

Modélisation de la solubilité

1. Introduction

La sélection d'une huile de lubrification se fait sur la base d'un diagramme, appelé diagramme de Daniel (Figure III. 1). Il est composé de deux parties :

- Un diagramme pression-température, représentant la solubilité à l'équilibre du fluide frigorigène dans l'huile de lubrification. Autrement dit, il s'agit de la fraction de fluide frigorigène dans la phase liquide du mélange à l'équilibre à température et pression fixes.
- Un diagramme viscosité cinématique-température, représentant la viscosité cinématique de cette même phase liquide à la même température, pression et composition d'équilibre.

Ainsi, pour des conditions opératoires fixées (température et pression), il est possible de comparer la valeur de la viscosité cinématique d'un mélange fluide frigorigène-huile de lubrification à la valeur recommandée par le fabricant du compresseur. On peut alors conclure sur la possibilité d'utiliser cette huile pour le fluide préalablement retenu, dans les conditions opératoires d'intérêt.

Pour tracer les diagrammes de Daniel, il faut mesurer ces propriétés (solubilité et viscosité cinématique) à l'équilibre pour différentes températures. Cette méthode nécessite une campagne de mesures spécifique aux mélanges étudiés. Au regard du grand nombre d'huiles disponibles sur le marché, il est inenvisageable, pour un fluide présélectionné, de pouvoir mesurer la solubilité et de viscosité cinématique pour tous les mélanges possibles.

L'utilisation de modèles permettant de calculer la solubilité et la viscosité cinématique à l'équilibre permet de faciliter l'obtention des diagrammes de Daniel, en limitant le nombre de mesures nécessaires. En effet, on ne pourra pas s'affranchir d'un minimum de données expérimentales permettant d'ajuster les paramètres des modèles utilisés, comme les paramètres d'interaction binaire, et la validation des modèles.

L'objectif de la partie modélisation de cette thèse est d'avoir des modèles qui calculent :

- les compositions liquides et vapeur du mélange à l'équilibre, à température et pression fixées.
- la viscosité cinématique liquide d'un mélange de composition connue à température et pression fixées.

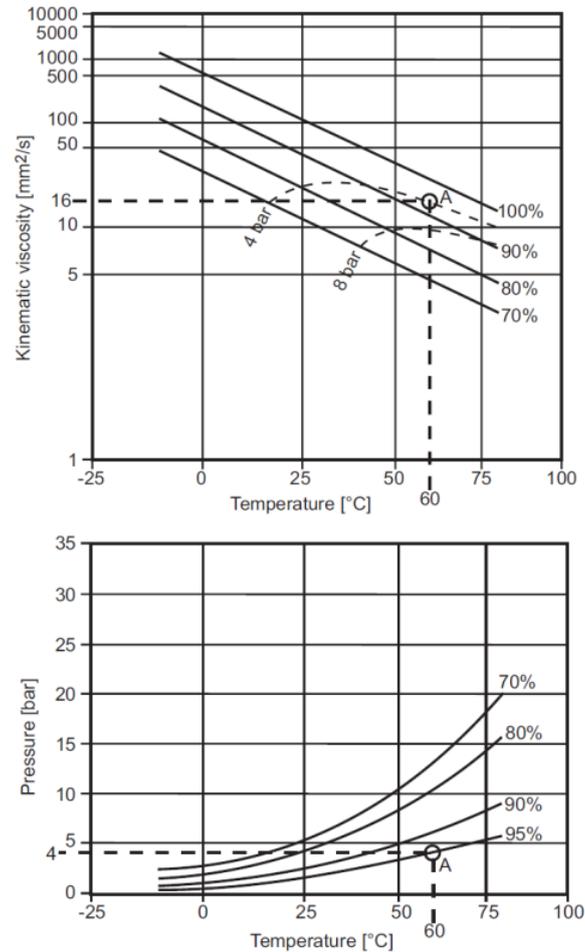


Figure III. 1: Diagramme de Daniel d'un mélange HFC-134a - Reniso Triton SE55. De bas en haut : Diagramme de solubilité en fonction de la température et de la pression. Diagramme de viscosité cinématique en fonction de la température et de la composition en huile.

2. Modélisation de la solubilité

Les données d'équilibre liquide-vapeur sont représentées dans un diagramme de phases. Ce sont des représentations graphiques des phases en équilibre thermodynamique en fonction de la pression, température, et composition d'un système. Par exemple, le diagramme P - x , y d'un mélange binaire (Figure III. 2) représente les équilibres entre phase liquide et vapeur à température fixe. Les coordonnées d'un point (pression et composition) nous renseignent sur l'état de ce système. Par exemple, un mélange équimolaire à 2 MPa est à l'état liquide. Le même

mélange à 0.5 MPa est à l'état vapeur alors qu'à 1.5 MPa il forme deux phases à l'équilibre, liquide et vapeur. Les frontières d'existence de l'équilibre liquide-vapeur sont formées de deux courbes. La courbe de bulle, représente la phase liquide à l'équilibre avec une phase vapeur (liquide saturé). La courbe de rosée, représente la phase vapeur en équilibre avec une phase liquide (vapeur saturante). La composition de la phase liquide est lue sur la courbe de bulle (point x) et la composition de la phase vapeur est lue sur la courbe de rosée (point y).

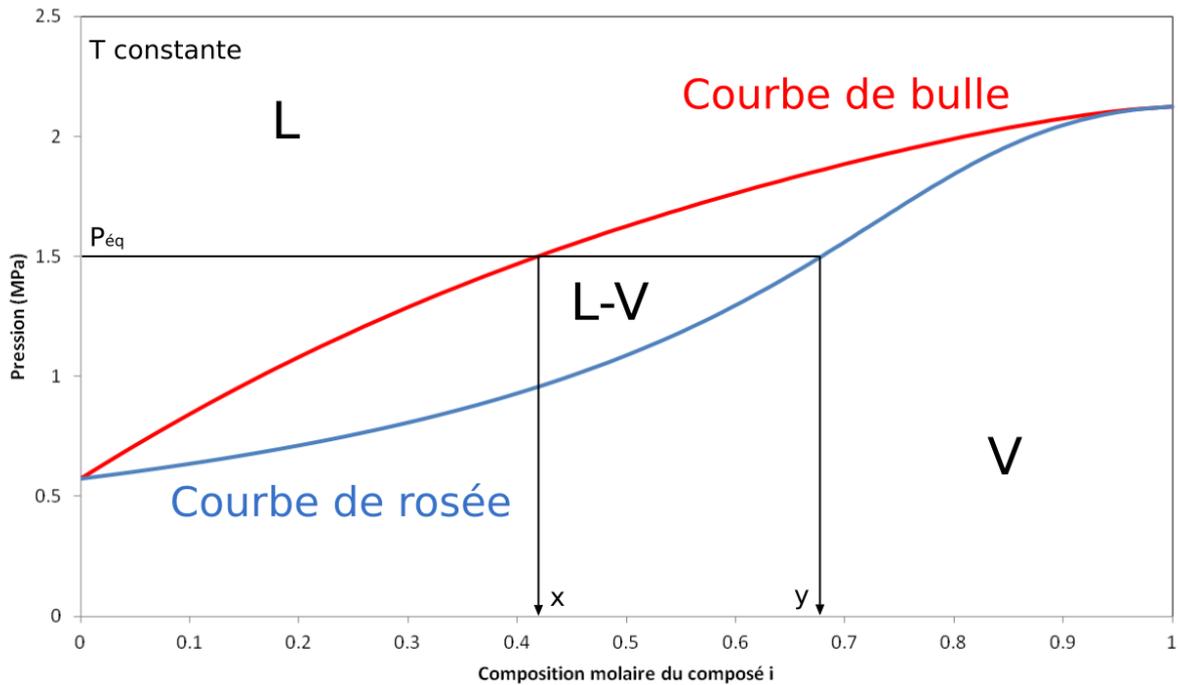


Figure III. 2: Diagramme de phase d'un mélange binaire à 333.15 K. Source : (Boonaert et al., 2020). L : Domaine liquide, V : Domaine vapeur, L-V : Domaine liquide-vapeur, x : fraction du composé i dans le liquide, y : fraction du composé i dans la vapeur, P_{eq} : Pression d'équilibre.

Pour construire un diagramme $P-T$, comme présenté dans le diagramme de Daniel, à partir d'un diagramme $P-x, y$, il est nécessaire d'obtenir plusieurs diagrammes $P-x, y$ à différentes températures (Figure III. 3). Le diagramme (a) représente la courbe de bulle d'un mélange fluide frigorigène-huile de lubrification et donc la composition de la phase liquide que l'on retrouve dans le diagramme (b).

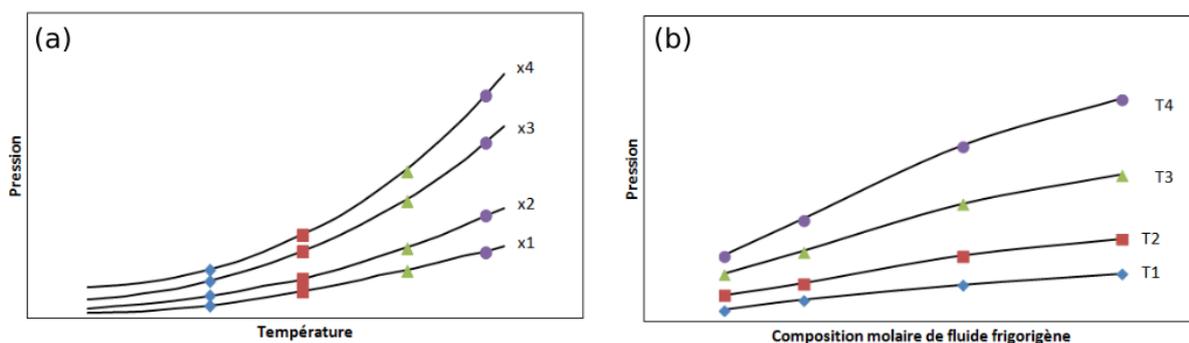


Figure III. 3 : Diagrammes d'un mélange fluide frigorigène-huile de lubrification. (a) Diagramme $P-x, y$, (b) diagramme $P-T$. ◆ : Isotherme à T1, ■ : Isotherme à T2, ▲ : Isotherme T3, ● : Isotherme T4.

Les fluides frigorigènes et les huiles de lubrification sont composés de molécules de tailles et masses très différentes (Une centaine de g.mol^{-1} pour les fluides frigorigènes contre plusieurs centaines de g.mol^{-1} pour les huiles). De plus, les huiles de lubrification ont une température critique plus élevée et une pression critique plus basse que les fluides frigorigènes : les huiles sont moins volatiles que les fluides frigorigènes et leur pression de vapeur saturante est très basse par rapport à celle du fluide frigorigène (Rudnick, 2020). L'huile est donc peu ou pas présente dans la phase vapeur et la fraction molaire en fluide frigorigène est proche de 1 dans cette phase (Figure III. 4a). En conséquence la courbe de rosée est verticale.

A cause de cette asymétrie, les mélanges fluides frigorigènes – huiles de lubrification ont tendance à former des équilibres liquide-liquide (Monsalvo, 2006), (Quiñones-Cisneros et al., 2005). Ces équilibres liquide-liquide peuvent être ininterrompus (Figure III. 4b) ou laisser des zones de miscibilité totale (Figure III. 4c). Ils sont souvent formés à basse température et peuvent disparaître lorsque la température augmente (Figure III. 4d).

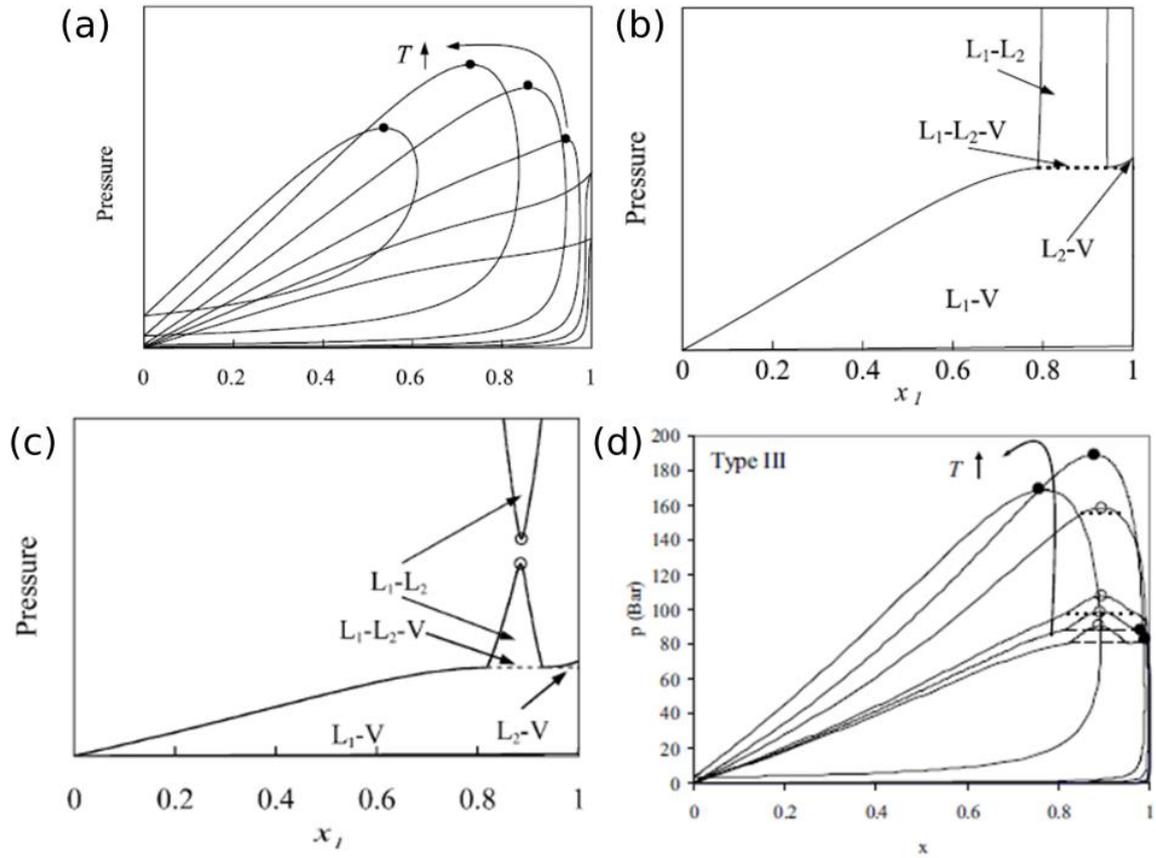


Figure III. 4 : Diagrammes de phases de mélanges fluides frigorigènes – huiles de lubrification. Source : (Quiñones-Cisneros et al., 2005). T : Température, x_1 : Composition de fluide frigorigène, L_1 - L_2 : équilibre liquide-liquide, L_1 - V , L_2 - V : équilibre liquide-vapeur, L_1 - L_2 - V : équilibre liquide-liquide-vapeur.

Pour obtenir ces diagrammes de phases, il est d'abord nécessaire de calculer correctement les propriétés des corps purs, notamment leur pression de vapeur saturante ($x = 0$ et $x = 1$ sur les figures ci-dessus). Si la pression de vapeur saturante des composés purs n'est pas correctement calculée, le diagramme de phase du mélange sera faux. On calcule alors la pression de vapeur saturante des corps purs. Dans la suite de ce travail on suppose que la température critique, la pression critique et le facteur acentrique des fluides étudiés sont connus.

Note : Le facteur acentrique, ω , est une correction apportée aux molécules, rendant compte de leur différence par rapport aux molécules sphériques (Pitzer et al., 1955). Plus le facteur acentrique est petit, plus la molécule est proche de la forme sphérique :

$$\omega = -1.0 - \log_{10} \left(\frac{P^{vap}(T_r = 0.7)}{P_c} \right) \quad \text{III-1}$$

Où P^{vap} est la pression de vapeur saturante calculée à la température $T_r = T/T_c = 0.7$, et T_c et P_c sont respectivement la température et la pression critique du fluide.

a. Corps purs : pression de vapeur saturante

La pression de vapeur saturante d'un corps pur est, par définition, la pression à l'équilibre liquide-vapeur à température fixée. La condition d'équilibre est (Sandler, 2006) :

$$f^L(T, P) = f^V(T, P) \quad \text{III-2}$$

Où f^L est la fugacité de la phase liquide et f^V est la fugacité de la phase vapeur, T la température, P la pression. La fugacité est calculée d'après :

$$\ln\left(\frac{f^*(T, P)}{P}\right) = \frac{1}{RT} \int_{v=\infty}^{v=Z^*RT/P} \left(\frac{RT}{v} - P\right) dv - \ln(Z^*) + (Z^* - 1) \quad \text{III-3}$$

Où * réfère à la phase (liquide ou vapeur), v le volume molaire, R la constante des gaz parfaits et Z est le facteur de compressibilité :

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad \text{III-4}$$

On peut alternativement utiliser le coefficient de fugacité, φ :

$$\varphi(T, P) = \frac{f(T, P)}{P} \quad \text{III-5}$$

La pression étant homogène dans le système, la condition d'équilibre pour les corps purs peut s'exprimer :

$$\varphi^L(T, P) = \varphi^V(T, P) \quad \text{III-6}$$

Puisque nous venons d'introduire une variable supplémentaire, le volume molaire v , il nous faut une équation supplémentaire permettant de lier T , P et v . Cette équation, appelée équation d'état, peut prendre la forme d'une corrélation, d'une équation théorique ou semi-théorique. Nous nous basons sur les travaux de Yokozeki qui a déjà modélisé les mélanges fluide frigorigène-huile de lubrification avec succès (Yokozeki, 1994), (Yokozeki, 2001), (Yokozeki, 2007). L'équation d'état utilisée est une équation d'état cubique, développée par (Soave, 1972), de la forme :

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

Avec :

$$a(T) = 0.42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T) \quad \text{III-8}$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{III-9}$$

Avec R la constante des gaz parfaits, T la température, v le volume molaire, T_c la température critique et P_c la pression critique. La première partie de l'équation III-7 représente les forces répulsives entre molécules, où b est le covolume d'une molécule. La deuxième partie de l'équation représente les forces attractives, avec a le paramètre énergétique. La définition des paramètres a et b est basée sur les propriétés du point critique (Poling et al., 2001) :

$$\frac{\partial P}{\partial V} = 0 \quad \text{III-10}$$

$$\frac{\partial P^2}{\partial^2 V} = 0 \quad \text{III-11}$$

La fonction $\alpha(T)$ rend compte de la dépendance à la température du paramètre a et permet une meilleure précision dans le calcul de la pression de vapeur saturante. Elle est calculée d'après :

$$\alpha(T) = \sum_{i=0}^3 \beta_i \left(\frac{1}{T_r} - T_r \right)^i, \text{ si } T_r < 1 \quad \text{III-12}$$

$$\alpha(T) = \beta_0 + \beta_1 (e^{2(1-T_r)} - 1), \text{ si } T_r \geq 1 \quad \text{III-13}$$

Où les paramètres β_i sont calculés pour reproduire la courbe de pression de vapeur saturante du composé pur. Cette fonction $\alpha(T)$ est considérée comme un facteur de correction. Par définition, au point critique $\alpha(T) = 1$ (Le Guennec et al., 2016). Pour que le modèle de Yokozeki respecte cette définition, elle a été modifiée par :

$$\alpha(T) = 1 + \sum_{i=1}^3 \beta_i \left(\frac{1}{T_r} - T_r \right)^i, \text{ si } T_r < 1 \quad \text{III-14}$$

$$\alpha(T) = 1 + \beta_1(e^{2(1-T_r)} - 1), \text{ si } T_r \geq 1 \quad \text{III-15}$$

Pour modéliser l'huile de lubrification, Yokozeki annonce que deux paramètres suffisent à représenter les pressions de vapeur et la fonction $\alpha(T)$ se résume à :

$$\alpha(T) = 1 + \beta_1 \left(\frac{1}{T_r} - T_r \right) \quad \text{III-16}$$

Pour calculer la pression de vapeur saturante en fonction de la température, un algorithme itératif est nécessaire. On utilise l'algorithme ci-dessous (Figure III. 7), permettant de calculer la pression de vapeur saturante à température fixée (Sandler, 2006). Alternativement, il pourrait être modifié pour calculer la température de saturation d'un composé pur à pression fixée.

Après avoir fixé la température, une valeur initiale de la pression de vapeur saturante doit être donnée. On utilise la corrélation donnée par Lee et Kesler (Lee and Kesler, 1975) pour calculer cette valeur initiale :

$$\begin{aligned} \ln(P_{vap}) = & 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.28862 \ln(T_r) + 0.169347T_r^6 \\ & + \omega \left(15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \ln(T_r) \right. \\ & \left. + 0.43577T_r^6 \right) + \ln(P_c) \end{aligned} \quad \text{III-17}$$

Où P_{vap} est la pression de vapeur saturante, T_r la température réduite définie par T/T_c , T_c la température critique, ω le facteur acentrique et P_c la pression critique.

L'équation d'état utilisée (III-7) est cubique par rapport au volume. Elle peut s'écrire :

$$v^3 + \left(-\frac{RT}{P} \right) v^2 + \left(a(T) - b^2 - \frac{RTb}{P} \right) v - \frac{ab}{P} = 0 \quad \text{III-18}$$

La figure suivante représente la forme de l'équation III-18 pour différentes températures (Figure III. 5). L'isotherme T_3 est à la température critique du composé. Les isothermes T_4 et T_5 sont tracés pour des températures supérieures à la température critique et les isothermes T_2 et T_1 sont tracés à des températures

inférieures à la température critique. On s'aperçoit que pour des températures supérieures ou égales à la température critique il n'existe qu'une solution (une seule valeur de V) à T et P constants. En revanche, pour des températures inférieures à la température critique, il peut exister plusieurs solutions (Figure III. 6). Toutes les solutions existantes entre le point a et b ne remplissent pas le critère de stabilité mécanique (Sandler, 2006) et sont donc instables. De là on ne rencontre qu'une ou deux solutions stables. Lorsque deux solutions sont rencontrées, la valeur la plus petite du volume molaire (soit la plus haute valeur de masse volumique) correspond à la solution donnant la phase liquide. La valeur la plus haute de volume molaire (et donc la masse volumique la plus petite) correspond à la phase vapeur.

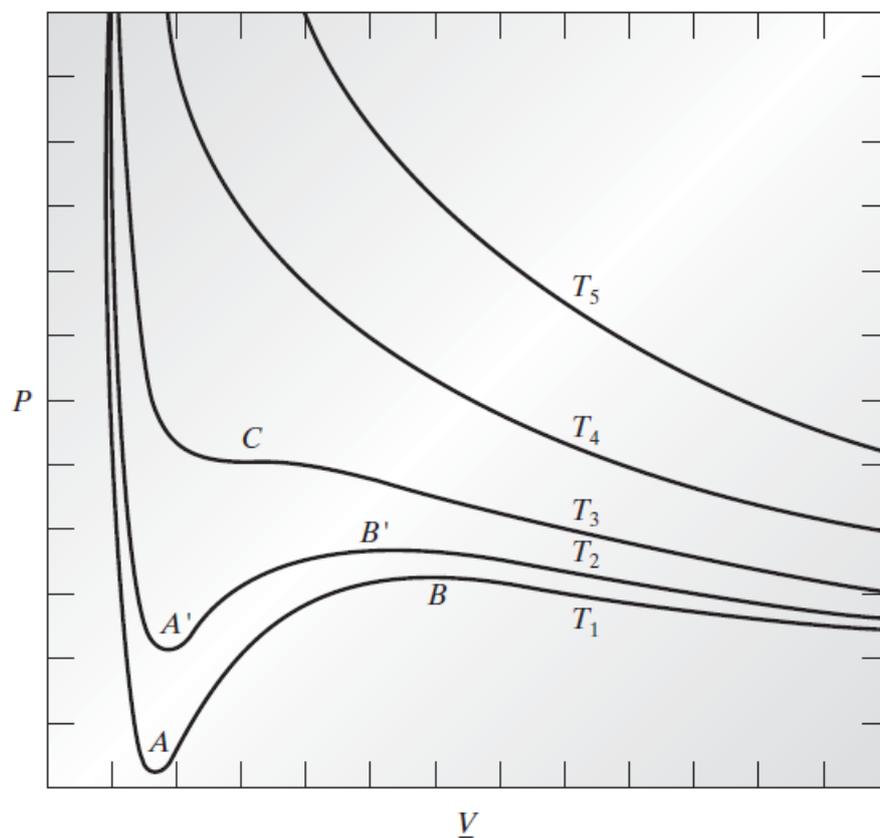


Figure III. 5 : Isothermes d'une équation cubique dans un plan P-v. Source : (Sandler, 2006). P la pression, V le volume molaire, T la température, C le point critique.

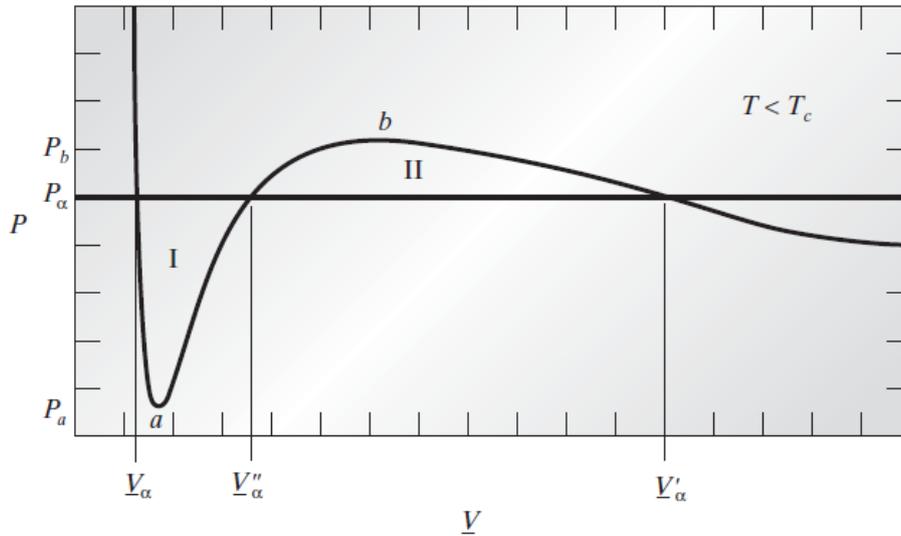


Figure III. 6 : Isotherme d'une équation cubique à température $T < T_c$. Source :(Sandler, 2006).

La résolution de l'équation d'état cubique est faite en utilisant la méthode de Cardan (*Solution of Cubic and Quartic Equations*, 1965), décrite en Annexe E.

Une fois tous les paramètres de l'équation d'état calculés, on peut calculer le coefficient de fugacité de chacune des phases à l'aide d'un algorithme de calcul (Figure III. 7). En combinant l'équation III-3 et III-7, on peut exprimer le coefficient de fugacité par :

$$\ln \varphi^* = \ln \left(\frac{1}{v^* - b} \right) - \frac{a(T) \ln(v + b)}{RTb} - \ln Z^* + (Z^* - 1) \quad \text{III-19}$$

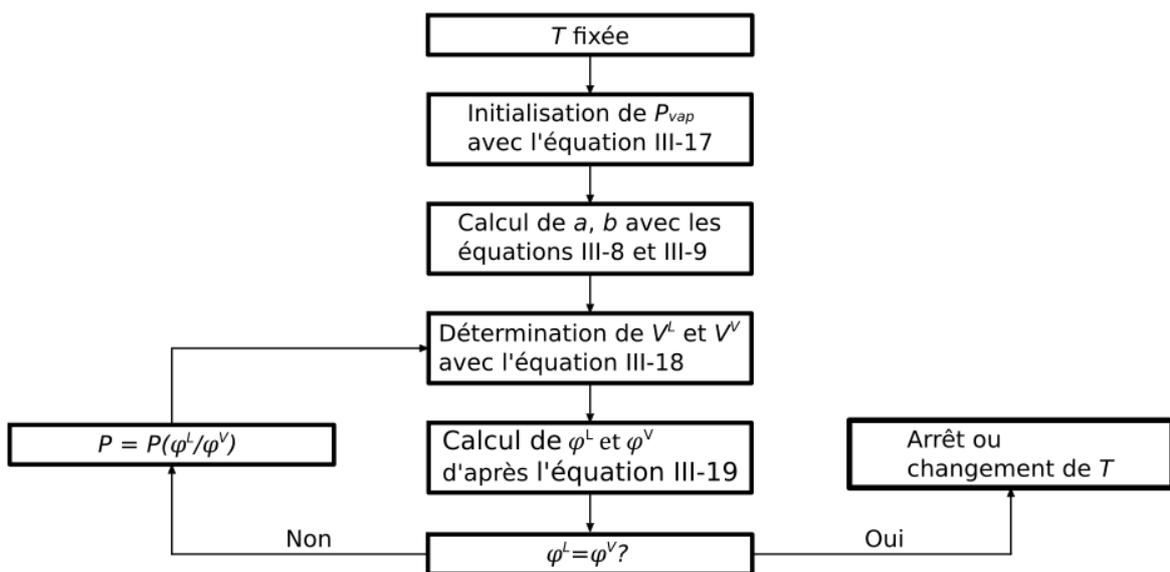


Figure III. 7 : Algorithme itératif de calcul de la pression de vapeur saturante d'un corps pur à température fixée, d'après (Sandler, 2006).

Conclusion. Le modèle décrit dans cette partie permet de calculer la pression de vapeur saturante du fluide frigorigène et de l'huile pure (P_{vap}) à température fixée. Pour l'utiliser, il est nécessaire d'avoir la température et la pression critique du composé (T_c, P_c) ainsi que son facteur acentrique (ω).

Les données des fluides frigorigènes se trouvent dans la littérature. Les données des huiles ne sont généralement pas disponibles. De plus, les huiles sont souvent formées de plusieurs composés et ne sont donc pas réellement des composés purs. Il est cependant plus simple de les considérer comme des composés purs. Yokozeki propose d'utiliser un modèle d'huile universelle, UNIOIL (Yokozeki, 2001). En effet, la différence de température et pression critique et de masse moléculaire est telle qu'il n'est pas nécessaire d'avoir des données moléculaires très précises pour les huiles. Il propose les constantes $T_c = 800$ K, $P_c = 9.50$ bar et $\beta_1 = 1$ et $M = 550$ g.mol⁻¹ commune à toutes les huiles.

Le calcul de la pression de vapeur saturante, mais surtout des paramètres a et b de l'équation cubique, est nécessaire pour pouvoir modéliser la solubilité de mélange.

b. Mélanges : solubilité

Une fois les paramètres des composés purs obtenus (a, b, P_{vap}), on cherche à calculer la composition de la phase liquide x , à température et pression données.

Note : On nomme x , le vecteur des compositions molaires liquide x_1, \dots, x_n et y , le vecteur des compositions molaires vapeur y_1, \dots, y_n .

Les conditions d'équilibre pour un mélange peuvent, comme pour les composés purs, s'exprimer à partir de la fugacité :

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^V(T, P, y_i) \quad \text{III-20}$$

Où x_i est la fraction molaire liquide du composé i , et y_i sa fraction molaire vapeur.

Avec la définition du coefficient de fugacité :

$$\varphi_i = \frac{f_i}{x_i P} \quad \text{III-21}$$

Avec :

$$RT \ln(\varphi_i) = \left(\frac{\partial A^r}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - RT \ln(Z) \quad \text{III-22}$$

Où n_i est le nombre de moles du composé i , Z le coefficient de compressibilité et A^r est l'énergie libre résiduelle d'Helmholtz, exprimés par :

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad \text{III-4}$$

$$A^r = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{nRT}{V} \right) dV \quad \text{III-23}$$

L'introduction de l'équation d'état III-6 donne alors :

$$\begin{aligned} A^r &= - \int_{\infty}^V \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a(T)}{V(V+nb)} - \frac{nRT}{V} \right) dV \\ &= n \left[RT \ln \left(\frac{V}{V-nb} \right) - \frac{a \ln \left(\frac{V+nb}{V} \right)}{b} \right] \end{aligned} \quad \text{III-24}$$

Et :

$$\begin{aligned} \ln(\varphi_i) &= \ln \left(\frac{RT}{P(v-b)} \right) + \frac{\frac{n\partial b}{\partial n_i} + b}{v-b} - \frac{\left(\frac{n\partial a}{\partial n_i} + a \right) \ln \left(\frac{v+b}{v} \right)}{RTb} \\ &\quad - \frac{a}{RTb} \left(\frac{\frac{n\partial b}{\partial n_i} + b}{v+b} \right) + \frac{a}{RTb^2} \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) \left(\frac{n\partial b}{\partial n_i} \right) \end{aligned} \quad \text{III-25}$$

Les règles de mélange permettant de calculer a et b , sont (Yokozeki, 2007):

$$a = \sum_{i,j=1}^N \sqrt{a_i a_j} f_{ij}(T) (1 - k_{ij}) x_i x_j \quad \text{III-26}$$

$$b = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (b_i + b_j) (1 - m_{ij}) (1 - k_{ij}) x_i x_j \quad \text{où } m_{ij} = m_{ji} \text{ et } m_{ii} = 0 \quad \text{III-27}$$

Avec :

$$k_{ij} = \frac{l_{ij} l_{ji} (x_i + x_j)}{l_{ji} x_i + l_{ij} x_j} \quad \text{où } k_{ij} = k_{ji} \text{ et } k_{ii} = 0 \quad \text{III-28}$$

$$f_{ij}(T) = \tau_{0,ij} + \tau_{1,ij}/T + \tau_{2,ij}T \quad \text{où } f_{ij} = f_{ji} \text{ et } f_{ii} = 1 \quad \text{III-29}$$

On fournit aussi les dérivées par rapport au nombre de mole, n_i :

$$\frac{\partial na}{\partial n_i} = \frac{n\partial a}{\partial n_i} + a = \left[2 \sum_{j=1}^N \sqrt{a_i a_j} f_{ij} x_j \left(1 - k_{ij} - \frac{\partial k_{ij}}{\partial n_i} x_i \right) \right] - a \quad \text{III-30}$$

$$\frac{\partial nb}{\partial n_i} = \frac{n\partial b}{\partial n_i} + b = \left[\sum_{j=1}^N (b_i + b_j)(1 - m_{ij})x_j \left(1 - k_{ij} - \frac{\partial k_{ij}}{\partial n_i} x_i \right) \right] - b \quad \text{III-31}$$

$$\frac{\partial k_{ij}}{\partial n_i} = \frac{l_{ij}l_{ji}(l_{ij} - l_{ji})x_j}{(l_{ji}x_i + l_{ij}x_j)^2} - b \quad \text{III-32}$$

On a jusqu'à 6 paramètres d'interactions binaires : m_{ij} , l_{ij} , l_{ji} , $t_{0,ij}$, $t_{1,ij}$, $t_{2,ij}$ pour chaque binaire. L'approche de Yokozeki se distingue par sa prise en compte de la différence de taille des molécules concernées. Le terme symétrique $x_i x_j$ que l'on retrouve dans les règles de mélange classiques est un facteur statistique pondéré du nombre possible d'interactions entre les espèces i et j . Ce terme est obtenu en faisant l'hypothèse d'un mélange aléatoire impliquant deux espèces chimiques de tailles similaires. Prenons l'exemple d'un mélange composé d'espèces chimiques i et j , de tailles moléculaires très différentes (comme c'est le cas pour les mélanges de fluide frigorigènes – huiles de lubrification). Le nombre d'interactions entre i et j dépend du cas de figure. Il existe moins d'interactions si la molécule i est entourée de j , que si la molécule j est entourée de i (Figure III. 8). Ceci n'est pas dû aux potentiels d'interaction entre i et j mais simplement à un effet géométrique (entropique). Une représentation quadratique et symétrique n'est donc théoriquement pas possible. Afin de justifier une règle quadratique obtenue avec l'hypothèse d'un mélange aléatoire, une remise à l'échelle des tailles moléculaires est nécessaire. Cela se traduit par une normalisation de la fraction molaire, détaillée dans le papier de Yokozeki (Yokozeki, 2001). Cette normalisation est déjà prise en compte dans les équations III-26 et III-27.

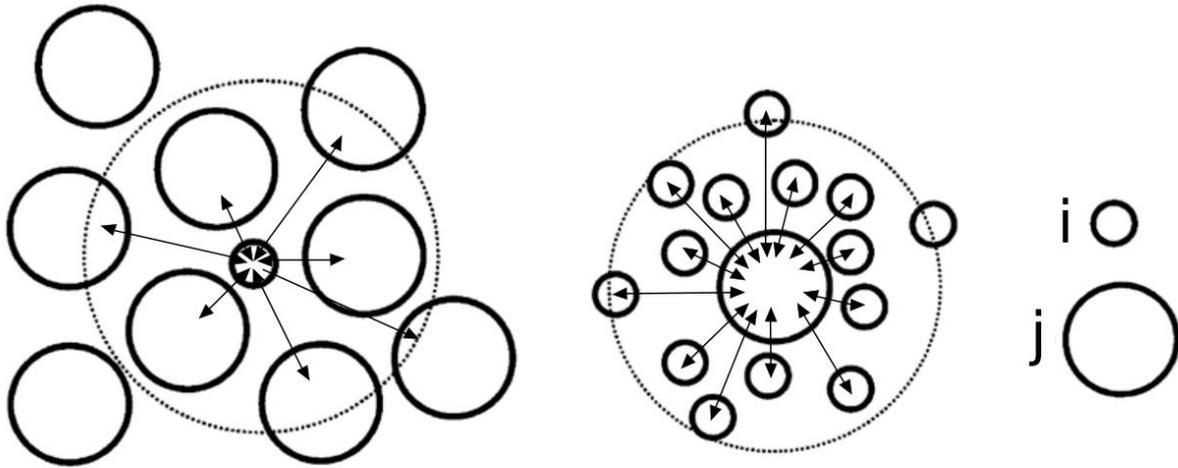


Figure III. 8 : Exemple de mélange de deux espèces moléculaires I et j de tailles différentes.

i. Formalisation de l'équilibre liquide-vapeur

L'équilibre liquide-vapeur d'un mélange peut être représenté par l'opération unitaire de flash (Figure III. 9). Ce procédé correspond à la vaporisation partielle d'un mélange liquide ou la condensation partielle d'un mélange vapeur. Les deux phases résultantes, liquide et vapeur, sont à l'équilibre. Soit une mole de mélange (F) séparée en une phase liquide (L) et une phase vapeur (V). Le bilan matière global et sur le composé i sont :

$$F = L + V \quad \text{III-33}$$

$$z_i F = x_i L + y_i V \quad \text{III-34}$$

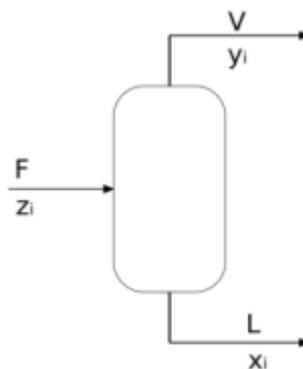


Figure III. 9 : Schéma de principe d'un procédé de flash isotherme. F : quantité de matière dans le mélange initial, V : quantité de matière dans la phase vapeur, L : quantité de matière dans la phase liquide, x_i : fraction molaire du composé i dans la phase liquide, y_i : fraction molaire du composé i dans la vapeur.

On introduit β , le taux de vaporisation défini par :

$$\beta = \frac{V}{F} \quad \text{III-35}$$

En combinant les équations III-33, III-34 et III-35 on obtient :

$$z_i = x_i(1 - \beta) + y_i\beta \quad \text{III-36}$$

On pose la définition du coefficient de partage du composé i :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad \text{III-37}$$

On dispose aussi du bilan de matière sur chaque phase. La somme des fractions molaires de chaque phase doit être égale à 1 :

$$\sum_i^N x_i = 1 \quad \text{III-38}$$

$$\sum_i^N y_i = 1 \quad \text{III-39}$$

En 1952, Rachford et Rice proposent de combiner ces deux équations en une équation de fermeture (Rachford and Rice, 1952) :

$$F = \sum_i^N (y_i - x_i) = 0 \quad \text{III-40}$$

En combinant les équations III-36 et III-37 on obtient :

$$z_i = x_i(1 + \beta(K_i - 1)) \quad \text{III-41}$$

D'où :

$$x_i = \frac{z_i}{(1 + \beta(K_i - 1))} \quad \text{III-42}$$

Et comme $y_i = K_i x_i$:

$$y_i = \frac{K_i z_i}{(1 + \beta(K_i - 1))} \quad \text{III-43}$$

La combinaison des équations III-40, III-42 et III-43 donne :

$$F = \sum_i^N (y_i - x_i) = \sum_i^N \frac{z_i(K_i - 1)}{(1 + \beta(K_i - 1))} = 0 \quad \text{III-44}$$

A partir des équations ci-dessus, il existe plusieurs algorithmes permettant de calculer les diagrammes de phases, selon les variables fixées et celles à calculer. Nous présenterons l'algorithme de flash (T, P fixées, calcul de x et y) et l'algorithme de pression de bulle (T et x fixées, calcul de P et y).

ii. Algorithme de flash

L'algorithme de flash (Figure III. 11) consiste à calculer la composition de la phase liquide x et de la phase vapeur y , en fixant la température et la pression. Le principe est le suivant :

- On fixe la température et la pression et la composition molaire globale z .
- On calcule une approximation des coefficients de partage K_i .
- On calcule les compositions des phases liquide et vapeur.
- On vérifie l'égalité des fugacités de chaque composé dans chaque phase (équation III-20).

La première approximation des coefficients d'équilibre, K_i est calculée d'après la formule de Wilson (Sandler, 2006):

$$\ln(K_i) = \ln\left(\frac{P_{c,i}}{P}\right) + 5.373(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{c,i}}{T}\right) \quad \text{III-45}$$

Où $P_{c,i}$ est la pression critique du composé i , $T_{c,i}$ la température critique du composé i , et ω_i le facteur acentrique du composé i .

La fraction vaporisée, β , et les compositions des phases liquide, x , et vapeur, y , sont calculées d'après la formule de Rachford-Rice (équation III-44) avec l'algorithme

associé (Figure III. 10), pour T , P et K_i fixés. La résolution est basée sur la méthode de Newton (Michelsen, 2004) avec :

$$\frac{\partial F(\beta)}{\partial \beta} = - \sum_i^N \left(\frac{K_i - 1}{1 + \beta(K_i - 1)} \right)^2 z_i \quad \text{III-46}$$

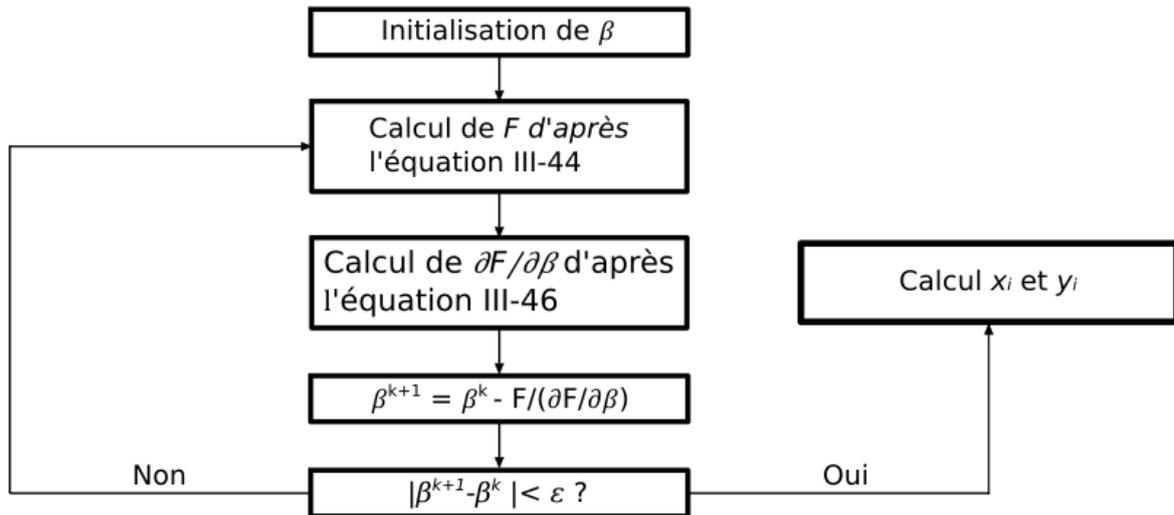


Figure III. 10 : Méthode de Newton pour résoudre l'équation de Rachford-Rice. $\epsilon = 1E-6$.

Le volume de la phase liquide est déterminé à partir de l'équation III-18 et les paramètres a et b (équations III-26 et III-27), calculés avec la composition de la phase liquide x . Le volume de la phase vapeur est déterminé de la même manière avec la composition de la phase vapeur y . Ensuite les coefficients de fugacité sont calculés et à partir d'eux, les coefficients d'équilibre K_i . On s'arrête quand le critère d'arrêt est rempli.

Pour tracer un diagramme de phase à température fixe à l'aide d'un algorithme de flash, il faudra fixer différentes pressions à différentes fractions molaires z_i .

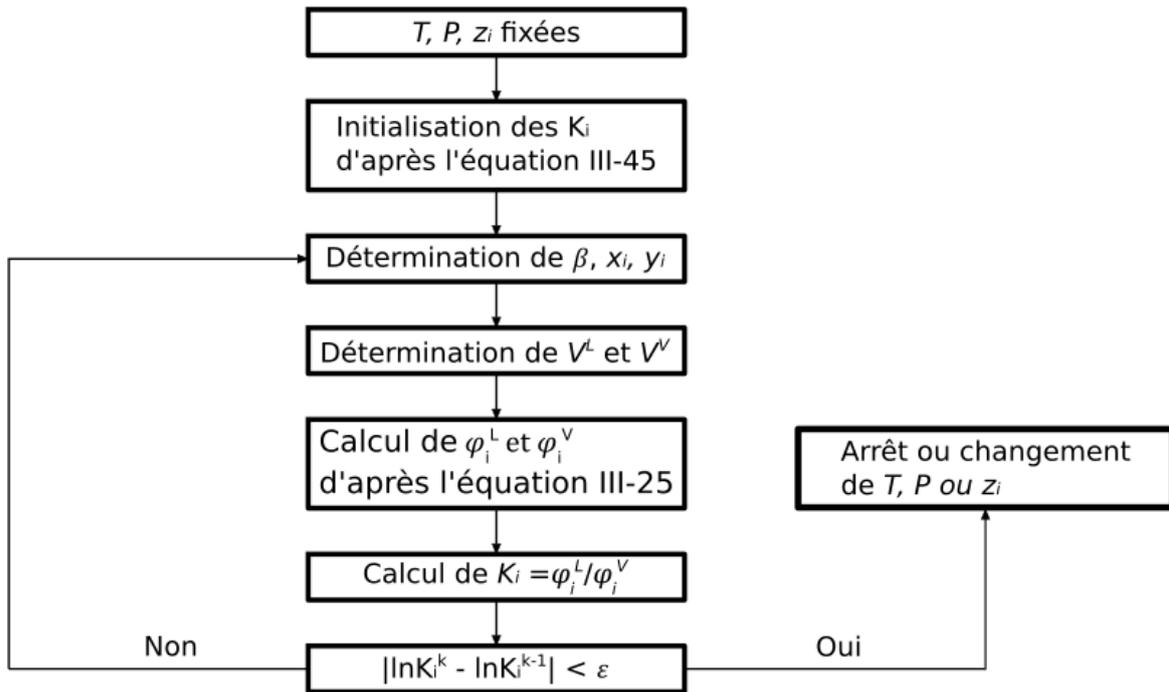


Figure III. 11 : Algorithme de flash isotherme. Où l'exposant k indique l'itération en cours, $\varepsilon = 1E-6$.

iii. Algorithme de pression de bulle

L'algorithme de pression de bulle (Figure III. 12) consiste à calculer la pression de bulle et la composition de la phase vapeur, en fixant la température et la composition de la phase liquide. Dans la suite, on nommera le vecteur \mathbf{x} comme la somme des fractions molaires x_i . Le principe est le suivant :

- On fixe la température T et la composition de la phase liquide \mathbf{x} .
- On calcule une approximation de la pression de bulle, P_{bulle} et de la composition de la phase vapeur \mathbf{y} .
- On vérifie l'égalité des fugacités de chaque composé dans chaque phase (équation III-20) et l'unicité des fractions molaires de la phase vapeur (équation III-39).

Lors de cette dernière étape, si l'une ou l'autre de ces conditions n'est pas respectée, de nouvelles valeurs de la pression de bulle ou de la composition de la phase vapeur sont calculées.

Pour calculer une approximation de la pression de bulle, on peut supposer que le mélange est idéal et qu'il suit la loi de Raoult (Vidal, 1997) :

$$P_{bulle} = \sum_{i=1}^N x_i P_i^{sat}(T) \quad \text{III-47}$$

Où P_i^{sat} est la pression de vapeur saturante du composé pur à la température T .

Pour calculer les premières valeurs des fractions molaires de la phase vapeur, on utilise la définition de la constante d'équilibre (équation III-37) avec la valeur calculée par l'équation de Wilson (équation III-45).

Pour tracer un diagramme de phase dans le plan P - xy , il est nécessaire d'utiliser l'algorithme de pression de bulle pour des compositions allant de 0 à 1 (à $x = 0$ et $x = 1$, on obtient la pression de vapeur saturante du composé à la température fixée).

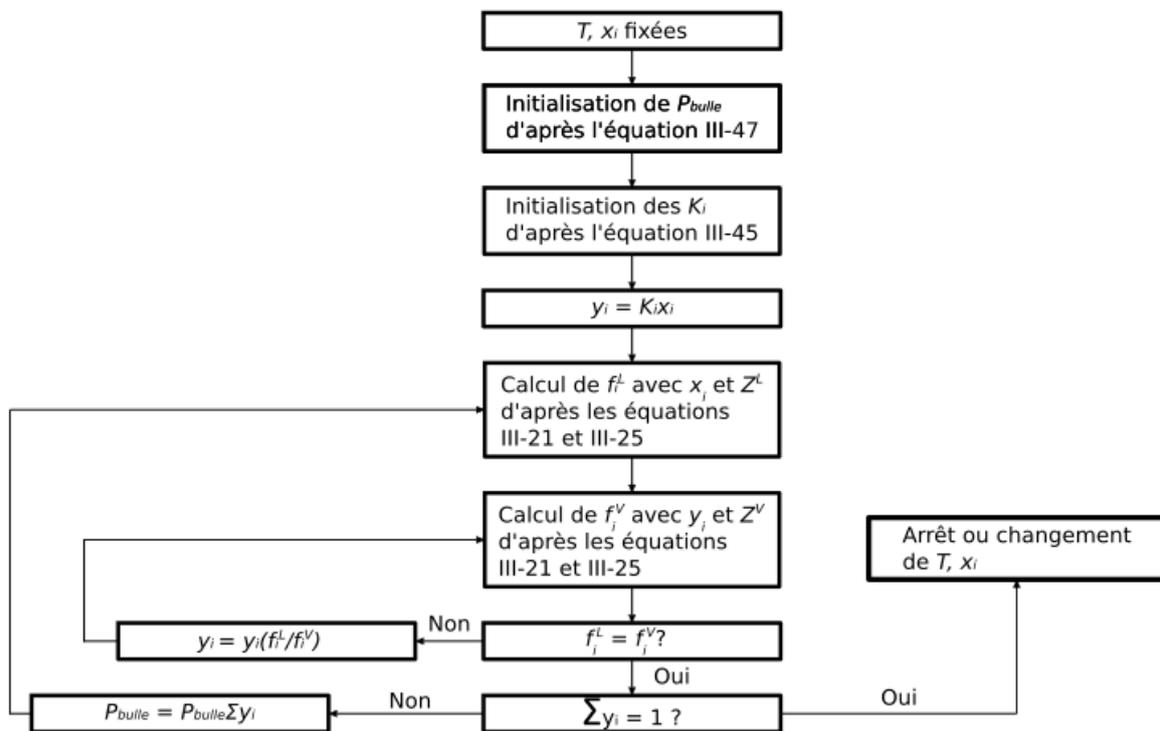


Figure III. 12 : Algorithme de calcul de pression de bulle, d'après (Sandler, 2006).

Conclusion. Pour tracer le diagramme P - T (partie basse du diagramme de Daniel) à partir des diagrammes P - x , y , il suffit de répéter les calculs faits avec l'algorithme de pression de bulle ou de flash en changeant la température. Pour obtenir des courbes de composition (5, 10, 20%) le plus simple est de se servir de l'algorithme de pression de bulle.

La suite consiste à se servir des données T , P et x_i pour calculer la viscosité cinématique du mélange à l'équilibre.

3. Modélisation de la viscosité cinématique

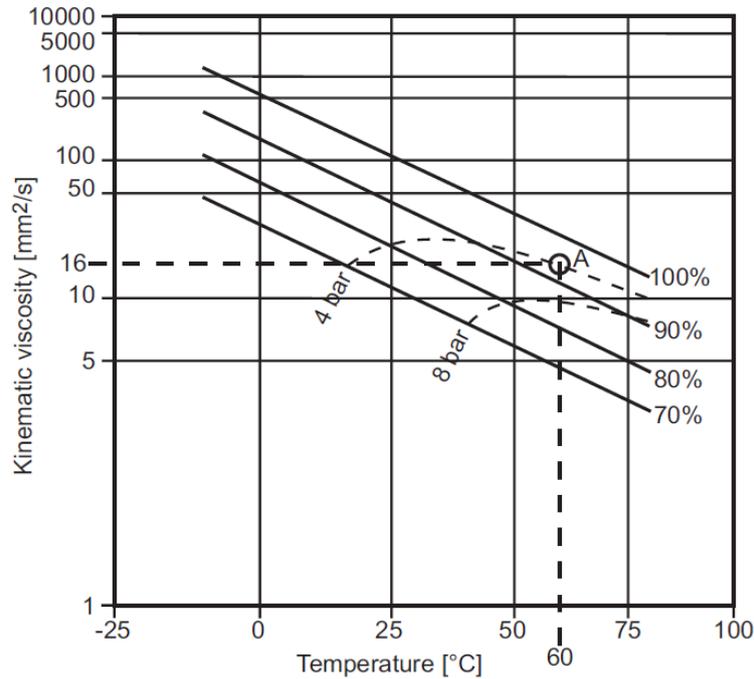


Figure III. 13 : Partie haute d'un diagramme de Daniel. Source : (Mang and Dresel, 2007).

La partie supérieure d'un diagramme de Daniel (Figure III. 13) représente la viscosité cinématique de la phase liquide du mélange fluide frigorigène-huile de lubrification, à l'équilibre. Pour tracer cette partie, il faut calculer la viscosité cinématique de la phase liquide du mélange aux conditions d'équilibre T , P , x_i , déterminées lors du calcul de la solubilité.

La viscosité cinématique est le rapport de la viscosité dynamique d'un composé pur à sa masse volumique :

$$v = \frac{\eta}{\rho} = \eta V \quad \text{III-48}$$

Avec v , la viscosité cinématique en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, η la viscosité dynamique en $\text{Pa}.\text{s}$, ρ la masse volumique en $\text{kg}.\text{m}^{-3}$ et V le volume massique en $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$. La viscosité cinématique est le plus souvent exprimée en centistokes ($1 \text{ cSt} = 1 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$).

La viscosité dynamique est l'expression de la friction interne d'un fluide soumis à une force extérieure. On peut représenter un liquide comme composé de plusieurs couches moléculaires superposées (Figure III. 14).

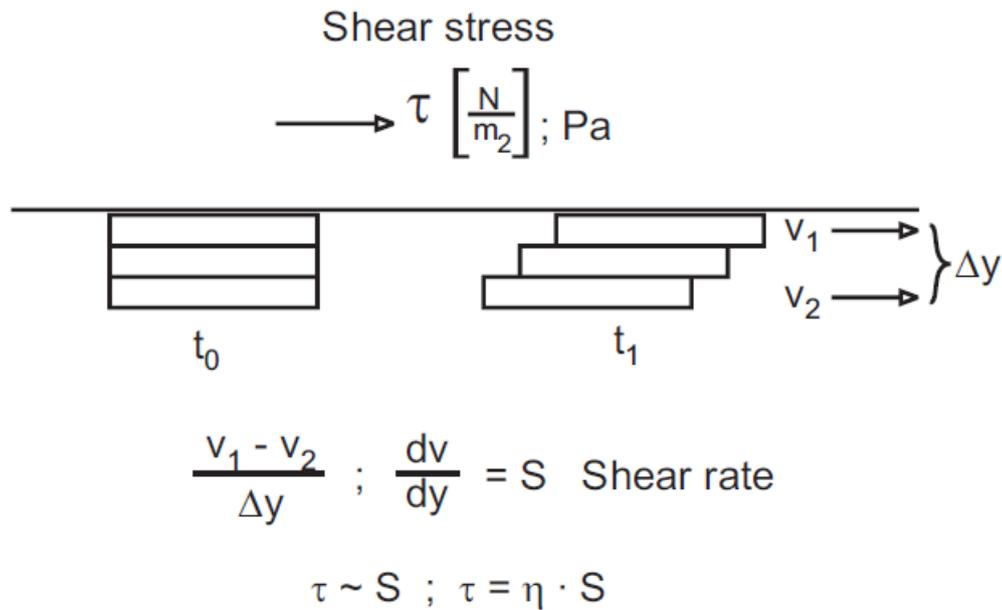


Figure III. 14 : Représentation d'un liquide sous forme de couches moléculaires parallèles. Source : (Mang and Dresel, 2007).

a. Cas des fluides newtoniens

Si une contrainte de cisaillement, τ , est appliquée à la surface de ce liquide, la première couche se déplace avec une vitesse v_1 . La friction interne diminue la vitesse propagée aux couches inférieures et crée un gradient de vitesse. La différence de vitesse rapportée à la distance séparant les couches de liquide est appelé taux de cisaillement, S :

$$S = \frac{dv}{dy} \quad \text{III-49}$$

Avec S le taux de cisaillement en s^{-1} , dv la variation de vitesse en $m \cdot s^{-1}$ et dy la distance entre les couches de liquide en m . La loi de Newton définit la relation de proportionnalité entre la force de cisaillement et le taux de cisaillement (Newton et al., 1962). Ce coefficient de proportionnalité est appelé viscosité dynamique :

$$\tau = \eta S \quad \text{III-50}$$

Les liquides qui suivent cette loi sont appelés des fluides Newtoniens. Ils possèdent une viscosité dynamique indépendante du taux de cisaillement à température et pression constantes. Ils sont opposés aux fluides non-Newtoniens dont l'équation de comportement ne suit pas l'équation III-50 (Figure III. 15). Dans ce travail on suppose que les fluides étudiés sont Newtoniens.

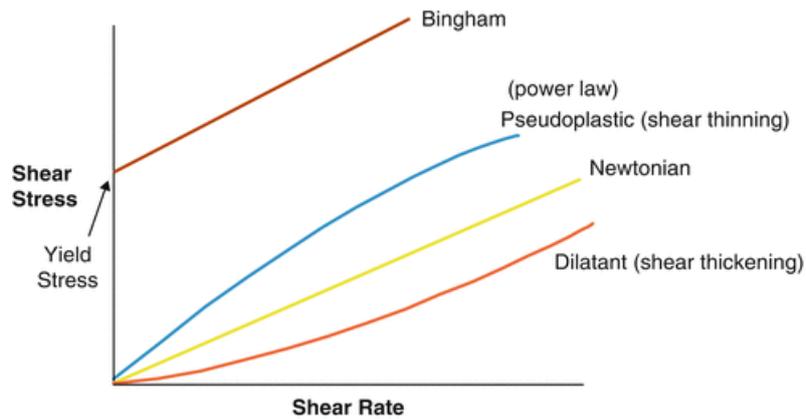


Figure III. 15 : Exemples de comportement Newtonien et non-Newtoniens. Source : (Wang and Chung, 2013).

Pour calculer la viscosité cinématique de la phase liquide d'un mélange, aucune théorie ne semble faire consensus (Viswanath et al., 2007), (Poling et al., 2001). On peut notamment les séparer en quatre catégories :

- Les théories des trous, où le liquide est considéré comme un réseau de molécules contenant quelques trous. Le passage des molécules dans ces trous, sous l'effet d'un taux de cisaillement, provoque l'écoulement visqueux.
- Les théories de vibration considèrent que les vibrations des molécules provoquent un transfert d'énergie cinétique dans le liquide.
- Les théories des phonons considèrent que c'est la vibration du réseau de molécules tout entier qui provoque le transfert d'énergie cinétique.
- Les théories de relaxation considèrent que l'écoulement visqueux est semblable à la déformation élastique des solides.

La théorie des trous la plus utilisée est celle décrite par Eyring et ses collègues (Glasstone et al., 1941). Elle retient particulièrement notre attention car elle est basée sur le calcul d'une énergie d'activation liée aux interactions moléculaires responsables de la non-idéalité du mélange fluide frigorigène – huile de lubrification. Nous verrons plus loin que cette énergie peut être reliée à l'enthalpie libre de Gibbs d'excès, qui est facilement accessible avec une équation d'état cubique (utilisée pour le calcul de solubilité mutuelle).

Théorie des trous. Le mouvement d'un liquide est décrit par le déplacement des molécules passant d'un état d'équilibre mécanique à un autre. L'enchaînement successif des déplacements des molécules donne le déplacement de la couche liquide. Pour qu'une molécule se déplace, un emplacement vacant doit être disponible (Figure III. 16). La création d'un tel emplacement est liée à l'énergie nécessaire pour

repousser les autres molécules. L'équation générale qui lie la viscosité dynamique à l'énergie nécessaire pour mettre en mouvement le liquide est :

$$\eta = \frac{N_a \hbar}{V} e^{\left(\frac{\Delta G^\#}{RT}\right)} \quad \text{III-51}$$

Où N_a est le nombre d'Avogadro, \hbar est la constante de Planck, R la constante des gaz parfaits, V le volume molaire liquide et T la température. $\Delta G^\#$ est l'énergie nécessaire pour mettre en mouvement le liquide.

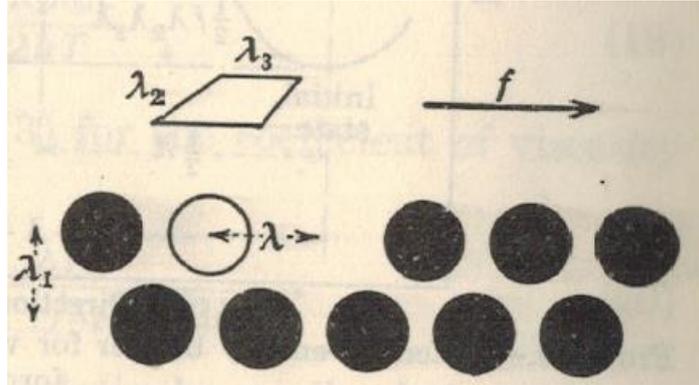


Figure III. 16 : Représentation d'un liquide. Source : (Glasstone et al., 1941).

En exprimant cette énergie par une combinaison d'énergie idéale et d'énergie d'excès on obtient :

$$\Delta G^\# = \Delta G^{\#ID} + \Delta G^{\#E} \quad \text{III-52}$$

$$\eta V = N_a \hbar e^{\left(\frac{\Delta G^{\#ID} + \Delta G^{\#E}}{RT}\right)} \quad \text{III-53}$$

$$\eta V = N_a \hbar e^{\left(\frac{\Delta G^{\#ID}}{RT}\right)} e^{\left(\frac{\Delta G^{\#E}}{RT}\right)} \quad \text{III-54}$$

$$\eta V = (\eta V)^{ID} e^{\left(\frac{\Delta G^{\#E}}{RT}\right)} \quad \text{III-55}$$

On commence par calculer la viscosité cinématique des composés purs avant de calculer la viscosité cinématique des mélanges.

b. Corps purs

i. Huile de lubrification

Pour calculer la viscosité dynamique et la masse volumique des huiles de lubrification il nous faut rappeler les hypothèses émises jusqu'ici :

- Il s'agit de corps purs.
- Elles sont considérées comme des fluides newtoniens.

On rappelle l'hypothèse émise au chapitre I selon laquelle la viscosité dynamique des huiles est indépendante de la pression. Il est admis que la relation représentant l'augmentation de la viscosité dynamique avec la pression est (Fresco et al., 1969) :

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) = \alpha P \quad \text{III-56}$$

Où η est la viscosité dynamique à la pression P , η_0 est la viscosité dynamique à 1 atmosphère et α est le coefficient Viscosité-Pression.

Cependant, pour des pressions inférieures à 100 MPa, la pression n'a qu'une influence négligeable sur la viscosité dynamique des huiles (Figure III. 17). De même, la masse volumique des liquides n'évolue que très peu avec la pression lorsqu'elle est inférieure à 100 MPa (Fandiño et al., 2007). La pression maximale de travail dans cette thèse étant de 6 MPa, il est raisonnable de formuler cette hypothèse.

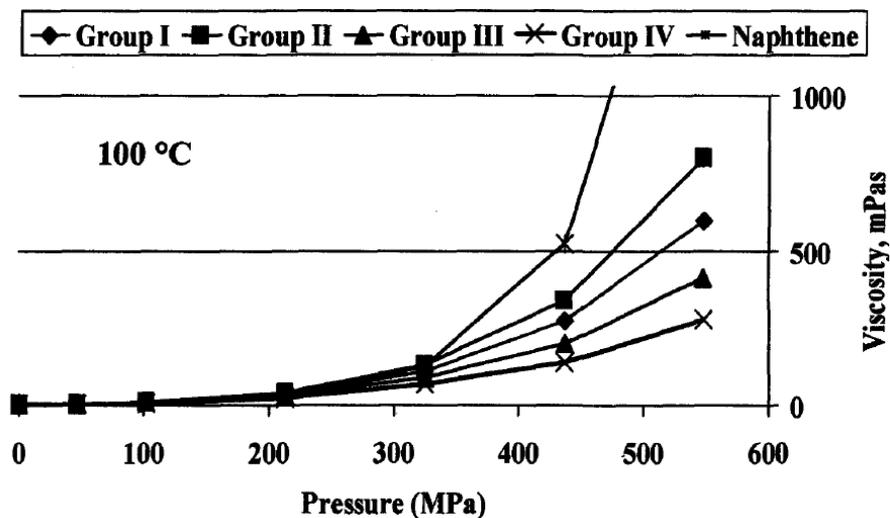


Figure III. 17 : Évolution de la viscosité dynamique en fonction de la pression. Source : (Totten et al., 2003).

Il existe plusieurs corrélations et modèles permettant de calculer la viscosité dynamique et/ou cinématique en fonction de la température.

1. Modèle d'Andrade

La viscosité dynamique des huiles de lubrification décroît exponentiellement avec la température (Figure III. 18). Cela conduit Andrade à formuler une corrélation

linéaire entre le logarithme de la viscosité dynamique et l'inverse de la température (Andrade, 1930).

$$\ln(\eta) = A + \frac{B}{T} \quad \text{III-57}$$

Où η est la viscosité dynamique en mPa.s et T est la température en K.

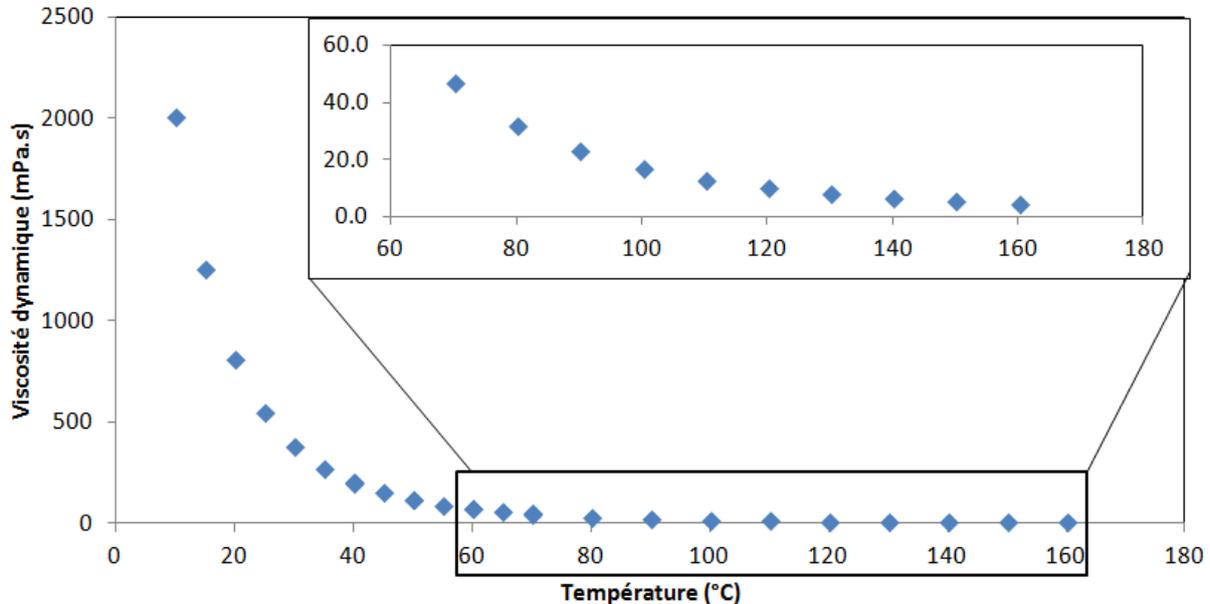


Figure III. 18 : Viscosité dynamique d'une huile POE en fonction de la température.

Cependant, il apparaît que la représentation proposée par Andrade est correcte pour certains domaines de température seulement. La linéarité de l'équation d'Andrade n'est correcte que sur une plage de température restreinte (Figure III. 19). Pour corrélérer la viscosité dynamique en fonction de la température sur la plage de température qui nous intéresse ($40^{\circ}\text{C} < T < 160^{\circ}\text{C}$), on peut alors ajouter un terme pour corriger l'équation d'Andrade (Totten et al., 2003). La corrélation donne alors :

$$\ln(\eta) = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C \quad \text{III-58}$$

Avec A , B et C les paramètres du modèle à déterminer à partir de données expérimentales.

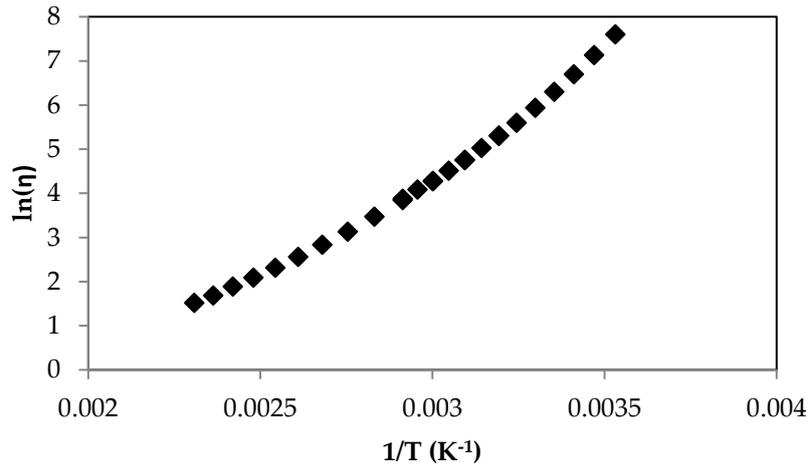


Figure III. 19 : Représentation du logarithme de la viscosité dynamique d'une huile POE en fonction de l'inverse de la température.

2. Modèle d'Ubbelohde-Walther

Une autre possibilité est d'utiliser l'équation d'Ubbelohde-Walther, qui corrèle le double logarithme de la viscosité cinématique au logarithme de la température (Seeton, 2006) :

$$\ln(\ln(\nu + C)) = A + B \ln(T) \quad \text{III-59}$$

Avec ν , la viscosité cinématique en mm^2/s , et T la température en K, A et B les paramètres du modèle à déterminer d'après des données expérimentales.

Cette équation est composée de trois paramètres à ajuster sur les données expérimentales. Le paramètre C est traditionnellement égal à 0.7 pour les huiles de lubrification (Sánchez-Rubio et al., 2006). L'équation n'est plus composée que de deux paramètres ce qui permet de déterminer les coefficients A et B avec deux mesures. Les viscosités cinématiques à 40 et à 100°C, souvent fournies par le fabricant d'huile, permettent par exemple de déterminer A et B. L'équation d'Ubbelohde-Walther est valable pour toutes les températures qui nous intéressent (Figure III. 20).

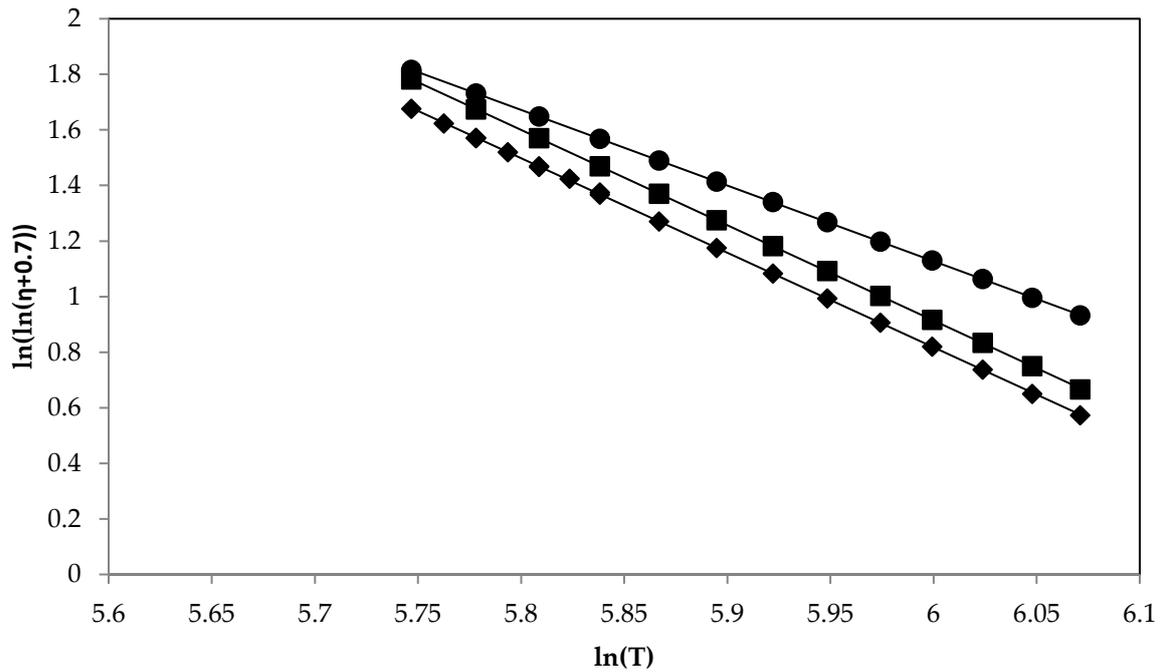


Figure III. 20: Représentation de la viscosité dynamique en fonction de la température par l'équation d'Ubbelohde-Walther de trois huiles POE. ● : huile POE A, ■ : huile POE B, ◆ : huile POE C.

3. Masse volumique

La masse volumique des huiles varie linéairement avec la température (Figure III. 21). Une corrélation linéaire suffit à calculer la masse volumique des huiles de lubrification :

$$\rho(T) = AT + B \quad \text{III-60}$$

Où A et B sont des constantes propres à chaque huile. Les mesures effectuées à l'aide d'un densimètre à tube vibrant ont permis de corréler et d'extrapoler les données de masse volumique des huiles étudiées pour des températures comprises entre 5 et 150°C.

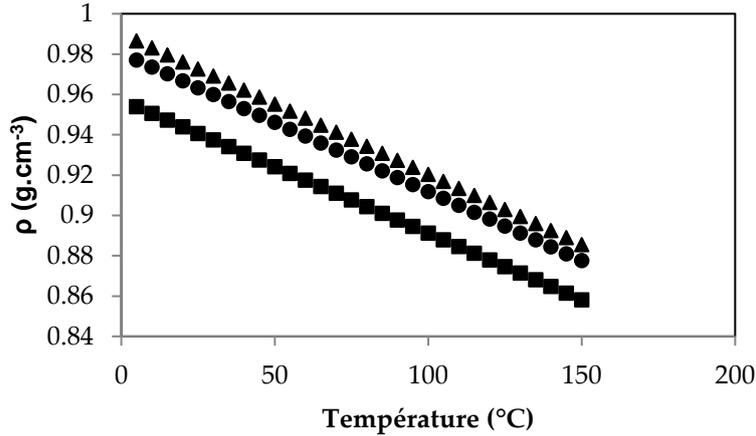


Figure III. 21 : Mesures de masse volumique de trois huiles de lubrification en fonction de la température. ● : huile POE A, ■ : huile POE B, ◆ : huile POE C. $u(\rho, k=2) = 0.0003 \text{ g.cm}^{-3}$.

Conclusion. Dans ce travail, on utilisera l'équation d'Ubbelohde-Walther pour calculer la viscosité cinématique des huiles de lubrification. Nous disposons de suffisamment de données pour calculer les paramètres A et B du modèle pour toutes les huiles utilisées. Puisque l'équation d'Ubbelohde-Walther permet de calculer la viscosité cinématique en fonction de la température, nous n'avons plus besoin de calculer la masse volumique des huiles. On s'intéresse maintenant au fluide frigorigène pur.

ii. Fluides frigorigènes

1. Cas général : Modèle de TRAPP

Lorsqu'aucune corrélation n'est disponible dans la littérature, pour un fluide frigorigène donné, il est possible d'estimer la viscosité dynamique à partir du modèle de TRAPP (Ely and Hanley, 1981). Il est basé sur le principe des états correspondants comme énoncé par van der Waals :

"Substances behave alike at the same reduced states. Substances at same reduced states are at corresponding states."

Les propriétés réduites citées sont définies telles que :

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad \text{III-61}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{III-62}$$

$$v_r = \frac{v}{v_c} \quad \text{III-63}$$

Elles permettent de comparer les composés entre eux sur la base d'un « écart à la criticalité ». Le principe des états correspondants énonce que tous les gaz ont un comportement identique aux mêmes conditions réduites. Ainsi, deux fluides aux mêmes conditions T_r et P_r possèdent les mêmes propriétés réduites v_r , ρ_r , η_r , etc. En utilisant un fluide de référence, dont les propriétés sont connues, on peut calculer les propriétés correspondantes du fluide d'intérêt. On peut alors calculer la viscosité d'un fluide à partir de sa viscosité réduite (équation III-64) et de la viscosité réduite d'un fluide de référence (équation III-65) :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_c^*} \quad \text{III-64}$$

$$\eta_{r,i}(T_r, P_r) = \eta_{r,o}(T_r, P_r) \quad \text{III-65}$$

Où $\eta_{r,j}$ est la viscosité dynamique du fluide d'intérêt, $\eta_{r,o}$, celle du fluide de référence et T_r, P_r les mêmes température et pression réduites. La viscosité réduite est exprimée par :

Avec η_c^* est la viscosité dynamique évaluée au point critique. D'après la théorie cinétique appliquée aux gaz dilués (Poling et al., 2001) :

$$\eta^* = C \frac{T^{1/2} M^{1/2}}{\sigma^2} \quad \text{III-66}$$

Où T est la température, M la masse molaire moléculaire, C une constante et σ le diamètre moléculaire exprimé par :

$$\sigma = \sqrt[3]{\frac{1}{\rho N_a}} \quad \text{III-67}$$

Avec ρ la concentration molaire et N_a le nombre d'Avogadro. En combinant les équations III-64, III-66 et III-67 on obtient :

$$\eta_r = \frac{\eta}{C T_c^{1/2} M^{1/2} \rho_c^{2/3} N_a^{2/3}} \quad \text{III-68}$$

En combinant l'équation III-68 et III-65 on a :

$$\frac{\eta_i}{CT_{c,i}^{1/2} M_i^{1/2} \rho_{c,i}^{2/3} N_a^{2/3}} = \frac{\eta_0}{CT_{c,0}^{1/2} M_0^{1/2} \rho_{c,0}^{2/3} N_a^{2/3}} \quad \text{III-69}$$

Où l'indice 0 représente le fluide de référence. Enfin :

$$\eta_i = \eta_0(T_0) \left(\frac{T_{c,i}}{T_{c,0}} \right)^{1/2} \left(\frac{M_i}{M_0} \right)^{1/2} \left(\frac{\rho_{c,i}}{\rho_{c,0}} \right)^{2/3} \quad \text{III-70}$$

Le calcul de la viscosité dynamique d'un fluide demande la connaissance des propriétés moléculaires du fluide et de celles d'un fluide de référence. Il faut calculer la viscosité dynamique du fluide de référence à une température dite « conformelle », ce qui permet d'obtenir le même état réduit pour les deux fluides. En effet comme :

$$\eta_i(T_{r,i}) = \eta_0(T_{r,0}) \quad \text{III-71}$$

Où :

$$T_{r,i} = T_{r,0} \quad \text{III-72}$$

Et :

$$\frac{T_i}{T_{c,i}} = \frac{T_0}{T_{c,0}} \quad \text{III-73}$$

Alors la viscosité dynamique du fluide de référence doit être évaluée à :

$$T_0 = T_i \frac{T_{c,0}}{T_{c,i}} \quad \text{III-74}$$

Cette approche, dérivée de la théorie cinétique des gaz, est applicable aux fluides peu denses, dont les molécules sont assez éloignées les unes des autres. Dans le cas des gaz denses et des liquides, les molécules sont trop proches les unes des autres et il est nécessaire d'ajouter une correction sous la forme d'un terme résiduel (Klein et al., 1997) :

$$\eta = \eta^* + \Delta\eta \quad \text{III-75}$$

La viscosité dynamique est décomposée en un terme de viscosité du gaz dilué (η^*) et un terme de viscosité résiduelle ($\Delta\eta$). En appliquant le principe des états correspondants au terme résiduel, comme nous l'avons fait pour l'équation III-70, on obtient :

$$\Delta\eta_i = \Delta\eta_0(T_0, \rho_0) \left(\frac{T_{c,i}}{T_{c,0}}\right)^{1/2} \left(\frac{M_i}{M_0}\right)^{1/2} \left(\frac{\rho_{c,i}}{\rho_{c,0}}\right)^{1/2} \quad \text{III-76}$$

Où T_0 est la température conformelle (équation III-74) et ρ_0 est la masse volumique conformelle :

$$\rho_0 = \rho_i \frac{\rho_{c,0}}{\rho_{c,i}} \quad \text{III-77}$$

On retrouve souvent l'équation III-76 sous la forme :

$$\Delta\eta_i = \Delta\eta_0(T_0, \rho_0) F_\eta(T, \rho) \quad \text{III-78}$$

Où :

$$F_\eta(T, \rho) = f^{1/2} h^{-2/3} \left(\frac{M}{M_0}\right)^{1/2} \quad \text{III-79}$$

Avec :

$$f = \frac{T_c}{T_{c,0}} \theta \quad \text{III-80}$$

$$h = \frac{\rho_{c,0}}{\rho_c} \varphi \quad \text{III-81}$$

Où θ et φ sont des facteurs de forme. Il s'agit de paramètres qui peuvent être considérés comme des corrections pour la sphéricité des composés. Ils peuvent être considérés comme des fonctions de la température et de la masse volumique. Ils sont

environ égaux à 1 lorsque les molécules impliquées sont sphériques. La plupart du temps, ils sont ajustés sur des données expérimentales. Parfois, des corrélations existent (Huber and Ely, 1994). Dans l'optique d'utiliser le modèle de TRAPP pour des fluides dont nous n'avons aucune donnée expérimentale, nous n'utiliserons pas ces facteurs de forme.

La viscosité du gaz à dilution infinie de l'équation III-75 est exprimée par l'équation de Chapman-Enskog (Chapman et al., 1990) :

$$\eta^* = \frac{5\sqrt{\pi M T k_B}}{16\pi\sigma^2\Omega} \quad \text{III-82}$$

Où M est la masse molaire moléculaire, T la température, k_B la constante de Boltzmann, σ le diamètre de collision de Lennard-Jones et Ω l'intégrale de collision de Lennard-Jones. Cette dernière est exprimée par la corrélation de Neufeld et al (Neufeld et al., 1972) :

$$\Omega = 1.16145(T^*)^{-0.14874} + 0.52487e^{-0.773207T^*} + 2.16178e^{-2.43787T^*} \quad \text{III-83}$$

Où T^* est la température adimensionnelle définie par :

$$T^* = \frac{T}{\varepsilon/k_B} \quad \text{III-84}$$

Lorsqu'aucune donnée n'existe pour les paramètres σ et ε , il est possible d'obtenir une estimation à partir d'un fluide de référence (Huber and Ely, 1992) :

$$\varepsilon/k_B = \varepsilon_0/k_B \left(\frac{T_c}{T_{c,0}} \right) \quad \text{III-85}$$

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{\rho_c}{\rho_{c,0}} \right)^{1/3} \quad \text{III-86}$$

Où ε_0 et σ_0 sont les paramètres de Lennard-Jones du fluide de référence.

En imaginant que la viscosité résiduelle de l'équation III-75 s'exprime sous la même forme que la viscosité donnée précédemment et en appliquant le principe des états correspondants on obtient :

$$\Delta\eta_i = \Delta\eta_0(T_0, \rho_0) \left(\frac{T_{c,i}}{T_{c,0}} \right)^{1/2} \left(\frac{M_i}{M_0} \right)^{1/2} \left(\frac{\rho_{c,i}}{\rho_{c,0}} \right)^{2/3} \quad \text{III-87}$$

2. *Fluide de référence*

Pour utiliser le modèle de TRAPP il est nécessaire d'avoir les données de viscosité dynamique d'un fluide de référence. Ce fluide n'est pas forcément le même pour tous les fluides. En utilisant le modèle de TRAPP de manière prédictive, il est utile de sélectionner un fluide proche en termes de structure chimique, du fluide qui nous intéresse. Pour la modélisation des HFOs, le HFC-134a peut être utilisé. Il existe de nombreuses corrélations représentant avec grande précision ses propriétés thermodynamiques et de transport. Pour la viscosité dynamique, (Huber et al., 2003) fournissent une telle corrélation valide de 213 à 438 K pour des pressions allant jusqu'à 30 MPa. La corrélation prend la même forme que la corrélation utilisée pour le HFO-1234ze(E) :

$$\eta(\rho, T) = \eta^*(T)(1 + B_\eta(T)\rho) + \Delta\eta_H(\rho, T) + \Delta\eta_c(\rho, T) \quad \text{III-88}$$

Avec :

$$\eta^*(T) = 0.021357 \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \theta_\eta^*(T^*)} \quad \text{III-89}$$

Avec la viscosité en $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$, M la masse molaire moléculaire en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, T la température en K, σ en nm. L'intégrale de collision est calculée à l'aide d'un polynôme, fonction de la température adimensionnelle T^* :

$$\ln(\theta_\eta^*(T^*)) = \sum_{i=0}^2 a_i (\ln(T^*))^i \quad \text{III-90}$$

Le deuxième coefficient du Viriel :

$$B_\eta(T) = N_a \sigma^3 B_\eta^*(T^*) \quad \text{III-91}$$

Avec :

$$B_{\eta}^*(T^*) = \sum_{i=0}^8 b_i (T^*)^{t_i} \quad \text{III-92}$$

Les paramètres a_i , b_i et t_i se trouvent dans le tableau III-1. La partie résiduelle se calcule par :

$$\Delta\eta_H(\rho, T) = c_1\delta + \left(\frac{c_2}{\tau^6} + \frac{c_3}{\tau^2} + \frac{c_4}{\sqrt{\tau}} + c_5\tau^2 \right) \delta^2 + c_6\delta^3 + \frac{c_6}{\delta_0(\tau) - \delta} - \frac{c_7}{\delta_0(\tau)} \quad \text{III-93}$$

$$\delta_0(\tau) = \frac{c_{10}}{1 + c_8\tau + c_9\tau^2} \quad \text{III-94}$$

Avec $\delta = \rho/\rho_c$ et $\tau = T/T_c$. Les paramètres c_i se trouvent dans le Tableau III. 1.

Tableau III. 1 : Paramètres de la corrélation de viscosité dynamique du HFC-134a.

i	a_i	b_i	t_i	c_i
0	0.355404	-19.572881	0	
1	-0.464337	219.73999	-0.25	-0.206900719
2	0.257353.10 ⁻¹	-1015.3226	-0.50	0.356029549
3		2471.0125	-0.75	0.211101816
4		-3375.1717	-1.00	0.139601415
5		2491.6597	-1.25	-0.456435020
6		-787.26086	-1.50	-0.351593275
7		14.085455	-2.50	0.214763320
8		-0.34664158	-5.50	-0.890173375
9				0.100035295
10				3.163695636
ε/k_B		299.363 K		
σ		0.46893 nm		
M		102.031 g.mol ⁻¹		
T _c		374.21 K		
Q _c		511.9 kg.m ⁻³		

3. Cas du HFO-1234ze(E)

Le calcul de la viscosité dynamique liquide est plus précis lorsqu'une corrélation spécifique au fluide est disponible. Pour le HFO-1234ze(E), une telle corrélation est disponible (Huber and Assael, 2016). L'équation est composée de quatre termes : η_0 et η_1 sont deux termes théoriques, $\Delta\eta$ est un terme résiduel calculé d'après des données expérimentales et $\Delta\eta_c$ est un terme correctif lorsque le calcul est fait aux alentours du point critique. Cependant aucune autre information n'est donnée sur ce dernier terme. Il sera égal à 0 dans la suite de l'étude.

$$\eta(\rho, T) = \eta_0(T) + \eta_1(T)\rho + \Delta\eta(\rho, T) + \Delta\eta_c(\rho, T) \quad \text{III-95}$$

Le détail de la théorie derrière le terme de gaz dilué η_0 est expliqué dans (Huber and Assael, 2016). Nous utiliserons la forme polynomiale suggérée :

$$\eta_0(T) = \frac{(a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3)}{(a_4 + a_5T + T^2)} \quad \text{III-96}$$

Où η_0 est en $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$, T en K et les paramètres a_i sont donnés dans le Tableau III. 2:

Tableau III. 2 : Paramètres pour la corrélation de viscosité dynamique du HFO-1234ze(E).

	a_i	b_i	c_i
0	-963382	-19.572881	8.61691913
1	9614.09	219.73999	0
2	-13.233	-1015.3226	20.83024738
3	0.0360562	2471.0125	0
4	122.059	-3375.1717	0.54243690
5	-224.741	2491.6597	-10.49684841
6		-787.26086	-1.38137689
7		14.085455	1
8		-0.34664158	0
ε/k_B		340 K	
σ		0.500 nm	
M		114.0416 g.mol ⁻¹	
T_c		382.513 K	
ρ_c		4.29 mol.L ⁻¹	

Le terme η_1 , est obtenu selon :

$$\eta_1(T) = \eta_0(T)B_\eta(T) \quad \text{III-97}$$

Avec :

$$B_{\eta}(T) = N_a \sigma^3 B_{\eta}^*(T^*) \quad \text{III-98}$$

Et :

$$B_{\eta}^*(T^*) = \sum_{i=0}^6 b_i (T^*)^{-0.25i} + b_7 (T^*)^{-2.5} + b_8 (T^*)^{-5.5} \quad \text{III-99}$$

Où N_a est le nombre d'Avogadro ($6.022140857 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), b_i des paramètres pour le HFO-1234ze(E) donné en tableau III-2, σ le paramètre de taille du potentiel de Lennard-Jones et T^* la température adimensionnelle définie par :

$$T^* = \frac{T}{\varepsilon/k_B} \quad \text{III-100}$$

Où ε/k_B est le paramètre énergétique du potentiel de Lennard-Jones donné en Tableau III. 2. Si la concentration molaire, ρ , est exprimée en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ et la viscosité dynamique en $\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$ alors le paramètre de taille σ est en m et B_{η} en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Enfin, le terme résiduel $\Delta\eta$ est calculé par une corrélation établie à partir de données expérimentales :

$$\Delta\eta(\rho, T) = \rho_r^{2/3} T_r^{1/2} \left(c_0 + c_1 \rho_r + c_2 \rho_r^2 + \frac{c_3 \rho_r + c_4 \rho_r^6 + c_5 \rho_r T_r^2 + c_6 \rho_r^5 T_r}{c_7 T_r + c_8 \rho_r T_r} \right) \quad \text{III-101}$$

Les coefficients c_i sont donnés dans le tableau III-2. T_r est la température réduite T/T_c et ρ_r est la masse volumique réduite ρ/ρ_c , avec $\Delta\eta$ en $\mu\text{Pa} \cdot \text{s}$.

4. Masse volumique : modèle du GERG

Les équations d'état cubiques montrent une certaine difficulté à représenter les masses volumiques de la phase liquide. D'autres équations d'état peuvent être utilisées pour calculer la masse volumique. En particulier, le modèle du GERG (Kunz and Wagner, 2012) montre de très bons résultats sur de larges plages de températures et de pressions. Cependant ils nécessitent l'ajustement de nombreux

paramètres sur des données expérimentales. Nous utiliserons une telle équation d'état pour le calcul de la masse volumique du HFO-1234ze(E), tel que décrit par Thol et Lemmon (Thol and Lemmon, 2016). L'équation d'état est présentée, en fonction de l'énergie d'Helmholtz, par :

$$A(\rho, T) = A^0(\rho, T) + A^r(\rho, T) \quad \text{III-102}$$

Où A est l'énergie d'Helmholtz, A^0 la contribution du gaz idéal et A^r l'énergie d'Helmholtz résiduelle. Les variables indépendantes sont la masse volumique, ρ , et la température, T . La forme la plus pratique est l'énergie d'Helmholtz réduite :

$$\frac{A(\rho, T)}{RT} = \alpha(\delta, \tau) = \alpha^0(\delta, \tau) + \alpha^r(\delta, \tau) \quad \text{III-103}$$

Avec :

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_c} \quad \text{III-104}$$

$$\tau = \frac{T_c}{T} \quad \text{III-105}$$

L'expression de la contribution du gaz idéal est exprimée par :

$$\begin{aligned} \alpha^0(\delta, \tau) = & a_1 + a_2\tau + \ln(\delta) + (c_0 - 1) \ln(\tau) \\ & + \sum_{k=1}^2 v_k \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{u_k\tau}{T_c}\right)\right) \end{aligned} \quad \text{III-106}$$

Avec :

$a_1 = -12.558347537$, $a_2 = 8.7912297624$, $c_0 = 4.0$, $v_1 = 9.3575$, $v_2 = 10.717$, $u_1 = 513$ et $u_2 = 1972$.

L'énergie d'Helmholtz résiduelle est exprimée par :

$$\begin{aligned} \alpha^r(\delta, \tau) = & \sum_{i=1}^5 N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} + \sum_{i=6}^{10} N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\delta^{l_i}} \\ & + \sum_{i=11}^{16} N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} e^{-\eta_i(\delta - \varepsilon_i)^2 - \beta_i(\tau - \gamma_i)^2} \end{aligned} \quad \text{III-107}$$

Les coefficients utilisés dans le calcul de l'énergie résiduelle d'Helmholtz sont regroupés dans le Tableau III. 3. En pratique, n'importe quelle propriété thermodynamique peut être calculée à partir de dérivées partielles de l'énergie d'Helmholtz. Par exemple la pression est calculée d'après :

$$\frac{p}{\rho RT} = 1 + \delta \alpha_{\delta}^r \quad \text{III-108}$$

Où α_{δ}^r est la dérivée partielle de l'énergie résiduelle réduite d'Helmholtz en fonction de δ .

$$\begin{aligned} \alpha_{\delta}^r(\delta, \tau) &= \left(\frac{\partial \alpha^r(\delta, \tau)}{\partial \delta} \right)_{\tau} \\ &= \sum_{i=1}^5 N_i d_i \delta^{d_i-1} \tau^{t_i} + \sum_{i=6}^{10} N_i (d_i - \delta^{l_i} l_i) \delta^{d_i-1} \tau^{t_i} e^{-\delta^{l_i}} \\ &\quad + \sum_{i=11}^{16} N_i d_i \delta^{d_i-1} \tau^{t_i} e^{-\eta(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta(\tau-\gamma_i)^2} - 2 N_i \delta^{d_i} \tau^{t_i} \eta (\delta \\ &\quad - \varepsilon_i) e^{-\eta(\delta-\varepsilon_i)^2 - \beta(\tau-\gamma_i)^2} \end{aligned} \quad \text{III-109}$$

Tableau III. 3 : Coefficients de la contribution résiduelle de l'énergie d'Helmholtz.

i	N_i	t_i	d_i	l_i	η_i	β_i	γ_i	ε_i
1	0.03982797	1.0	4					
2	1.812227	0.223	1					
3	-2.537512	0.755	1					
4	-0.5333254	1.24	2					
5	0.1677031	0.44	3					
6	-1.323801	2.0	1	2				
7	-0.6694654	2.2	3	2				
8	0.8072718	1.2	2	1				
9	-0.7740229	1.5	2	2				
10	-0.01843846	0.9	7	1				
11	1.407916	1.33	1		1.0	1.21	0.943	0.728
12	-0.4237082	1.75	1		1.61	1.37	0.642	0.87
13	-0.2270068	2.11	3		1.24	0.98	0.59	0.855
14	-0.805213	1.0	3		9.34	171	1.2	0.79
15	0.00994318	1.5	2		5.78	47.4	1.33	
16	-0.008798793	1.0	1		3.08	15.4	0.64	

5. Masse volumique : fluide de référence

Pour le fluide de référence HFC-134a, les corrélations données par (Tillner-Roth and Baehr, 1994) permettent d'exprimer la masse volumique avec une incertitude de 0.05%. L'énergie idéale d'Helmholtz et résiduelle s'expriment :

$$\alpha^0(\delta, \tau) = a_1^0 + a_2^0 \tau + a_3^0 \ln(\tau) + \ln(\delta) + a_4^0 \tau^{-1/2} + a_5^0 \tau^{-3/4} \quad \text{III-110}$$

Avec les paramètres $a_1^0 = -1.019535$, $a_2^0 = 9.047135$, $a_3^0 = -1.629789$, $a_4^0 = -9.723916$, $a_5^0 = -3.927170$.

$$\begin{aligned} \alpha^r(\delta, \tau) = & \sum_{i=1}^8 a_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + e^{-\delta} \sum_{i=9}^{11} a_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + e^{-\delta^2} \sum_{i=12}^{17} a_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \\ & + e^{-\delta^3} \sum_{i=18}^{20} a_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + a_{21} e^{-\delta^4} \tau^{t_{21}} \delta^{d_{21}} \end{aligned} \quad \text{III-111}$$

$$\begin{aligned} \alpha^r(\delta, \tau) = & \sum_{i=1}^8 a_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + e^{-\delta} \sum_{i=9}^{11} a_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + e^{-\delta^2} \sum_{i=12}^{17} a_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \\ & + e^{-\delta^3} \sum_{i=18}^{20} a_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + a_{21} e^{-\delta^4} \tau^{t_{21}} \delta^{d_{21}} \end{aligned} \quad \text{III-112}$$

Les coefficients a_i , t_i et d_i se trouvent dans le Tableau III. 4. La dérivée par rapport à δ est :

$$\begin{aligned} \alpha_\delta^r(\delta, \tau) = & \left(\frac{\partial \alpha^r(\delta, \tau)}{\partial \delta} \right)_\tau \\ = & \sum_{i=1}^{N_0} a_i d_i \tau^{t_i} \delta^{d_i-1} \\ & + \sum_{k=1}^4 \left(e^{-\delta^k} \sum_{i=N_{k-1}+1}^{N_k} a_i (d_i - k \delta^k) \delta^{d_i-1} \tau^{t_i} \right) \end{aligned} \quad \text{III-113}$$

Où les coefficients N_k sont : $N_0 = 8$, $N_1 = 11$, $N_2 = 17$, $N_3 = 20$, $N_4 = 21$.

Le calcul de la masse volumique est intégré dans le calcul de la pression de vapeur saturante d'un corps pur (voir Figure III. 7). On se sert de la masse volumique calculée à l'aide de l'équation d'état cubique (équation III-7) pour initialiser le calcul de la masse volumique par la méthode de Newton (Figure III. 22). Il peut être particulièrement complexe de calculer la dérivée de la pression par rapport à la masse volumique. On utilisera alors la dérivée numérique définie par :

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad \text{III-114}$$

Soit, avec $h = 0.001$:

$$\frac{\partial P}{\partial \rho} = \frac{P_{g2}(T, \rho + 0.001) - P_{g2}(T, \rho)}{0.001} \quad \text{III-115}$$

Tableau III. 4 : Paramètres pour l'équation d'état du HFC-134a.

i	a_i	d_i	t_i
1	0.5586817E-1	2	-1/2
2	0.4982230	1	0
3	0.2458698E-1	3	0
4	0.8570145E-3	6	0
5	0.4788584E-3	6	3/2
6	-0.1800808E1	1	3/2
7	0.2671641	1	2
8	-0.4781652E-1	2	2
9	0.1423987E-1	5	1
10	0.3324062	2	3
11	-0.7485907E-2	2	5
12	0.1017263E-3	4	1
13	-0.5184567	1	5
14	-0.8692288E-1	4	5
15	0.2057144	1	6
16	-0.5000457E-2	2	10
17	0.4603262E-3	4	10
18	-0.3497836E-2	1	10
19	0.6995038E-1	5	18
20	-0.1452184E-1	3	22
21	-0.1285458E-3	10	50

Le calcul est terminé lorsque la variation de la masse volumique calculée est très petite. (Span, 2000) :

$$|\rho^{k+1} - \rho^k| < \varepsilon, \quad \varepsilon = 1E - 6 \quad \text{III-116}$$

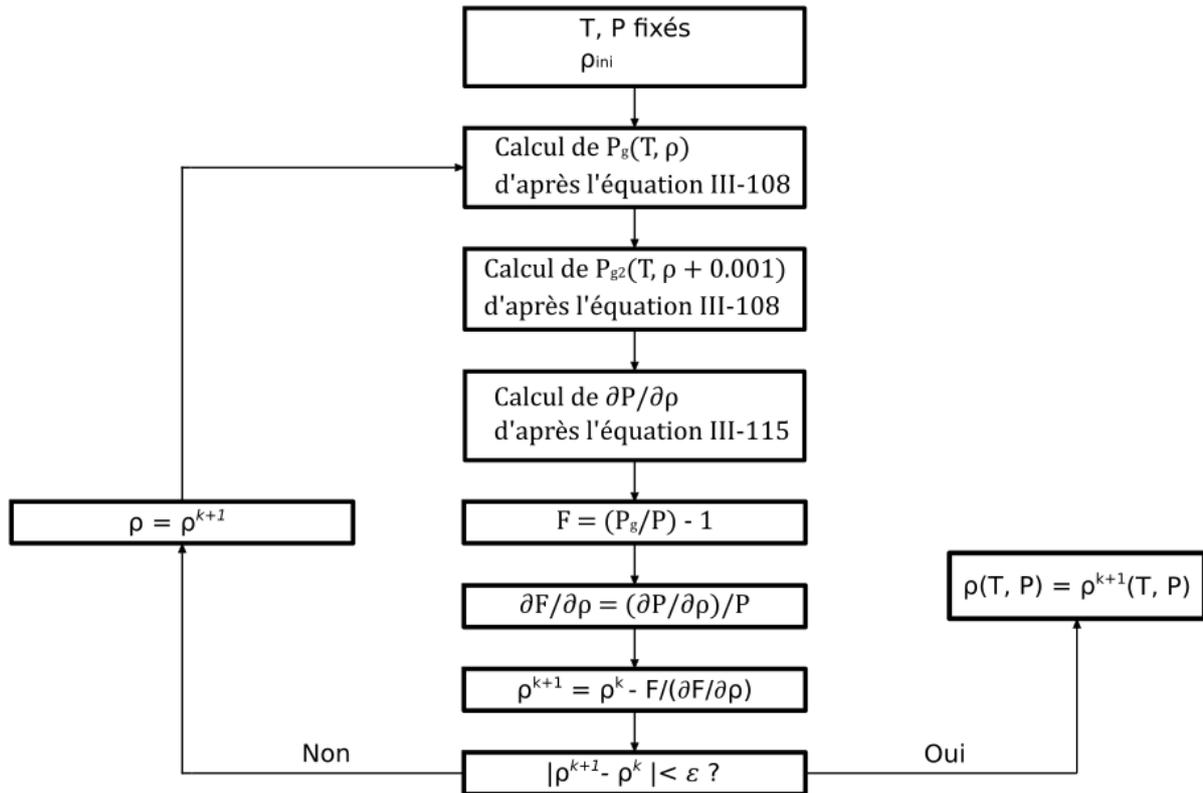


Figure III. 22 : Méthode de Newton pour calculer la masse volumique, ρ . Où $k+1$ est l'itération en cours et $\varepsilon = 1E-6$.

Maintenant que les viscosités cinématiques des composés purs sont calculées, on va pouvoir calculer la viscosité cinématique de mélange à l'aide du modèle d'Eyring.

c. Mélanges

On reprend l'équation d'Eyring pour calculer la viscosité cinématique :

$$\eta V = (\eta V)^{ID} e^{\left(\frac{\Delta G^{\#E}}{RT}\right)} \quad \text{III-55}$$

La viscosité cinématique du mélange idéal peut s'exprimer par la combinaison des viscosités cinématiques des composés purs :

$$\ln(\eta V)^{ID} = \sum_{i=1}^N x_i \ln(\eta V)_{0,i} \quad \text{III-117}$$

(Wei and Rowley, 1985) ont lié l'énergie d'écoulement d'excès ($G^{#E}$) à l'énergie libre d'excès de Gibbs (G^E) par un facteur de proportionnalité σ :

$$G^{#E} = -\sigma G^E \quad \text{III-118}$$

L'énergie libre d'excès de Gibbs peut se calculer d'après les coefficients de fugacités des composés purs et dans le mélange, qui ont été obtenus lors du calcul d'équilibre liquide-vapeur :

$$G^E = RT \sum_{i=1}^N x_i (\ln(\phi_i^*) - \ln(\phi_i^0)) \quad \text{III-119}$$

Où ϕ_i^* est le coefficient de fugacité du composé i dans le mélange et ϕ_i^0 est le coefficient de fugacité du composé i pur aux mêmes conditions de T et P . Plusieurs travaux ont utilisé une méthode similaire à celle de Wei et Rowley et ont proposé des formes différentes pour σ (Lee and Lee, 2001), (Ji and Lempe, 2006) et/ou pour G^E (Macías-Salinas et al., 2009). Dans ce travail, nous considérons σ comme un paramètre à ajuster sur les données expérimentales. A partir des mesures de viscosité cinématique et de l'équation III-55, on a :

$$\sigma = -\frac{RT}{G^E} \ln \left(\frac{(\eta V)^{EXP}}{(\eta V)^{ID}} \right) \quad \text{III-120}$$

4. Conclusion

Pour tracer les diagrammes de Daniel des mélanges fluides frigorigènes-huile de lubrification nous avons utilisé le modèle de Yokozeki pour calculer la solubilité du mélange binaire. La viscosité cinématique a été calculée d'après le modèle d'Eyring. Il nécessite la viscosité cinématique de chaque composé pur, une énergie d'activation calculée en même temps que la solubilité et un facteur de proportionnalité, déterminé expérimentalement.

La viscosité cinématique des huiles de lubrification est calculée d'après le modèle d'Ubbelohde-Walther. Ce modèle possède deux paramètres, qui sont calculés d'après

la viscosité cinématique de l'huile à 40 et 100°C, deux valeurs fournies par le fabricant.

Pour les mélanges contenant du HFO-1234ze(E), la viscosité dynamique du fluide frigorigène est calculée d'après la corrélation d'Huber et Assael. Sa masse volumique est calculée d'après la corrélation de Thol et Lemmon, et la combinaison des deux nous permet de calculer la viscosité cinématique.

Pour les mélanges contenant un autre fluide frigorigène, la viscosité dynamique est calculée avec le modèle de TRAPP. Le fluide de référence utilisé est le HFC-134a et sa viscosité dynamique est calculée avec la corrélation d'Huber et al. La masse volumique est calculée d'après le modèle du GERG. La combinaison des deux nous permet de calculer la viscosité cinématique.

Le chapitre suivant montre les résultats obtenus avec ces modèles et les compare lorsque c'est possible avec les données expérimentales mesurées.