par rapport à un autre modèle, dont la validité n'a pas été mise en défaut, soit par rapport à un montage expérimental, où est réalisé le problème posé et muni de suffisamment des points de mesures pour assurer une comparaison objective.

Pour la vérification, nous exposons l'évolution de COP en fonction de la température du condenseur, la validation du modèle numérique, soit accomplie par une comparaison avec les résultats numériques trouvés dans la littérature de Li et al [1] pour le cycle de réfrigération à compression/éjection en utilisant les réfrigérants R134a et R1234yf comme fluide de travail.

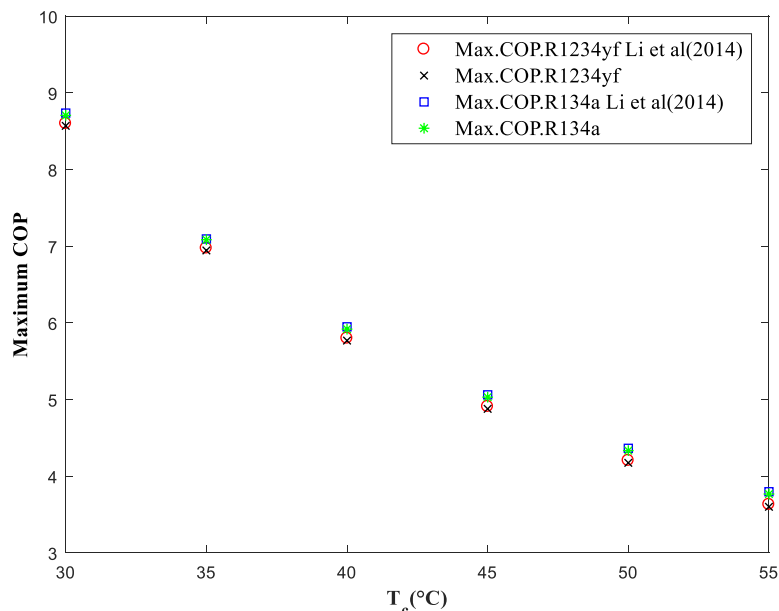


Figure V.1. Comparaisons de nos résultats avec ceux de la littérature de Li et al [1].

La Figure V.1 nous montre que il y'a une bonne approche entre les résultats obtenus par le programme développé et ceux exposés par Li et al ; ce qui confirme leurs validités.

V.3. Illustration graphique des résultats de l'analyse énergétique des cycles

Au cours de cette section, nous allons examiner l'influence de la température de condenseur et la température de l'évaporateur sur les performances des cycles frigorifiques considérés dans cette étude. Le Tableau V.1 résume les différentes conditions de fonctionnement pour la simulation des cycles.

Paramètres	Symbole	Valeurs numériques
Température d'évaporation	T_e (°C)	5
Température de condensation	T_c (°C)	40
Degré de surchauffe	ΔT_{sc} (K)	5
Degré de sous-refroidissement	ΔT_{sr} (K)	2
Rendement isentropique de la tuyère primaire	η_p (%)	85
Rendement isentropique de la tuyère secondaire	η_s (%)	85
Rendement isentropique de la chambre de mélange	η_m (%)	95
Rendement isentropique du diffuseur	η_d (%)	85
Rapport de compression du surpresseur	β	1,5
L'efficacité thermique de l'échangeur interne (IHX)	ε (%)	80

Tableau V.1. Conditions de fonctionnement pour la simulation des cycles [1-3].

V.3.1. Influence de la variation de la température de condensation

Dans cette partie, on va étudier l'évolution des performances des fluides frigorigènes (R600a+R1234ze+R131I, R134a+RE170+R600a, R134a+R1234yf+R600a et R134a) en fonction de la variation de la température de condenseur (T_c) en gardent la température de l'évaporateur : $T_e = 5$ °C.

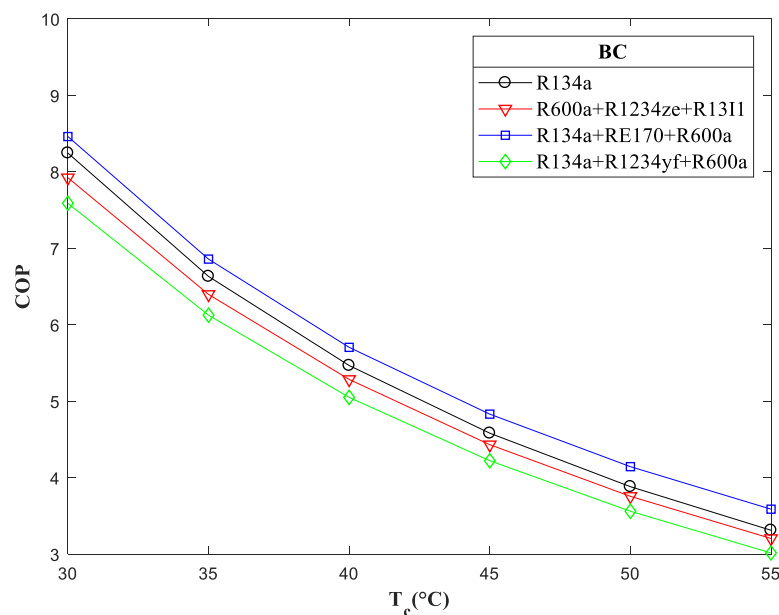


Figure V.2. Comparaison du COP des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération conventionnel.

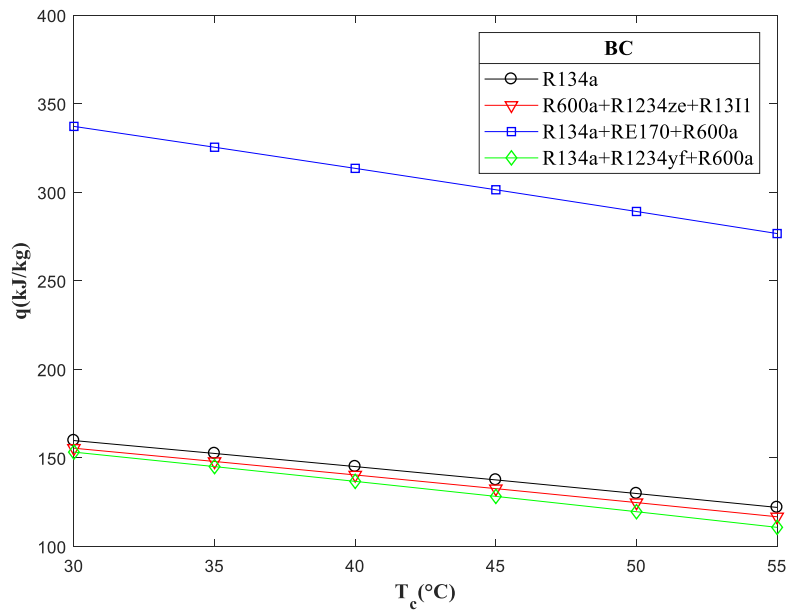


Figure V.3. Comparaison du q des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération conventionnel.

Les Figures V.2-V.3 illustrent l'effet de la température de condensation sur le coefficient de performance (COP) et la capacité frigorifique des mélanges azéotropes ternaires (R600a+R1234ze+R131I, R134a+RE170+R600a, R134a+R1234yf+R600a) et le réfrigérant pur R134a pour le cycle de réfrigération de base (BC). À partir des courbes de variation des performances de ces fluides, on peut constater que les valeurs de COP et q diminuent lorsque la température au niveau du condenseur augmente.

On note que le COP maximal du cycle de base qui fonctionnant avec les deux mélanges ternaires R600a+R1234ze+R131I et R134a+R1234yf+R600a est inférieur à celui obtenu avec le R134a, tandis que pour le mélange ternaire R134a+RE170+R600a le COP est supérieure à celui obtenu avec le R134a. Le COP de R134a+RE170+R600a et R134a diminue de 8,459 à 3,586 et de 8,243 à 3,310 respectivement lorsque température de condensation passe (de 30 à 55°C).

Pour la figure du q on note que les allures des trois fluides (R600a+R1234ze+R131I, R134a+R1234yf+R600a et R134a) sont presque identiques.

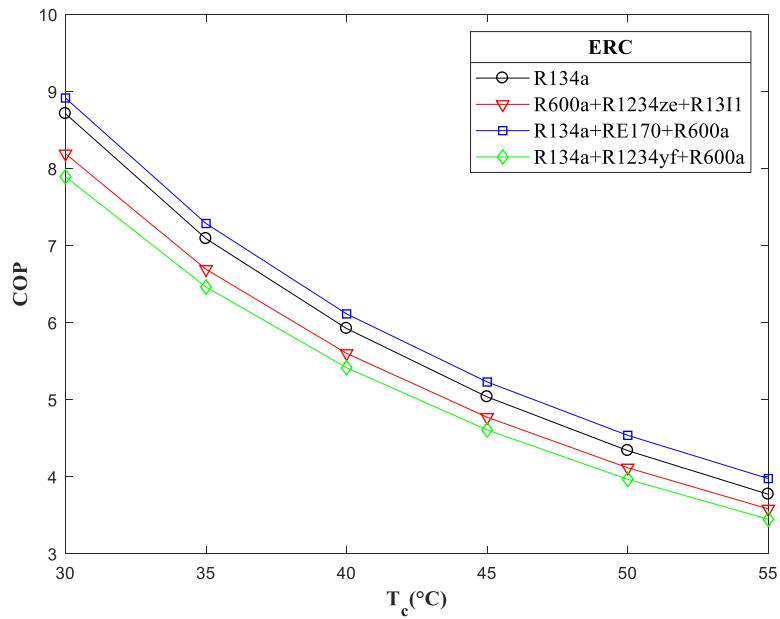


Figure V.4. Comparaison du COP des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à compression/éjection.

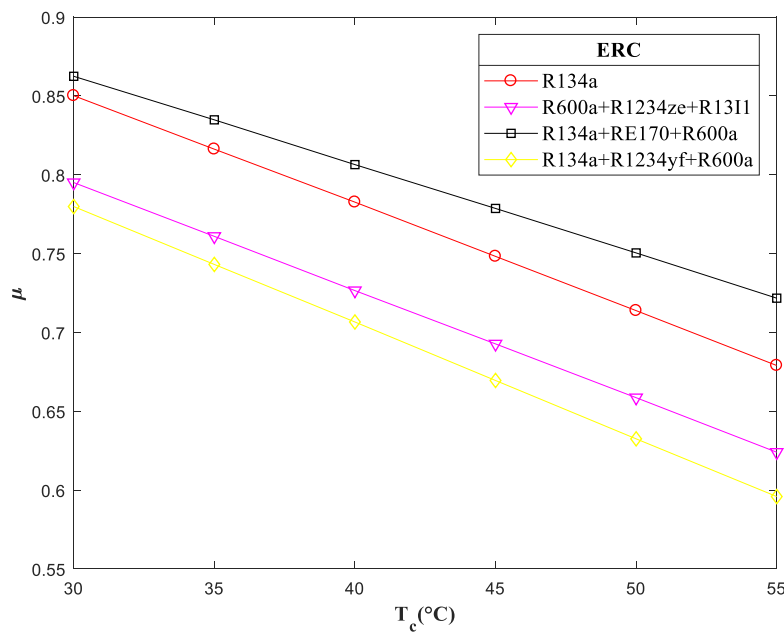


Figure V.5. Comparaison du μ des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à compression/éjection.

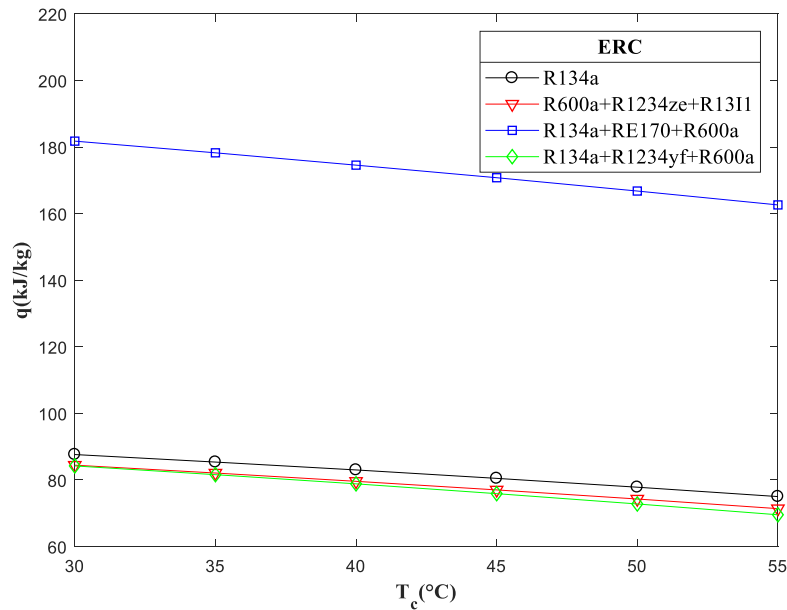


Figure V.6. Comparaison du q des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à compression/éjection.

Les Figures V.4-V.6 présentent les courbes de l'évolution de la variation du coefficient de performance (COP), le rapport d'entraînement (μ) et la capacité frigorifique respectivement pour les réfrigérants azéotropes ternaires (R600a+R1234ze+R131I, R134a+RE170+R600a, R134a+R1234yf+R600a) et le réfrigérant pur R134a en fonction de la température du condenseur (de 30 à 55°C) pour le cycle de réfrigération à compression/éjection (ERC). À partir de ces courbes d'évolution, on peut noter que les valeurs de COP, μ et q diminuent au fur et à mesure avec l'augmentation de la température du condenseur.

En effet, l'augmentation de la température au niveau du condenseur engendre une augmentation du débit moteur (débit primaire) qui entre dans la tuyère motrice de l'éjecteur et une diminution du débit secondaire aspiré par ce dernier, ce qui conduit à une chute du rapport d'entraînement (μ) et par conséquent une décroissance du coefficient de performance. Le rapport d'entraînement est fonction de la puissance du compresseur, donc il affecte directement sur le COP du système. Du point de vue de la performance, on remarque que le cycle de réfrigération à compression/éjection (ERC) présente des valeurs de COP supérieures à celles qui sont trouvées dans le cycle de base (BC) pour toute la plage des températures étudiées, ce qui conduit à dire que le remplacement du détendeur par l'éjecteur permet d'améliorer les performances du système de réfrigération conventionnel à compression de vapeur.

En ce qui concerne les performances des mélanges azéotropes ternaires et le réfrigérant R134a, on note la même chose pour ce cycle, les résultats obtenus indiqués que parmi les

quatre fluides frigorigènes étudiés, le mélange ternaire R134a+RE170+R600a a présenté les meilleures performances par rapport aux autres fluides, ceci s'explique par le fait que ce mélange possède le meilleur rapport d'entraînement (μ), où le COP maximum et μ diminuent de 8,911 à 3,971 et de 0,862 à 0,721 respectivement, (il a également noté que son COP augmentait de 2,29 et 5,11% par rapport au R134a).

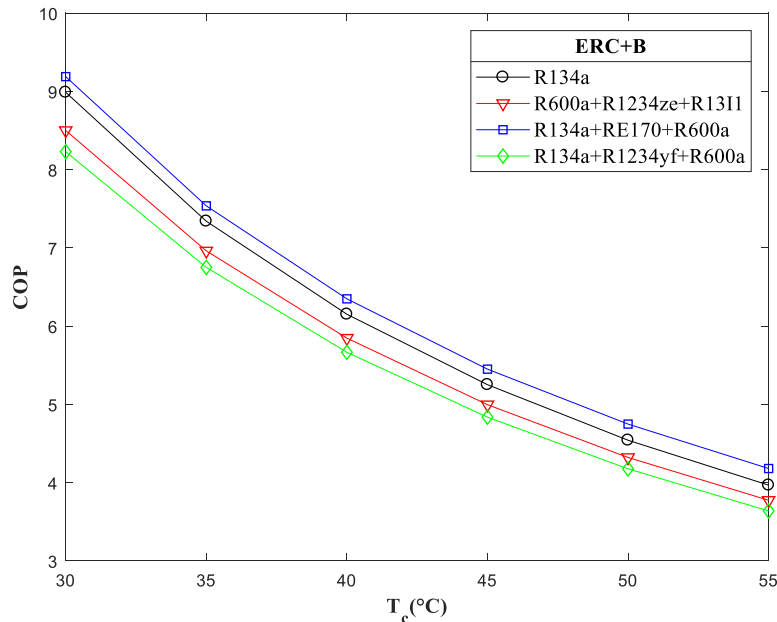


Figure IV.7. Comparaison du COP des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à compression /éjecteur/surpresseur.

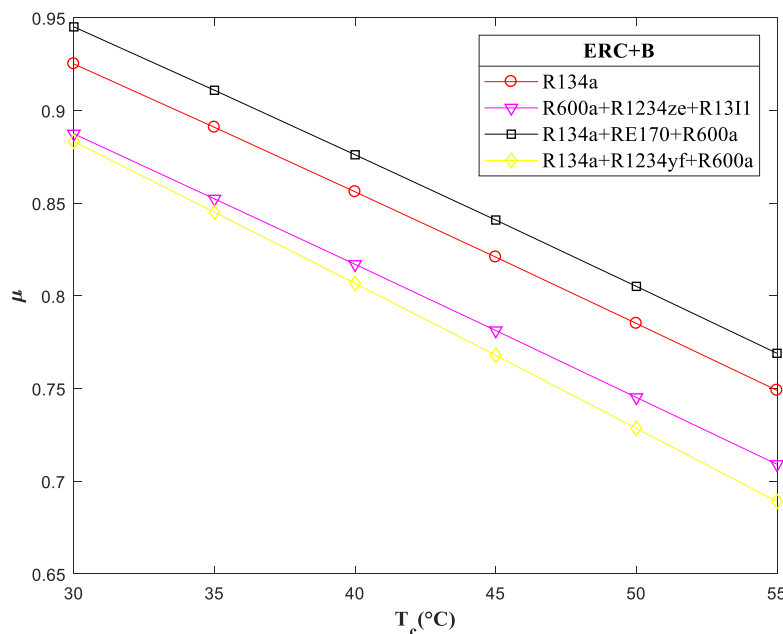


Figure IV.8. Comparaison du μ des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à compression /éjecteur/surpresseur.

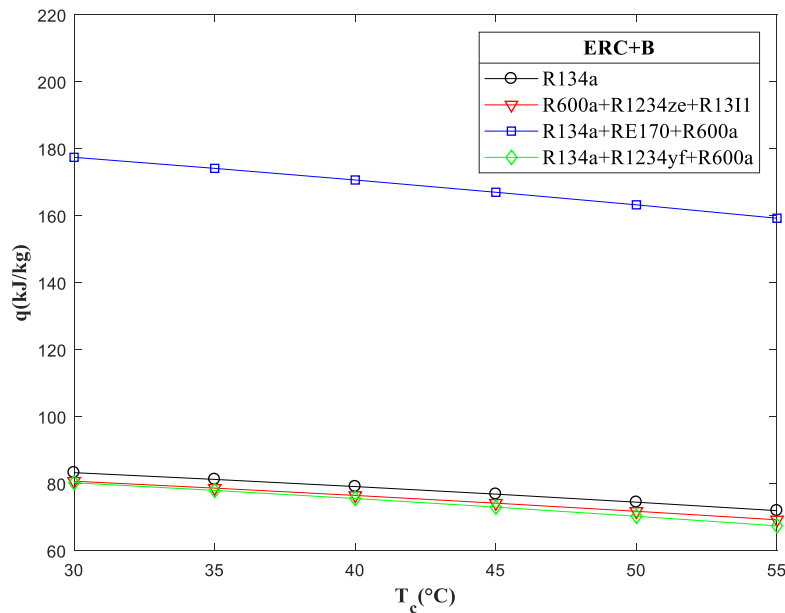


Figure IV.9. Comparaison du q des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à compression /éjecteur/surpresseur.

Les Figures V.7-V.9 montrent l'effet de la température de condensation sur les performances des mélanges azéotropes ternaires (R600a+R1234ze+R131I, R134a+RE170+R600a, R134a+R1234yf+R600a) et le réfrigérant pur R134a pour le cycle de réfrigération à compression /éjecteur/surpresseur (ERC+B). À partir de ces résultats, on peut noter comme le cycle de réfrigération à compression /éjecteur (ERC), le COP et le μ de cycle diminuent avec l'augmentation de la température du condenseur.

D'après les résultats obtenus dans cette configuration, on peut constater que l'introduction d'un surpresseur dans la configuration du cycle de réfrigération à compression/éjection (ERC) a produit un incrément de COP pour tous les fluides frigorigènes étudiés, ceci s'explique en raison de l'augmentation de la pression de la vapeur du débit secondaire aspiré par l'éjecteur qui se produit par le surpresseur, ce qui permet d'augmenter le rapport d'entraînement de l'éjecteur et par conséquent l'amélioration du coefficient de performance du cycle conventionnel à éjecteur.

La comparaison des fluides frigorigènes étudiés a montré aussi que le COP et le μ du mélange R134a+RE170+R600a sont les meilleurs par rapport aux autres réfrigérants. D'après ces résultats, il a été observé que le système de réfrigération avec surpresseur a des valeurs de COP maximales que le cycle de réfrigération à compression/éjecteur et le cycle de base où le COP maximum de R134a+RE170+R600a dans ce cycle diminuent de 9,188 à 4,180 et l'augmentation relative par rapport au R134a se situe entre 2,18 et 5,1%.

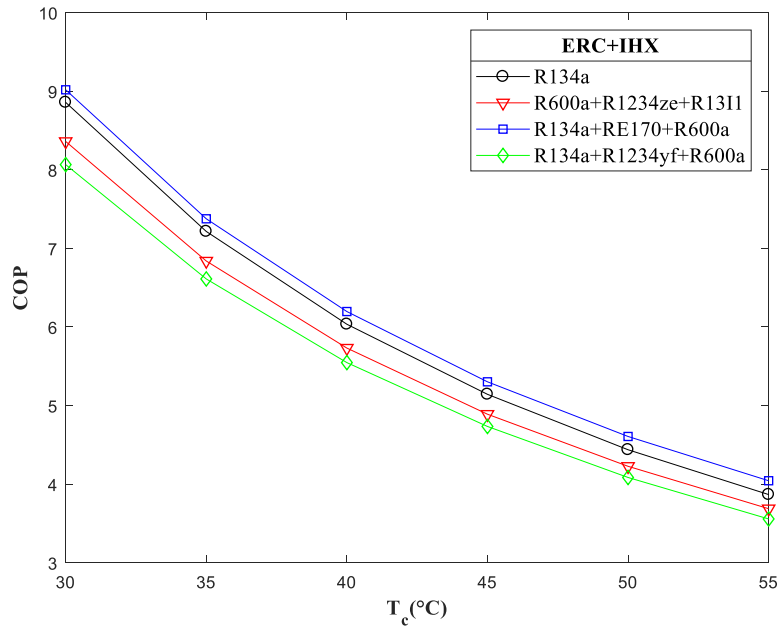


Figure V.10. Comparaison du COP des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à échangeur/éjecteur.

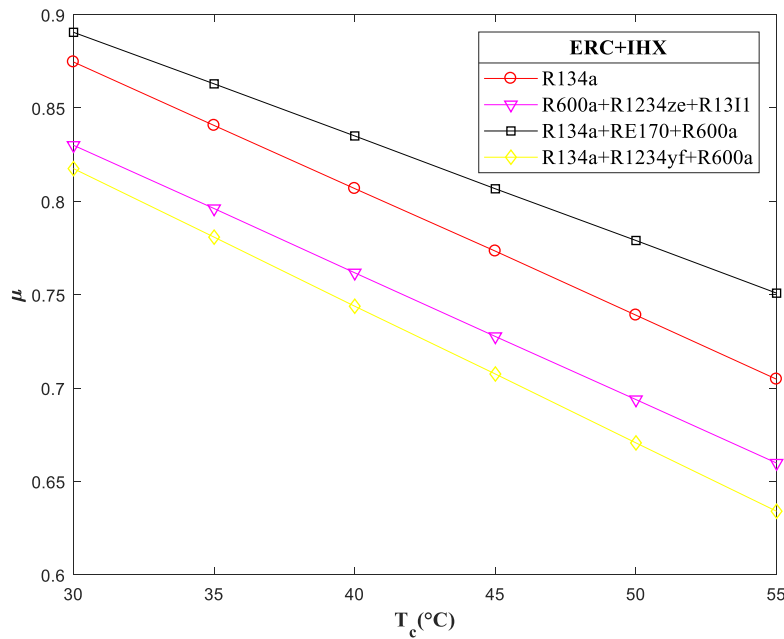


Figure V.11. Comparaison du μ des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à échangeur/éjecteur.

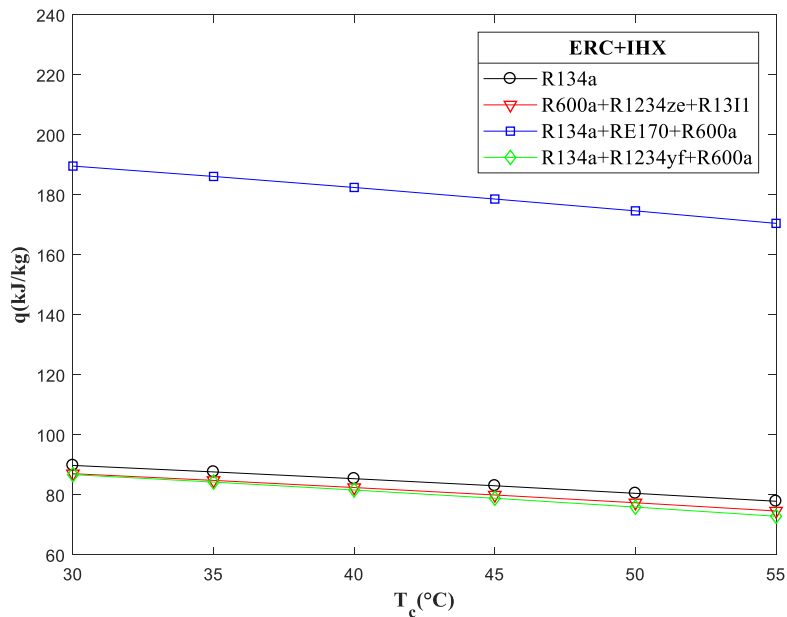


Figure V.12. Comparaison du q des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à échangeur/éjecteur.

En faisant varier la température de condensation dans le cycle de réfrigération de l'éjecteur avec échangeur interne (ERC+IHX) les valeurs de COP, μ et q ont été présentées dans les Figures V.10-V.12. On peut remarquer aussi que l'ajout d'un échangeur interne au cycle conventionnel à éjecteur a augmenté l'amélioration du COP du cycle.

En analysant les performances des réfrigérants, on peut voir que le COP et le μ du mélange R134a+RE170+R600a sont mieux que les autres fluides (le COP de ce mélange a augmenté de 1,77 et 4,35% par rapport au R134a).

V.3.2. Influence de la variation de la température de l'évaporation

Cette fois-ci, on va étudier l'évolution des performances des fluides frigorigènes (R600a+R1234ze+R13I1, R134a+RE170+R600a, R134a+R1234yf+R600a et R134a) en fonction de la variation de la température d'évaporateur (T_e) en gardant la température de condenseur : $T_c = 40$ °C.

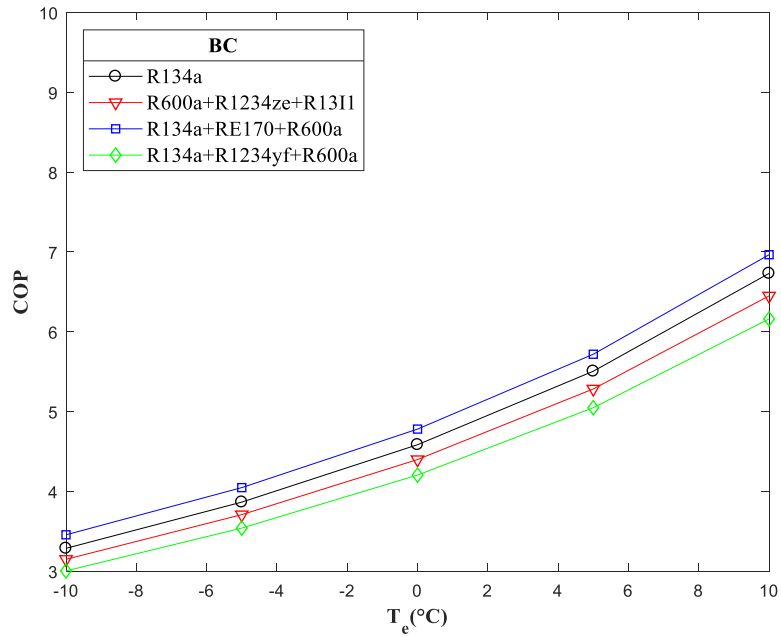


Figure V.13. Comparaison du COP des différents fluides étudiés en fonction de la température de l'évaporateur pour le cycle de réfrigération de base.

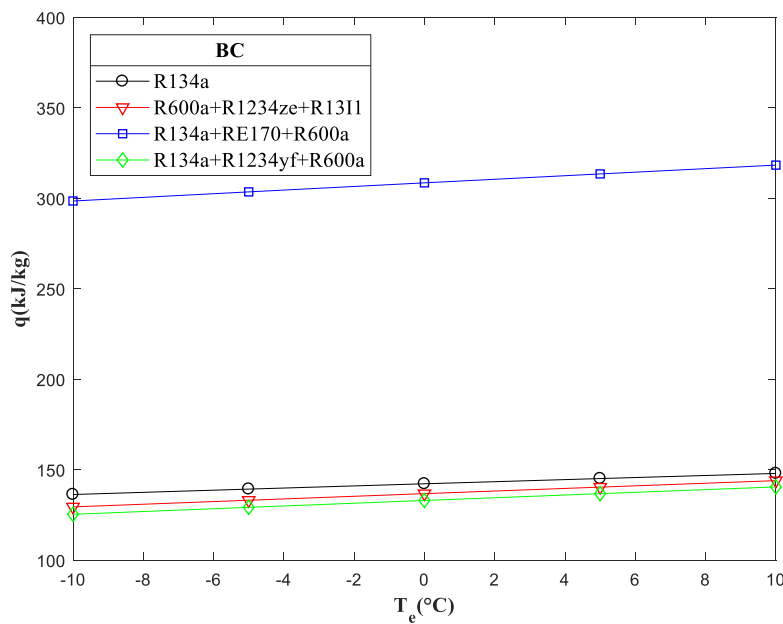


Figure V.14. Comparaison du q des différents fluides étudiés en fonction de la température de l'évaporateur pour le cycle de réfrigération de base.

Les Figures V.13-V.14 illustrent l'effet de la température d'évaporation sur les performances des mélanges azéotropes ternaires (R600a+R1234ze+R131I, R134a+RE170+R600a, R134a+ R1234yf+R600a) et le réfrigérant R134a dans le cycle de réfrigération de base (BC). D'après les graphes, on remarque que l'augmentation de la température d'évaporation (T_e) provoque une augmentation des performances des quatre réfrigérants étudiés.

En comparant le COP des fluides étudiés, il a été observé que le COP le plus bas a été obtenue pour le mélange R134a+R1234yf+R600a (3,003 à 6,160) tandis le COP le plus élevé a été obtenue avec le mélange R134a+RE170+R600a (3,455 à 6,964) (l'augmentation relative par rapport au R134a était de 4,89 et 3,36%).

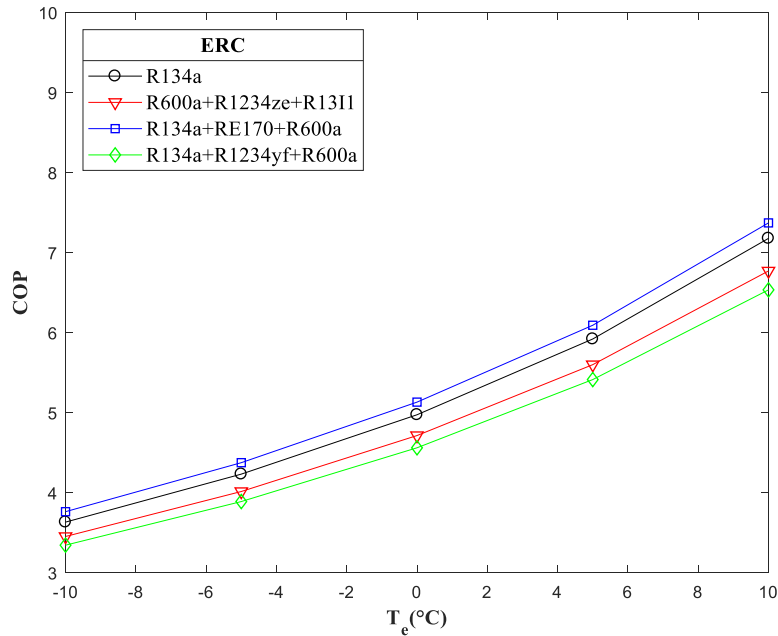


Figure V.15. Comparaison du COP des différents fluides étudiés en fonction de la température de l'évaporateur pour le cycle de réfrigération à compression/éjection.

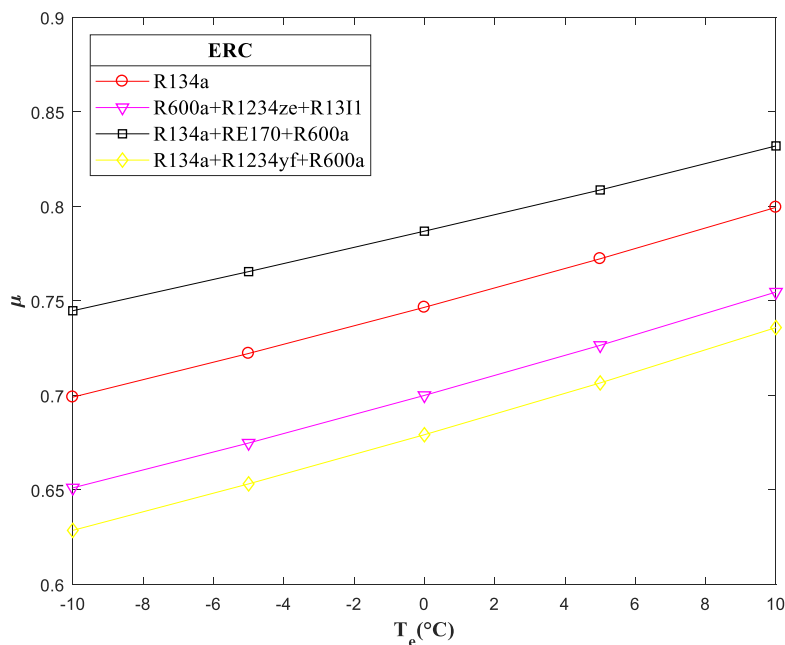


Figure V.16. Comparaison du μ des différents fluides étudiés en fonction de la température de l'évaporateur pour le cycle de réfrigération à compression/éjection.

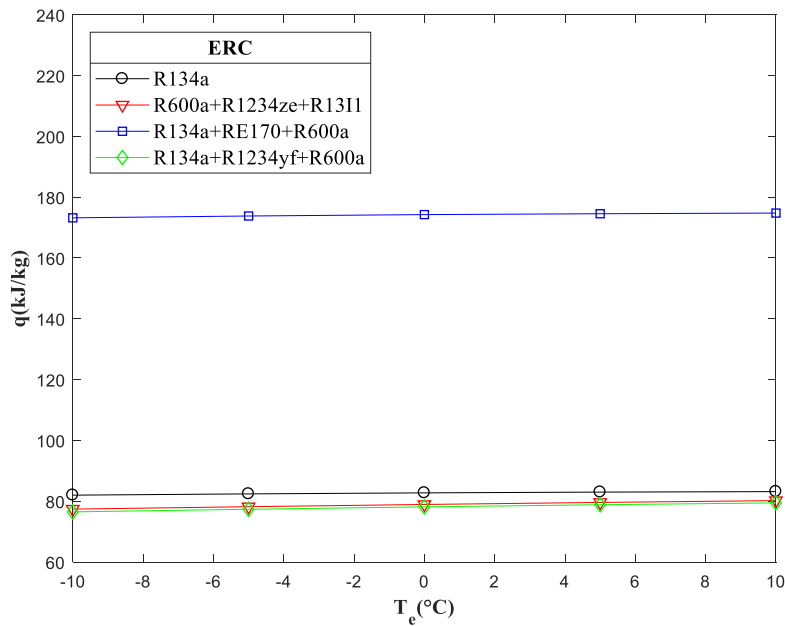


Figure V.17. Comparaison du q des différents fluides étudiés en fonction de la température de l'évaporateur pour le cycle de réfrigération à compression/éjection.

Les Figures V.15-V.17 présentent les courbes de la variation du coefficient de performance (COP), le rapport d'entraînement (μ) et la capacité frigorifique (q) respectivement avec la variation de la température de l'évaporateur pour les réfrigérants azéotropes ternaires (R600a+R1234ze+R13I1, R134a+RE170+R600a, R134a+R1234yf+R600a) et le réfrigérant pur R134a pour le cycle de réfrigération à compression/éjection (ERC). On remarque que la performance maximale des réfrigérants varie d'une façon proportionnelle par rapport à la température d'évaporation.

En effet, l'augmentation de la température au niveau de l'évaporateur provoque une augmentation du débit secondaire aspiré par l'éjecteur et une diminution du débit moteur (débit primaire) qui entre dans la tuyère motrice, ce qui conduit à une augmentation du rapport d'entraînement (μ) et l'accroissement par voie de conséquence du coefficient de performance. On peut voir aussi que le meilleur COP et le rapport d'entraînement des fluides dans ce cycle a été obtenue par le mélange ternaire R134a+RE170+R600a.

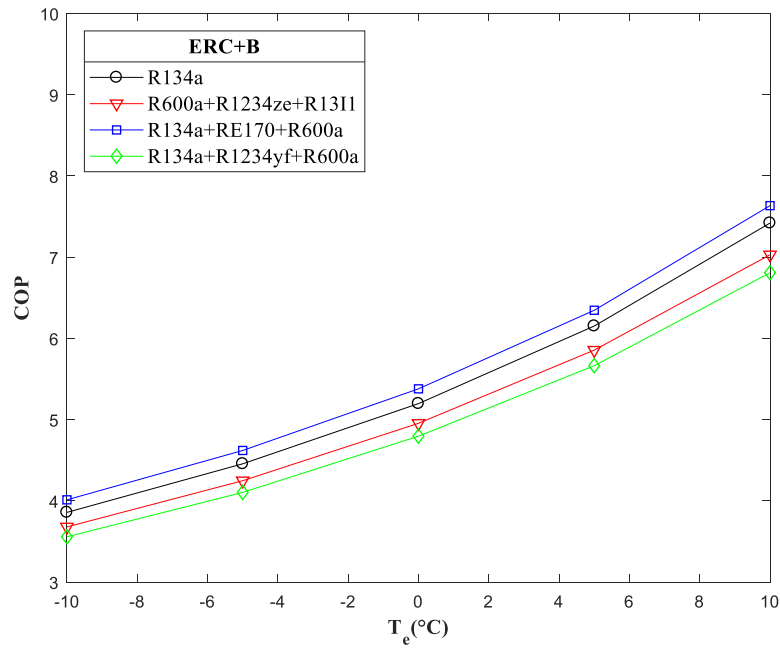


Figure IV.18. Comparaison du COP des différents fluides étudiés en fonction de la température de l'évaporateur pour le cycle de réfrigération à compression /éjecteur/surpresseur.

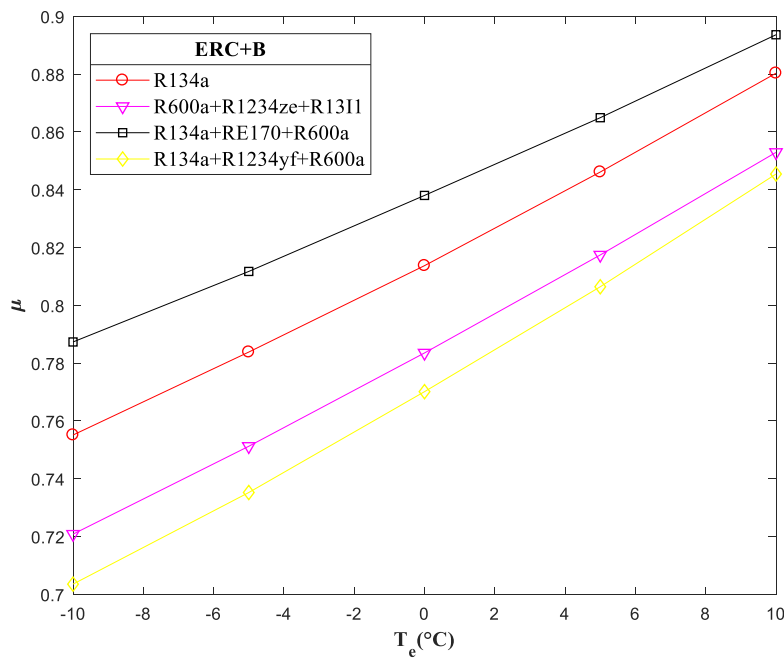


Figure IV.19. Comparaison du μ des différents fluides étudiés en fonction de la température de l'évaporateur pour le cycle de réfrigération à compression /éjecteur/surpresseur.

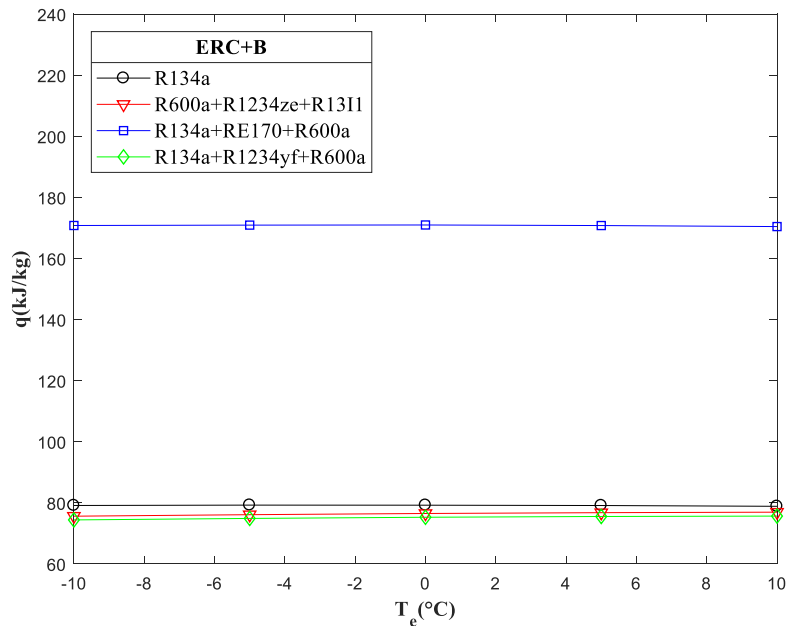


Figure IV.20. Comparaison du q des différents fluides étudiés en fonction de la température de l'évaporateur pour le cycle de réfrigération à compression /éjecteur/surpresseur.

Les Figures V.18-V.20 montrent l'effet de la température de l'évaporateur sur les performances des mélanges azéotropes ternaires (R600a+R1234ze+R131I, R134a+RE170+R600a, R134a+R1234yf+R600a) et le réfrigérant pure R134a dans le cycle de réfrigération à compression /éjecteur/surpresseur (ERC+B).

D'après la figure de la variation du rapport d'entraînement du cycle, on constate que le mélange R134a+RE170+R600a possède les meilleures valeurs de (μ) par rapport aux autres réfrigérants, ceci explique que le mélange présente les meilleures performances en terme de COP et q . On remarque aussi que le cycle de réfrigération avec surpresseur donne les améliorations les plus élevées de COP par rapport aux cycles de base et le cycle conventionnel à éjecteur, ce qui est interprété par l'augmentation de la pression du débit secondaire de l'éjecteur qui engendre une croissance du rapport d'entraînement et par conséquent une augmentation du coefficient de performance du cycle.

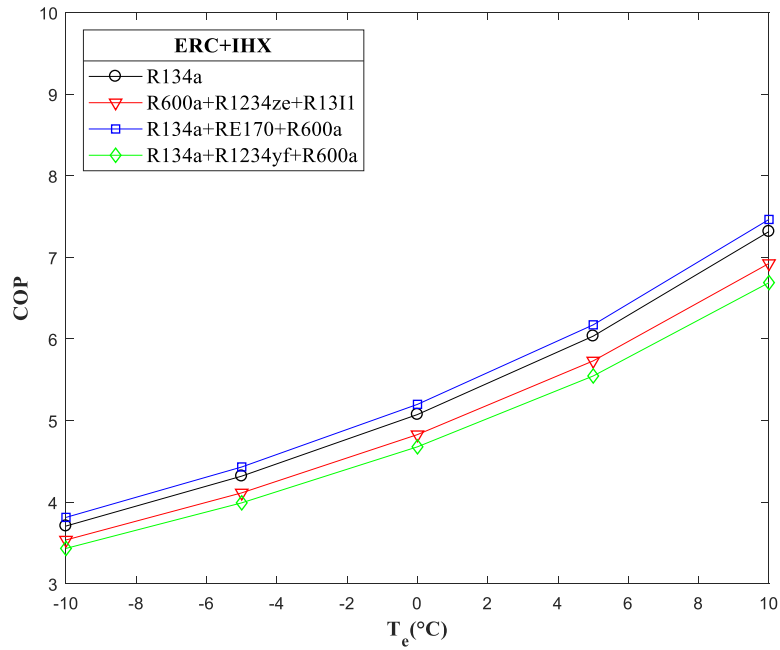


Figure V.21. Comparaison du COP des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à échangeur/éjecteur.

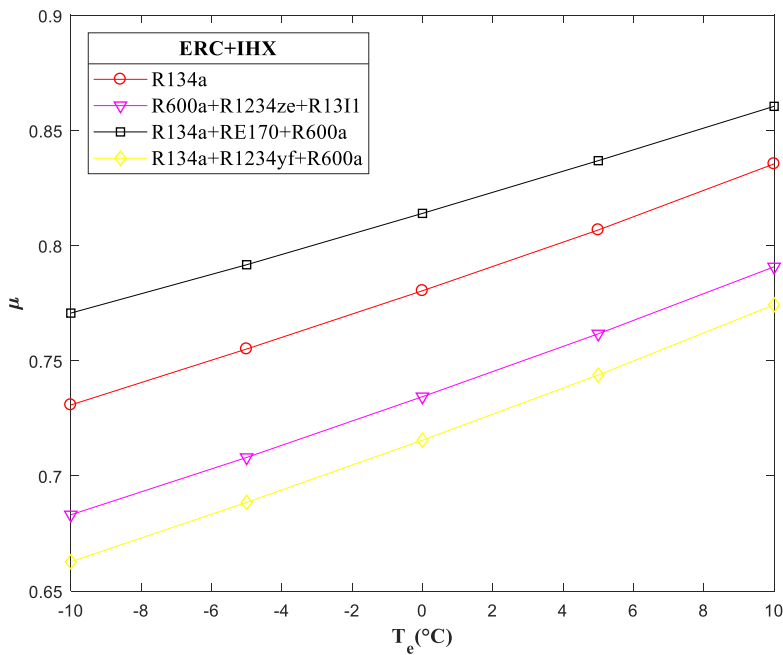


Figure V.22. Comparaison du μ des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à échangeur/éjecteur.

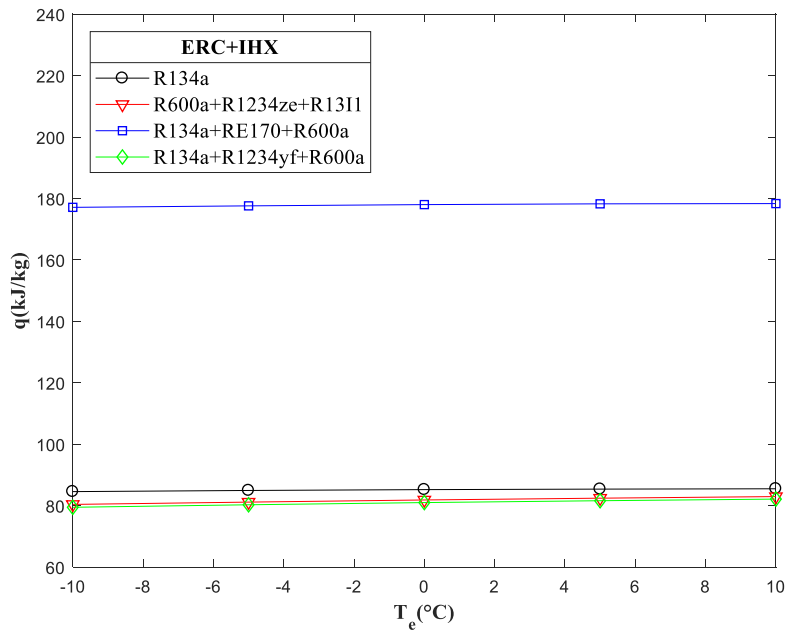


Figure V.23. Comparaison du q des différents fluides étudiés en fonction de la température de condenseur pour le cycle de réfrigération à échangeur/éjecteur.

Les Figures V.21-V.23 montrent l'effet de T_e sur les performances du cycle de réfrigération à échangeur/éjecteur. D'après les figures ci-dessus, il est aussi clair que le mélange azéotrope ternaire R134a+RE170+R600a possède les meilleures performances par rapport aux autres réfrigérants.

V.4. Conclusion de la partie II

Dans ce chapitre, on a évalué théoriquement l'évolution des performances de quatre cycles frigorifiques à compression de vapeur (sans et avec éjecteur) en utilisant les mélanges azéotropes ternaires et en comparant leur performance avec le réfrigérant R134a. Cette étude nous a permis de montrer que la performance énergétique des systèmes frigorifiques à éjecteur est fortement liée aux performances de l'éjecteur définies essentiellement par son rapport d'entraînement (μ).

L'analyse que nous avons présentée dans ce chapitre, nous a conduits à tirer les conclusions suivantes :

- Les cycles de réfrigération à éjecteur permettent d'avoir des valeurs de COP bien meilleures que ceux du cycle conventionnel à compression de vapeur ;
- Les meilleures performances des systèmes de réfrigération à éjecteur sont atteintes lorsque le rapport d'entraînement est important ;
- Pour atteindre des valeurs élevées du rapport d'entraînement, il vaut mieux augmenter la température au niveau de l'évaporateur ;

- Les cycles frigorifiques fonctionnant avec le mélange ternaire R134a+RE170+R600a ont obtenu un COP élevé que les autres fluides frigorigènes ;
- Le cycle de réfrigération à compression/éjecteur/surpresseur (ERC+B) est le cycle qui donne la performance la plus élevée devant tous les cycles ;
- L'influence des températures de condensation et d'évaporation sur les performances des cycles a été observée.

Bibliographie

- [1] H. Li, F. Cao, X. Bu, L. Wang, X. Wang. Performance characteristics of R1234yf ejector-expansion refrigeration cycle, *Applied Energy*.121 (2014) 96-103.
- [2] H. Rostamnejad, V. Zare. Performance improvement of ejector expansion refrigeration cycles employing a booster compressor using different refrigerants: Thermodynamic analysis and optimization. *International Journal of Refrigeration*.101 (2019) 56-70.
- [3] J.L.Rodríguez-Muñoz, V. Pérez-García, J.M. Belman-Flores , J.F. Ituna-Yudonago, A. Gallegos-Muñoz. Energy and exergy performance of the IHX position in ejector expansion refrigeration systems. *International Journal of Refrigeration*.93 (2018) 122-131.

Conclusion générale

Conclusion générale et perspectives

La problématique qui a été traitée dans cette thèse a permis d'approfondir les connaissances sur les fluides frigorigènes en général et les mélanges azéotropes ternaires et leurs systèmes binaires en particulier ainsi que la technologie des éjecteurs qui permet d'apporter une nette amélioration des performances énergétiques des systèmes de réfrigération conventionnels à compression de vapeur.

Les principaux objectifs de ce travail sont d'une part, l'étude thermodynamique des mélanges azéotropes ternaires et leurs systèmes binaires et d'autre part, l'application des mélanges azéotropes ternaires dans les cycles frigorifiques (avec et sans éjecteur) pour améliorer les paramètres énergétiques en particulier le coefficient de performance.

Le travail effectué dans la première partie a été destiné à l'étude des azéotropes et les diagrammes de phases des mélanges (ternaires et binaires). Dans un premier temps, les propriétés azéotropiques de ces réfrigérants ont été calculées à l'aide de la méthode de la volatilité relative et la méthode des coefficients d'activités en utilisant les modèles de Wilson et NRTL.

Dans la seconde partie, le comportement thermodynamique des différents systèmes étudiés a été traité pour différentes isothermes par un modèle thermodynamique constitué de l'équation d'état cubique de Peng-Robinson (PR) combinée avec la fonction alpha de Mathias-Copeman (MC) et associée à la règle de mélanges de Wong-Sandler (WS) impliquant le modèle (NRTL). L'étude de la première partie nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les résultats des calculs des propriétés azéotropiques par les deux méthodes mathématiques sont très encourageants par rapport aux données expérimentales ;
- Sachant que si un mélange ternaire contient deux systèmes binaires azéotropes, le mélange ternaire est également azéotropique, cela a été vérifié pour tous les mélanges que nous avons étudiés ;
- Pour les modèles des coefficients d'activités on a remarqué que le modèle de NRTL présente des meilleurs résultats que le modèle de Wilson ;
- Les résultats de la modélisation du comportement thermodynamique obtenus par notre modèle thermodynamique (PR-MC-WS-NRTL) ont montré que le comportement des mélanges (binaires ou ternaires) est bien corrélé en utilisant notre modèle, où on a

remarqué que les écarts relatifs des compositions sont petits soit dans la phase vapeur ou la phase liquide.

Cette partie a fait l'objet d'une publication internationale au « Fluid Phase Equilibria ».

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'étude des performances des différentes configurations des cycles de réfrigération (avec et sans éjecteur) notamment la détermination du coefficient de performance (COP) en utilisant les mélanges azéotropes ternaires (R131I+R600a+R1234ze, R134a+RE170+R600a et R134a+R1234yf+R600a) comme fluides frigorigènes, où nous avons évalué et comparé les performances de ces systèmes avec le réfrigérant pur R134a. L'étude des performances de ces fluides frigorigènes a été effectuée pour des températures d'évaporation comprises entre -10 °C et 10 °C et des températures de condensation allant de 30 °C à 55 °C.

L'étude réalisée dans cette deuxième partie nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le coefficient de performance (COP) et le rapport d'entraînement (μ) augmentent avec l'augmentation de la température d'évaporation, et diminuent avec l'augmentation de la température du condenseur ;
- Le mélange azéotrope ternaire R134a+RE170+R600a possède les meilleures performances pour toutes les configurations étudiées ;
- Le cycle de réfrigération à compression/éjecteur/surpresseur permet d'avoir des meilleures performances que celle du cycle de réfrigération à compression /éjecteur et le cycle de réfrigération à compression /éjecteur/ échangeur en termes de COP et μ ;
- Parmi les cycles de réfrigération étudiés, le cycle de réfrigération à compression /éjecteur/surpresseur a donné les meilleures valeurs du COP pour les réfrigérants considérés ;
- L'intégration du surpresseur et de l'échangeur dans le cycle de réfrigération conventionnel à éjecteur a donné une augmentation significative du COP ;
- Le mélange ternaire R134a+RE170+R600a peut être un fluide de remplacement pour le R134a, qui a un impact néfaste sur l'environnement.

Cette partie a fait l'objet d'une publication internationale au « International Journal of Refrigeration ».

Comme perspectives, il serait intéressant de :

1. Prospector d'autres réfrigérants (ternaires et binaires) et vérifier la possibilité d'avoir le phénomène d'azéotrope pour ces mélanges ;
2. Faire des mesures expérimentales (PT_{xy}) pour les mélanges azéotropes ternaires ;

3. Développer et proposer d'autres méthodes (modèles) qui permettront d'estimer les propriétés azéotropiques des mélanges ternaires et leurs systèmes binaires ;
4. Etudier les points critiques des systèmes ternaires ;
5. Evaluer et comparer les performances d'autres mélanges azéotropes ternaires avec le réfrigérant R134a dans les systèmes de réfrigération (avec et sans éjecteur).

Annexes

Calcul du point azéotrope par la méthode de la volatilité relative :

$T(K)$	x_{az}^{exp}	x_{az}^{cal}	$\Delta x_{az}(\%)$	p_{az}^{exp}	p_{az}^{cal}	$\Delta p_{az}(\%)$
R1234ze+R600a						
258,15	0,6230	0,6002	3,664	0,1458	0,1444	0,994
268,15	0,6300	0,6134	2,634	0,2129	0,2110	0,892
278,15	0,6300	0,6276	0,381	0,3015	0,2993	0,719
288,15	0,6970	0,6836	1,922	0,4153	0,4134	0,457
R13I1+R1234ze						
258,15	0,5800	0,5958	2,724	0,1475	0,1478	0,216
268,15	0,5810	0,5721	1,531	0,2143	0,2147	0,168
278,15	0,5740	0,5500	4,181	0,3024	0,3030	0,188
288,15	0,4990	0,5206	4,328	0,4164	0,4165	0,031
298,15	0,4970	0,5044	1,488	0,5599	0,5600	0,019
R1234yf+R600a						
283,15	0,8413	0,8521	1,280	0,4465	0,4454	0,241
293,15	0,8463	0,8620	1,857	0,6011	0,6013	0,028
303,15	0,8484	0,8747	3,094	0,7925	0,7930	0,068
313,15	0,9038	0,8937	1,123	1,0230	1,0260	0,293
323,15	0,9059	0,8937	0,885	1,3108	1,3115	0,053
R134a+R600a						
293,66	0,7295	0,7053	3,317	0,6690	0,6664	0,388
303,68	0,7572	0,7455	1,545	0,8843	0,8749	1,036
R152a+R600a						
303,20	0,7594	0,7903	4,069	0,7670	0,7568	1,329
313,20	0,7981	0,8116	1,691	0,9950	0,9754	1,969
323,20	0,8266	0,8284	0,217	1,2730	1,2520	1,649
333,20	0,9585	0,9285	3,129	1,5500	1,5620	0,774
R134+R600a						
268,15	0,5980	0,5929	0,846	0,2660	0,2655	0,184
273,15	0,6010	0,5986	0,403	0,3160	0,3156	0,132
278,15	0,6360	0,6082	4,377	0,3730	0,3731	0,032
288,15	0,6370	0,6236	2,110	0,5120	0,5118	0,041

Tableau 1. Résultats de calculs de la position azéotrope des systèmes binaires à partir de la volatilité relative.

Le Tableau 1 indique le lieu des points azéotropiques à partir de la méthode de volatilité relative relatifs des mélanges binaires étudiés (dont les données expérimentales sont rapportées dans la littérature).

A partir de ces résultats on n'observe que les erreurs relatives de la fraction molaire ne dépassant pas 4,37 % comme valeur maximale dans le cas de R134+R600a. Pour les autres réfrigérants, elle varie de 2 à 3 %. Ainsi que, l'erreur relative de la pression calculée varient

de 0,019 %, valeur minimale pour le cas du R13I1+R1234ze, à 1,97 %, un maximum pour le cas du R152a+R600a.

Calcul du point azéotropique par la méthode des coefficients d'activité :

$T(K)$	x_{az}^{exp}	x_{az}^{cal}	$\Delta x_{az}(\%)$	p_{az}^{exp}	p_{az}^{cal}	$\Delta p_{az}(\%)$
R1234ze+R600a						
258,15	0,6230	0,6162	1,091	0,1458	0,1450	0,480
268,15	0,6300	0,6230	1,111	0,2129	0,2110	1,080
278,15	0,6300	0,6440	2,222	0,3015	0,2990	0,896
288,15	0,6970	0,6815	2,224	0,4153	0,4170	0,289
R13I1+R1234ze						
258,15	0,5800	0,6102	5,207	0,1475	0,1475	0,000
268,15	0,5810	0,5930	2,065	0,2143	0,2140	0,140
278,15	0,5740	0,5724	0,279	0,3024	0,3013	0,363
288,15	0,4990	0,4849	2,826	0,4164	0,4139	0,600
298,15	0,4960	0,4792	3,387	0,5599	0,5601	0,035
R1234yf+R600a						
283,15	0,8413	0,8490	0,915	0,4465	0,4429	0,806
293,15	0,8463	0,8576	1,335	0,6011	0,5960	0,848
303,15	0,8484	0,8708	2,640	0,7925	0,7861	0,808
313,15	0,9038	0,8842	2,169	1,0230	1,0191	0,381
323,15	0,9059	0,8917	1,568	1,3108	1,3017	0,694
R134a+R600a						
293,66	0,7295	0,7267	0,384	0,6690	0,6577	1,689
303,68	0,7572	0,7471	1,334	0,8843	0,8681	1,832
R152a+R600a						
303,20	0,7594	0,7750	2,054	0,7670	0,7400	3,533
313,20	0,7981	0,7831	1,879	0,9950	0,9640	3,116
323,20	0,8266	0,7978	3,484	1,2730	1,2240	3,888
333,20	0,9585	0,9406	1,867	1,5500	1,5290	1,355
R134+R600a						
268,15	0,5980	0,6021	0,686	0,2660	0,2722	2,331
273,15	0,6010	0,6160	2,496	0,3160	0,3220	1,899
278,15	0,6360	0,6235	1,965	0,3730	0,3788	1,555
288,15	0,6370	0,6320	0,785	0,5120	0,5176	1,094

Tableau 2. Résultats de calculs de la position azéotropique des systèmes binaires à partir de modèle de (NRTL).

Dans le cas du modèle de NRTL, on constate que les erreurs relatives de la fraction molaire ne dépassant pas 5,20 % comme valeur maximale dans le cas de R13I1+R1234ze. Pour les autres réfrigérants, elle varie de 2 à 3 %. D'autre part, l'erreur relative de la pression

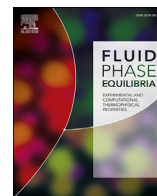
calculée varie de 0,00 %, valeur minimale pour le cas du R13I1+R1234ze, à 3,88 %, un maximum pour le cas du R152a+R600a.

$T(K)$	x_{az}^{exp}	x_{az}^{cal}	$\Delta x_{az} (\%)$	p_{az}^{exp}	p_{az}^{cal}	$\Delta p_{az} (\%)$
R1234ze+R600a						
258,15	0,6230	0,6215	0,241	0,1458	0,1452	0,411
268,15	0,6300	0,6265	0,556	0,2129	0,2107	1,033
278,15	0,6300	0,6487	2,968	0,3015	0,2991	0,796
288,15	0,6970	0,6883	1,248	0,4153	0,4172	0,457
R13I1+R1234ze						
258,15	0,5800	0,6003	3,500	0,1475	0,1477	0,135
268,15	0,5810	0,5786	0,413	0,2143	0,2147	0,186
278,15	0,5740	0,5530	3,658	0,3024	0,3023	0,033
288,15	0,4990	0,5301	6,232	0,4164	0,4158	0,144
298,15	0,4960	0,5069	2,198	0,5599	0,5575	0,428
R1234yf+R600a						
283,15	0,8413	0,8400	0,155	0,4465	0,4436	0,649
293,15	0,8463	0,8514	0,603	0,6011	0,5972	0,649
303,15	0,8484	0,8657	2,039	0,7925	0,7880	0,568
313,15	0,9038	0,8812	2,501	1,0230	1,0219	0,108
323,15	0,9059	0,8954	1,159	1,3108	1,3050	0,442
R134a+R600a						
293,66	0,7295	0,7237	0,795	0,6690	0,6599	1,360
303,68	0,7572	0,7706	1,769	0,8843	0,8699	1,628
R152a+R600a						
303,20	0,7594	0,7959	4,806	0,7670	0,7408	3,416
313,20	0,7981	0,7976	0,063	0,9950	0,9654	2,957
323,20	0,8266	0,8140	1,524	1,2730	1,2241	3,841
333,20	0,9585	0,9211	3,902	1,5500	1,5180	2,065
R134+R600a						
268,15	0,5980	0,6020	0,669	0,2660	0,2750	3,459
273,15	0,6010	0,6133	2,047	0,3160	0,3250	2,848
278,15	0,6360	0,6355	0,079	0,3730	0,3820	2,306
288,15	0,6370	0,6404	0,534	0,5120	0,5190	1,328

Tableau 3. Résultats de calculs de la position azéotropique des systèmes binaires à partir de modèle de Wilson.

Pour le modèle de Wilson les erreurs relatives de la fraction molaire ne dépassant pas 6,23 % comme valeur maximale dans le cas de R13I1+R1234ze. Pour les autres réfrigérants, elle varie de 2 à 4 %. D'autre part, l'erreur relative de la pression calculée varient de 0,033 %, valeur minimale pour le cas du R13I1+R1234ze, à 3,84 %, un maximum pour le cas du R152a+R600a.

*Travaux réalisés au cours
de la thèse*



Prediction of thermodynamic properties of the ternary azeotropic mixtures

Youcef Maalem ^a, Abdnour Zarfa ^b, Youcef Tamene ^{a,*}, Saida Fedali ^a, Hakim Madani ^a

^a Laboratory of Studies of Industrial Energy Systems, Faculty of Technology, University of Batna 2, 05000, Algeria

^b Laboratory of Sensors, Instrumentation and Process, Faculty of Science and Technology, University of Khenchela, 040000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 February 2020

Received in revised form

15 April 2020

Accepted 16 April 2020

Available online 25 April 2020

Keywords:

Azeotrope

Relative volatility

Wilson model

NRTL model

EoS

ABSTRACT

The presence of azeotropic points in the vapor–liquid equilibria of some mixtures is a vital information for the chemical industry. The knowledge of azeotropic behavior in the different phase diagrams (T or P) that modulate phase equilibria is an important information in the refrigeration field.

In this work, two different modeling approaches “the prediction of azeotropic variables and the correlation of experimental data” are proposed.

The first calculate the azeotropic position in ternary mixtures by using numerical methods: relative volatility and activity coefficients, while the second consists of applying the thermodynamic model obtained by the combination of cubic equation of state (the Peng–Robinson equation of state associated with the Mathias–Copeman alpha function) with excess free energy model (the NRTL model), using the Wong–Sandler mixing rule.

Knowing that if each ternary mixture contains two azeotropic binary systems, the ternary mixture is also azeotropic, this was verified in the first part of this study using our methods.

In the second part results showed that the phase behavior of studied mixtures is well correlated using our thermodynamic model.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The uses of traditional chlorofluorocarbons (CFCs) refrigerants have been limited, because of their ozone depletion effects, so searching for the refrigerants with less influence on the global warming is one of the main challenges of the refrigeration industry. The azeotropic refrigerants are attracting increasing attentions due to their special thermo-physical properties [1]. Investigations show that it is very hard to find pure substance candidates with appropriate properties. Therefore, mixed refrigerants like the ternary mixtures and their binary systems, especially the azeotropic mixtures become among the most promising refrigerant candidates since their behaviors are very nearly as pure substance at their azeotropic compositions. So, it would be very useful to be able to predict when the mixture would form an azeotrope or not. The determination of those particular points can be measured by different experimental methods. However, performing any experimental method will be long, expensive and not always achievable.

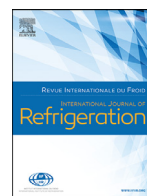
Hence, it is essential to have computational models to determine the properties of these points. In this context, many models and methods have been developed by several researchers. Teja and Rowlinson [2] calculated homogeneous azeotropes of binary mixtures using an equation of state as a thermodynamic model.

Their approach was to fix the temperature and vary the composition and the volume until the thermodynamic equilibrium conditions are satisfied.

Wang and Whiting [3] designed an algorithm for azeotropic prediction by treating vapor liquid equilibrium for the azeotropic point of a mixture as similar to that for a pure compound, their algorithm was useful for rapid detection of azeotropes but they did not search in regions where vapor and liquid compositions are not identical. Tamir [4] proposed new correlations for fitting multi-component vapor–liquid equilibria data and prediction of azeotropic behavior, on the basis of these new correlations, equations are derived for predicting azeotropic behavior of multicomponent mixtures and the kind of azeotrope (minimum, maximum and saddle type). Fidkowski et al. [5] presented an interesting homotopy continuation method for finding homogeneous azeotropes. Tolsma and Barton [6] developed Fidkowski's work to compute

* Corresponding author.

E-mail address: tamene_y@yahoo.fr (Y. Tamene).



Performance analysis of ternary azeotropic mixtures in different vapor compression refrigeration cycles



Youcef Maalem, Saida Fedali, Hakim Madani, Youcef Tamene*

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 June 2020

Revised 6 July 2020

Accepted 26 July 2020

Available online 29 July 2020

Keywords:

Ternary azeotropic mixtures

Global warming

Refrigeration systems

Ejector

COP

ABSTRACT

Searching new refrigerants with low global warming potential (GWP) is the major challenge for the refrigeration industry, the mixtures are considered as promising alternatives to replace the traditional refrigerants, especially those which azeotropic compositions have a good circulation performance and low environmental effects. In the present work a simulation program is developed, to evaluate and compare the performance of new three ternary azeotropic mixtures (R600a+R1234ze+R1311; R134a+R1234yf+R600a; R134a+RE170+R600a) and the widely used refrigerant R134a, in four vapor compression refrigeration configurations (Basic cycle, Ejector refrigeration cycle, Ejector refrigeration cycle with booster compressor and Ejector refrigeration cycle with heat exchanger). The study showed that R134a+RE170+R600a exhibited the highest performance in terms of COP, environmental protection, and cooling capacity compared to R134a, for the given evaporating and condensing temperatures. Additionally, it was found that the system Ejector refrigeration cycle with booster compressor exhibited better performances in terms of COP and μ than the Ejector refrigeration cycle and the Ejector refrigeration cycle with heat exchanger.

© 2020 Elsevier Ltd and IIR. All rights reserved.

Analyse des performances des mélanges azéotropes ternaires dans différents cycles frigorifiques à compression de vapeur

Mots-clés: Mélanges azéotropes ternaires; Réchauffement planétaire; Systèmes frigorifiques; Éjecteur; COP

1. Introduction

Recently, the ozone-depleting potential (ODP) and global warming potential (GWP) have become the most important criteria in the development of new refrigerants.

So far, there is not a pure refrigerant that has a good performance both in cooling and environmental protection. Therefore, it is crucial to look for environmental-friendly refrigerants. In the vapor compression refrigeration cycle, the azeotropic refrigerants like the binary and ternary mixtures become the most promising types of alternative refrigerants. Furthermore, near the azeotropic point their performance is similar to that of pure working fluid (Zhao et al., 2019).

On the other hand, research and development on the performance improvement of vapor compression systems by various cycle modifications have gained special interest recently. One of the very promising modifications is the ejector expansion technology, which reduces the throttling losses and the compression work in the refrigeration cycle (Elbel and Lawrence, 2016). In this context, many attempts have been done for vapor compression refrigeration performance improvement over the last years. Some of the main researches have focused on the use of the ejector and the cycle configuration and operating conditions improvement.

Several works on the ejector enhanced refrigeration technique have proved that employing an ejector with proper cycle modification and control methods could improve the performance of vapor compression systems. The ejector-expansion refrigeration cycle (EERC) has been the subject of several studies, the first numerical analysis of the EERC was proposed by Kornhauser (1990),

* Corresponding author.

E-mail address: y.tamene@univ-batna2.dz (Y. Tamene).



Modeling of thermodynamic properties of binary and ternary mixtures. Determination of phase diagrams

Modélisation des propriétés thermodynamiques de mélanges binaires et ternaire. Détermination des diagrammes de phases

Youcef MAALEM, Saida FEDALI, Hakim MADANI*

^a *Laboratoire d'Étude des Systèmes Énergétiques Industriels, Département de Mécanique, Faculté de Technologie, Université Batna 2, Algérie.*

ARTICLE INFO

Article history :

Received 28 May 19

Received in revised form 02 July 19

Accepted 07 July 19

Keywords:

R131I; R123ze; R600a; Equation of state; liquid-vapor equilibrium.

Mots clés:

R131I ; R123ze ; R600a ; Equation d'état ; Equilibre liquide-vapeur

ABSTRACT

The prediction and the determination of the azeotropic point of the binary or ternary refrigerants are very important in refrigerating industry. In this task, a simple method is presented in order to predict and determine the azeotropic point. Our method employs experimental data and a thermodynamic model. trifluoroiodomethane (R131I) in the mixture presents the possibility of inventing the azeotropic properties. The mixtures studied in this work are: binary mixtures R600a + R1234ze, R600a + R131I, R1234ze + R131I and the ternary mixture R600a + R1234ze + R131I. The model consists of the Peng–Robinson equation of state (EoS), the Mathias–Copeman alpha function and the Wong–Sandler mixing rules involving the NRTL model. The results proved that there are a good agreement between the predicted values and the experimental data. The presented methods are able to predict the azeotropic positions in binary or ternary mixture.

RÉSUMÉ

L'optimisation des fluides frigorigènes nécessite la connaissance précise des propriétés d'équilibre sur une large gamme de température, de pression et de composition. L'objectif de ce travail est la détermination de la position de l'azéotrope des mélanges binaires, ainsi que l'étude de diagrammes de phase des mélanges ; R600a + R1234ze, R600a + R131I, R1234ze + R131I et le mélange ternaire R600a + R1234ze + R131I par le biais d'un modèle thermodynamique composé de l'équation d'état de Peng-Robinson associée à la fonction alpha de Mathias-Copeman et de la règle de mélange de Wong-Sandler avec le coefficient d'activité de NRTL. Les résultats obtenus ont été en très bon accord avec l'expérimental.

1 Introduction

Les chlorofluorocarbures (CFC) et les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) ont un potentiel d'appauvrissement (ODP) élevé et les hydrofluorocarbures (HFC) sont des réfrigérants à potentiel de réchauffement global (PRP) élevé.

* *Corresponding author. Tel.: +213 699662991.*

E-mail address: madani_hakim@yahoo.fr



Echahid Hamma Lakhdar University - El-Oued
Faculty of Technology
Mechanical Engineering Department



International Symposium on Mechatronics & Renewable Energies
(ISMRE'2018)

Certificate of Participation

This is to certify that the paper entitled

**Propriétés Thermo-Physiques des Réfrigérants à Faible Impact Environnemental:
Systèmes Binaires et Ternaire**

has been presented at the ISMRE'2018

Authors: Youcef MAALEM, Saïda FEDALI, Hakim MADANI

Head of Department

ISMRE'2018 General Chair
Dr. Ali BOUKHARI





People's Democratic Republic of Algeria
Ministry of Higher Education and Scientific Research
University of Echahid Hamma Lakhdar, El-Oued
Faculty of Technology



International Seminar on Green Chemistry and Sustainable Engineering (ISGCSE)

CERTIFICATE OF PARTICIPATION

This Certifies That

Youcef Maalem

Presented a poster communication at the first **International Seminar on Green Chemistry and Sustainable Engineering (ISGCSE)**

, organized from December 17-18, 2019 at the University of Echahid Hamma Lakhdar, El-Oued, entitled:

"Predictions of azeotropic behavior for binary mixtures using the relative volatility method, activity coefficients and equations of state"

Co-author (s): Zerfa Abdnour, Fedali Saïda and Madani Hakimy

Chairman of ISGCSE 2019

Dr. Salah Eddine LAOUINI



**International Seminar
on Green Chemistry
and Sustainable Engineering**
GCSE-2019, December 17-18, 2019

Etude thermodynamique des systèmes ternaires : Application sur les cycles frigorifiques

Résumé

L'impact négatif des réfrigérants sur l'environnement a conduit les chercheurs du secteur à explorer de nouveaux fluides assurant des meilleures performances environnementales et frigorifiques et à développer des solutions plus performantes de production de froid. À cet égard, les mélanges azéotropes ternaires et les systèmes de réfrigération à éjecteur paraissent être des solutions promotrices dans le domaine du froid. Malheureusement, peu d'études ont été menées jusqu'à présent dans ce domaine de recherche. Le présent travail de thèse, est consacré à l'étude thermodynamique et énergétique des systèmes ternaires. Dans un premier temps, nous avons déterminé les propriétés azéotropiques des mélanges ternaires et leurs systèmes binaires par le biais de la méthode de la volatilité relative et la méthode des coefficients d'activité, avec les modèles de Wilson et NRTL ainsi que l'étude du comportement thermodynamique de ces mélanges à l'aide du modèle thermodynamique (PR-MC-WS-NRTL). La présente étude a démontré que les valeurs d'erreurs relatives dans tous les cas d'estimations des propriétés thermodynamiques sont acceptables par rapport aux données expérimentales obtenues de la littérature.

En second temps, on a testé et étudié les performances des mélanges azéotropes ternaires dans quatre installations frigorifiques à compression de vapeur (sans et avec éjecteur), où nous avons réalisé une étude comparative avec le réfrigérant R134a. Les résultats ont montré que le système ternaire R134a+RE170+R600a est le plus performant par rapport aux autres mélanges pour toutes les configurations étudiées.

Mots clés : Réfrigérants ternaires, Azéotrope, Equations d'état, Equilibre liquide-vapeur, Cycle frigorifique, Ejecteur, COP.

Thermodynamic study of ternary systems : Application on refrigeration cycles

Abstract

The negative impact of refrigerants on the environment has led researchers in the sector to explore new fluids providing better environmental and refrigeration performance and to develop more efficient cooling solutions. In this regard, ternary azeotropic mixtures and ejector refrigeration systems appear to be promising solutions in the field of refrigeration. Unfortunately, and so far few studies have been conducted in this area of research. This thesis is devoted to the thermodynamic and energetic study of ternary systems. First, we determined the azeotropic properties of ternary mixtures and their binary systems using the method of relative volatility and the method of activity coefficients, with the Wilson and NRTL models as well as the study of the thermodynamic behavior of these mixtures using the thermodynamic model (PR-MC-WS-NRTL). The present study showed that the relative error values in all cases of thermodynamic properties estimates are acceptable compared to experimental data obtained from the literature.

Secondly, we tested and studied the performance of ternary azeotropic mixtures in four refrigeration systems with vapor compression (without and with ejector), where we carried out a comparative study with the refrigerant R134a. The results showed that the R134a + RE170 + R600a ternary system is the most efficient compared to the other mixtures for all the configurations studied.

Key words : Ternary refrigerants, Azeotrope , Equation of state, Vapor–liquid equilibrium, Refrigeration cycle, Ejector, COP.

دراسة الديناميكية الحرارية للأنظمة الثلاثية: التطبيق على دورات التبريد

ملخص

إن التأثير السلبي لموائع التبريد على البيئة قاد الباحثين في القطاع لاستكشاف موائع جديدة تضمن أداءً بيئيًا وتبريدًا أفضل، وتطوير حلول تبريد أكثر فعالية. في هذا السياق، يبدو أن المزائج الثلاثية الأزيوتروبية وأنظمة التبريد بالقاذف تعزز الحلول في مجال التبريد. لسوء الحظ، لغاية اليوم تم إجراء دراسات قليلة في هذا المجال البحثي. وهذا العمل تم تخصيصه لدراسة الديناميكية الحرارية والطاقوية للأنظمة الثلاثية.

أولاً، قمنا بتحديد الخصائص الأزيوتروبية للمزائج الثلاثية وأنظمتها الثنائية من خلال طريقة التطاير النسبي وطريقة معاملات النشاط، باستخدام نماذج Wilson وNRTL وكذلك دراسة السلوك الديناميكي الحراري لهذه الخلائط باستخدام النموذج الديناميكي الحراري (PR-MC-WS-NRTL). برهنت هذه الدراسة أن قيم الخطأ النسبي مقبولة في جميع حالات تقديرات الخصائص الديناميكية الحرارية بالمقارنة مع البيانات التجريبية التي تم الحصول عليها من الدراسات المرجعية.

ثانياً، قمنا باختبار ودراسة أداء المزائج الأزيوتروبية الثلاثية في أربعة أنظمة تبريد مع ضغط البخار (بدون ومع قاذف)، حيث أجرينا دراسة مقارنة بمائع التبريد R134a. أظهرت النتائج أن النظام الثلاثي R134a + RE170 + R600a هو الأكثر كفاءة مقارنة بالمزائج الأخرى لجميع التكوينات المدروسة.

الكلمات المفتاحية: المبردات الثلاثية، الأزيوتروب، معادلة الحالة، توازن سائل-بخار، دورة التبريد، القاذف، COP.