

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider-Biskra
Faculté des Sciences et Technologie
Département: Génie mécanique



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم : الهندسة الميكانيكية

Thèse présentée en vue de l'obtention

Du diplôme de

Doctorat en sciences

Spécialité : Energétique

Développement d'un code de calcul en thermodynamique pour les fluides frigorigènes

Présentée par : ANOUNE Imad

Soutenue publiquement le 11/05/2024

Devant le jury composé de :

HASSEINE Abdelmalek	Pr	Président	Université de Biskra
MADANI Hakim	Pr	Rapporteur	Université de Batna 2
MERZOUGUI Abdelkrim	Pr	Co-Rapporteur	Université de Biskra
KORICHI Mourad	Pr	Examineur	Université de Ouargla
BOULTIF Ayache	MCA	Examineur	Université de Oum Bouaghi
DJOUDI Tarek	MCA	Examineur	Université de Biskra

2023 / 2024

Abstract:

The Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) is largely employed across various industrial fields. It requires the determination of three parameters for each pure non-associating fluid: the segment number (m), the hard-core segment diameter (σ), and the segment-segment interaction energy parameter (ε/k). Traditionally, these parameters are obtained by fitting vapor pressure and liquid density data. However, the drawback of the values provided by their respective authors is that they often yield excessively high values of critical temperatures and critical pressures, which are crucial for predicting vapor-liquid critical pressure and composition, particularly under high pressures and temperatures.

In this study, we introduce a novel approach for assessing PC-SAFT parameters for a wide range of substances from diverse chemical families. We achieve excellent fits for saturation pressure and vapor density values for 94 pure substances, with an overall Average Absolute Relative Deviation (AARD) of 0.89% and 1.50%, respectively.

Our proposed method relies on input parameters such as critical pressure (P_c), critical temperature (T_c), and the acentric factor (ω). By utilizing these parameters, PC-SAFT accurately predicts thermodynamic properties of pure compounds. Moreover, it successfully anticipates vapor-liquid equilibria for numerous non-associating binary systems at critical regions, including mixtures containing ammonia, when compared to values found in existing literature. However, it is important to note that this method tends to result in underestimated liquid densities.

Keywords: PC-SAFT, Pure compounds parameters, Predictive method, VLE.

Résumé :

La Théorie des Fluides Statistiques d'Association Perturbée en Chaîne (PC-SAFT) est largement utilisée dans divers domaines industriels. Elle nécessite la détermination de trois paramètres pour chaque fluide pur non associatif : le nombre de segments (m), le diamètre du segment dur (σ), et le paramètre d'énergie d'interaction segment-segment (ε/k). Traditionnellement, ces paramètres sont obtenus en ajustant les données de pression de vapeur et de densité liquide. Cependant, l'inconvénient des valeurs fournies par leurs auteurs respectifs est qu'elles conduisent souvent à des valeurs excessivement élevées de températures critiques et de pressions critiques, qui sont cruciales pour prédire la pression critique et la composition du mélange vapeur-liquide, notamment sous hautes pression et température.

Dans cette étude, nous introduisons une nouvelle approche pour évaluer les paramètres PC-SAFT pour une large gamme de substances issues de diverses familles chimiques. Nous avons obtenu d'excellents ajustements pour les valeurs de pression de saturation et de densité de vapeur de 94 substances pures, avec une Déviation Relative Moyenne Absolue (AARD) globale de 0,89 % et 1,50 %, respectivement.

Notre méthode proposée repose sur des paramètres d'entrée tels que la pression critique (P_c), la température critique (T_c) et le facteur acentrique (ω). En utilisant ces paramètres, le PC-SAFT prédit avec précision les propriétés thermodynamiques des corps purs. De plus, il anticipe avec succès les équilibres vapeur-liquide pour de nombreux systèmes binaires non associatifs dans des régions critiques, y compris les mélanges contenant de l'ammoniac, par rapport aux valeurs trouvées dans la littérature existante. Cependant, il est important de noter que cette méthode a tendance à sous-estimer les densités liquides.

Mots clés : PC-SAFT, Paramètres des corps purs, Méthode prédictive, Équilibre liquide- vapeur (ELV).

ملخص:

نظراً لاستخدام نظرية السائل الجمعي الاحصائي المضطرب (PC-SAFT) على نطاق واسع في مجموعة متنوعة من المجالات الصناعية، يتطلب ذلك تحديد ثلاثة معلمات لكل سائل نقي غير تكافئ عدد الأجزاء (m)، قطر الجزء الصلب الأساسي (σ) ومعلمة تفاعل الجزء مع الجزء (ε/k). عادةً يتم الحصول على هذه المعلمات عن طريق ملائمة بيانات ضغط البخار وكثافة السائل، ومع ذلك العيب في القيم المقدمة من قبل المؤلفين هو أنها في كثير من الأحيان تؤدي إلى قيم مرتفعة بشكل مفرط للحرارات الحرجة والضغط الحرجة، والتي تعتبر أموراً حاسمة لتوقع ضغط وتركيب السائل-بخار وخاصة تحت ضغوط وحرارات عالية.

في هذه الدراسة نقدم نهجاً جديداً لتقييم معلمات مجموعة واسعة من المواد من مجموعات كيميائية متنوعة تحقق ملائمة ممتازة لقيم ضغط التشبع وكثافة البخار لـ 94 مادة نقية، مع معدل انحراف نسبي مطلق متوسط بنسبة 0.89% و 1.50% على التوالي.

تعتمد طريقتنا المقترحة على معلمات الإدخال مثل الضغط الحرج (P_c)، ودرجة الحرارة الحرجة (T_c)، وعامل السلوك (ω). يمكن من خلال استخدام هذه المعلمات التنبؤ بخصائص حرارية للمركبات النقية بدقة علاوة على ذلك، يمكنها التنبؤ بنجاح بتوازن السائل-بخار للعديد من الأنظمة الثنائية غير التكافؤ في المناطق الحرجة، بما في ذلك الخلائط التي تحتوي على الأمونيا، مقارنة بالقيم الموجودة سابقاً ومع ذلك، يجب ملاحظة أن هذا الأسلوب يميل إلى إعطاء كثافات السائل قيماً أدنى من القيم الفعلية.

كلمات مفتاحية : PC-SAFT، معلمات المركبات النقية، الأسلوب التنبؤي، توازن السائل-بخار.

Remerciement

Je tiens tout d'abord à exprimer ma sincère gratitude envers le Professeur **Hakim Madani** pour son engagement et son soutien précieux tout au long de cette démarche. Je suis également reconnaissant envers le Professeur **Abdelkrim Merzougui**, dont l'initiation à cette recherche a été déterminante.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance envers M. **Abdelmalek Hasseine**, Professeur à l'Université Mohamed Khider - Biskra, qui a accepté de présider le jury de soutenance.

Mes remerciements vont également aux membres du jury pour leur implication et leurs précieux commentaires : le Professeur **Mourad Korichi** de l'Université de Ouargla, ainsi que M. **Tarek Djoudi**, Maître de conférences à l'Université de Biskra, et M. **Ayache Boultif**, Maître de conférences à l'Université de Oum Bouaghi, qui ont accepté d'examiner ce modeste travail de recherche et de participer au jury. Leurs contributions ont été essentielles pour enrichir mon travail et le mener à bien.

Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont collaboré à la réalisation de ce travail.

Table des matières

Résumé :	i
Remerciement	ii
Table des matières	iii
Liste des tableaux	vi
Liste des figures	vii
Nomenclature et symboles	xiv
Introduction générale	1
CHAPITRE I GENERALITES SUR LES FLUIDES FRIGORIGENES.....	4
I.1 Brève historique de la réfrigération industrielle.....	5
I.2 Fluide frigorigène.....	6
I.3 Différentes familles de fluides frigorigènes	8
I.3.1 Frigorigènes naturels	8
I.3.2 Frigorigènes anthropiques	8
I.4 Nomenclature des réfrigérants	9
I.4.1 Structure de la codification RXYZ.....	9
I.4.2 Séries méthane, éthane et propane.....	9
I.4.3 Mélanges zéotropiques et azéotropiques	9
I.4.4 Catégories des composés organiques élevés	9
I.4.5 Composés inorganiques.....	10
I.4.6 Composés organiques insaturés.....	10
I.4.7 Décoder les lettres finales.....	10
I.5 GWP et ODP : Impact environnemental des fluides frigorigènes	11
I.5.1 GWP : Mesure du réchauffement climatique	11
I.5.2 ODP : Impact sur la couche d'ozone.....	11
I.6 Aspects des applications des fluides frigorigènes	13
I.7 Conclusion.....	15
CHAPITRE II EQUATIONS D'ETAT POUR LES SYSTEMES INDUSTRIELS	16
II.1 Évolution temporelle des équations d'état	17
II.1.1 Loi des gaz parfaits et la théorie cinétique des gaz	17
II.1.2 Gaz réels	19
II.1.3 Equation d'état pour les gaz réels	22

II.1.4 Equations d'état cubiques	25
II.1.5 Conclusion sur les équations d'état classiques.....	33
II.2 Equations d'état basées sur la thermodynamique statistique.....	34
II.2.1 Origines de la SAFT.....	35
II.2.2 Modèle SAFT de Huang et Radosz.....	41
II.2.3 PC-SAFT	43
II.2.4 Conclusion sur les équations d'état basées sur la thermodynamique statistique	47
CHAPITRE III DEVELOPPEMENT DE CORRELATIONS POUR L'ESTIMATION DES PARAMETRES PC-SAFT	48
III.1 Revue des méthodes d'estimation des paramètres PC-SAFT.....	49
III.2 Méthode de calcul proposée	51
III.3 Mise en œuvre de la méthode.....	55
III.4 Corrélations pour l'estimation des paramètres PC-SAFT.....	59
III.5 Conclusion.....	61
CHAPITRE IV ETUDE DES CORPS PURS.....	62
IV.1 Pression de saturation.....	63
IV.2 Densité de saturation	66
IV.3 Points critiques	72
IV.4 Enthalpie.....	74
IV.5 Chaleur de vaporisation.....	81
IV.6 Capacité calorifique.....	85
IV.7 Vitesse du son.....	90
IV.8 Conclusion.....	95
CHAPITRE V ETUDE DES MELANGES BINAIRES	96
V.1 Equilibres liquide-vapeur	97
V.1.1 Etude du système R23 + R1234yf	99
V.1.2 Etude du système Ethylène + R22	100
V.1.3 Etude du système CH ₄ + CO ₂	101
V.1.4 Etude du système CO ₂ + R1234ze.....	102
V.1.5 Etude du système R23 + Propane	103
V.1.6 Etude du système R116 + Propane	104
V.1.7 Etude du système R1234yf + isobutane.....	105
V.1.8 Etude du système Ammoniac + R152a.....	106
V.1.9 Etude du système Ammoniac + 1-Butène.....	107

V.1.10 Coefficient d'interaction binaire	108
V.1.11 Paramètre d'Interaction Binaires Nuls ($k_{ij}=0$)	112
V.2 Densité des mélanges binaires	115
V.3 Conclusion	119
Conclusion générale	120
Références	121
Annexe A. Calcul des dérivées J_{ij} de la matrice Jacobienne J	127
Annexe B : Illustrations du Programme Développé sous Delphi.....	129
Annexe C : Publications dans le cadre de cette thèse	130

Liste des tableaux

Tableau I.1. Potentiel de Destruction de la Couche d'Ozone (ODP) de certains réfrigérants courants [5].....	12
Tableau II.1. Valeurs de paramètres utilisés dans quelques équations cubiques.	28
Tableau III.1. Valeurs calculées des paramètres PC-SAFT.	56
Tableau IV.1. Liste des substances étudiées avec leurs valeurs littéraires de PC-SAFT Paramètres.	63
Tableau IV.2. Déviations relatives absolues de la pression de vapeur saturante.	64
Tableau IV.3. Déviations relatives absolues de la densité de vapeur saturante et de liquide à la saturation.	66
Tableau IV.4. Comparaison entre les pressions et les températures critiques calculées et expérimentales pour certains n-alcanes lourds.	73
Tableau IV.5. Déviations relatives absolues de l'enthalpie de la vapeur saturante et de liquide à la saturation.	74
Tableau IV.6. Déviations relatives absolues de l'enthalpie de la vapeur saturante et de liquide à la saturation.	81
Tableau IV.7. Déviations relatives absolues de la capacité calorifique à pression constante (C_p).	85
Tableau IV.8. Déviations relatives absolues de la vitesse du son.	90
Tableau V.1. Paramètres d'interaction binaire optimales (k_{12}) et AARD % obtenues en utilisant les paramètres estimés dans ce travail et les paramètres d'origine à différentes températures.	98

Liste des figures

Figure I-1. Valeurs du GWP relatif d'après l'European Partnership for Energy and Environment [4].	11
Figure I-2. Schéma du cycle de climatisation.	14
Figure I-3. Schéma d'un cycle de réfrigération à compression de vapeur et son diagramme T-s associé.	14
Figure II-1. Modèle du gaz parfait.	18
Figure II-2. Modèle du gaz réel.....	20
Figure II-3. Diagramme de Clapeyron du CO ₂	21
Figure II-4. Représentation universelle de la coexistence de la phase liquide et vapeur de certains fluides [6]......	23
Figure II-5. Description du facteur acentrique de Pitzer [8].	25
Figure II-6. Le volume soustrait autour de chaque sphère dure. a) basses densités, b) hautes densités.	26
Figure II-7. Représentation de deux molécules de n-octane utilisant le fluide de référence de sphères dures de type EOS de van der Waals.	35
Figure II-8. Modèle de molécule en chaîne composé de m segments de diamètre caractéristique σ , avec deux sites d'association A et B.	36
Figure II-9. Approximations de l'entrave stérique ; (a) La répulsion des noyaux empêche la liaison de plusieurs molécules à un même site. (b) Un site ne peut pas former de multiples liaisons. (c) Aucune double liaison ne peut exister.	38
Figure II-10. Représentation graphique des potentiels de Lennard-Jones (pour les segments de fluide de référence) et des puits carrés (pour la force de liaison d'association).	38
Figure II-11. Potentiel proposé par Chen et Kreglewski (1977), ils suggèrent un ratio $s1/\sigma = 0,12$	44
Figure III-1 .Algorithme d'ajustement des paramètres PC-SAFT.....	54
Figure III-2. Relation entre les paramètres PC-SAFT des corps purs (m , σ , and ε/k) et les propriétés critiques correspondantes (T_c , P_c , and ω). (●) : Paramètres obtenus dans ce travail.	

(—) : Meilleur ajustement des paramètres aux corrélations indiquées dans les équations Eqs. (III.14) à (III.16)..... 60

Figure IV-1. Pression de vapeur des corps purs. (o): Données REFPROP 10.0 [63]. (X): Points critiques. (----): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 65

Figure IV-2. Diagramme Température - Densité à la saturation. (o): Données REFPROP 10.0 Phase Liquide [43]. (●): Données REFPROP 10.0 Phase Vapeur [43]. (----) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés d dans ce travail..... 69

Figure IV-3. Diagramme Pression - Densité du Propane à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (----): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. (----): Peng Robinson Eos..... 70

Figure IV-4. Diagramme Pression - Densité du R22 à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (----): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. (----): Peng Robinson Eos..... 71

Figure IV-5. Diagramme Pression - Densité du R23 à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (----): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. (----): Peng Robinson Eos..... 71

Figure IV-6. Diagramme Pression - Densité De l'Isobutane à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (----): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. (----): Peng Robinson Eos..... 72

Figure IV-7. Diagramme Température réduite - Enthalpie du Butane à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (----) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 75

Figure IV-8. Diagramme Température réduite - Enthalpie du R32 à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (----) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 75

Figure IV-9. Diagramme Température réduite - Enthalpie du R143a à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (----) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 76

Figure IV-10. Diagramme Température réduite - Enthalpie du R125 à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (----) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 76

Figure IV-11. Diagramme Température réduite - Enthalpie du R1233zd(E) à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (----) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 77

Figure IV-12. Diagramme Température réduite - Enthalpie du R227ea à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (----): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—):Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 77

Figure IV-13. Diagramme Température réduite - Enthalpie du R134a à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (----) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 78

Figure IV-14. Diagramme Température réduite - Enthalpie du R116 à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (----) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 78

Figure IV-15. Diagramme Température réduite - Enthalpie du R22 à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (----) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 79

Figure IV-16. Diagramme Température réduite - Enthalpie du R1234yf à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (----) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 79

Figure IV-17. Diagramme Température réduite - Enthalpie du R23 à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (----) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 80

Figure IV-18. Diagramme Température réduite - Chaleur de vaporisation de R1234yf et R23. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (----) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 82

Figure IV-19. Diagramme Température réduite - Chaleur de vaporisation d'Isobutane et R22. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 82

Figure IV-20. Diagramme Température réduite - Chaleur de vaporisation du Butane et R116. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 83

Figure IV-21. Diagramme Température réduite - Chaleur de vaporisation du R1233zd(E) et R32. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 83

Figure IV-22. Diagramme Température réduite - Chaleur de vaporisation du R227ea et R125. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 84

Figure IV-23. Diagramme Température réduite - Chaleur de vaporisation du R134a et R143a. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 84

Figure IV-24. Diagramme Température réduite – C_p du R22. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 86

Figure IV-25. Diagramme Température réduite – C_p du R116. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 87

Figure IV-26. Diagramme Température réduite – C_p du R125. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 88

Figure IV-27. Diagramme Température réduite – C_p du R134a. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 89

Figure IV-28. Diagramme Température réduite – V_s du R22. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 91

Figure IV-29. Diagramme Température réduite – Vs du R116. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (----): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 92

Figure IV-30. Diagramme Température réduite – Vs du R125. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (----) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 93

Figure IV-31. Diagramme Température réduite – Vs du R134a. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (----): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 94

Figure V-2. Equilibre liquide-vapeur du système R23 + R1234yf. Symboles: Données expérimentales [65]. (----): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 99

Figure V-3. Equilibre liquide-vapeur du système Ethylène + R22. Symboles: Données expérimentales [72]. (----): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 100

Figure V-4. Equilibre liquide-vapeur du système CH₄ + CO₂. Symboles: Données expérimentales [73]. (----): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 101

Figure V-5. Equilibre liquide-vapeur du système CO₂ + R1234ze. Symboles: Données expérimentales [74]. (----): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 102

Figure V-6. Equilibre liquide-vapeur du système R23 + Propane. Symboles: Données expérimentales [75]. (----): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 103

Figure V-7. Equilibre liquide-vapeur du système R116 + Propane. Symboles: Données expérimentales [76]. (----): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 104

Figure V-8. Equilibre liquide-vapeur du système R1234yf + Isobutane. Symboles: Données expérimentales [77]. (----): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 105

Figure V-9. Equilibre liquide-vapeur du système Ammoniac + R152a. Symboles: Données expérimentales [81]. Lignes discontinues : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 106

Figure V-10. Equilibre liquide-vapeur du système Ammoniac + 1-Butène. Symboles: Données expérimentales [83]. Lignes discontinues : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 107

Figure V-11. Evolution du coefficient d'interaction binaire (k_{ij}) en fonction de la température (R23 + R1234yf). (♦) PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (●) PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. (---) Température critique du R23 ($T_c = 299,29$ K).... 108

Figure V-12. Evolution du coefficient d'interaction binaire (k_{ij}) en fonction de la température (Ethylène + R22). (♦) PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (●) PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. (---) Température critique d'Ethylène ($T_c = 282,35$ K). 109

Figure V-13. Evolution du coefficient d'interaction binaire (k_{ij}) en fonction de la température ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$). (♦) PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (●) PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 109

Figure V-14. Evolution du coefficient d'interaction binaire (k_{ij}) en fonction de la température ($\text{CO}_2 + \text{R-1234ze(E)}$). (♦) PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (●) PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. (---) Température critique du CO_2 ($T_c = 304,13$ K)..... 110

Figure V-15. Evolution du coefficient d'interaction binaire (k_{ij}) en fonction de la température (R23 + n-propane). (♦) PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (●) PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. (---) Température critique du R23 ($T_c = 299,29$ K)..... 110

Figure V-16. Evolution du coefficient d'interaction binaire (k_{ij}) en fonction de la température (R116 + n-propane). (♦) PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (●) PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. (---) Température critique du R116 ($T_c = 293,03$ K)..... 111

Figure V-17. Evolution du coefficient d'interaction binaire (k_{ij}) en fonction de la température (R1234yf + Isobutane). (♦) PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (●) PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 111

Figure V-18. Equilibre liquide-vapeur du système R23 + R1234yf. Symboles: Données expérimentales [65]. (----) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine ($k_{ij} = 0$). (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail ($k_{ij} = 0$). 112

Figure V-19. Equilibre liquide-vapeur du système Ethylène + R22. Symboles: Données expérimentales [72]. (----) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine ($k_{ij} = 0$). (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail ($k_{ij} = 0$). 113

Figure V-20. Equilibre liquide-vapeur du système R23 + Propane. Symboles: Données expérimentales [75]. (----) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine ($k_{ij} = 0$). (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail ($k_{ij} = 0$). 114

Figure V-21. Diagramme Densité – Pression de saturation du système R23+R1234yf à T= 293.24 K. (o): Données REFPROP 10.0 Phase vapeur [63]. (●): Données REFPROP 10.0 Phase liquide [63]. Lignes rouges : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. Lignes noires : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 115

Figure V-22. Diagramme Densité – Pression de saturation du système R23+R1234yf à T= 332.97 K. (o): Données REFPROP 10.0 Phase vapeur [63]. (●): Données REFPROP 10.0 Phase liquide [63]. Lignes rouges : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. Lignes noires : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 116

Figure V-23. Diagramme Densité – Pression de saturation du système R23+Propane à T= 293.18 K. (o): Données REFPROP 10.0 Phase vapeur [63]. (●): Données REFPROP 10.0 Phase liquide [63]. Lignes rouges : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. Lignes noires : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 117

Figure V-24. Diagramme Densité – Pression de saturation du système R23+Propane à T= 353.15 K. (o): Données REFPROP 10.0 Phase vapeur [63]. (●): Données REFPROP 10.0 Phase liquide [63]. Lignes rouges : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. Lignes noires : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. 118

Nomenclature et symboles

Abréviation

AARD	Erreur relative moyenne absolue (Absolute Average Relative Deviation)
EoS	Equation d'état
ELV	Equilibre liquide- vapeur
HCFC	hydrochlorofluorocarbures
NRTL	Non-RandomTwo Liquid Model
PR	Peng-Robinson
RK	Redlich-Kwong
SAFT	Statistical Associating Fluid Theory
SRK	Soave-Redlich-Kwong
UNIQUAC	Universal Quasi-Chemical Approach

Symboles

a	Energie libre d' Helmholtz (J mol^{-1})
k_b	Constante de Boltzmann ($k_b = R/N_{avog} \approx 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
H	Enthalpie molaire (J mol^{-1})
m	Nombre de segments
MW	Masse moléculaire (g mol^{-1})
N_{avog}	Nombre d'Avogadro $\approx 6,023 \times 10^{23} (\text{mol}^{-1})$
P	Pression (bar)
R	Constante des gaz parfaits = $8,314 (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$
S	Entropie (J K^{-1})
T	Température absolue (K)
x	Composition molaire en phase liquide
y	Composition molaire en phase vapeur
Z	Facteur de compressibilité

Lettres grecques

Φ	Coefficient de fugacité
ρ	Densité molaire (mol l ⁻¹)
σ	Diamètre des segments (Å)

Indices

<i>c</i>	Critique
<i>cal</i>	Calculée
<i>exp</i>	Expérimentale
<i>i</i>	Constituant de référence
<i>n</i>	Variation de n ^{ème} ordre
<i>r</i>	Réduite

Exposants

<i>0</i>	Référence
<i>assoc</i>	Contribution de l'association dans l'équation SAFT
<i>chain</i>	Contribution chaîne dans l'équation de SAFT
<i>g</i>	Phase gaz
<i>L</i>	Phase liquide
<i>Sat</i>	Saturation

Introduction générale

Avant de modéliser des procédés, il est essentiel de posséder une connaissance suffisamment précise des propriétés thermodynamiques des corps purs et des mélanges. Les grandeurs thermodynamiques importantes pour étudier les procédés sont principalement les propriétés d'équilibre entre les phases, qui sont essentielles pour concevoir et simuler des procédés de séparation, ainsi que les propriétés énergétiques telles que l'enthalpie, l'entropie et la capacité calorifique, qui sont impliquées dans les bilans enthalpiques et exergetiques.

Il existe deux principales façons de générer des informations sur le comportement des phases et les propriétés énergétiques d'un système, qu'il s'agisse d'un corps pur ou d'un mélange : la mesure expérimentale et l'utilisation d'un modèle adapté pour les prévoir. Les mesures expérimentales ont l'avantage de fournir une estimation généralement précise des propriétés d'intérêt, mais elles ne sont disponibles que pour un nombre limité de conditions expérimentales. Cela pose des problèmes d'interpolation et, dans une plus grande mesure, d'extrapolation à d'autres conditions opératoires.

Les modèles thermodynamiques, bien qu'imparfaits, sont largement utilisés pour prédire les propriétés thermodynamiques. Cependant, leur utilisation peut induire des écarts plus ou moins importants entre les propriétés prédites par le modèle et les valeurs mesurées expérimentalement. Les modèles thermodynamiques comportent souvent des paramètres ajustables dont les valeurs ne sont pas déterminées par la théorie, mais plutôt ajustées à partir de données expérimentales. Il convient de noter que les modèles basés sur des principes physiques sont souvent plus adaptés à l'extrapolation que les modèles purement corrélatifs sans fondement physique. Cependant, il n'existe actuellement aucun modèle thermodynamique qui puisse représenter avec une précision satisfaisante la diversité des équilibres entre phases présents dans la nature, tels que les équilibres liquide-vapeur, liquide-liquide, liquide-liquide-vapeur, solide-liquide, solide-vapeur, etc. Par conséquent, le développement de modèles thermodynamiques de plus en plus performants et polyvalents est un domaine de recherche actif.

Il existe deux familles principales de modèles thermodynamiques largement utilisées : les modèles de coefficient d'activité et les équations d'état. Les modèles de coefficient d'activité permettent de caractériser les écarts à l'idéalité des mélanges à l'état liquide. En les combinant avec une équation d'état pour la phase gazeuse, il est possible de prédire les équilibres de phase. Toutefois, cette approche est limitée aux faibles pressions.

Les équations d'état se divisent en deux catégories : celles qui sont explicites en termes de pression et celles qui sont explicites en termes de volume. Seules les équations explicites en termes de pression ont la capacité de prédire les équilibres de phase, y compris ceux impliquant des composés supercritiques.

Il existe différentes équations d'état explicites en pression, utilisées couramment en recherche ou dans l'industrie. On peut citer les équations d'état cubiques (Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong...), les équations d'état de type SAFT (SOFT-SAFT, PC-SAFT...) et les équations d'état spécifiques à un composant ou à un mélange (GERG, BWR, Span-Wagner...). Ces dernières équations reposent souvent sur un développement du Viriel ou de l'énergie de Helmholtz et impliquent généralement plusieurs dizaines de paramètres ajustables par corps pur. Bien qu'elles permettent une excellente représentation des données expérimentales en raison de leur flexibilité, l'ajustement des nombreux paramètres nécessite la connaissance d'un grand nombre de données expérimentales, ce qui limite leur application à un petit nombre de molécules ayant un intérêt industriel majeur.

Historiquement, les premières équations d'état cubiques (Van der Waals, Redlich-Kwong...) exigeaient la connaissance de deux paramètres expérimentaux (la température critique et la pression critique) pour décrire un corps pur. Cependant, les prédictions de ces modèles présentaient des écarts importants par rapport aux données expérimentales de pression de vapeur saturante. Pour réduire ces écarts, Soave a introduit un troisième paramètre en accord avec la loi des états correspondants à trois paramètres : le facteur acentrique. D'autres chercheurs ont préconisé l'utilisation de paramètres ajustables supplémentaires dans les équations d'état cubiques, tels que la fonction alpha du terme attractif, en plus de la température critique et de la pression critique expérimentales.

Les équations d'état cubiques peuvent également être utilisées pour modéliser des mélanges. Lorsque la théorie à un fluide est admise, la forme mathématique du modèle pour les mélanges reste la même que celle du modèle pour les corps purs. En revanche, les paramètres du corps pur doivent être remplacés par ceux du mélange. Les expressions de ces derniers sont appelées règles de mélange. Différentes approches existent pour les déterminer, et elles impliquent généralement un certain nombre de paramètres ajustables.

Les équations d'état de type SAFT, quant à elles, incluent un terme de liaison hydrogène dans leur expression mathématique et nécessitent la connaissance d'au moins trois paramètres pour les corps purs. Pour modéliser les mélanges, des règles de mélange et souvent des paramètres

binaires ajustables sont nécessaires. Cependant, il est difficile d'industrialiser les équations de type SAFT, car il est difficile d'estimer les paramètres de corps purs pour toutes les molécules courantes de manière universelle et robuste et de disposer de banques de données complètes ou de méthodes prédictives pour les paramètres binaires.

L'objectif de cette thèse est de développer un nouveau modèle pour améliorer significativement la prédiction des propriétés thermodynamiques des corps purs et des équilibres liquide-vapeur entre phases en utilisant les paramètres PC-SAFT. Ce modèle sera basé sur une combinaison des paramètres des équations d'état cubiques (pression critique, température critique et facteur acentrique) avec les paramètres PC-SAFT pour les corps purs.

Nous commençons par le premier chapitre, qui offre une vue d'ensemble sur les réfrigérants.

Le deuxième chapitre se penche sur le développement d'équations d'état pour le calcul des propriétés thermodynamiques des fluides et des mélanges industriels.

Le troisième chapitre est consacré à l'introduction et à la présentation du modèle thermodynamique utilisé dans cette thèse, à savoir l'équation d'état PC-SAFT. Nous y exposons également les corrélations élaborées pour calculer les paramètres PC-SAFT des corps purs.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats de la modélisation obtenus en utilisant les nouveaux paramètres proposés dans cette thèse pour les propriétés thermodynamiques des réfrigérants des corps purs. Ces résultats sont comparés aux données de REFPROP 10.0, ainsi qu'aux résultats obtenus en utilisant les paramètres d'origine.

Le cinquième chapitre se consacre à la présentation des résultats de la modélisation des ELV (Équilibres Liquide-Vapeur) et des propriétés thermodynamiques des mélanges binaires de réfrigérants. Ces résultats sont comparés aux données expérimentales.

Enfin, ce travail est terminé par une conclusion générale qui résume les résultats les plus pertinentes et les perspectives.

CHAPITRE I GENERALITES SUR LES FLUIDES FRIGORIGENES

Ce chapitre offre une vue d'ensemble des fluides frigorigènes, éléments clés de la réfrigération et de la climatisation. Nous parcourons brièvement l'histoire de la réfrigération industrielle, explorerons les types de fluides frigorigènes, discuterons de leur nomenclature, évaluerons leur impact environnemental, et enfin, examinerons leurs applications variées. Ces notions fondamentales jetteront les bases de notre étude approfondie dans cette thèse.

I.1 Brève historique de la réfrigération industrielle

L'histoire de la réfrigération, passionnante, s'étend sur plusieurs générations, chacune marquée par des priorités distinctes, des innovations et des défis. C'est un récit d'évolution en réponse à l'évolution de la compréhension scientifique et des préoccupations sociétales changeantes.

Les origines de la réfrigération remontent à l'Antiquité, lorsque les gens utilisaient des méthodes naturelles comme la glace stockée et la vaporisation de l'eau à des fins de refroidissement. Cependant, ce n'est qu'au XIXe siècle que la réfrigération mécanique a fait ses premiers pas pratiques. En 1834, le physicien Jacob Perkins a introduit une machine de réfrigération révolutionnaire qui comportait les composants fondamentaux que nous reconnaissons dans les systèmes de réfrigération modernes : un compresseur, un condenseur, un évaporateur et une vanne de détente. Cette première innovation était alimentée par de l'éther éthylique, un fluide frigorigène aux caractéristiques dangereuses, notamment en termes d'inflammabilité et de toxicité, empêchant son industrialisation.

La quête de réfrigérants plus sûrs a conduit à des développements importants dans l'industrie. Environ trois décennies plus tard, la première machine de réfrigération utilisant du dioxyde de carbone (CO_2) comme fluide de travail est apparue, offrant une alternative plus sûre. Cependant, d'autres réfrigérants tels que le dichloroéthène et le dichlorométhane, bien qu'efficaces, présentaient des risques élevés, provoquant de nombreux accidents industriels.

Dans les années 1920, le chimiste Thomas Midgley, Jr. s'est lancé dans une recherche systématique de réfrigérants non inflammables et sûrs. Ses efforts ont porté leurs fruits avec l'introduction du dichlorodifluorométhane (CCl_2F_2), connu aujourd'hui sous le nom de R12. Cela a marqué le début des réfrigérants halocarbonés, qui ont largement été utilisés tout au long du XXe siècle en raison de leurs propriétés thermodynamiques favorables et de leur polyvalence.

Cependant, les préoccupations environnementales ont peu à peu pris le devant de la scène, entraînant des actions réglementaires. Le Protocole de Montréal, promulgué en 1987, a été un moment décisif. Sa mission était de protéger la couche d'ozone en éliminant progressivement la production de composés responsables de la destruction de l'ozone, notamment certains CFC et HCFC utilisés comme réfrigérants.

En 1997, le Protocole de Kyoto est apparu pour relever un défi différent : le réchauffement climatique mondial. Son objectif était de réduire les émissions de gaz à effet de serre, ce qui

comprenait la question des réfrigérants, identifiés comme des contributeurs au changement climatique. L'Europe a joué un rôle de premier plan en établissant des réglementations strictes, en interdisant les réfrigérants à potentiel de réchauffement global (PRG) élevé et en promouvant des alternatives à PRG faible.

L'ère actuelle, caractérisée comme la quatrième génération de réfrigérants, est définie par la nécessité pressante de lutter contre le réchauffement climatique mondial. Le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) a confirmé de manière indéniable le réchauffement du système climatique dû aux émissions de gaz à effet de serre d'origine humaine. En conséquence, des réglementations à différents niveaux, du régional au municipal, visent à limiter l'utilisation et les émissions de réfrigérants à PRG élevé tels que les HFC, en mettant de plus en plus l'accent sur l'adoption d'alternatives à PRG faible.

Dans cette nouvelle ère, les fabricants de réfrigérants répondent rapidement à la directive F-Gaz avec des annonces de réfrigérants innovants visant à respecter la limite de 150 pour le Potentiel de Réchauffement Global (PRG). Bien que des données préliminaires concernant l'environnement, la sécurité et les performances aient été publiées, les compositions complètes des réfrigérants ne sont pas divulguées pour des raisons de concurrence et en raison de l'affinement continu de la formulation. Les brevets fournissent des informations sur les composants candidats potentiels pour ces réfrigérants de nouvelle génération.

Les fabricants anticipent que les solutions développées pour répondre aux exigences de la directive F-Gaz auront des applications plus larges au-delà des réfrigérants automobiles, notamment dans la climatisation stationnaire, les systèmes de réfrigération, les agents de soufflage.

Tout au long de ces générations, l'industrie de la réfrigération s'est continuellement adaptée aux avancées scientifiques et aux priorités sociétales changeantes. Des débuts modestes avec des techniques de refroidissement anciennes à l'impératif moderne de lutter contre le changement climatique, l'histoire de la réfrigération témoigne de l'ingéniosité humaine et de la recherche de technologies plus sûres et plus respectueuses de l'environnement.

I.2 Fluide frigorigène

Le système de réfrigération à cycle de compression de vapeur est composé de l'évaporateur, du détendeur, du compresseur et du condenseur. Ces éléments ont pour fonction de faciliter les changements d'état du fluide frigorigène et de le mettre en circulation. Bien que

l'eau puisse servir de fluide frigorigène, ses propriétés physiques ne sont pas toujours idéales, notamment son point de fusion (273,16 K sous 1 atm).

Le fluide frigorigène idéal [1,2] devrait présenter les caractéristiques suivantes :

1. Une chaleur latente de vaporisation élevée.
2. Un point d'ébullition suffisamment bas sous pression atmosphérique, adapté aux conditions de fonctionnement souhaitées (température d'évaporation).
3. Un faible rapport de compression, c'est-à-dire une différence minimale entre les pressions de refoulement et d'aspiration.
4. Une faible densité de vapeur saturée, permettant l'utilisation de compresseurs et de tuyauteries de petite taille.
5. Une température critique élevée.
6. Aucun impact sur le lubrifiant utilisé en conjonction avec le fluide.
7. Une composition chimique stable dans les conditions de fonctionnement de la machine frigorifique.
8. Aucune réaction avec les métaux constituant le circuit ni avec les joints.

Naturellement, en cas de fuite, ce fluide idéal devrait également présenter les caractéristiques suivantes (9, 10, 11, 12, 13 et 14) :

9. Non inflammable et non explosif en présence d'air.
10. Non nocif pour la santé humaine.
11. Aucun effet sur les produits alimentaires à conserver.
12. Sans odeur ou avec une odeur faible et agréable.
13. Facilement repérable et localisable en cas de fuite grâce à une méthode visuelle.
14. Aucune réaction avec les composants de l'atmosphère.
15. Accessible à un coût raisonnable et facile à obtenir.

Il est important de noter que la plupart des fluides frigorigènes couramment utilisés ne répondent pas à l'ensemble de ces critères. Le choix d'un fluide frigorigène doit donc tenir compte de ces facteurs, ainsi que des préoccupations environnementales, de santé et de sécurité.

I.3 Différentes familles de fluides frigorigènes

Dans le domaine de la réfrigération, les fluides frigorigènes jouent un rôle central et se divisent en plusieurs catégories distinctes en fonction de leurs caractéristiques et de leurs applications.

I.3.1 Frigorigènes naturels

Les frigorigènes naturels comprennent des substances telles que l'eau, le dioxyde de carbone, les hydrocarbures (comme le méthane et le propane), l'ammoniac et le dioxyde de soufre. Ces fluides sont présents dans la nature, ce qui les rend généralement facilement disponibles. Cependant, leur utilisation peut être limitée en raison de considérations de sécurité, car certains d'entre eux sont inflammables, toxiques ou les deux à la fois. De plus, leurs performances thermodynamiques ne sont pas toujours optimales.

I.3.2 Frigorigènes anthropiques

Les frigorigènes anthropiques sont des substances chimiques modifiées pour remédier aux inconvénients des fluides naturels. Parmi les frigorigènes anthropiques, on trouve les chlorofluorocarbures (CFC), les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) et les hydrofluorocarbures (HFC).

- Les **CFC**, tels que le R11 (CFCl_3) et le R12 (CF_2Cl_2), étaient largement utilisés mais ont été critiqués en raison de leur impact sur la couche d'ozone et l'effet de serre en raison de la libération de chlore.
- Les **HCFC**, tels que le R22 (CHF_2Cl), sont des CFC hydrogénés et sont considérés comme des substances de transition en raison de leur stabilité réduite par rapport aux CFC.
- Les **HFC**, tels que le R134a ($\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$) et les mélanges zéotropes R404A et azéotropes R507, sont apparus comme des substituts aux CFC et aux HCFC, offrant des propriétés techniques similaires sans les effets nocifs sur la couche d'ozone. Cependant, certains HFC peuvent avoir un impact sur l'effet de serre.

Le choix d'un fluide frigorigène dépend de divers facteurs, notamment les considérations de sécurité, les performances thermodynamiques, la disponibilité, les coûts et les préoccupations environnementales. Il est essentiel de prendre en compte ces éléments pour concevoir des systèmes de réfrigération efficaces et respectueux de l'environnement.

I.4 Nomenclature des réfrigérants

La nomenclature des fluides frigorigènes, réglementée par la norme ANSI/ASHRAE [3], est un outil essentiel pour la classification et la compréhension de ces substances complexes. Elle repose sur des règles rigoureuses permettant d'inférer la composition chimique d'un fluide à partir de son code.

I.4.1 Structure de la codification RXYZ

La codification RXYZ, où X, Y et Z sont des chiffres, éventuellement accompagnés de lettres, joue un rôle fondamental dans la nomenclature des réfrigérants. Elle révèle la composition chimique du fluide et fournit des informations cruciales pour sa compréhension.

I.4.2 Séries méthane, éthane et propane

Dans cette première catégorie, les fluides sont classés en fonction du nombre d'atomes de carbone (x) dans leur formule chimique, moins un. Par exemple, (x) = 0 correspond à la série du méthane, tandis que (x) = 1 représente la série de l'éthane et (x) = 2 est la série propane. Les nombres (y) et (z) décrivent respectivement le nombre d'atomes d'hydrogène plus un et le nombre d'atomes de fluor présents dans la molécule. Cette structure permet d'obtenir des informations sur la taille et la composition du fluide.

Ex : R22 est CHClF_2 , contient dans sa formule chimique un atome de carbone ($x = 1$), trois atomes d'hydrogène ($y = 3$), et un atome de fluor ($z = 1$).

I.4.3 Mélanges zéotropiques et azéotropiques

Les mélanges zéotropiques sont représentés par (x) = 4, tandis que les mélanges azéotropiques sont désignés par (x) = 5. Ces deux types de mélanges se distinguent par leurs points d'ébullition, entraînant respectivement un glissement de température pour les premiers et un point d'ébullition spécifique pour les seconds. Cette distinction est essentielle lors du choix d'un fluide pour une application particulière (Ex : R404A, R507A).

I.4.4 Catégories des composés organiques élevés

Les composés organiques élevés (x) = 6 englobent diverses catégories, notamment les hydrocarbures, les composés oxygénés, les composés sulfuriques et les composés azotés. Les sous-groupes reçoivent des séries de numéros spécifiques, tandis que les chiffres (y) et (z)

décrivent le sous-groupe et l'ordre au sein de ce dernier. Cette classification détaillée offre un aperçu de la nature chimique des fluides organiques (Ex : R600).

I.4.5 Composés inorganiques

Les composés inorganiques (x) = 7 incluent des substances telles que l'ammoniac, l'eau et le dioxyde de carbone. Dans ce groupe, (y) et (z) représentent la masse molaire des composés, ce qui est essentiel pour comprendre leurs caractéristiques thermodynamiques (Ex : R717).

I.4.6 Composés organiques insaturés

(x) = 11 correspondent aux composés d'éthane insaturés, tandis que (x) = 12 représentent les composés de propane insaturés. Les lettres à la fin des codes décrivent la structure moléculaire, ce qui permet de distinguer différents isomères (Ex : R1150).

I.4.7 Décoder les lettres finales

Les lettres majuscules et minuscules à la fin des codes peuvent fournir des informations supplémentaires sur la structure ou les proportions de mélange de certains réfrigérants. Cette précision est essentielle pour des applications spécifiques nécessitant une connaissance approfondie des caractéristiques des réfrigérants.

La codification des réfrigérants est un outil essentiel pour les professionnels du domaine, facilitant la sélection des réfrigérants appropriés en fonction de leurs caractéristiques spécifiques et de leurs applications prévues. Elle contribue également à la compréhension des enjeux environnementaux et de sécurité liés à ces substances.

I.5 GWP et ODP : Impact environnemental des fluides frigorigènes

Les fluides frigorigènes, essentiels aux systèmes de réfrigération et de climatisation, ont un impact environnemental significatif. Deux indicateurs clés, le Potentiel de Réchauffement Global (Global Warming Potential - GWP) et le Potentiel de Destruction de la Couche d'Ozone (Ozone Depletion Potential - ODP), sont utilisés pour évaluer cet impact.

I.5.1 GWP : Mesure du réchauffement climatique

Le GWP est un indicateur relatif qui évalue la capacité d'un gaz à effet de serre à piéger la chaleur par rapport au dioxyde de carbone (CO₂), utilisé comme référence avec un GWP de 1. Il est calculé sur une période de temps spécifique, généralement 100 ans. Le GWP relatif tient compte de la durée de présence atmosphérique (DPA) et des caractéristiques radiatives du gaz.

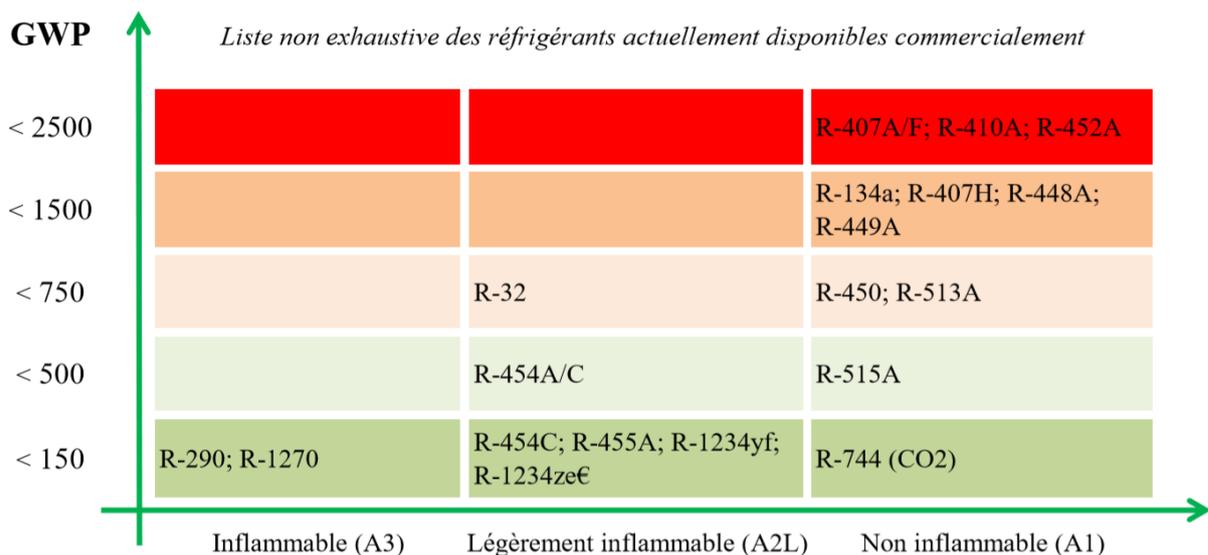


Figure I-1. Valeurs du GWP relatif d'après l'European Partnership for Energy and Environment [4].

Le GWP permet de mesurer l'impact d'un gaz sur le réchauffement climatique. Cependant, il est crucial de prendre en compte la DPA et les quantités émises pour une évaluation complète.

I.5.2 ODP : Impact sur la couche d'ozone

L'ODP, ou Potentiel de Destruction de la Couche d'Ozone, évalue la nocivité des fluides frigorigènes, en particulier des chlorofluorocarbures (CFC), sur la couche d'ozone. Le fluide de référence est le trichlorofluorométhane (R11 ou CFC11), avec un ODP de 1. Les

autres fluides ont leur ODP exprimé relativement à celui du R11. Les CFC ont généralement un ODP proche de 1, tandis que les composés bromés ont un ODP plus élevé (entre 5 et 15) et les hydrofluorocarbures (HCFC) ont un ODP plus bas (entre 0,005 et 0,2). Les fluides naturels et les HFC ont un ODP nul.

Tableau I.1. Potentiel de Destruction de la Couche d'Ozone (ODP) de certains réfrigérants courants [5].

Groupe	Fluide	ODP
	R11	1,00
	R12	1,00
CFC	R113	0,80 - 1,07
	R114	0,70 - 1,00
	R12B ₁	3,00 – 13,00
	R13B ₁	10,00 – 16,00
	R21	0,05
	R22	0,05
HCFC	R123	0,02
	R142b	0,06
	R23	0,00
	R32	0,00
	R125	0,00
HFC	R134a	0,00
	R143a	0,00
	R152a	0,00
	R500(R12/R152a)	0,63 - 0,75
Mélanges azéotropiques	R501(R12/R22)	0,53
	R502(R22/R115)	0,30 - 0,34
	R507(R125/R143a)	0,00
Mélanges quasi-azéotropes	R404A(0.44R125/0.52R143a/ 0.04R134a)	0,00
	R410A(0.5R32/0.5R125)	0,00
	FX40(0.1R32/0.45R125/0.45R143)	0,00
Mélanges zéotropes	R407A(0.2R32/0.4R125/0.4 R134a)	0,00
	R407B(0.1R32/R0.7R125/0.2R134a)	0,00
	R407C(0.23R32/0.25R125/0.52R134a)	0,00

Pour remédier aux problèmes d'appauvrissement de la couche d'ozone et d'effet de serre, des accords internationaux, tels que le Protocole de Montréal, ont été conclus. Ce protocole réglemente la production et la consommation de produits chimiques destructeurs de l'ozone. De plus, le Protocole de Kyoto, signé en 1997, exige la réduction progressive des gaz à effet de serre pour lutter contre le réchauffement climatique.

Ainsi, le choix des fluides frigorigènes doit tenir compte de leur GWP, de leur ODP, de leur quantité émise, et des réglementations internationales visant à préserver l'environnement et le climat mondial.

I.6 Aspects des applications des fluides frigorigènes

Lorsque nous abordons le domaine des fluides frigorigènes, il est essentiel d'examiner attentivement leurs aspects liés aux applications. Les utilisateurs de ces fluides doivent impérativement acquérir une compréhension approfondie des propriétés thermodynamiques associées, telles que les propriétés critiques, les densités, les enthalpies, les capacités calorifiques, etc. Cette connaissance revêt une importance capitale pour de nombreuses applications industrielles, notamment les systèmes de réfrigération, les cycles de Rankine organiques, les pompes à chaleur, les systèmes de climatisation, et bien d'autres. Elle permet de sélectionner avec discernement le fluide frigorigène optimal pour une application donnée, garantissant ainsi des performances accrues du système, qu'il s'agisse du coefficient de performance, de la consommation énergétique, ou de l'impact environnemental.

Prenons l'exemple concret d'un système de climatisation, l'une des applications courantes où les fluides frigorigènes sont utilisés comme agents de transfert de chaleur. Le cycle de climatisation s'articule autour de plusieurs composants clés :

1. Le Compresseur : Responsable de la compression adiabatique du fluide frigorigène, engendrant ainsi son élévation en température et en pression.
2. Le Condenseur : Chargé de refroidir le fluide frigorigène comprimé, le transformant ainsi en un état liquide lors d'une transformation isobare.
3. La Soupape de Détente : Permettant la détente irréversible du fluide liquide.
4. L'Évaporateur : Facilitant l'évaporation du fluide frigorigène selon une transformation isobare.

Le cycle de réfrigération à compression de vapeur, illustré dans les Figures I-2 et I-3, met en évidence ces composants et leur interaction au sein du système.

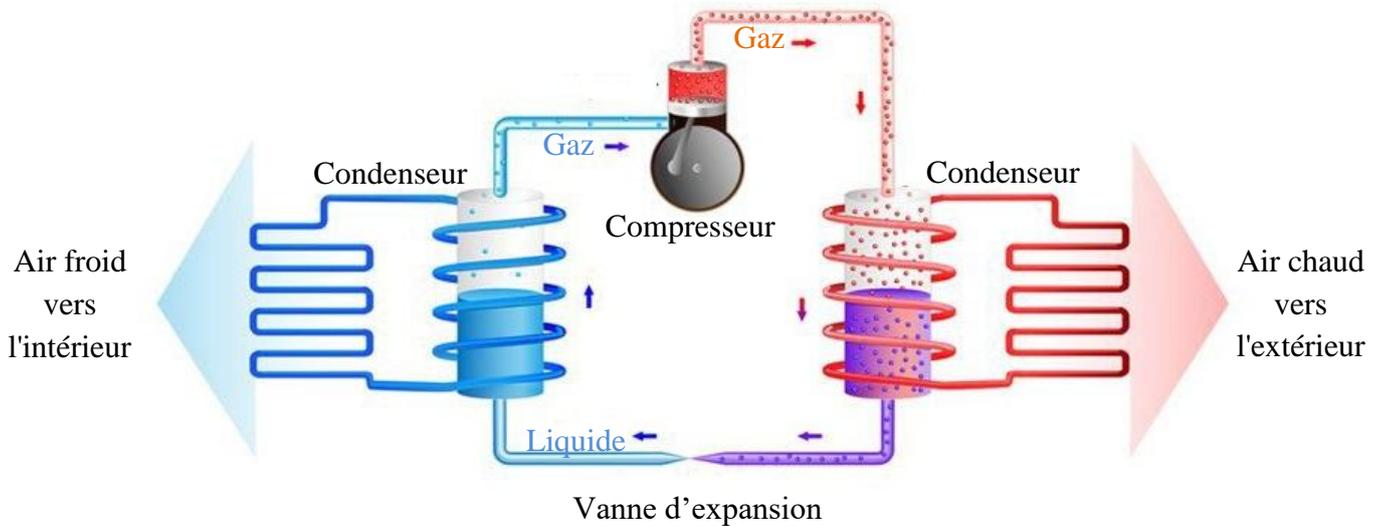


Figure I-2. Schéma du cycle de climatisation.

Le principal objectif d'un cycle de réfrigération est de transférer la chaleur d'une source froide vers un puits chaud, et cela en suivant des itérations distinctes, chaque itération adaptée aux besoins et aux conditions d'exploitation (Ciotta 2010). L'exemple d'un cycle couramment employé est le cycle de réfrigération à compression de vapeur. Ce cycle met en évidence les quatre composants fondamentaux mentionnés précédemment.

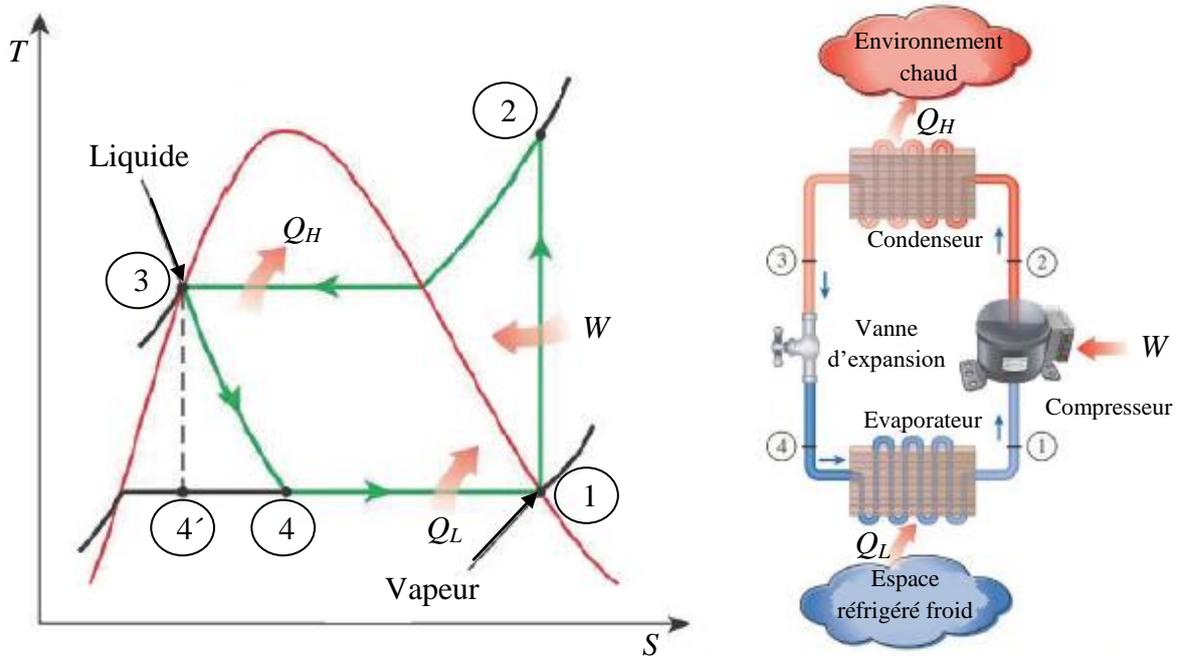


Figure I-3. Schéma d'un cycle de réfrigération à compression de vapeur et son diagramme T-s associé.

Ainsi, pour évaluer les performances d'un système, il convient d'utiliser le coefficient de performance (COP). Ce dernier se définit comme le rapport entre la chaleur utile (Q_L) et le travail fourni pour actionner le système (W). L'expression mathématique correspondante est la suivante :

$$COP = \frac{Q_L}{W} \quad I.1$$

Pour un système de réfrigération, l'expression devient :

$$COP = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} \quad I.2$$

Q_H représente la chaleur dégagée et Q_L la chaleur absorbée.

Dans le cas d'une pompe à chaleur, l'expression est obtenue en substituant Q_L dans le numérateur de l'équation I.2 par Q_H :

$$COP = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L} \quad I.3$$

I.7 Conclusion

Ce premier chapitre nous a permis de retracer l'histoire de la réfrigération industrielle, de comprendre les caractéristiques idéales d'un fluide frigorigène, de connaître la nomenclature des réfrigérants et de prendre conscience de l'impact environnemental des fluides frigorigènes. Il s'agit d'une introduction cruciale pour comprendre les enjeux liés aux fluides frigorigènes dans diverses applications industrielles.

CHAPITRE II EQUATIONS D'ETAT POUR LES SYSTEMES INDUSTRIELS

Ce chapitre offre un aperçu du développement des équations d'état permettant le calcul des propriétés thermodynamiques des fluides et des mélanges industriels. Il trace l'évolution de ces équations depuis leurs premières formulations au 19^{ème} siècle, mettant en lumière les hypothèses sous-jacentes qui décrivent l'organisation des systèmes matériels, leur utilité, et leur rôle dans les simulateurs de procédés.

Nous abordons diverses approches, y compris les équations d'état cubiques classiques, ainsi que les équations basées sur des modèles moléculaires. Parmi ces dernières, nous nous penchons particulièrement sur les équations d'état SAFT, dérivées de la théorie de Wertheim, elle-même fondée sur la perturbation appliquée aux potentiels d'interaction de paire. Dans les chapitres suivants, nous utiliserons l'équation PC-SAFT (Perturbed Chain - Statistical Associating Fluid Theory), pour modéliser les systèmes réfrigérants.

II.1 Évolution temporelle des équations d'état

Une équation d'état est une expression mathématique qui décrit comment la matière se comporte sous différentes conditions physiques. Elle établit une relation entre des propriétés d'état telles que la température T , la pression P et le volume V . Le terme "état" fait référence à la phase de la matière, qu'il s'agisse d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz. Les équations d'état sont essentielles pour décrire les propriétés thermodynamiques des fluides.

Les prochains paragraphes offrent un aperçu chronologique des équations d'état qui ont joué un rôle significatif dans l'histoire de la thermodynamique.

II.1.1 Loi des gaz parfaits et la théorie cinétique des gaz

- 1787

Au XVII^e siècle, Robert Boyle et Edme Mariotte ont formulé une équation basée sur des observations expérimentales, établissant une relation entre la pression P et le volume V d'un gaz lorsque la température T et la composition du gaz sont maintenues constantes :

$$T = \text{cte}: P_1V_1 = P_2V_2 \quad \text{II. 1}$$

En 1787, les expérimentations de Jacques Charles et, plus tard, en 1808, celles de Joseph-Louis Gay-Lussac, ont révélé que lorsque la pression d'un gaz est maintenue constante, le volume d'une quantité donnée de ce gaz varie proportionnellement à la température :

$$\text{à } P = \text{cte}: \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \text{II. 2}$$

$$\text{à } V = \text{cte}: \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad \text{II. 3}$$

Ces découvertes combinées ont donné naissance à la première équation d'état connue sous le nom de l'équation des gaz parfaits :

$$Pv = RT \quad \text{II. 4}$$

Dans cette équation, P représente la pression, V le volume molaire, T la température, et R la constante universelle des gaz parfaits, avec $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

L'équation des gaz parfaits s'avère adéquate pour décrire le comportement des gaz à basse pression, typiquement jusqu'à quelques atmosphères. Cependant, elle perd en précision lorsqu'elle est appliquée à des systèmes soumis à des pressions moyennes et élevées.

L'élaboration de cette équation est étroitement liée au développement de la théorie cinétique des gaz.

On peut représenter le gaz dilué, c'est-à-dire un gaz à basse pression. Il peut être envisagé comme un ensemble de N atomes ou de molécules identiques, tous en perpétuelle agitation aléatoire. Cette agitation est souvent qualifiée d'agitation moléculaire ou thermique. Dans un tel environnement, en raison de la faible pression qui règne, les particules n'interagissent que très faiblement les unes avec les autres.

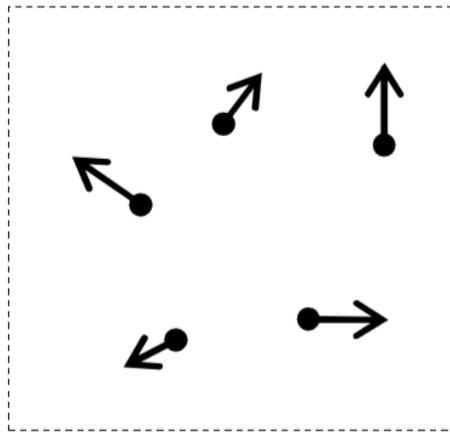


Figure II-1. Modèle du gaz parfait.

La pression au sein d'un gaz est générée par la force exercée par les molécules sur les parois de l'enceinte de volume V . Cette force résulte des multiples collisions élastiques entre les molécules et les parois de l'enceinte. En considérant que la distribution des vitesses des molécules est aléatoire et isotrope, il est possible d'établir que la pression est proportionnelle au carré de la vitesse quadratique moyenne des molécules, notée $\langle v \rangle$.

$$P = \frac{N}{3V} m \langle v \rangle^2 \quad \text{II. 5}$$

Par ailleurs, les molécules étant sans interaction entre elles, leur énergie potentielle est nulle. Ainsi, l'agitation thermique $(3/2) k_B T$ est due à la seule énergie cinétique E_c d'une molécule $((1/2) m \langle v \rangle^2)$. Du fait de l'absence d'interactions entre les molécules, leur énergie potentielle est négligeable. Par conséquent, l'agitation thermique, représentée par l'expression $(3/2) k_B T$, provient exclusivement de l'énergie cinétique d'une molécule, soit $(1/2) m \langle v \rangle^2$.

$$\frac{1}{2} m \langle v \rangle^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{II. 6}$$

Où k_B est la constante de Boltzmann ($R/N_{\text{avog}} = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K avec N_{avog} le nombre d'Avogadro $6,023 \cdot 10^{23}$ molécules/mole). En exploitant ces relations précédentes, nous pouvons dériver la loi des gaz parfaits :

$$P = \frac{N}{3V} m \langle v^2 \rangle = \frac{N}{V} k_B T = \frac{n N_{avog}}{V} k_B T = \frac{RT}{v} \quad \text{II.7}$$

Où, n est le nombre de moles (N/N_{avog}). La pression varie donc de façon hyperbolique avec le volume molaire dans le diagramme de Clapeyron (P, v).

Parmi les autres caractéristiques importantes des gaz parfaits, on peut noter :

- L'énergie interne et l'enthalpie ne dépendent que de la température T .
 - ✓ Pour les gaz monoatomiques tels que l'argon (Ar), l'hélium (He), le néon (Ne), etc., qui possèdent 3 degrés de liberté de translation des atomes :

L'énergie interne $U = (3/2) nRT$ et l'enthalpie $H = U + PV = (5/2) nRT$, ce qui entraîne des capacités calorifiques spécifiques à pression constante (C_p) et à volume constant (C_v) de $C_v = dU/dT = (3/2) nR$ et $C_p = dH/dT = (5/2) nR$.

-

- ✓ Pour les gaz diatomiques comme l'hydrogène (H_2), l'azote (N_2), l'oxygène (O_2), etc., qui ont un degré de liberté supplémentaire lié à la rotation de la molécule autour de son axe (considérée comme rigide) :

L'énergie interne $U = (5/2) nRT$ et l'enthalpie $H = (7/2) nRT$, ce qui se traduit par des capacités calorifiques spécifiques à pression constante (C_p) et à volume constant (C_v) de $C_v = (5/2) nR$ et $C_p = (7/2) nR$.

- Lorsqu'une transformation se déroule à température constante ($T = \text{constante}$), les variations d'énergie interne (ΔU) et d'enthalpie (ΔH) sont nulles.

II.1.2 Gaz réels

La principale distinction entre un gaz réel et un gaz parfait réside dans la capacité du gaz réel à être comprimé au point de subir un changement de phase, en passant à l'état liquide. Cela implique naturellement de remettre en question certaines des hypothèses fondamentales énoncées pour le gaz parfait. Contrairement au gaz parfait, un gaz réel occupe un volume spécifique et interagit avec son environnement de manière significative.

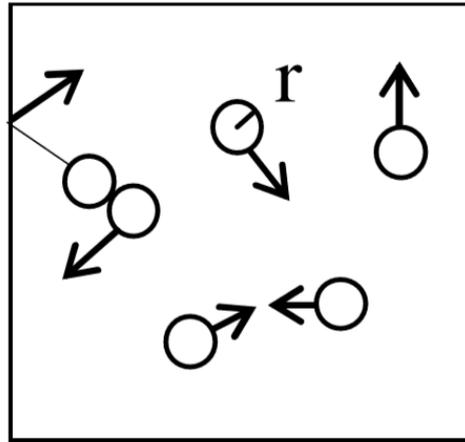


Figure II-2. Modèle du gaz réel

Lorsque nous comprimons un gaz, le volume molaire diminue, mais son comportement est fortement influencé par la température :

- Si la température T est supérieure à la température critique T_c , le fluide continue de se comprimer en restant sous forme gazeuse, mais la relation entre la pression P et le volume V , notée $P = f(V, T)$, s'éloigne considérablement de celle du gaz parfait.
- Si la température T est inférieure à la température critique T_c , la compression du gaz entraîne une liquéfaction partielle lorsque le volume atteint la valeur $v = v^G$. À mesure que le volume molaire diminue, les interactions et les collisions entre les molécules deviennent plus importantes. Au-delà d'un certain seuil critique pour la nucléation, cela conduit à la formation de noyaux, puis d'agrégats stables (gouttes) et organisés, qui finissent par fusionner pour former la phase liquide. La fraction liquide du gaz augmente progressivement à mesure que le volume molaire diminue. Lorsque le volume atteint $v = v^L$, seule la phase liquide subsiste. Si le volume molaire augmente à partir de la phase liquide, cela provoque la désorganisation de la phase liquide et le retour à la phase vapeur. Cependant, dans certaines conditions expérimentales, il est possible d'obtenir des états métastables du liquide (liquide sous tension) et de la vapeur (vapeur sursaturée).
- Lorsque la température est égale à la température critique T_c , la région horizontale du palier de liquéfaction se réduit à un point d'inflexion caractérisé par les valeurs (P_c, v_c, T_c) .

L'écart entre le comportement d'un gaz réel et la loi des gaz parfaits est quantifié à l'aide d'un facteur de compressibilité, Z :

$$Pv = Z \cdot RT \quad \text{avec } Z \neq 1$$

II. 8

Le diagramme de Clapeyron pour le CO₂ (Figure II-3) illustre clairement les changements qui surviennent lorsque le volume molaire diminue.

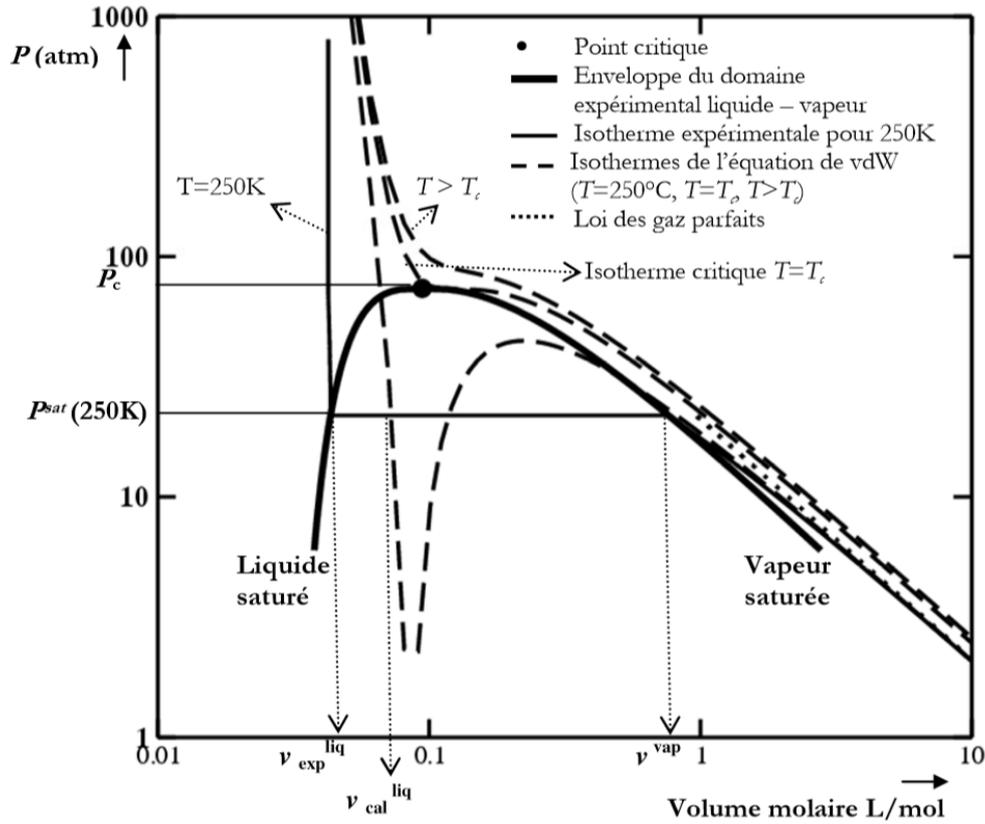


Figure II-3. Diagramme de Clapeyron du CO₂.

Ce diagramme présente plusieurs caractéristiques distinctes :

- La courbe représente la coexistence entre la phase liquide et la phase vapeur correspond à la courbe de saturation entre ces deux phases. Elle peut être modélisée sur une plage de températures restreinte à l'aide de l'équation d'Antoine ($\log_{10} P^{\text{sat}} = A - B/(T + C)$) ou d'autres corrélations applicables sur une plage de températures plus étendue, comme celle du DIPPR.

- Le point critique sur le diagramme montre une isotherme critique avec un point d'inflexion.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad \text{II. 9}$$

- Les états métastables du liquide (liquide sous tension) et de la vapeur (vapeur sursaturée) se situent à l'intérieur de la zone de coexistence des deux phases, ce qui est représenté par

les branches en traits discontinus le long de l'isotherme. Ils peuvent être observés expérimentalement, par exemple, dans une chambre à bulles.

- Les états stables et métastables des phases se caractérisent par un coefficient de compressibilité isotherme positif.

$$\chi_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \geq 0 \quad \text{II. 10}$$

Il est naturel de constater que la compressibilité isotherme est très faible pour la phase liquide, qui occupe des volumes molaires relativement faibles, tandis qu'elle est élevée pour la phase vapeur, qui se trouve dans des domaines de volume molaire élevés.

- L'état instable se localise à l'intérieur de la zone de coexistence des deux phases, comme illustré par la branche en pointillés le long de l'isotherme. Cette région se trouve dans des plages intermédiaires de volume molaire et n'est pas observable en pratique. L'état instable se caractérise par un coefficient de compressibilité isotherme négatif ($\chi_T < 0$).
- La condition de Maxwell exprime l'égalité des aires situées entre l'isotherme et la droite d'ordonnée P^{sat} ($\text{Aire}_1 = \text{Aire}_2$). Cette condition, connue sous le nom de condition de Maxwell, traduit la relation fondamentale entre une équation d'état et l'équilibre liquide-vapeur.

II.1.3 Equation d'état pour les gaz réels

- 1867

Pour mieux rendre compte de la transition liquide-vapeur observée dans les gaz réels, Hirn a apporté une modification à l'équation des gaz parfaits en proposant la relation suivante :

$$(P + \pi)(v - b) = RT \quad \text{II. 11}$$

Dans cette équation, le terme "covolume" (b) représente la fraction du volume molaire qui n'est pas réellement disponible en raison de la présence d'autres molécules. Cela traduit le fait qu'il est impossible de réduire le volume effectivement occupé par la matière à zéro. Quant à la "pression interne" (π), elle agit comme un terme correctif de la pression pour tenir compte de l'attraction mutuelle des molécules à courte distance.

II.1.3.a Gaz réels à molécules sphériques (gaz rares, méthane)

- 1870

Johannes van der Waals a observé que le facteur de compressibilité Z ne dépendait que des paramètres réduits T_r et P_r , où :

$$T_r = \frac{T}{T_c} \text{ et } P_r = \frac{P}{P_c} \quad \text{II. 12}$$

Cette observation a conduit à l'établissement de ce que l'on appelle la loi des états correspondants. Selon cette loi, toutes les substances ayant les mêmes coordonnées réduites (T_r , P_r) auront le même facteur de compressibilité Z . Autrement dit, les écarts par rapport aux lois du gaz parfait (ou les grandeurs résiduelles) ne dépendent que des coordonnées réduites.

La Figure II-4 présente des données expérimentales illustrant la coexistence de la masse volumique réduite en phases liquide et vapeur pour certains composants tels que l'argon, l'hélium, le méthane, etc. Il est évident que tous les fluides représentés dans cette figure suivent le même comportement, tel que décrit par la courbe tracée en ligne.

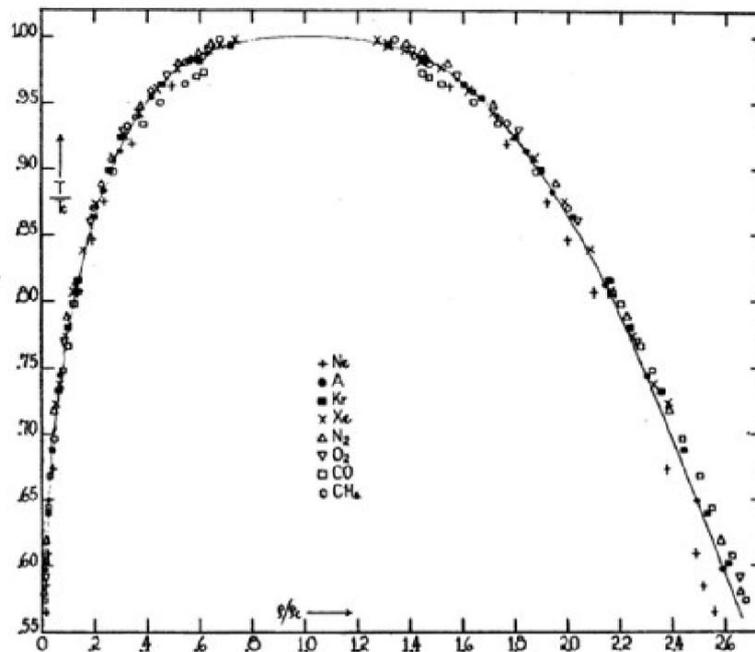


Figure II-4. Représentation universelle de la coexistence de la phase liquide et vapeur de certains fluides [6].

Si nous admettons ce principe pour le calcul de la masse volumique, il peut également être étendu à la détermination du coefficient de compressibilité, du coefficient de fugacité, ainsi qu'aux termes résiduels adimensionnels tels que l'enthalpie résiduelle $(H - H^{\text{idéal}}) / RT$, l'entropie résiduelle $(S - S^{\text{idéal}}) / R$ et la capacité calorifique résiduelle $(C_p - C_p^{\text{idéal}}) / R$, où "idéal" représente l'état du gaz parfait.

Par exemple, pour calculer l'enthalpie résiduelle, nous pouvons utiliser la relation suivante :

$$H_{res}(T, P) = \int_0^P \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad \text{II. 13}$$

En remplaçant le volume molaire par son expression dans l'équation II-8, nous obtenons :

$$v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = - \frac{RT^2}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \quad \text{II. 14}$$

Cela nous permet d'exprimer l'enthalpie résiduelle de la manière suivante :

$$\frac{H_{res}(T, P)}{RT} = - \int_0^P \frac{T}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P dP = - \int_0^{P_r} \frac{T_r}{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_P dP_r \quad \text{II. 15}$$

De même, pour calculer le coefficient de fugacité, nous pouvons écrire :

$$\ln \phi = \int_0^P \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP = \int_0^{P_r} \left(Z - \frac{1}{P} \right) \frac{dP_r}{P_r} \quad \text{II. 16}$$

Il est à noter que le facteur de compressibilité, obéissant à la loi des états correspondants et dépendant uniquement de T_r et de P_r , influence de la même manière l'enthalpie résiduelle et le coefficient de compressibilité. Toutefois, il est essentiel de comprendre que cette loi des états correspondants ne fournit qu'une approximation initiale, qui peut parfois s'avérer assez grossière, des termes résiduels. Les écarts deviennent particulièrement notables lorsqu'on l'applique dans les environs du point critique d'un fluide.

II.1.3.b Gaz réels à molécules non sphériques :

Lorsque les molécules ne sont pas sphériques, des écarts par rapport à la loi des états correspondants ont été observés. Cela a conduit à l'introduction d'un troisième paramètre pour tenir compte de la non-sphéricité des molécules. Plusieurs types de paramètres ont été proposés, notamment le facteur de compressibilité critique (Z_c) par Meissner et Seferian, ainsi que le paramètre (α_c) proposé par Riedel. Cependant, le paramètre qui a rencontré le plus de succès est le facteur acentrique de Pitzer, noté (ω). Ce facteur est défini comme :

$$\omega = -(\log P_r^{sat})_{T_r=0.7} - 1 \quad \text{avec} \quad P_r^{sat} = \frac{P^{sat}}{P_c} \quad \text{II. 17}$$

Le facteur de compressibilité peut alors être exprimé comme la somme de deux termes :

$$Z = Z^{(0)}(T_r, P_r) + \omega \cdot Z^{(1)}(T_r, P_r) \quad \text{II. 18}$$

Le premier terme, $Z^{(0)}$, représente le facteur de compressibilité pour des molécules sphériques, tandis que le second terme, $Z^{(1)}$, exprime la déviation par rapport à la sphéricité idéale des molécules. Les valeurs de $Z^{(0)}$ et $Z^{(1)}$ en fonction des coordonnées réduites T_r et P_r ont été compilées dans un tableau par Pitzer et al [7], alors que Edmister propose également ces valeurs sous forme de diagrammes. La Figure II-5 présente une illustration des facteurs acentriques pour quelques fluides tels que l'argon, le krypton et le xénon.

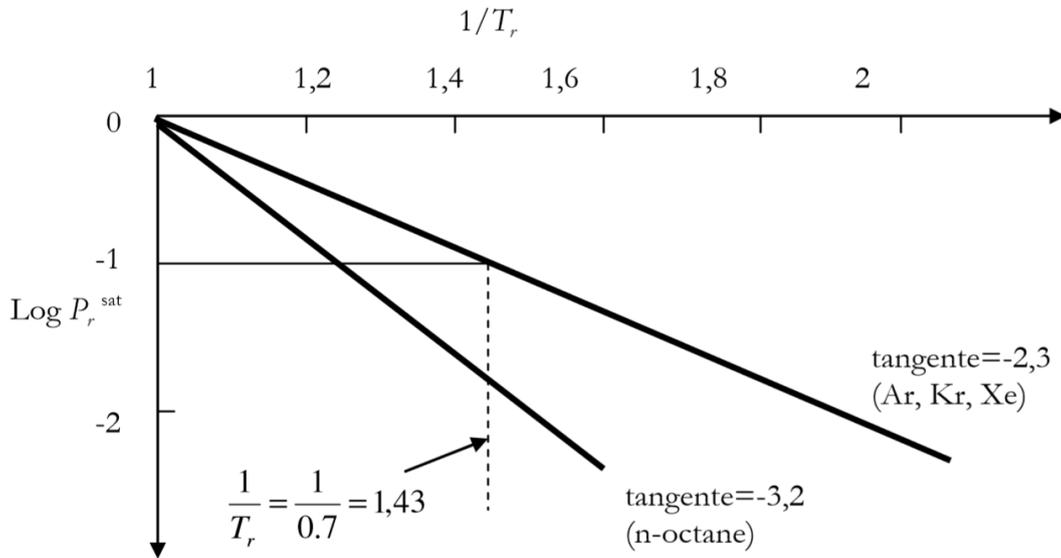


Figure II-5. Description du facteur acentrique de Pitzer [8].

II.1.4 Equations d'état cubiques

II.1.4.a Equation d'état de van der Waals

- 1873

En 1873, Johannes van der Waals [9] a formulé l'équation d'état qui porte son nom. Cette équation met en évidence une relation inversement proportionnelle entre la pression interne π et le carré du volume molaire. Elle peut être exprimée comme suit :

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad \text{II. 19}$$

Où encore,

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} = P_{rep} + P_{attr} \quad \text{II. 20}$$

Dans cette équation, les paramètres a et b sont des constantes spécifiques à chaque substance. Le paramètre a, parfois appelé pression de liaison, mesure la force d'attraction entre les molécules. Quant au paramètre b, il représente le covolume, comme mentionné précédemment. Le terme (v - b) est dénommé volume moléculaire effectif et intervient dans la contribution à la répulsion entre les molécules, comme illustré dans la Figure II-6.

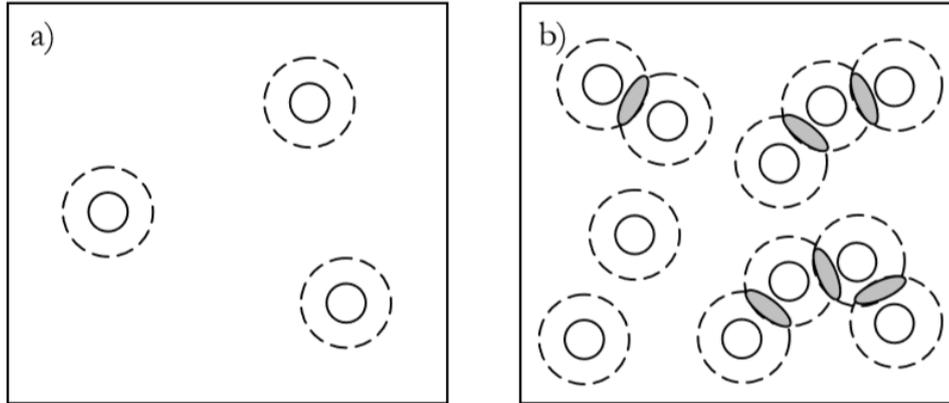


Figure II-6. Le volume soustrait autour de chaque sphère dure. a) basses densités, b) hautes densités.

L'équation de van der Waals est également considérée comme une équation d'état cubique, car dans la région de coexistence des phases liquides et gazeuses en équilibre, elle permet de trouver trois solutions ou racines réelles pour un volume donné à une température donnée. Les deux valeurs extrêmes correspondent aux volumes molaires du liquide et du gaz, comme illustré dans le diagramme de Clapeyron pour un corps pur (Figure II-3).

Cependant, au-delà du point critique, l'équation de van der Waals n'a qu'une seule racine réelle positive, comme le montre également la Figure II-3. Cette solution est généralement supérieure au covolume b. Pour une isotherme critique ($T=T_c$), la solution correspond au volume molaire critique v_c [10].

Il est important de noter que, malgré son importance historique, l'équation de van der Waals n'est pas précise sur le plan quantitatif. Par exemple, elle prédit une valeur constante pour le facteur de compressibilité critique, qui est égale à $3/8 = 0.375$ pour tous les fluides, comme exprimé par l'équation :

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} \quad \text{II. 21}$$

La détermination expérimentale du facteur de compressibilité critique (Z_c) pour divers hydrocarbures a montré des variations significatives, s'étalant de 0.24 à 0.29. Cette plage de valeurs devient encore plus large lorsque l'on considère d'autres fluides qui ne sont pas des

hydrocarbures. De plus, les prédictions des pressions de saturation basées sur l'équation de van der Waals se sont révélées inexactes.

Ces limitations ont incité de nombreux chercheurs à entreprendre des modifications de l'équation de van der Waals dans le but d'accroître sa précision. Trois axes d'amélioration ont été explorés : ajustement de la dépendance en température du paramètre a , adaptation du paramètre b , et intégration de corrections liées au volume. Nous n'aborderons pas en détail cette dernière correction, mais nous encourageons le lecteur à consulter la synthèse exhaustive de ces travaux dans l'ouvrage de référence de Vidal [8].

II.1.4.b Détermination des paramètres des équations d'état cubique

L'établissement des paramètres des équations d'état cubiques, y compris des autres équations, peut être accompli de deux manières fondamentales :

- Adaptation aux données expérimentales : Cette première approche consiste à sélectionner les paramètres de l'équation de manière à reproduire des données obtenues par des expériences réelles. Le plus souvent, ces données incluent la pression de vapeur saturante et les densités des phases liquide ou gazeuse. Pour l'équation de Van der Waals, dont les coefficients demeurent indépendants de la température, une seule température est nécessaire pour ajuster ces paramètres. Cependant, dans le cas d'autres équations d'état où les paramètres varient avec la température, une régression est effectuée sur une plage de température donnée pour déterminer ces valeurs.
- Application de la condition d'inflexion au point critique : Cette deuxième méthode, qui est souvent recommandée pour sa robustesse, repose sur la condition d'inflexion des isothermes observées au point critique. Cette approche garantit une meilleure adéquation avec les comportements réels des fluides à des températures élevées.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad \text{II. 22}$$

Pour l'équation de Van der Waals, cela conduit à des expressions spécifiques pour les paramètres a et b :

$$a = \frac{27 (RT_c)^2}{64 P_c} \quad \text{et} \quad b = \frac{1 RT_c}{8 P_c} \quad \text{II. 23}$$

II.1.4.c Principales équations d'état cubique utilisées dans l'industrie

Les équations d'état cubiques jouent un rôle essentiel dans l'industrie pour calculer les équilibres liquide-vapeur. Bien que l'équation de van der Waals ait été à la base de ces modèles, elle a été améliorée au fil du temps, en particulier en ce qui concerne les expressions de a et b. Les équations d'état cubiques présentées dans cette section partagent toutes une forme commune :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{(v + c_1b)(v + c_2b)} \quad \text{II. 24}$$

$$a = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T) \quad \text{II. 25}$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad \text{II. 26}$$

Modèle	Ω_a	Ω_b	c_1	c_2	$\alpha = f(T_r)^*$	M_0	M_1	M_2	Z_C
VDW	27/64	1/8	0	0	1	-	-	-	0,375
RK	0,42748	0,08664	0	1	$\sqrt{T_r}$	-	-	-	1/3
SRK	0,42748	0,08664	0	1	$(1 + m(1 - \sqrt{T_r}))^2$	0,47979	1,57400	-0,17600	1/3
PR	0,45724	0,07780	$1 - \sqrt{2}$	$1 + \sqrt{2}$	$(1 + m(1 - \sqrt{T_r}))^2$	0,37464	1,54226	-0,26992	0,307

$$(*) : m = M_0 + M_1\omega + M_2\omega^2$$

Tableau II.1. Valeurs de paramètres utilisés dans quelques équations cubiques.

- **1949 :**

Redlich et Kwong (RK) [11] ont introduit une modification empirique de l'expression du terme d'attraction de Van der Waals en faisant varier le paramètre a en fonction de la température. Cette équation (RK) s'est avérée plus précise que Van der Waals, notamment pour la phase vapeur, bien qu'elle n'ait pas apporté d'amélioration significative dans le calcul des équilibres liquide-vapeur. Elle est adaptée pour estimer les propriétés des

gaz dans un certain intervalle de température et de pression réduites, en excluant la région critique.

- **1964 :**

Wilson [12] a effectué des modifications de l'équation en y intégrant le facteur acentrique de Pitzer, noté ω , dans le terme attractif. Cette adaptation a été réalisée en examinant comment le comportement des fluides évoluait à différentes températures réduites.

- **1972 :**

Soave a suivi la démarche de Wilson en introduisant une modification dans l'équation de Redlich-Kwong (RK). Au lieu du terme $T^{-1/2}$ dans le terme attractif de l'équation RK, Soave a introduit une fonction α qui dépend du facteur acentrique ω et de la température (T).

L'équation résultante, connue sous le nom d'équation de Soave-Redlich-Kwong [13], est encore largement utilisée dans l'industrie pour résoudre divers problèmes. Cependant, elle conserve la même valeur pour le facteur de compressibilité critique ($Z_c = 0,333$), ce qui la rend moins précise par rapport aux valeurs expérimentales observées. Cette imprécision se manifeste principalement dans le calcul des volumes molaires, en particulier pour la phase liquide. Malgré cela, elle présente une amélioration significative dans la représentation des lois de tension de vapeur, sauf à de très basses températures réduites.

- **1976 :**

Peng et Robinson [14] ont développé une nouvelle équation d'état en apportant des modifications spécifiques dans le terme d'attraction. Leurs objectifs étaient les suivants :

- Exprimer les paramètres de l'équation en fonction des propriétés critiques et du facteur acentrique.
- Obtenir des résultats précis près du point critique, en particulier pour le calcul du facteur de compressibilité et de la densité liquide.
- Éviter l'utilisation de règles de mélange complexes, en se limitant à un seul paramètre binaire indépendant de la température, de la pression et de la composition.
- Assurer l'applicabilité de l'équation pour tous les calculs relatifs aux propriétés des fluides dans les procédés liés au gaz naturel.

De nombreuses autres modifications de l'équation d'état ont été proposées dans la littérature [8,15], notamment celles impliquant des variations du paramètre d'attraction a en fonction de la température, des ajustements du terme d'attraction, ou encore des translations du volume pour corriger la surestimation du volume molaire liquide. Toutes ces modifications visent à améliorer la précision de l'équation d'état et à la rendre plus adaptée aux besoins industriels.

II.1.4.d Domaines d'application

Les équations de Peng-Robinson et de Soave-Redlich-Kwong jouent un rôle crucial dans l'industrie, en particulier dans les domaines du raffinage et de la simulation des réservoirs. Leurs principaux avantages résident dans leur capacité à fonctionner avec un ensemble minimal de données expérimentales, telles que les points critiques et le facteur acentrique. De plus, elles permettent des simulations relativement rapides, ce qui les rend très pratiques pour estimer les équilibres entre phases liquides et vapeur, en particulier pour les hydrocarbures. Ces équations sont essentielles pour la conception des procédés industriels.

Cependant, il est important de noter qu'elles présentent certaines limitations significatives. Par exemple, elles ont tendance à sous-estimer les densités liquides réelles, ce qui peut entraîner des inexactitudes dans les calculs. De plus, ces équations ne sont pas adaptées aux fluides non hydrocarbures, en particulier les fluides polaires, où leurs paramètres ne sont pas appropriés. Par conséquent, bien que largement utilisées, ces équations doivent être appliquées avec prudence et leur utilisation doit être adaptée en fonction des caractéristiques spécifiques des composés étudiés.

II.1.4.e Application des équations d'états cubiques aux mélanges

L'extension des équations d'état cubiques aux mélanges est une étape importante pour leur utilisation dans la modélisation de systèmes réels. Pour réaliser cette extension, des règles de mélange doivent être introduites, permettant de calculer les paramètres du mélange en fonction de ceux des composants purs. Bien que les règles de mélange de van der Waals soient couramment utilisées pour prédire les propriétés thermodynamiques des mélanges, elles ne donnent pas toujours des résultats précis, en particulier pour les systèmes complexes.

Au cours des dernières décennies, des efforts ont été déployés pour développer des règles de mélange plus sophistiquées, notamment pour les mélanges contenant des composants

polaires. Dans ce contexte, nous allons d'abord examiner les règles de mélange classiques, puis nous explorerons quelques-unes des règles de mélange plus complexes qui ont été proposées pour mieux représenter les équilibres de phase dans les mélanges complexes.

a) Règles de mélange classiques

Les règles de mélange classiques, avec la règle de mélange de Van der Waals en particulier, sont souvent utilisées pour calculer les coefficients de mélange (a_m et b_m) dans les mélanges :

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad \text{II. 27}$$

$$b_m = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j (b_{ii} + b_{jj}) (1 - l_{ij}) \quad \text{II. 28}$$

Où k_{ij} et l_{ij} sont les paramètres d'interaction binaire qui expriment les forces d'interaction exercées entre les différents types de particules i et j qui constituent le mélange. La règle de mélange de Van der Waals repose sur des paramètres d'interaction binaires (k_{ij} et l_{ij}) qui expriment les forces d'interaction entre différents types de particules dans le mélange. Malheureusement, la prédiction de ces paramètres à partir des propriétés des composants purs est difficile, et ils doivent souvent être régressés à partir de données expérimentales spécifiques au binaire considéré. l_{ij} est pris égal à zéro, ce qui permet d'écrire le second coefficient sous la forme :

$$b_m = \sum_i x_i b_{ii} \quad \text{II. 29}$$

Les règles de mélange classiques sont généralement applicables aux systèmes se rapprochant de l'idéalité ou pouvant être décrits par la théorie de la solution régulière. Cependant, la plupart des systèmes industriels sont polaires ou présentent des déviations significatives par rapport à l'idéalité. Dans de tels cas, l'utilisation de modèles de coefficients d'activité peut être une option, mais ces modèles sont souvent limités à des gammes de pression relativement basses.

Pour les systèmes à haute pression, les règles de mélange complexes offrent une alternative prometteuse. Nous allons maintenant explorer ces règles de mélange plus avancées.

b) Règles de mélange complexes

Les règles de mélange complexes, introduites par Vidal en 1978 et développées plus en détail par Huron et Vidal en 1979 [16], représentent une avancée significative dans la

modélisation des mélanges, en particulier pour les systèmes polaires. Elles combinent une équation d'état avec un modèle de coefficient d'activité, ce qui présente l'avantage de couvrir une large gamme de pressions, y compris les conditions proches du point critique. L'idée sous-jacente est de tirer parti des avantages des deux types de modèles : les modèles de coefficient d'activité sont particulièrement efficaces pour décrire les systèmes polaires, tandis que les équations d'état conviennent à l'ensemble des gammes de pression, y compris les conditions critiques.

Cette combinaison est réalisée en utilisant l'expression de l'enthalpie libre d'excès, calculée à partir d'une équation d'état, pour développer une règle de mélange. Cette règle de mélange complexe permet de reproduire les mêmes résultats que les modèles de coefficient d'activité traditionnels :

$$G^{ex} = RT \left(\ln \Phi - \sum x_i \ln \Phi_i \right) \quad \text{II. 30}$$

Où Φ et Φ_i représentent respectivement les coefficients de fugacité de la solution et du constituant i pur. Applicables avec des modèles comme Wilson [12], NRTL [17] ou UNIQUAC [18], ces règles de mélanges ont permis de décrire avec succès des solutions fortement non idéales. Ces règles sont associées à un état de référence pour lequel le modèle avec règle de mélange complexe tend vers le modèle de coefficient d'activité.

Huron et Vidal ont introduit une nouvelle règle en 1979, en utilisant un état de référence à pression infinie.

$$P \longrightarrow \infty \quad v \longrightarrow b \text{ et } G^{ex} \longrightarrow \text{mod}G_{\gamma}^{ex}$$

$$a = b \left[\sum x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{G_{\gamma}^{ex}(T, x_i)}{C^*} \right] \quad \text{et} \quad b = \sum_i x_i b_i \quad \text{II. 31}$$

Dans cette approche, les paramètres "a" et "b" sont déterminés différemment par rapport aux méthodes de régression directe utilisant uniquement des modèles de coefficient d'activité. Par conséquent, les paramètres obtenus grâce à l'approche Huron-Vidal ne concordent pas avec les paramètres généralement utilisés dans les tables de l'excès d'énergie libre de Gibbs (G^{ex}) à basse pression, telles que celles publiées par DECHEMA.

Divers chercheurs ont entrepris des efforts pour remédier à ces lacunes. Parmi eux, les travaux de Michelsen [19] en 1990, qui ont conduit au développement du modèle MHV1, puis du modèle MHV2 (Modified Huron-Vidal second-order), ont rencontré un succès notable. Ces modèles ont présenté l'avantage de pouvoir utiliser les tables de coefficients

d'activité existantes et de réaliser des prédictions en l'absence de données expérimentales grâce à une combinaison avec la méthode de contribution de groupe UNIFAC.

D'autres règles de mélange, comme celles de Wong et Sandler [20–22] en 1983, 1992a, et 1992b, ainsi que le modèle PSRK proposé par Chen et al. [23] en 2002, ont également été développées pour améliorer la modélisation des mélanges complexes en thermodynamique.

Dans la règle MHV2, l'état de référence est l'état à pression nulle.

$$P \longrightarrow 0 \qquad G_0^{ex} \longrightarrow modG_\gamma^e$$

Extrapolation pour le calcul d'une solution liquide

$$\alpha = \sum x_i \alpha_i + \frac{1}{q_i} \left[\frac{G_\gamma^{ex}(T, P = 0, x_i)}{RT} + \sum x_i \ln \frac{b}{b_i} \right] \quad (\text{MHV1}) \quad \text{II. 32}$$

$$q_i \left(\alpha - \sum x_i \alpha_i \right) + q_2 \left(\alpha^2 - \sum x_i \alpha_i^2 \right) = \frac{G_\gamma^{ex}(T, P = 0, x_i)}{RT} + \sum x_i \ln \frac{b}{b_i} \quad (\text{MHV2}) \quad \text{II. 33}$$

En résumé, les règles de mélange complexes présentent plusieurs avantages significatifs. Elles n'ont pas de limitation en termes de pression ou de nature des constituants, qu'ils soient polaires ou non polaires. De plus, elles offrent une excellente capacité d'extrapolation, une faible sensibilité des paramètres d'interaction binaire à la température, et la possibilité de réutiliser les coefficients d'interaction binaire existants, qui ont été déterminés à basse pression à l'aide de modèles de coefficients d'activité.

Cependant, ces règles de mélange complexes présentent également quelques inconvénients. Pour estimer les propriétés d'une solution liquide à très basse pression ($P \rightarrow 0$), une procédure d'extrapolation est nécessaire. De plus, elles ne respectent pas la dépendance quadratique du second coefficient du Viriel. Cet inconvénient a été résolu grâce à la règle de mélange de Wong et Sandler, comme l'a souligné Sandler [24] en 1994 et Valderrama [15] en 2003.

II.1.5 Conclusion sur les équations d'état classiques

En conclusion, les propriétés physico-chimiques des fluides purs et de leurs mélanges jouent un rôle essentiel dans la conception et l'optimisation des procédés industriels. Les

simulateurs de procédés sont devenus des outils indispensables pour le développement de ces modèles.

Les équations d'état, en particulier les équations d'état classiques à forme cubique, offrent la possibilité de calculer ces propriétés à diverses pressions. Leur capacité à représenter les équilibres entre phases dans les mélanges et leur ré-solubilité numérique sont des atouts indéniables. Cependant, elles sont basées sur des approximations théoriques importantes et ont des limites en termes de prédiction. De plus, elles nécessitent la connaissance des coordonnées critiques des corps purs et la détermination de paramètres d'interaction binaire pour les mélanges. Cette approche présente des limitations pour des problèmes industriels impliquant des macromolécules biologiques, des polymères, des fluides lourds, des systèmes ioniques tels que les liquides ioniques, dont les coordonnées critiques ne sont souvent pas disponibles.

Dans la suite de cette discussion, nous aborderons les équations moléculaires basées sur la mécanique statistique, en mettant en lumière une équation d'état SAFT qui offre une approche alternative pour la modélisation des propriétés des fluides et des mélanges.

II.2 Equations d'état basées sur la thermodynamique statistique

De nombreuses équations d'état couramment utilisées dans l'industrie aujourd'hui peuvent être retracées jusqu'à l'équation originale de van der Waals (Équation II.24). Bien que des modifications aient été apportées pour différencier ces équations d'état et qu'elles aient été couronnées de succès dans divers systèmes, la famille d'équations dérivées de l'équation originale de van der Waals sera toujours limitée par la nature du fluide de référence moléculaire sphérique [25].

Une telle représentation, ne peut pas prendre en compte la forme non sphérique de nombreux composés industriels. Une limitation évidente de ce fluide de référence, comme illustré dans la Figure 2.1, réside dans sa tendance à surestimer les volumes moléculaires, ce qui a une influence sur le degré d'interactions répulsives et dispersives entre ces molécules. De plus, ce fluide de référence ne peut pas rendre compte des principales sources de comportement non idéal, notamment les effets de l'association et des interactions polaires fortes.

Comme précédemment mentionné, l'utilisation de simulateurs de procédés, qui exigent des modèles thermodynamiques précis pour reproduire avec exactitude les équilibres de phases,

a bénéficié des progrès significatifs réalisés dans les domaines de la mécanique statistique et de la théorie des fluides moléculaires. Ces avancées ont conduit au développement de plusieurs équations d'état plus robustes sur le plan fondamental, conçues pour prendre en compte ces effets. Parmi ces équations d'état, celle qui occupe une place centrale dans cette recherche est la PC-SAFT.

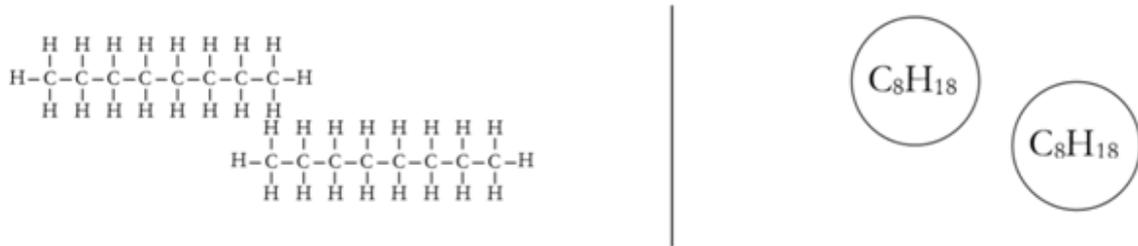


Figure II-7. Représentation de deux molécules de n-octane utilisant le fluide de référence de sphères dures de type EOS de van der Waals.

Dans les sections à venir, nous examinerons et discuterons le développement du SAFT jusqu'à son utilisation dans ce travail, à savoir le PC-SAFT.

II.2.1 Origines de la SAFT

La Théorie Statistique des Fluides Associatifs, ou SAFT, tire son origine de la théorie moléculaire des fluides associatifs, en particulier dans les théories de perturbation mécanique statistique développées dans les années 1970 et 1980. Ces théories apportent une compréhension fondamentale de la relation entre les interactions moléculaires et le comportement global des fluides, offrant ainsi des modèles aux capacités prédictives accrues.

Le modèle SAFT d'origine, a été élaboré par le groupe de recherche dirigé par Chapman dans deux articles distincts [26,27]. Il repose sur les théories de perturbation publiées par Wertheim [28–31] dans une série d'articles entre 1984 et 1986. Dans les travaux de Wertheim, une expression simplifiée pour l'énergie de Helmholtz résiduelle d'un mélange a été développée sous forme de série d'intégrales dans les fonctions de distribution moléculaire et le potentiel d'association. L'énergie de Helmholtz résiduelle constitue un point de départ idéal pour dériver des équations d'état basées sur les molécules, car les expressions nécessaires aux calculs des équilibres de phases (c'est-à-dire P et μ) peuvent être

déterminées facilement par différenciation appropriée [32]. Chapman et al. [27] ont utilisé la théorie de perturbation du premier ordre de Wertheim pour élaborer un modèle d'équation d'état adapté aux fluides associatifs.

II.2.1.a Fluide de référence de Chapman

Contrairement aux équations d'état basées sur l'équation originale de van der Waals qui utilisent un fluide de référence simple composé de sphères dures, Chapman et al ont adopté une approche différente en utilisant un fluide de référence qui prend en compte à la fois la forme moléculaire (ou la longueur de chaîne) et l'association moléculaire. Cette approche fondamentale intègre de manière inhérente les principaux effets de la forme non sphérique et de l'association moléculaire, qui étaient auparavant négligés par les équations d'état de type van der Waals.

Le fluide de référence est considéré comme étant un mélange de sphères présentant un potentiel de Lennard-Jones de magnitude ϵ , caractérisées par un diamètre de segment σ . Chapman et son équipe ont introduit deux types de liaisons sur ces sphères : des liaisons de type covalent pour former des chaînes et des liaisons d'association pour représenter l'attraction intermoléculaire. Chaque chaîne est constituée d'un fluide de m sphères ou segments, définissant ainsi sa longueur de chaîne. Ces trois paramètres de corps pur sont essentiels pour modéliser un fluide pur non associatif, comme illustré en détail dans la Figure II.8.

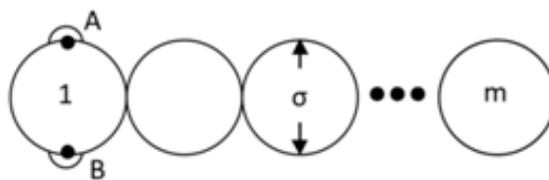


Figure II-8. Modèle de molécule en chaîne composé de m segments de diamètre caractéristique σ , avec deux sites d'association A et B.

L'extension aux mélanges non associatifs de sphères de Lennard-Jones est réalisée à l'aide de la théorie d'un-fluide (One-fluid theory) de Van der Waals. Cette approche consiste à dériver les paramètres d'un corps pur hypothétique noté f , possédant les mêmes propriétés résiduelles que le fluide réel. Les propriétés hypothétiques sont obtenues en se basant sur les

équations II.34 et II.35, en appliquant les règles de mélange définies par les équations II.36 et II.37:

$$\sigma_f^3 = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \sigma_{ij}^3}{(\sum_i x_i m_i)^2} \quad \text{II. 34}$$

$$\epsilon_f \sigma_f^3 = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \sigma_{ij}^3 \epsilon_{ij}}{(\sum_i x_i m_i)^2} \quad \text{II. 35}$$

$$\epsilon_{ij} = \xi_{ij} (\epsilon_{ii} \epsilon_{jj})^{1/2} \quad \text{II. 36}$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad \text{II. 37}$$

Les emplacements potentiels pour l'association sur une molécule sphérique donnée ou un segment au sein d'une chaîne sont identifiés comme montré dans la Figure II.8, avec plusieurs contraintes appliquées au mécanisme d'association en raison de la nature de la théorie des perturbations du premier ordre utilisée. Tout d'abord, l'association entre deux sites n'est possible que lorsque la distance entre les molécules et leur orientation est favorable, et la force de l'association, ϵ^{AB} , caractérise le degré d'association. Deuxièmement, l'activité d'un site d'association est indépendante de toute liaison à un autre site sur la même molécule. De plus, les molécules associées dans le fluide de référence sont autorisées à former des agrégats ramifiés ou en chaîne, mais elles ne peuvent pas former de cycles, et la force d'association est indépendante de cette orientation. Enfin, trois approximations concernant les obstacles stériques sont imposées [28,29] :

- Si deux molécules sont suffisamment proches pour que le site A de la molécule i s'associe avec le site B de la molécule j, les noyaux répulsifs de ces molécules empêchent toute troisième molécule k de s'approcher suffisamment pour former des liaisons d'association à A ou B.
- Les sites individuels ne peuvent pas former de multiples liaisons.
- Deux molécules ne peuvent pas partager plus d'une liaison.

Les mécanismes mentionnés ci-dessus sont illustrés dans la Figure II.9.

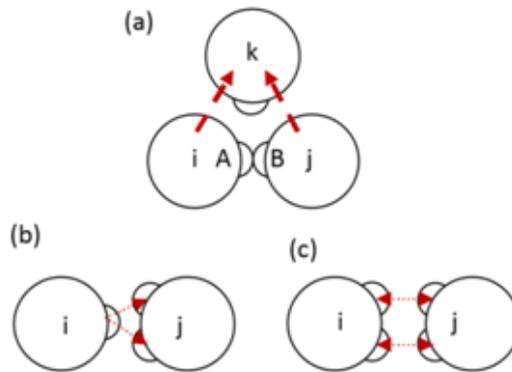


Figure II-9. Approximations de l'entrave stérique ; (a) La répulsion des noyaux empêche la liaison de plusieurs molécules à un même site. (b) Un site ne peut pas former de multiples liaisons. (c) Aucune double liaison ne peut exister.

La force de liaison est quantifiée en utilisant un potentiel de puits carré (square-well) et définie à l'aide de deux paramètres du corps pur ; à savoir l'énergie d'association, ϵ^{AB} , et le volume d'association, κ^{AB} . Le premier mesure la profondeur du puits carré, tandis que le second peut être lié à sa largeur, r^{AB} , comme représenté dans la Figure II.10.

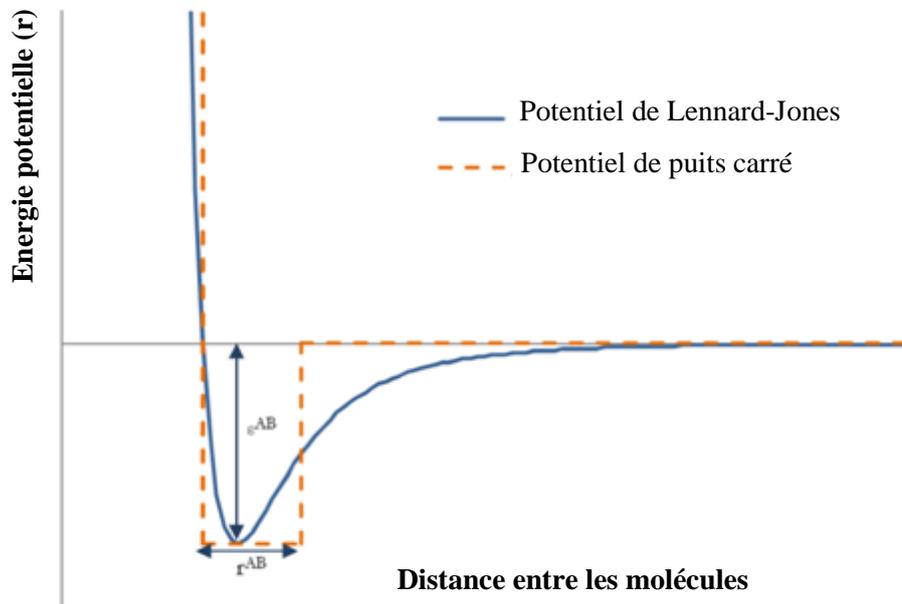


Figure II-10. Représentation graphique des potentiels de Lennard-Jones (pour les segments de fluide de référence) et des puits carrés (pour la force de liaison d'association).

Avec le fluide de référence bien défini, les paramètres indépendants de la température nécessaires pour décrire un fluide pur ou un mélange, qu'il s'agisse de composants associatifs ou non associatifs, peuvent être résumés de la manière suivante : pour les composants purs non associatifs, il faut connaître le diamètre du segment (σ), l'énergie d'interaction de Lennard-Jones (ϵ/k) et le nombre de segments dans la chaîne (m). Les effets d'association sont pris en compte en spécifiant deux paramètres supplémentaires, à savoir l'énergie d'association (ϵ^{AB}) et le volume d'association (κ^{AB}).

Les paramètres des corps purs sont ajustés en fonction des données de pression de vapeur et de densité liquide des corps purs, tandis que les paramètres d'association sont ajustés en fonction des équilibres de phase en vrac. La définition des paramètres du modèle nécessite également la spécification de la structure de l'équation d'état elle-même.

II.2.1.b Equation d'état de Chapman

Comme mentionné précédemment, l'équation d'état SAFT est définie en termes de l'énergie de Helmholtz résiduelle, comme l'illustre l'équation II.38 :

$$A^{res} = A^{seg} + A^{chain} + A^{assoc} \quad \text{II.38}$$

Le terme A^{seg} représente les interactions entre les segments, le terme A^{chain} prend en compte les liaisons covalentes entre les segments du fluide, tandis que le dernier terme A^{assoc} reflète les effets d'association et les liaisons hydrogène. En l'absence de liaisons hydrogène, c'est-à-dire dans les systèmes non associatifs, la contribution due à l'association est nulle.

Dans le cadre de cette étude axée sur les systèmes non associatifs, nous négligeons la contribution du dernier terme dans notre modèle.

a) Terme de Segment

Le terme relatif aux segments représente la contribution à l'énergie résiduelle de Helmholtz des segments qui n'entrent pas en association. Chapman et al. ont considéré ces segments comme des sphères dures interagissant selon un potentiel de Lennard-Jones, puis les ont divisés en deux parties : la contribution due aux sphères dures et les effets dispersifs. Le terme des sphères dures (Équation II.40) utilisé est celui proposé par Carnahan et Starling [33] en fonction de la fraction de remplissage (Packing fraction) des segments (Équation II.41), et il est applicable aux corps purs et aux mélanges. Cette densité réduite peut être étendue aux mélanges en utilisant les règles de mélange de la théorie du fluide

unique de van der Waals, en remplaçant le nombre de segments par le terme de sommation dans l'Équation II.39. Le diamètre des segments (d) dans l'Équation II.41 est le diamètre dépendant de la température, une fonction générique des paramètres propres à chaque composant pur σ , ε/k et m .

$$A_0^{seg} = A_0^{hs} + A_0^{disp} \quad \text{II. 39}$$

$$\frac{A_0^{hs}}{RT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad \text{II. 40}$$

$$\eta = \frac{\pi N_{av}}{6} \rho d^3 m \quad \text{II. 41}$$

La contribution de dispersion est calculée à partir de données de simulation moléculaire du fluide de référence considéré (dans ce cas, des sphères de Lennard-Jones), ce qui permet d'obtenir plusieurs expressions possibles. Chapman et ses collaborateurs ont choisi d'utiliser la corrélation empirique établie par Cotterman et al [34] pour ce calcul.

b) Terme de chaîne

La contribution de la formation de liaisons covalentes à l'énergie résiduelle est donnée dans l'Équation II.42 et a été développée en considérant des segments avec des sites de liaison infiniment petits et des liaisons d'une force infinie :

$$\frac{A^{chain}}{RT} = \sum_i x_i (1 - m_i) \ln(g_{ii}(d_{ii})^{hs}) \quad \text{II. 42}$$

Dans l'équation II.42, g_{ii} représente la fonction de distribution radiale des segments, évaluée ici au point de contact tangentiel des segments identiques. Cette évaluation est approximée en utilisant la fonction de distribution radiale pour les mélanges proposée par Reed et Gubbins [35] pour les sphères dures, ce qui est cohérent avec l'approximation des segments du fluide de référence en tant que sphères dures. L'expression dérivée est présentée pour des mélanges génériques dans l'équation II.43 et pour des mélanges de sphères similaires, comme requis dans l'équation II.42, dans l'équation II.44.

$$g_{ii}(d_{ii})^{seg} \approx g_{ii}(d_{ii})^{hs} = \frac{1}{1 - \xi_3} + \frac{3d_{ii}}{2} \frac{\xi_2}{(1 - \xi_3)^2} + 2 \left[\frac{d_{ii}}{2} \right]^2 \frac{\xi_2^2}{(1 - \xi_3)^3} \quad \text{II. 43}$$

Dans ce contexte, le terme d_{ij} correspond tout simplement à la moyenne arithmétique des diamètres dépendant de la température de chaque composant, et le paramètre ζ_n est une fonction de la densité molaire moléculaire ainsi que du diamètre moléculaire dépendant de la température, comme exprimé ci-dessous :

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \tilde{\rho} \sum_{i=1}^{n_c} x_i m_i d_i^n, \quad n \in \{0, 1, 2, 3\} \quad \text{II. 44}$$

Il est à noter que ce paramètre se réduit à la fraction de remplissage des segments (Équation II.41) lorsque $n = 3$.

II.2.2 Modèle SAFT de Huang et Radosz

Le modèle SAFT développé par Chapman et ses collaborateurs a été ultérieurement adapté par Huang et Radosz dans deux articles distincts : d'abord pour les corps purs [36], puis étendu aux mélanges [37]. L'essentiel du modèle est resté inchangé, mais plusieurs ajustements ont été apportés au fluide de référence, aux mécanismes d'association, ainsi qu'aux contributions à l'équation d'état elle-même. Ils ont poussé leurs recherches encore plus loin en déterminant les paramètres des corps purs pour plus de 100 fluides réels et ont montré que ces paramètres pouvaient également être déduits pour d'autres molécules hydrocarbures en se basant uniquement sur leur structure moléculaire et leur masse molaire.

II.2.2.a Fluide de référence de Huang et Radosz

Tout comme Chapman et son équipe, Huang et Radosz ont utilisé un fluide de référence composé de segments sphériques auxquels étaient imposées des liaisons covalentes formant des chaînes et des liaisons d'association spécifiques aux sites. La principale différence réside toutefois dans le fait que les segments du nouveau fluide de référence interagissaient avec un potentiel à puits carré plutôt qu'avec le potentiel de Lennard-Jones utilisé par Chapman et al.. Par conséquent, bien que l'ampleur des interactions entre les segments à puits carré puisse être considérée comme similaire, voire identique, à celle des interactions de Lennard-Jones, elles reposent sur des fonctions de potentiel différentes. En tant que tels, Huang et Radosz ont redéfini leur énergie de segment (u^0/k) pour représenter la profondeur du puits, bien que leur paramètre soit interchangeable avec celui de Chapman et al. :

$$\frac{u^0}{k} (\text{square - well seg potential}) \approx \frac{\varepsilon}{k} (L - J \text{ seg potential})$$

Par ailleurs, tandis que Chapman et ses collaborateurs prenaient en compte le diamètre du segment comme un paramètre de corps pur, Huang et Radosz considéraient qu'un volume caractéristique du segment était une représentation plus appropriée. Ce volume pouvait être déterminé en manipulant l'équation de la fraction de remplissage des segments (Équation II.41) afin d'obtenir le volume du segment dépendant de la température :

$$v^{00} = \frac{\pi N_{av}}{6\tau} \sigma^3 \quad \text{II. 45}$$

Huang et Radosz ont défini la dépendance en température à la fois du diamètre du segment et du volume du segment en se basant sur des expressions dérivées par Chen et Kreglewski [38], qui ont résolu l'équation intégrale de Barker Henderson [39] pour le diamètre du segment en considérant un fluide à puits carré. Ces dépendances en température sont données dans les Équations II.46 et II.47, où le paramètre du potentiel à puits carré mentionné précédemment est en évidence :

$$d = \sigma \left[1 - 0.12 \exp \left(-3 \frac{u^0}{Tk} \right) \right] \quad \text{II. 46}$$

$$v^0 = v^{00} \left[1 - 0.12 \exp \left(-3 \frac{u^0}{Tk} \right) \right]^3 \quad \text{II. 47}$$

La contribution modifiée de dispersion à l'énergie résiduelle de Helmholtz (discutée dans la Section II.2.2.b) nécessite une description de la dépendance en température du potentiel à puits carré :

$$u = u^0 \left[1 + \frac{\epsilon}{Tk} \right] \quad \text{II. 48}$$

Le paramètre ϵ/k est une constante spécifique au composant liée à la température critique et au facteur acentrique. Huang et Radosz ont décidé de maintenir ce paramètre constant à une valeur de 10, car il était applicable aux segments plutôt qu'aux molécules.

II.2.2.b Equation d'état de Huang et Radosz

Comme précédemment, la contribution des segments à l'énergie résiduelle est divisée en une contribution de sphères dures et un terme de champ moyen. La première, pour les composants purs, correspond à celle proposée par Carnahan et Starling [33], telle qu'indiquée dans l'Équation II.40. Cette équation a été étendue aux mélanges (Huang & Radosz, 1991), telle qu'exprimée dans l'Équation II.49 :

$$\frac{A^{hs}}{RT} = \frac{6}{\pi\rho} \left[\frac{\xi_2^3 + 3\xi_1\xi_2\xi_3 - 3\xi_1\xi_2\xi_3^2}{\xi_3(1-\xi_3)^2} - \left(\xi_0 - \frac{\xi_2^3}{\xi_3} \right) \ln(1-\xi_3) \right] \quad \text{II. 49}$$

Où ξ_n est le même paramètre utilisé par Chapman et al. (1990) dans l'Équation II.44. Pour les corps purs, l'Équation II.49 se réduit à la forme donnée ci-dessous, où A^{hs} représente le terme de sphères dures de Carnahan-Starling, comme indiqué ci-dessous :

$$\frac{A^{hs}}{RT} = m \frac{A_0^{hs}}{RT} \quad \text{II. 50}$$

Pour les corps purs, le terme de dispersion prend la forme d'une série de puissances, dérivée par Alder et al [40] à partir de données de dynamique moléculaire pour un fluide à puits carré. Le terme A_0^{disp} est donné dans l'Équation II.51 :

$$\frac{A_0^{disp}}{RT} = \sum_i \sum_j D_{ij} \left(\frac{u}{Tk} \right)^i \left(\frac{\eta}{\tau} \right)^j \quad \text{II. 51}$$

Les termes D_{ij} sont des constantes universelles ajustées à partir de données expérimentales PVT (pression, volume, température), d'énergie interne et du coefficient du second viriel pour l'argon.

II.2.3 PC-SAFT

La particularité de cette équation d'état se trouve dans le fluide de référence choisi, qui est une chaîne de sphères dures.

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{ref} + \tilde{a}^{perturbation} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} \quad \text{II. 52}$$

Avec :

$$\tilde{a}^{hc} = \tilde{a}^{hs} + \tilde{a}^{chaine} \quad \text{II. 53}$$

Cela n'affecte pas la configuration générale de l'équation SAFT, mais seulement le terme de référence. Le schéma du potentiel d'interaction utilisé pour l'équation PC-SAFT est illustré dans la figure ci-dessous :

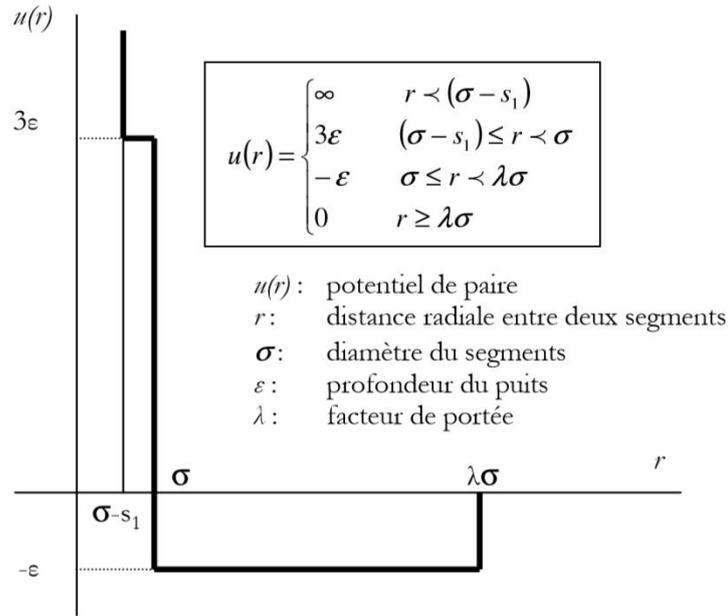


Figure II-11. Potentiel proposé par Chen et Kreglewski (1977), ils suggèrent un ratio $s_1/\sigma = 0,12$.

Gross et Sadowski [41] ont initialement proposé un terme de dispersion pour un fluide de référence composé de chaînes de segments interagissant selon un potentiel à puits carré. À cette fin, ils ont introduit une dépendance en m (le nombre de segments par molécule) dans la fonction de distribution radiale du fluide de référence, utilisée pour le calcul des deux premiers termes de perturbation. Nous allons donc détailler le terme de référence a^{hc} (chaînes dures) :

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m} \tilde{a}^{hs} - \sum_{i=1}^{n_c} x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad \text{II. 54}$$

Le terme des sphères dures utilisé ici est celui adopté par Huang et Radosz, dérivé par Boublik [42] et Mansoori et al. [43] pour les mélanges :

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\xi_0} \left[\frac{3\xi_1\xi_2}{(1-\xi_3)} + \frac{\xi_2^3}{\xi_3(1-\xi_3)^2} + \left(\frac{\xi_2^3}{(\xi_3^2)} + \xi_0 \right) \ln(1-\xi_3) \right] \quad \text{II. 55}$$

Les ξ_i sont déterminés par l'équation II-44, et g^{hs} est l'équation de distribution radiale des sphères dures donnée par la relation (II-43)

L'expression utilisée pour calculer le diamètre des sphères dures dans le contexte de l'équation PC-SAFT est basée sur le travail de Chen et Kreglewski, qui à son tour s'est inspiré des travaux de Barker et Henderson (1967).

$$\mathbf{d}_i = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp \left(-3 \frac{\varepsilon_i}{T\mathbf{k}} \right) \right] \quad \text{II. 56}$$

Le terme de dispersion dans l'équation PC-SAFT est écrit sous la forme d'une somme de deux termes :

$$\tilde{a}^{disp} = \tilde{a}_1 + \tilde{a}_2 \quad \text{II. 57}$$

Où a_1 et a_2 sont les deux premiers termes de perturbation et ils sont exprimés de la façon suivante :

$$\tilde{a}_1 = -2\pi\tilde{\rho}I_1(\eta, \bar{\mathbf{m}})\overline{\mathbf{m}^2\varepsilon\sigma^3} \quad \text{II. 58}$$

$$\tilde{a}_2 = -\pi\tilde{\rho}\bar{\mathbf{m}}C_1 \left(\frac{\partial\tilde{\rho}}{\partial\mathbf{P}^{hc}} \right) I_2(\eta, \bar{\mathbf{m}})\overline{\mathbf{m}^2\varepsilon^2\sigma^3} \quad \text{II. 59}$$

Le terme $\left(\frac{\partial\tilde{\rho}}{\partial\mathbf{P}^{hc}} \right)$ est la compressibilité isotherme définie par l'équation :

$$\left(\frac{\partial\tilde{\rho}}{\partial\mathbf{P}^{hc}} \right) = \left[1 + \bar{\mathbf{m}} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^4} + (1 - \bar{\mathbf{m}}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1 - \eta)(2 - \eta)]^2} \right]^{-1} \quad \text{II. 60}$$

$$\overline{\mathbf{m}^2\varepsilon\sigma^3} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{T\mathbf{k}} \right) \sigma_{ij}^3 \quad \text{II. 61}$$

$$\overline{\mathbf{m}^2\varepsilon^2\sigma^3} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{T\mathbf{k}} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad \text{II. 62}$$

Les intégrales I_1 et I_2 sont déterminées par :

$$I_1(\eta, \bar{\mathbf{m}}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{\mathbf{m}}) \eta^i \quad \text{II. 63}$$

$$I_2(\eta, \bar{\mathbf{m}}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{\mathbf{m}}) \eta^i \quad \text{II. 64}$$

Les valeurs de a_i et b_i dépendent de la longueur de la chaîne :

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} a_{2i} \quad \text{II. 65}$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} b_{2i} \quad \text{II. 66}$$

Les constantes a_{0i} , a_{1i} , a_{2i} , b_{0i} , b_{1i} et b_{2i} sont données dans les travaux de Gross et al [41].

L'enthalpie molaire (\hat{h}^{res}), les capacités calorifiques (C_p et C_v) et la vitesse du son (v_s) sont déterminées à partir des dérivées de premier et de second ordre de la pression et de l'énergie libre de Helmholtz par rapport à la température et à la densité, comme illustré dans les équations suivantes :

- Enthalpie:

$$\frac{\hat{h}^{res}}{RT} = -T \left(\frac{\partial \tilde{\alpha}^{res}}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} + (Z - 1) \quad \text{II. 67}$$

- Capacité calorifique à volume constant:

$$C_V(T, \rho) = C_V^{ideal}(T) + C_V^{res}(T, \rho) = C_V^{ideal}(T) - T \left(\frac{\partial^2 \tilde{\alpha}^{res}(T, \rho)}{\partial T^2} \right)_{\rho} \quad \text{II. 68}$$

- Capacité calorifique à pression constant:

$$C_P(\rho, T) = C_P^{ideal}(T) + C_P^{res}(\rho, T) \quad \text{II. 69}$$

$$C_P^{res}(\rho, T) = C_V^{res}(\rho, T) - \frac{T}{\rho^2} \frac{(\partial P / \partial T)_{\rho}^2}{(\partial P / \partial \rho)} + R \quad \text{II. 70}$$

- Vitesse du son:

$$v_s = \sqrt{\frac{\gamma}{Mw} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T}, \quad \left(\gamma = \frac{C_P}{C_V} \text{ and } Mw = \text{Masse moléculaire} \right) \quad \text{II. 71}$$

II.2.4 Conclusion sur les équations d'état basées sur la thermodynamique statistique

En conclusion de cette partie consacrée aux équations d'état basées sur la thermodynamique statistique, nous pouvons constater que les équations moléculaires d'état, en particulier les équations SAFT, se révèlent être une approche prometteuse pour résoudre les équilibres entre phases, en couvrant efficacement des constituants sous diverses pressions.

Le recours à la théorie de la perturbation, avec le développement à partir de potentiels de paires, a permis de concevoir des équations élégantes qui décrivent la structure des fluides de manière concise à l'aide de paramètres clés tels que m , σ et ε/k . Leur conception repose sur la sommation de contributions telles que le monomère, la formation des liaisons entre les segments, la chaîne, et l'association. Dans notre étude, nous allons privilégier l'utilisation de l'équation PC-SAFT.

CHAPITRE III DEVELOPPEMENT DE CORRELATIONS POUR L'ESTIMATION DES PARAMETRES PC-SAFT

Dans le cadre de la recherche visant à calculer avec précision les propriétés thermodynamiques des fluides réfrigérants, il est impératif de disposer d'un modèle thermodynamique robuste. Dans ce chapitre, nous présentons de nouvelles corrélations simples et conviviales. Notre méthode repose sur les paramètres fondamentaux des équations d'état classiques, tels que la pression critique (P_c), la température critique (T_c) et le facteur acentrique (ω). Cette approche a été développée dans le but d'estimer les trois paramètres de PC-SAFT pour les fluides non associatifs, avec pour objectif d'améliorer la prédiction des propriétés thermodynamiques, en particulier dans la région critique, tant pour les corps purs que pour les équilibres liquide-vapeur des mélanges. Il convient de noter que PC-SAFT présente des limitations en termes de prédiction dans cette région critique.

III.1 Revue des méthodes d'estimation des paramètres PC-SAFT

La plupart des modèles SAFT nécessitent au moins trois paramètres dans le cas des composés purs non associatifs, et deux autres paramètres complémentaires devraient être utilisés pour les composés purs associatifs. En général, l'estimation de ces paramètres repose sur l'ajustement des données expérimentales de pression de vapeur et de densité de saturation liquide, couvrant une large gamme de températures. Cependant, des méthodes robustes et prédictives sont requises pour calculer les paramètres des modèles SAFT pour une large gamme de composants. Cela est principalement dû au grand nombre de composés purs et au manque de données expérimentales, en particulier pour les substances de poids moléculaire élevé et les composés complexes où les données expérimentales sont considérées comme étant impossibles à mesurer.

Plusieurs auteurs ont proposé différentes corrélations pour estimer les différents paramètres SAFT en fonction du poids moléculaire [27,32,41,44–48]. Le problème avec ces tentatives est que la plupart d'entre elles ne sont pas assez précises, notamment pour différentes substances ayant le même poids moléculaire, les paramètres représentent le même résultat, ce qui est anormal, sans parler du fait qu'ils présentent une forte déviation en termes de notation des paramètres moléculaires. Par exemple, Gross et Sadowski [41] ont proposé des équations pour estimer les paramètres SAFT basée sur le poids moléculaire, qui peuvent être représentées comme suit :

$$\sigma_i = q_{01} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} q_{11} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} \frac{M_i - 2M_{CH_4}}{M_i} q_{21} \quad III.1$$

$$(m_i/M_i) = q_{02} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} q_{12} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} \frac{M_i - 2M_{CH_4}}{M_i} q_{22} \quad III.2$$

$$\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_i = q_{03} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} q_{13} + \frac{M_i - M_{CH_4}}{M_i} \frac{M_i - 2M_{CH_4}}{M_i} q_{23} \quad III.3$$

Tamouza et al [47], Huynh et al [49], et Burgess et al [50] ont développé une méthode de contribution de groupe pour calculer les paramètres PC-SAFT et autres versions de SAFT pour diverses substances.

Malheureusement, les corrélations des différentes versions de SAFT mentionnées ci-dessus surestiment les valeurs des propriétés critiques des composants purs et réduisent la précision de la prédiction de l'équilibre des phases des mélanges à haute pression [51,52]. De nombreux efforts sont déployés pour faire face à ce problème. Chen et Mi [53] ont étendu l'équation SAFT et ont inclus deux modifications : une sur la forme du segment et l'autre sur le terme de

dispersion des fluides à chaîne non polaires. Cependant, l'inconvénient de ce modèle est qu'il conduit à un problème numérique sérieux [54]. Blas et Galindo [55,56] et Zhao et al [57] ont redimensionné les paramètres moléculaires SAFT-VR (taille de segment et énergie dispersante) de CO₂, N₂ et des alcanes n. En limitant l'étude du point critique au point triple, et en ajustant les données expérimentales de pression de vapeur et de densité liquide saturée, les paramètres redimensionnés ont été obtenus. Une procédure similaire a été adoptée par I.Senol [58] pour estimer les paramètres PC-SAFT redimensionnés pour le propane, l'éthylène et l'hydrogène. Cependant, des résultats non homogènes par rapport aux données expérimentales ont été enregistrés à basses températures. Llovel et al [59,60] ont suggéré une extension de soft-SAFT en utilisant plus de paramètres ajustables.

Cismondi et al. [61] ont proposé une méthode pour redimensionner les paramètres de composés purs de PC-SAFT à partir de la température et de la pression critiques, tandis que Castro-Marcano et al. [62] ont développé trois expressions polynomiales pour déduire les paramètres du modèle PC-SAFT en se basant sur les propriétés critiques :

$$m = \sum_{i=0}^3 p_i \omega^i \quad \text{III.4}$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = T_c \sum_{i=-1}^6 q_i m^i \quad \text{III.5}$$

$$\sigma^3 = \frac{kT_c}{P_c} \sum_{i=-1}^6 s_i m^i \quad \text{III.6}$$

Cependant, il est important de noter que ces équations, en tant qu'équations de haut ordre, peuvent présenter des inconvénients en termes de complexité et de calculs.

III.2 Méthode de calcul proposée

Notre objectif est de développer une méthode d'estimation précise des trois paramètres PC-SAFT (m , σ , et ε/k), en se basant sur des valeurs exactes de la température critique (T_c) et de la pression critique (P_c) pour les corps purs. Ceci vise à remédier aux problèmes courants de surestimation de la pression critique et de la température critique, garantissant des résultats fiables lors de l'application de cette méthode pour déterminer les équilibres de phase, en particulier dans les zones critiques.

Nous envisageons de développer un modèle novateur pour l'estimation des paramètres PC-SAFT des fluides non associatifs. Cette approche consistera à combiner les données issues des équations d'état cubiques (pression critique, température critique, et facteur acentrique) avec les paramètres PC-SAFT, offrant ainsi une précision améliorée et une fiabilité accrue dans les résultats obtenus.

Le principe fondamental de cette méthode repose sur l'ajustement des paramètres PC-SAFT de manière à ce qu'ils concordent avec les valeurs de la température critique et de la pression critique. Pour un corps au point critique, les conditions suivantes doivent être requises :

$$P(T_c, \eta_c) - P_c = 0 \quad \text{III.7}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \eta} \right) \Big|_{T_c, \eta_c} = 0 \quad \text{III.8}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \eta^2} \right) \Big|_{T_c, \eta_c} = 0 \quad \text{III.9}$$

Pour une densité réduite critique initiale donnée, les trois équations (III.7), (III.8) et (III.9), peuvent être résolues par rapport aux trois inconnues : m (nombre de segments), σ (diamètre de segment hardcore) et ε/k (paramètre d'énergie d'interaction de segment-segment), en suivant les étapes suivantes :

1. Établir les valeurs initiales de la densité réduite critique (typiquement $\eta_c^{[0]} \in [0,100, 0,140]$) ainsi que les paramètres PC-SAFT $m^{[0]}, \sigma^{[0]}$ and $\varepsilon/k^{[0]}$. Nous considérons les valeurs originales publiées par Gross et Sadowski [41] comme données initiales.
2. En utilisant la méthode de Newton-Raphson, résoudre le système d'équations qui permet de calculer les trois paramètres nécessaires pour vérifier les valeurs exactes de T_c et P_c d'un corps pur. Pour cela, le vecteur d'équations (F) et le vecteur d'inconnues (X) doivent être définis.

$$F = \begin{pmatrix} P - P_c \\ \left(\frac{\partial P}{\partial \eta}\right)_T \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \eta^2}\right)_T \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad X = \begin{pmatrix} m \\ \sigma \\ \frac{\varepsilon}{k} \end{pmatrix} \quad \text{III. 10}$$

La matrice jacobienne J , définie comme suit :

$$J = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial P}{\partial m}\right) & \left(\frac{\partial P}{\partial \sigma}\right) & \left(\frac{\partial P}{\partial \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)}\right) \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \eta \partial m}\right) & \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \eta \partial \sigma}\right) & \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \eta \partial \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)}\right) \\ \left(\frac{\partial^3 P}{\partial^2 \eta \partial m}\right) & \left(\frac{\partial^3 P}{\partial^2 \eta \partial \sigma}\right) & \left(\frac{\partial^3 P}{\partial^2 \eta \partial \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)}\right) \end{bmatrix} \quad \text{III. 11}$$

Les dérivées $J_{ij} = (\partial F_i / \partial X_j)$ sont calculées numériquement en utilisant la méthode des différences finies (approximations centrées) dont les expressions sont données en annexe A.

En partant des solutions approximatives à l'itération k , les valeurs des variables à l'itération $k+1$ sont calculées par le processus itératif comme suit :

$$\begin{cases} \Delta \mathbf{X}^{[k]} = -(\mathbf{J}^{-1})^{[k]} \mathbf{F}^{[k]} \\ \mathbf{X}^{[k+1]} = \mathbf{X}^{[k]} + \Delta \mathbf{X}^{[k]} \end{cases} \quad \text{III. 12}$$

Où \mathbf{J}^{-1} désigne l'inversion de la matrice Jacobienne.

Le schéma itératif de Newton est répété jusqu'à ce que le critère de convergence de $\Delta \mathbf{X}^{[k]} < \xi$ soit atteint, où ξ est une valeur suffisamment petite ($\xi = 10^{-7}$).

Les paramètres PC-SAFT du corps pur sont alors définis comme suit : $m = X_1$, $\sigma = X_2$, et $\varepsilon/k = X_3$.

3. La dernière étape consiste à minimiser la fonction objectif, définie par l'équation (III.13), en utilisant la méthode de Dichotomie par rapport à la densité réduite critique.
4. Après avoir calculé la nouvelle valeur de η_c , il est nécessaire de répéter l'étape (2) jusqu'à ce que le minimum soit atteint.

$$\mathbf{F}_{\text{obj}} = \frac{100}{N} \left[\sum_1^N \left(\frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2 + \sum_1^N \left(\frac{\rho_{\text{exp}}^L - \rho_{\text{cal}}^L}{\rho_{\text{exp}}^L} \right)^2 \right] \quad \text{III. 13}$$

Où N est le nombre de points de données, ρ^L est la densité liquide saturée, les superscripts "exp" et "cal" se réfèrent respectivement aux valeurs expérimentales et calculées.

Le schéma de l'algorithme de calcul des paramètres moléculaires PC-SAFT mis en œuvre dans ce travail est présenté dans la Figure III-1.

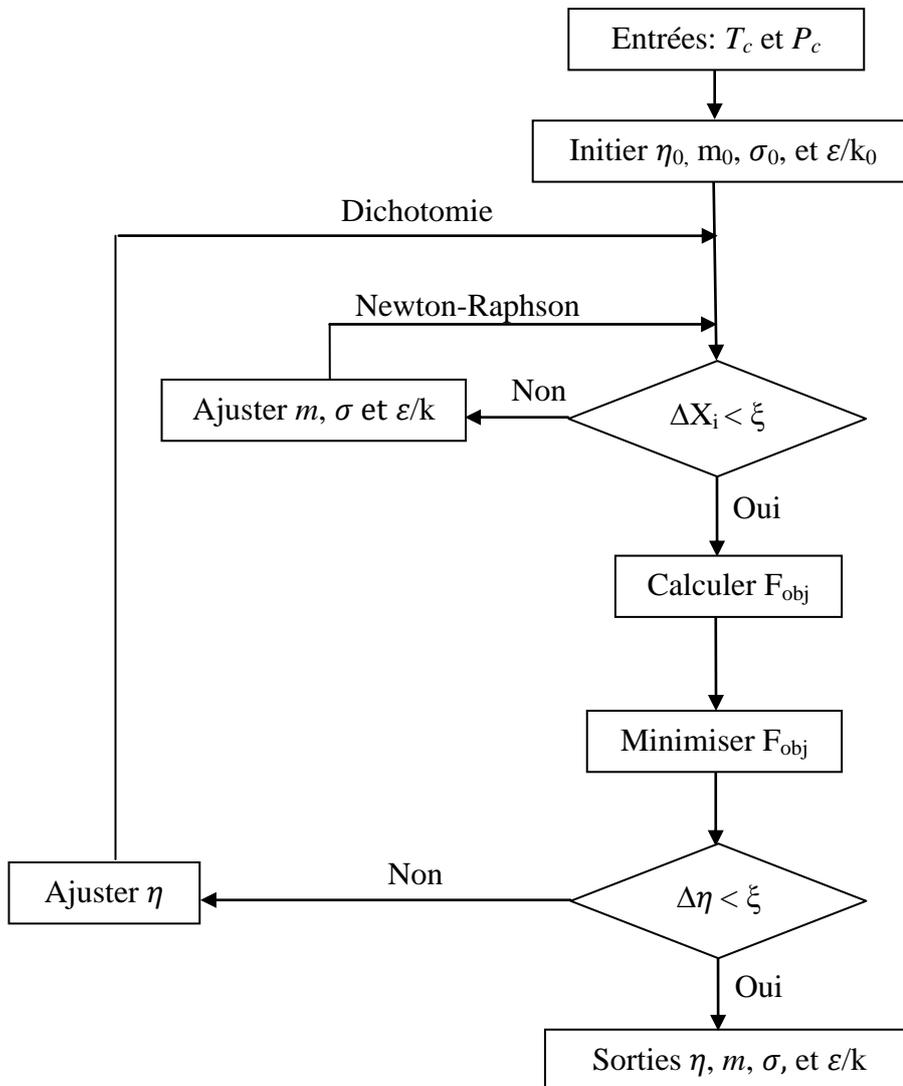


Figure III-1 .Algorithme d'ajustement des paramètres PC-SAFT.

III.3 Mise en œuvre de la méthode

En utilisant la méthode de calcul décrite ci-dessus, nous avons appliqué cette procédure aux données pseudo-expérimentales générées par le logiciel REFPROP 10.0 [63]. Nous avons ainsi pu calculer les valeurs des paramètres PC-SAFT (m , σ et ε/k) pour 94 substances pures appartenant à différentes familles, telles que les alcanes, les alcènes, les HFC, les HCFC, les CFC, les fluorocarbures, les gaz permanents, etc. Ces composés sont considérés comme non-associatifs.

En appliquant la méthode de régression, nous avons modifié ces paramètres pour qu'ils s'adaptent aux données pseudo-expérimentales de pression de vapeur saturante et de densité de phase liquide, à partir du point triple jusqu'au point critique.

Le Tableau III.1 présente de manière exhaustive les valeurs numériques des paramètres PC-SAFT pour chaque composé, ainsi que les valeurs des densités réduites critiques et les AARD correspondants, couvrant la plage de température des données expérimentales. Ces données fournissent un aperçu complet de la précision de notre méthode et de son aptitude à estimer les paramètres PC-SAFT pour une diversité de substances.

Tableau III.1. Valeurs calculées des paramètres PC-SAFT.

Fluides	T_c [K]	P_c [KPa]	ω	m [-]	σ [Å]	$\frac{\varepsilon}{k}$ [K]	η_c	AARD (%) ^a			plage de T [K]
								P^{sat}	ρ^L	ρ^V	
n-alcane											
Méthane	190,56	4599,20	0,0114	1,05059	3,64333	146,016	0,1409	0,62	1,67	0,57	90,69-190,56
Ethane	305,32	4872,20	0,0995	1,70277	3,50488	183,677	0,1331	1,14	5,59	0,99	90,36-305,32
Propane	369,89	4251,20	0,1521	2,12134	3,62730	199,460	0,1317	0,76	8,35	0,71	85,52-369,89
Butane	425,13	3796,00	0,2010	2,49164	3,73302	212,368	0,1303	0,83	10,62	0,87	134,90-425,12
Pentane	469,70	3370,00	0,2510	2,90397	3,80482	218,979	0,1285	0,38	13,12	0,77	143,47-469,70
Hexane	507,82	3044,10	0,3000	3,31338	3,85201	223,812	0,1265	0,43	14,29	0,93	177,83-507,83
Heptane	540,20	2735,70	0,3490	3,72560	3,90169	227,084	0,1245	0,98	16,26	1,32	182,55-540,20
Octane	568,74	2483,60	0,3980	4,12817	3,94292	229,870	0,1226	1,28	17,54	1,58	216,37-568,74
Nonane	594,55	2281,00	0,4433	4,51670	3,97600	232,540	0,1208	1,56	18,57	1,75	219,70-594,55
Décane	617,70	2103,00	0,4884	4,89556	4,00817	234,891	0,119	1,91	18,97	2,12	243,50-617,70
Dodécane	658,10	1817,00	0,5740	5,62992	4,06224	238,987	0,1159	2,62	19,73	2,56	263,60-658,10
Hexadécane	722,10	1479,80	0,7490	7,06791	4,07765	245,032	0,1103	2,16	17,69	3,24	291,33-722,10
Docosane	792,20	1174,00	0,9780	9,02160	4,07871	252,226	0,1039	1,92	12,97	4,54	317,04-792,20
alcane ramifiés											
Isobutane	407,81	3629,00	0,1840	2,38497	3,79437	207,923	0,1307	0,25	9,73	0,53	113,73-407,81
Isopentane	460,35	3378,00	0,2274	2,71605	3,86698	221,087	0,1293	0,40	11,30	0,60	112,65-460,35
Neopentane	433,74	3196,00	0,1961	2,48921	3,98124	216,770	0,1303	0,29	9,74	0,70	256,60-433,74
2-méthylpentane	506,00	3184,50	0,2680	3,04970	3,90568	230,947	0,1278	0,21	11,29	0,33	110,26-506,00
2,2-diméthylbutane	490,00	3138,00	0,2300	2,75205	4,02773	233,941	0,1292	0,27	9,06	0,86	174,20-490,00
2,3-diméthylbutane	500,60	3161,00	0,2470	2,89095	3,97669	233,845	0,1285	0,33	11,26	1,38	145,05-500,60
Isooctane	544,00	2572,00	0,3030	3,33823	4,15776	239,018	0,1264	0,44	12,78	0,99	165,77-544,00
cyclo alcane											
Cyclopropane	398,30	5579,70	0,1305	1,95655	3,49076	223,481	0,1323	0,69	10,68	0,80	273,00-398,30
Cyclopentane	511,72	4582,80	0,2020	2,50133	3,72429	255,167	0,1302	0,89	8,41	0,97	179,70-511,72
Cyclohexane	553,60	4080,50	0,2096	2,62447	3,90800	270,027	0,1297	0,72	10,64	0,98	279,86-553,60
Propylcyclohexane	630,80	2868,40	0,3260	3,56298	4,11216	269,905	0,1253	0,98	14,20	2,27	178,20-630,80
Alcènes											
Ethylène	282,35	5041,80	0,0866	1,65388	3,40992	172,389	0,1333	0,41	5,13	0,62	103,99-282,35
Propylène	364,21	4555,00	0,1460	2,08970	3,54472	197,841	0,1318	0,42	8,83	0,37	87,95-364,21
Propadiène	398,00	5215,60	0,1150	1,91437	3,59590	225,743	0,1324	0,95	14,32	1,31	136,65-398,00
Butène	419,29	4005,10	0,1920	2,44754	3,67273	211,199	0,1305	0,33	10,95	0,51	87,80-419,29
Cis-butène	435,75	4225,50	0,2020	2,54693	3,60411	215,481	0,1301	0,19	11,38	0,66	134,30-435,75
Iso-butène	418,09	4009,80	0,1930	2,45494	3,66395	210,299	0,1304	0,24	10,64	0,52	132,40-418,09
1,3-Butadiene	425,14	4305,30	0,1920	2,44012	3,60570	214,450	0,1305	0,47	12,16	0,70	164,25-425,14
1-Pentene	465,74	3598,00	0,2330	2,75652	3,78145	222,197	0,1291	0,52	11,40	0,60	107,80-465,74
dérivés du benzène											
Benzène	562,02	4907,30	0,2110	2,63606	3,68774	273,586	0,1297	0,66	12,33	1,10	278,67-562,02
Toluène	591,75	4126,30	0,2657	3,02633	3,78489	270,979	0,1279	0,20	14,71	1,03	178,00-591,75
Ethylbenzène	617,12	3622,40	0,3050	3,35271	3,86236	270,661	0,1263	0,46	16,02	1,10	178,20-617,12
m-Xylène	616,89	3534,60	0,3260	3,49505	3,83446	266,007	0,1257	0,48	17,39	0,64	225,30-616,89
o-Xylène	630,26	3737,50	0,3120	3,38577	3,83540	275,311	0,1262	0,34	15,60	1,65	247,99-630,26
p-Xylène	616,17	3531,50	0,3240	3,47033	3,84416	266,461	0,1258	0,55	17,19	1,04	286,40-616,17

Tableau III.1. (Suite).

Fluides	T_c [K]	P_c [KPa]	ω	m [-]	σ [Å]	$\frac{\varepsilon}{k}$ [K]	η_c	AARD (%) ^a			T range [K]
								P^{sat}	ρ^L	ρ^V	
gaz permanents											
Monoxyde de carbone	132,86	3494,00	0,0497	1,37867	3,19408	89,009	0,13490	0,38	1,20	0,69	68,16-132,86
Azote	126,19	3395,80	0,0372	1,26985	3,26557	88,136	0,13606	0,49	1,69	0,76	63,15-126,19
dioxyde de carbone	304,13	7377,30	0,2239	2,66827	2,61212	147,234	0,12953	0,31	11,99	0,65	216,59-304,13
dioxyde de soufre	430,64	7886,60	0,2560	2,97081	2,76154	198,787	0,12816	0,45	14,11	1,17	197,70-430,64
Sulfure de carbonyle	378,77	6370,00	0,0978	1,72987	3,42550	226,049	0,13302	0,44	6,76	0,58	134,30-378,77
Ammoniac	405,56	11363,00	0,2560	2,91048	2,41423	188,891	0,12844	0,83	23,87	2,98	195,49-405,56
Ethers											
éther diméthylque	400,38	5336,80	0,1960	2,48190	3,27078	200,370	0,13032	0,33	11,90	1,10	131,66-400,38
Oxyde d'éthylène	468,92	7304,70	0,2100	2,51822	3,08953	233,098	0,13017	1,72	16,70	1,73	160,65-468,92
Oxyde de propylène	488,11	5436,60	0,2490	2,89529	3,28951	227,861	0,12851	0,33	16,43	0,90	161,24-488,11
Esters											
Carbonate de diméthyle	557,00	4908,80	0,3460	3,66382	3,26413	235,694	0,12483	0,78	15,40	2,95	277,06-557,00
Linoléate de méthyle	799,00	1341,00	0,8050	7,59080	4,22547	265,876	0,10845	2,52	20,66	3,28	238,10-799,00
Linoléate de méthyle	772,00	1369,00	1,1400	10,40922	3,59722	237,717	0,09999	3,42	12,02	7,13	218,65-772,00
Oléate de méthyle	782,00	1246,00	0,9060	8,42104	4,10664	253,271	0,10573	2,93	20,94	5,72	253,47-782,00
Stéarate de méthyle	775,00	1239,00	1,0200	9,33101	3,91640	244,753	0,10298	3,90	16,98	7,48	311,84-775,00
HFCs											
R32	351,26	5782,00	0,2769	3,01995	2,84472	160,998	0,12793	2,13	25,44	2,38	136,34-351,26
R23	299,29	4832,00	0,2630	2,95578	2,88526	138,460	0,12823	1,23	18,32	1,34	118,02-299,29
R143a	345,86	3761,00	0,2615	2,97295	3,28470	159,602	0,12815	0,51	19,21	1,39	161,34-345,86
R1234ze(E)	382,51	3634,90	0,3130	3,43117	3,26153	166,181	0,12596	0,73	14,13	1,12	169,00-382,51
R1234yf	367,85	3382,20	0,2760	3,06453	3,43605	167,544	0,12772	1,04	14,96	1,06	122,77-367,85
R125	339,17	3617,70	0,3052	3,37751	3,15657	148,305	0,12622	0,91	13,41	1,36	172,52-339,17
R1233zd(E)	439,60	3623,70	0,3050	3,35064	3,44981	192,852	0,12635	0,69	13,47	1,07	195,15-439,60
R245fa	427,01	3651,00	0,3783	3,98209	3,19536	174,945	0,12329	1,38	13,68	1,51	170,00-427,01
R236fa	398,07	3200,00	0,3770	3,99249	3,25850	162,927	0,12324	1,78	13,54	2,04	179,60-398,07
R236ea	412,44	3420,00	0,3690	3,89081	3,25668	170,480	0,12373	1,28	13,50	1,79	240,00-412,44
R227ea	374,90	2925,00	0,3570	3,81637	3,34780	156,123	0,12409	1,33	12,68	1,72	146,35-374,90
R134a	374,21	4059,30	0,3268	3,53622	3,08618	160,601	0,12545	0,79	16,95	1,39	169,85-374,21
R1234ze(Z)	423,27	3530,60	0,3270	3,53005	3,37083	181,784	0,12548	0,93	22,61	2,08	238,00-423,27
R1224yd(Z)	428,69	3337,00	0,3220	3,50740	3,45762	184,590	0,12559	1,09	15,45	1,77	263,00-428,69
R1243zf	376,93	3517,90	0,2604	2,98794	3,45017	173,561	0,12808	0,30	17,13	0,92	200,00-376,93
R1336mzz(Z)	444,50	2903,00	0,3860	4,04664	3,47424	181,005	0,12298	1,31	18,50	1,62	182,65-444,50
R152a	386,41	4516,80	0,2752	3,05606	3,17498	176,207	0,12776	1,05	20,55	1,23	154,56-386,41
R161	375,25	5046,00	0,2200	2,61983	3,20027	183,182	0,12974	1,28	16,30	1,11	130,00-375,25
R365mfc	460,00	3266,00	0,3770	3,93018	3,41655	189,406	0,12354	0,66	12,41	1,66	239,00-460,00
HCFCs											
R22	369,30	4990,00	0,2208	2,67514	3,17181	178,577	0,12950	0,31	13,08	0,69	115,73-369,30
R142b	410,26	4055,00	0,2321	2,77438	3,47533	195,165	0,12906	0,28	13,81	0,77	142,72-410,26
R21	451,48	5181,20	0,2061	2,59885	3,38341	221,204	0,12983	0,64	11,77	1,25	200,00-451,48
R141b	477,50	4212,00	0,2195	2,71152	3,63897	229,495	0,12934	0,80	12,25	1,44	169,68-477,50
R124	395,43	3624,30	0,2881	3,24278	3,37000	175,847	0,12687	0,76	12,83	1,16	120,00-395,43
R123	456,83	3661,80	0,2819	3,19901	3,54145	204,313	0,12708	0,84	13,55	1,35	166,00-456,83

Tableau III.1. (Suite).

Fluides	T_c [K]	P_c [KPa]	ω	m [-]	σ [Å]	$\frac{\varepsilon}{k}$ [K]	η_c	AARD (%) ^a			T range [K]
								P^{sat}	ρ^L	ρ^V	
CFCs											
R13	302,00	3879,00	0,1723	2,30758	3,39589	156,394	0,13101	0,22	7,94	0,72	92,00-302,00
R12	385,12	4136,10	0,1795	2,34661	3,58385	197,861	0,13086	0,39	8,82	0,53	116,10-385,12
R11	471,11	4407,60	0,1888	2,43018	3,70738	238,091	0,13053	0,18	9,05	0,44	162,68-471,11
R115	353,10	3129,00	0,2480	2,90397	3,54624	164,619	0,12847	0,29	10,15	1,28	173,75-353,10
R114	418,83	3257,00	0,2523	2,92994	3,69232	194,505	0,12835	0,38	11,43	1,30	273,15-418,83
R113	487,21	3392,20	0,2525	2,95793	3,81794	225,325	0,12822	0,70	11,51	1,20	236,93-487,21
fluorocarbures											
R14	227,51	3750,00	0,1785	2,34144	3,10934	117,008	0,13088	0,21	6,44	1,71	120,00-227,51
R116	293,03	3048,00	0,2566	2,96867	3,33545	135,308	0,12817	0,36	9,42	1,32	173,10,293,03
R218	345,02	2640,00	0,3172	3,47033	3,49114	149,203	0,12577	0,73	9,92	1,18	125,45-345,02
RC318	388,38	2777,50	0,3553	3,77302	3,46123	162,457	0,1243	1,33	10,78	1,76	233,35-388,38
R1216	358,90	3149,50	0,3330	3,60619	3,28814	152,827	0,12511	0,93	12,73	1,72	117,65-358,90
R3-1-10	386,33	2322,40	0,3720	4,00497	3,58568	157,935	0,12318	2,58	10,31	3,08	144,00-386,33
éthers réfrigérants											
RE143a	377,92	3635,00	0,2890	3,24695	3,31470	167,970	0,12685	0,96	20,11	2,30	240,00-377,92
RE245cb2	406,81	2886,40	0,3540	3,77715	3,46894	170,094	0,12428	1,39	18,55	1,68	250,00-406,81
RE245fa2	444,88	3433,00	0,3870	4,03622	3,28954	181,336	0,12303	1,12	13,56	1,33	250,00-444,88
autres réfrigérants											
R40	416,30	6689,90	0,1500	2,13842	3,23495	223,614	0,13163	0,26	13,35	2,24	230,00-416,30
R13I1	396,44	3953,00	0,1760	2,29706	3,70077	205,748	0,13105	0,77	9,54	0,63	195,15-396,44

^a AARD(%) = $\frac{100}{N} \sum_{i=1}^N (|U_{exp} - U_{cal}|/U_{exp})$, où N est le nombre de points de données, et $U = P^{sat}$, ρ^L ou ρ^V .

III.4 Corrélations pour l'estimation des paramètres PC-SAFT

Notre recherche s'est également penchée sur l'élaboration de corrélations visant à établir des relations entre les paramètres PC-SAFT des composés purs (à l'exception du méthane) et leurs paramètres d'équation d'état clés : la pression critique (P_c), la température critique (T_c) et le facteur acentrique (ω).

Les résultats de ces analyses sont présentés dans la figure 4, on observe notamment que le nombre de segments (m) évolue de manière quadratique en fonction du facteur acentrique (ω). De manière similaire, le diamètre du segment (σ) et le paramètre d'énergie (ε/k) suivent une variation quadratique en fonction de l'inverse du nombre de segments ($1/m$).

Les corrélations ainsi obtenues peuvent être exprimées comme suit :

$$m = 0,43344 \omega^2 + 7,84968 \omega + 0,92734 \quad \text{III. 14}$$

$$\sigma^3 \left(\frac{P_c}{T_c} \right) = -0,06388 \left(\frac{1}{m} \right)^2 + 1,28018 \left(\frac{1}{m} \right) - 0,03879 \quad \text{III. 15}$$

$$\left(\frac{\varepsilon}{k} \right) / T_c = -0,15924 \left(\frac{1}{m} \right)^2 + 0,70433 \left(\frac{1}{m} \right) + 0,24264 \quad \text{III. 16}$$

Notons que ε/k et T_c sont exprimés en Kelvin, et σ et P_c sont respectivement exprimés en Å et MPa.

Les corrélations proposées dans les équations (III.14) à (III.16) permettent d'estimer les paramètres PC-SAFT pour les composés pour lesquels aucune donnée expérimentale de densité n'est disponible, tels que les substances de haut poids moléculaire. Ces équations constituent un outil essentiel pour élargir la portée d'application du modèle PC-SAFT, permettant ainsi une prédiction plus fiable des propriétés thermodynamiques.

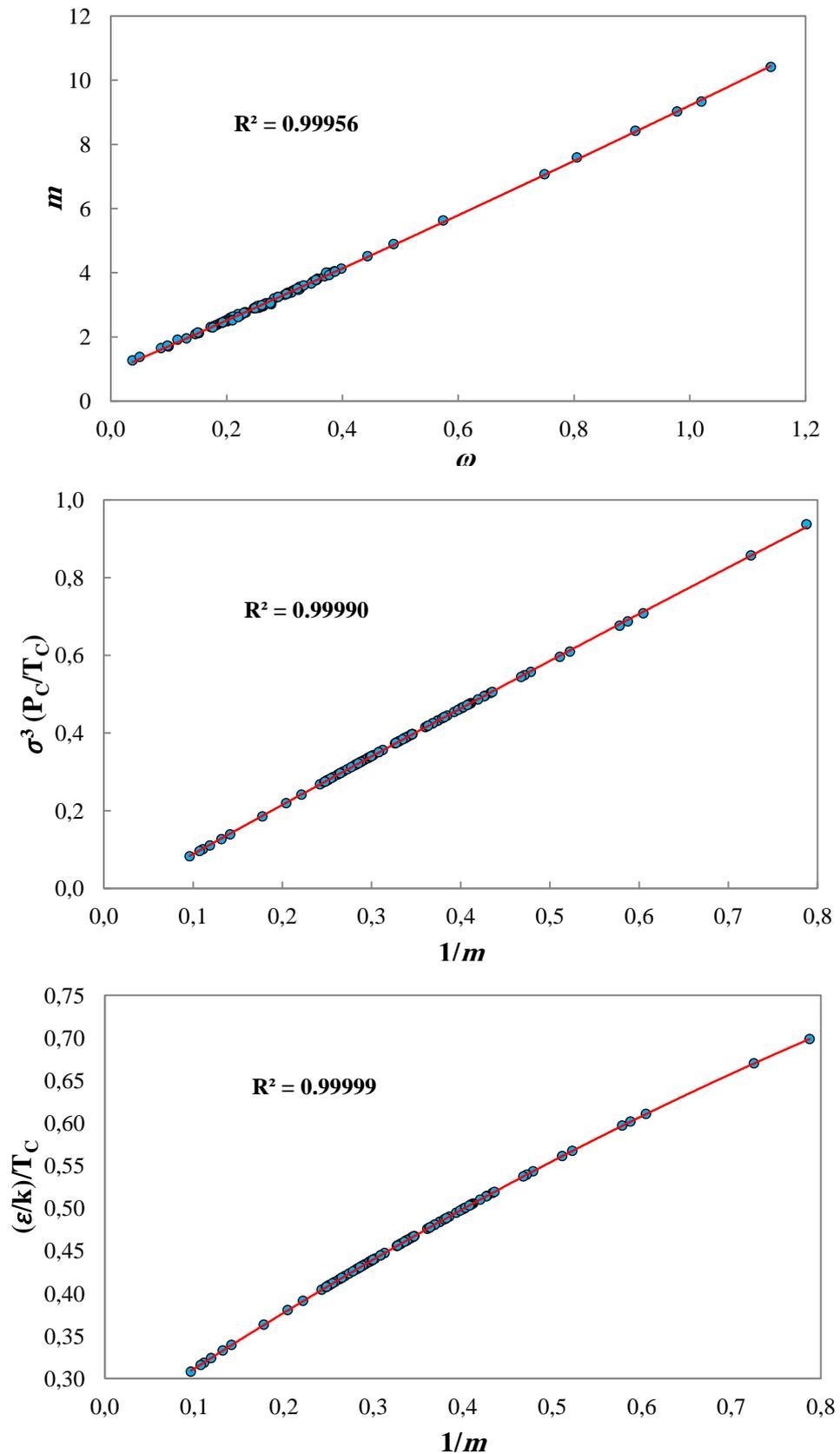


Figure III-2. Relation entre les paramètres PC-SAFT des corps purs (m , σ , et ϵ/k) et les propriétés critiques correspondantes (T_c , P_c , and ω). (•) : Paramètres obtenus dans ce travail. (—) : Meilleur ajustement des paramètres aux corrélations indiquées dans les équations Eqs. (III.14) à (III.16).

III.5 Conclusion

La revue des méthodes d'estimation des paramètres PC-SAFT a mis en évidence les défis considérables liés à la précision de ces paramètres, en particulier pour les composés purs non associatifs. Plusieurs approches ont été explorées par des chercheurs, mais elles ont souvent rencontré des limitations, telles que la surestimation des propriétés critiques.

La méthode de calcul proposée offre une approche innovante pour résoudre ces problèmes en intégrant les données des équations d'état cubiques avec les paramètres PC-SAFT. En ajustant les paramètres PC-SAFT pour qu'ils correspondent aux valeurs exactes de la température critique et de la pression critique, cette méthode ouvre la voie à des estimations plus précises et fiables des paramètres PC-SAFT.

CHAPITRE IV ETUDE DES CORPS PURS

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre modélisation des corps purs. En utilisant les corrélations énoncées dans le chapitre III, nous avons soumis notre modèle thermodynamique à des tests visant à calculer les densités, les pressions à la saturation, ainsi que les points critiques de plusieurs réfrigérants. Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus avec le logiciel REFPROP 10.0, ainsi qu'aux données disponibles dans la littérature, lorsque cela était possible. Nous avons également confronté nos résultats aux calculs issus d'autres équations d'état cubiques, notamment le modèle de Peng Robinson.

Par la suite, nous avons procédé à des calculs des propriétés thermodynamiques pour une sélection de réfrigérants purs en utilisant à la fois les nouveaux paramètres que nous avons introduits et les paramètres existants. Les propriétés thermodynamiques étudiées incluent les enthalpies en phase vapeur et liquide à la saturation et en dehors de la saturation, la chaleur latente de vaporisation, les capacités calorifiques et la vitesse du son.

Les résultats obtenus démontrent que notre nouvelle approche permet une représentation améliorée des propriétés thermodynamiques, tant à la saturation qu'en dehors de la saturation. Elle offre également une représentation plus précise de ces propriétés aux environs du point critique, ainsi que dans les conditions supercritiques. Néanmoins, il est important de noter que la principale limite de précision de notre approche réside dans la sous-estimation des densités liquides.

IV.1 Pression de saturation

Selon le Tableau III.1, l'écart relatif moyen obtenu pour la pression de vapeur saturée varie entre 0,18 % et 3,90 %, ce qui est considéré comme acceptable compte tenu du grand nombre de points de données utilisés pour la régression.

La Figure IV-1 permet de comparer les courbes de pression de vapeur saturée des données expérimentales avec celles calculées par PC-SAFT en utilisant à la fois les paramètres originaux publiés précédemment (voir Tableau IV-1) et les paramètres proposés dans cette étude, pour des composés sélectionnés.

Tableau IV.1. Liste des substances étudiées avec leurs valeurs littéraires de PC-SAFT Paramètres.

Molécule	m [-]	σ [Å]	$\frac{\varepsilon}{k}$ [K]	Référence
Méthane	1,0000	3,7039	150,030	[41]
Propane	2,0020	3,6184	208,110	[41]
Butane	2,3316	3,7086	222,880	[41]
Isobutane	2,2616	3,7574	216,530	[41]
Neopentane	2,3543	3,9550	225,690	[41]
Ethylène	1,5930	3,4450	176,470	[41]
Propylène	1,9597	3,5356	207,190	[41]
CO ₂	2,0729	2,7852	169,210	[41]
R14	2,2326	3,1050	120,998	[64]
R23	2,6943	2,8280	148,187	[65]
R1234yf	2,9872	3,3248	172,457	[65]
R32	2,5758	2,7691	180,943	[64]
R143a	2,6660	3,2114	173,010	[66]
R125	3,1781	3,0979	154,986	[64]
R1233zd(E)	3,1987	3,3738	199,825	Ce travail
R227ea	3,6477	3,2728	161,464	Ce travail
R134a	3,5976	2,9085	162,320	[67]
R116	2,8107	3,3128	140,511	[68]
R22	2,4744	3,1331	189,035	[68]

La Figure IV-1 montre une bonne concordance entre les données expérimentales et les prédictions de PC-SAFT en utilisant les paramètres proposés à la fois dans la région critique et dans la région des basses pressions et températures. En revanche, elle montre une surestimation plus ou moins importante de la pression et de la température critiques dans le

cas de l'utilisation des paramètres originaux. Par exemple, la surestimation pour le méthane et le R14 est relativement faible, mais elle est importante pour le CO₂ et le R23.

En résumé, les résultats montrent que l'utilisation des paramètres proposés dans cette étude permet d'obtenir des prédictions plus précises pour la pression de vapeur saturée que l'utilisation des paramètres originaux. Cela est particulièrement important pour les composés pour lesquels les paramètres originaux conduisent à une surestimation significative de la pression et de la température critiques.

L'AARD de la pression de vapeur saturante calculé par les deux méthodes pour les composés sélectionnés est illustrés dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2. Déviations relatives absolues de la pression de vapeur saturante.

Molécule	AARD % P ^{sat}	
	PC-SAFT avec les paramètres d'origine	PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail
Méthane	0,33	0,61
Propane	2,12	0,75
Butane	0,45	0,83
Isobutane	1,24	0,24
Neopentane	0,99	0,29
Propylène	0,18	0,41
CO ₂	3,25	0,30
R14	0,70	0,21
R23	1,01	1,23
R1234yf	1,16	1,03
R32	1,29	2,13
R143a	0,50	1,39
R125	0,29	0,51
R1233zd(E)	0,70	0,69
R227ea	0,54	1,33
R134a	6,16	0,79
R116	0,16	0,36
R22	0,26	0,31

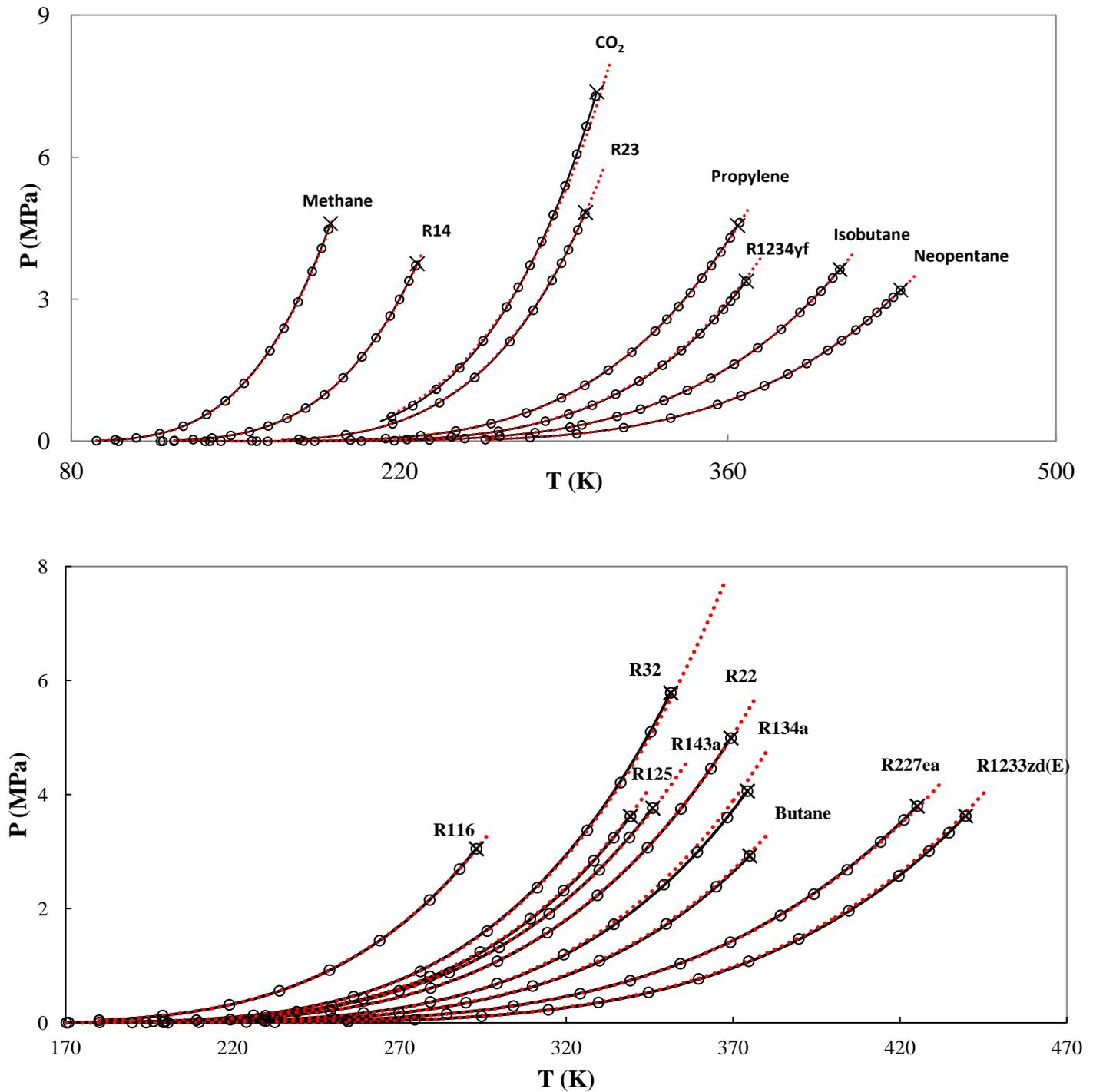


Figure IV-1. Pression de vapeur des corps purs. (o): Données REFPROP 10.0 [63]. (X): Points critiques. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

IV.2 Densité de saturation

D'après le Tableau IV.1, l'écart relatif moyen obtenu d'environ 0,33 % - 7,48 % pour la densité de vapeur, ce qui est très satisfaisant compte tenu du grand nombre de points de données choisis pour la régression.

Cependant, l'utilisation de ces paramètres améliore les prévisions de la courbe de pression de vapeur et des propriétés critiques du composé pur, mais conduit à des fluctuations dans les prévisions de densité liquide. Comme on peut le constater dans le tableau 1, l'écart moyen obtenu pour la densité liquide est remarquablement élevé et inacceptable (AARD = 1,20 % à 25,44 %). L'AARD de la densité de la vapeur et du liquide saturantes calculées par les deux méthodes pour les composés sélectionnés est illustrés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3. Déviations relatives absolues de la densité de vapeur saturante et de liquide à la saturation.

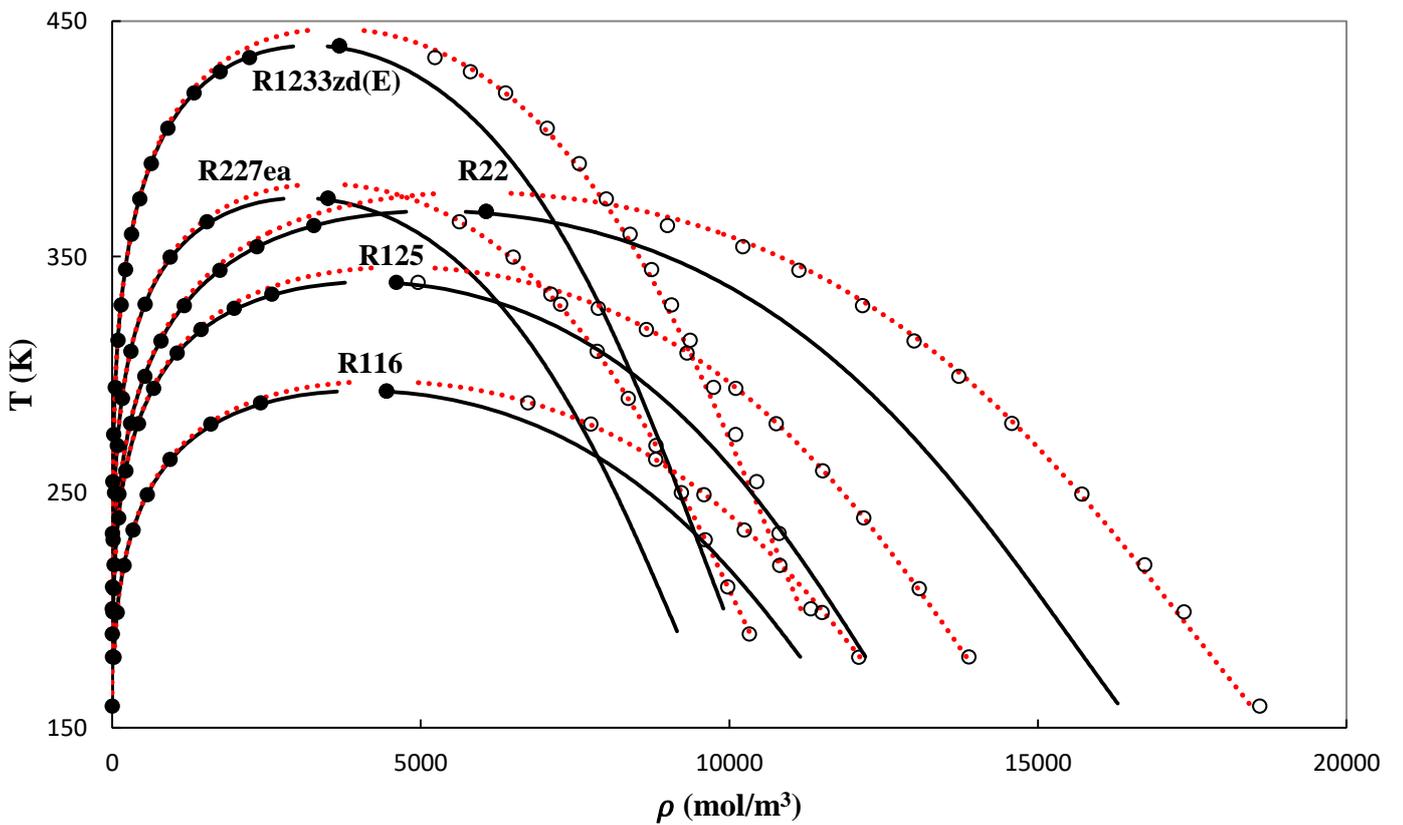
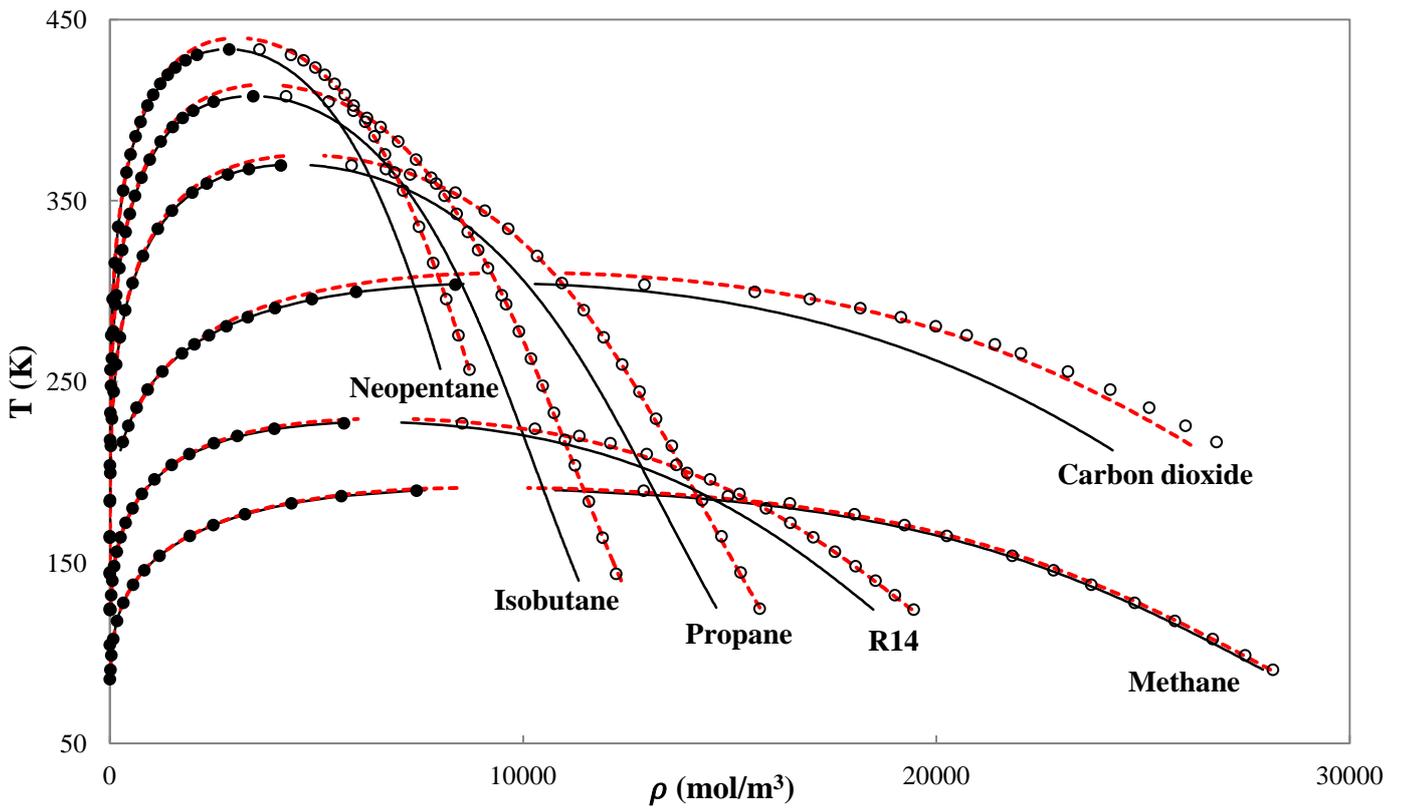
Molécule	AARD % Densité de la vapeur saturante		AARD % Densité du liquide de saturation	
	PC-SAFT avec les paramètres d'origine	PC-SAFT avec les paramètres proposés	PC-SAFT avec les paramètres d'origine	PC-SAFT avec les paramètres proposés
Méthane	1,53	0,57	1,32	1,66
Propane	6,46	0,71	1,26	8,34
Butane	2,35	0,87	0,71	8,35
Isobutane	4,03	0,53	1,34	9,73
Neopentane	4,55	0,69	1,42	9,73
Propylène	3,50	0,37	0,97	8,82
CO ₂	7,60	0,65	2,63	11,98
R14	2,29	1,70	1,24	6,43
R23	10,42	1,34	4,76	18,31
R1234yf	4,38	1,06	1,44	14,96
R32	7,63	2,38	3,70	25,44
R143a	6,05	1,39	2,15	19,21
R125	2,62	1,36	0,66	13,41
R1233zd(E)	2,17	1,07	1,45	13,47
R227ea	1,87	1,72	0,55	12,68
R134a	7,60	1,39	0,98	16,95
R116	1,77	1,32	0,67	9,42
R22	2,94	0,69	1,15	13,08

Ceci est également illustré sur la Figure IV-2 où nous avons tracé le diagramme température-densité utilisant le modèle PC-SAFT avec les paramètres originaux et celles proposés dans ce travail, et ce pour des composés sélectionnés. Les résultats sont comparés aux données

expérimentales et elles reflètent clairement une sous-estimation significative des densités de liquide obtenues avec les paramètres proposés par rapport aux données expérimentales.

Un comportement similaire est observé pour d'autres composés dans des travaux antérieurs [52,55–57,61].

La régression appliquée pour le calcul des paramètres PC-SAFT a permis d'améliorer la prédiction de la pression et la densité de la vapeur saturantes sur une large plage de température, y compris la région critique, au détriment de l'estimation de la densité du liquide.



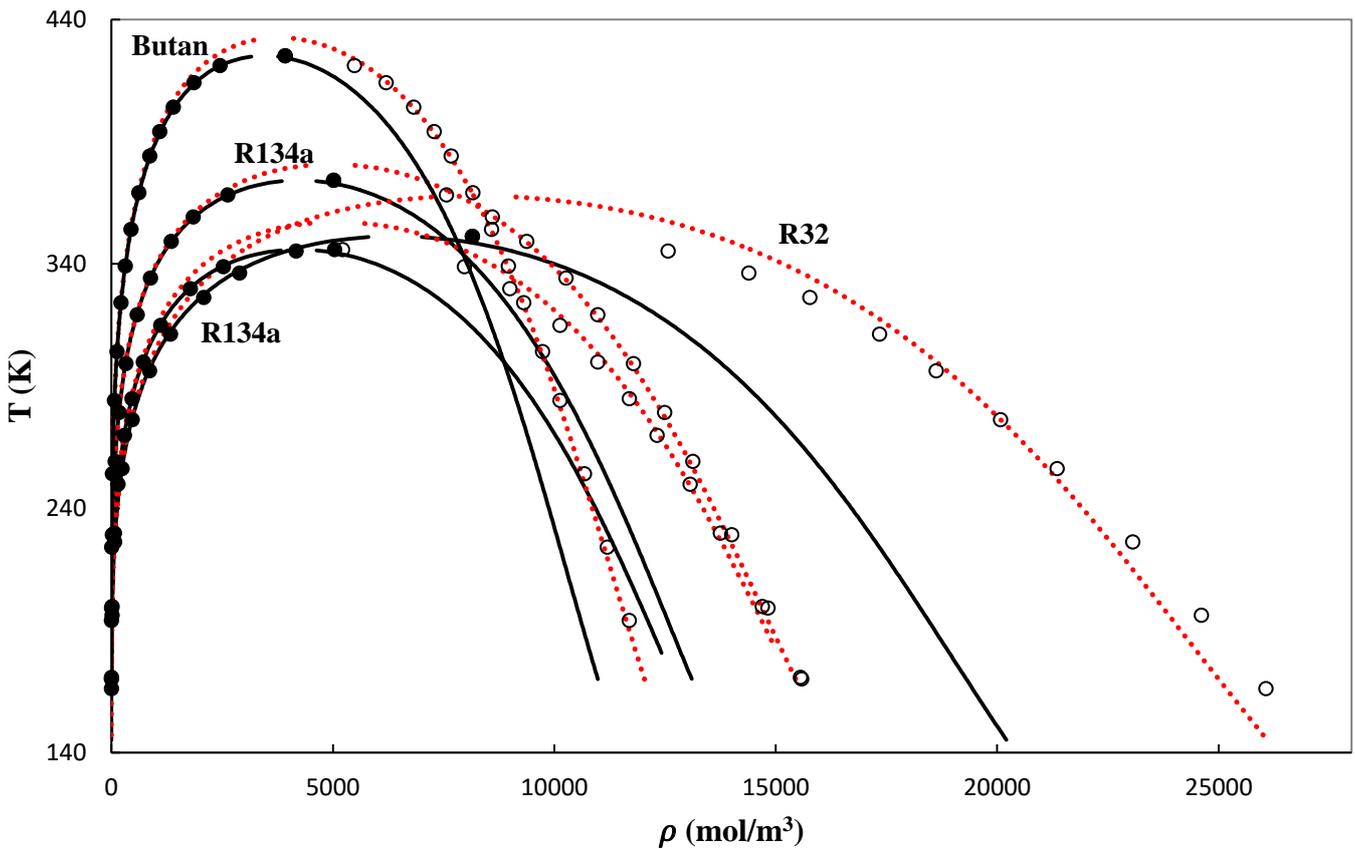


Figure IV-2. Diagramme Température - Densité à la saturation. (o): Données REFPROP 10.0 Phase Liquide [43]. (●): Données REFPROP 10.0 Phase Vapeur [43]. (---) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés d dans ce travail.

Comme le montrent les Figures IV.3-6, nous avons tracé le diagramme pression-densité pour le propane pur, le R22, le R23 et l'isobutane à l'aide de PC-SAFT et PR EOS. Les résultats sont comparés aux densités prédites par REFPROP.

Les prédictions de densité par PC-SAFT avec les paramètres d'origine sont en excellent accord avec la base de données standard du REFPROP dans les régions éloignées du point critique. Cependant, une surestimation du point critique est observée. Bien que de meilleures prédictions du point critique et de la densité de vapeur soient obtenues par PC-SAFT avec les paramètres proposés dans la région critique, cela provoque des écarts dans les résultats de densité de liquide.

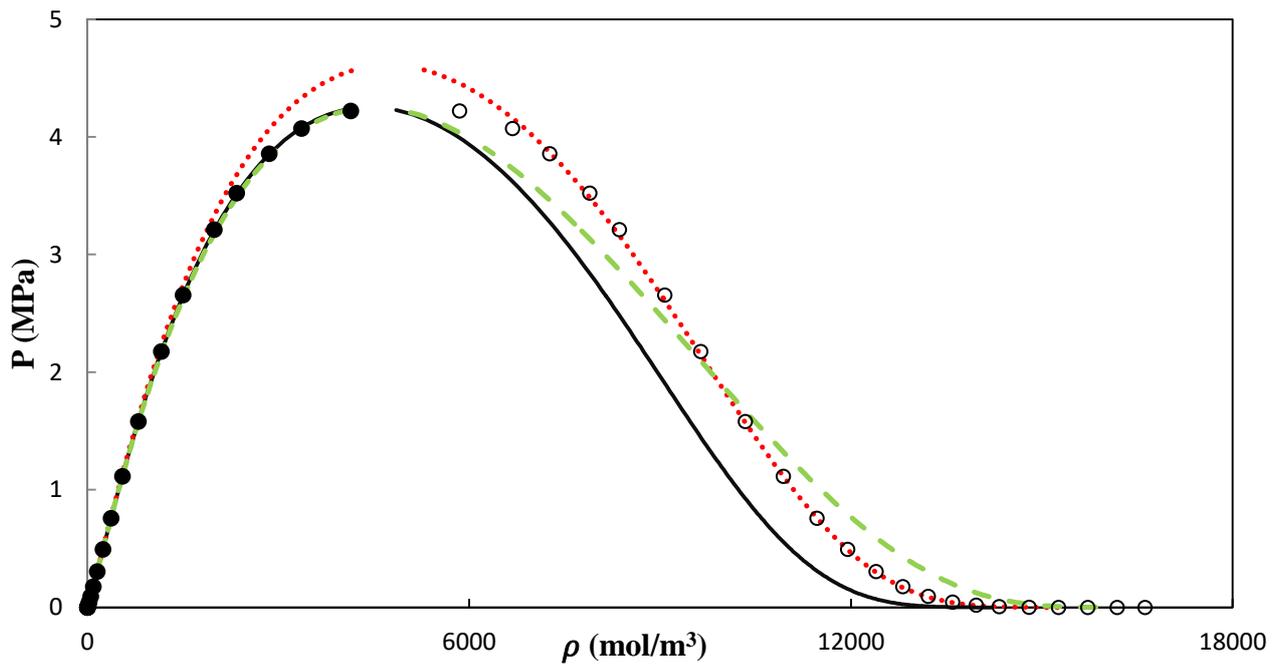


Figure IV-3. Diagramme Pression - Densité du Propane à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. (- - -): Peng Robinson Eos.

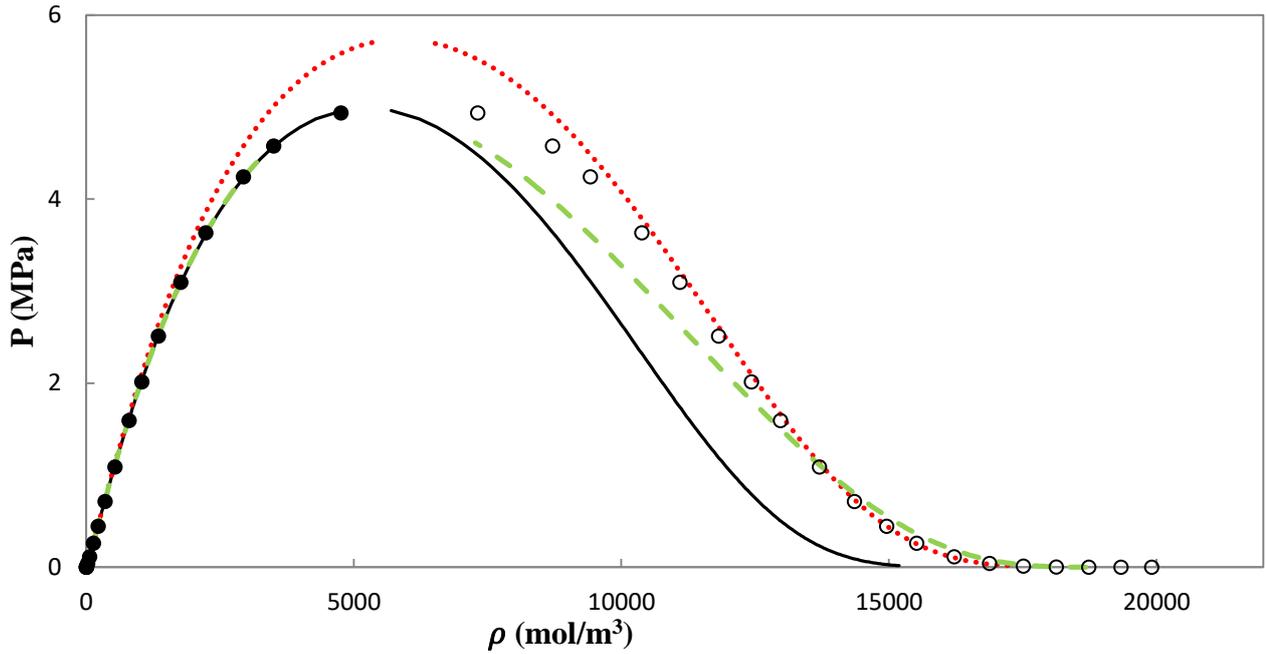


Figure IV-4. Diagramme Pression - Densité du R22 à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. (---): Peng Robinson Eos.

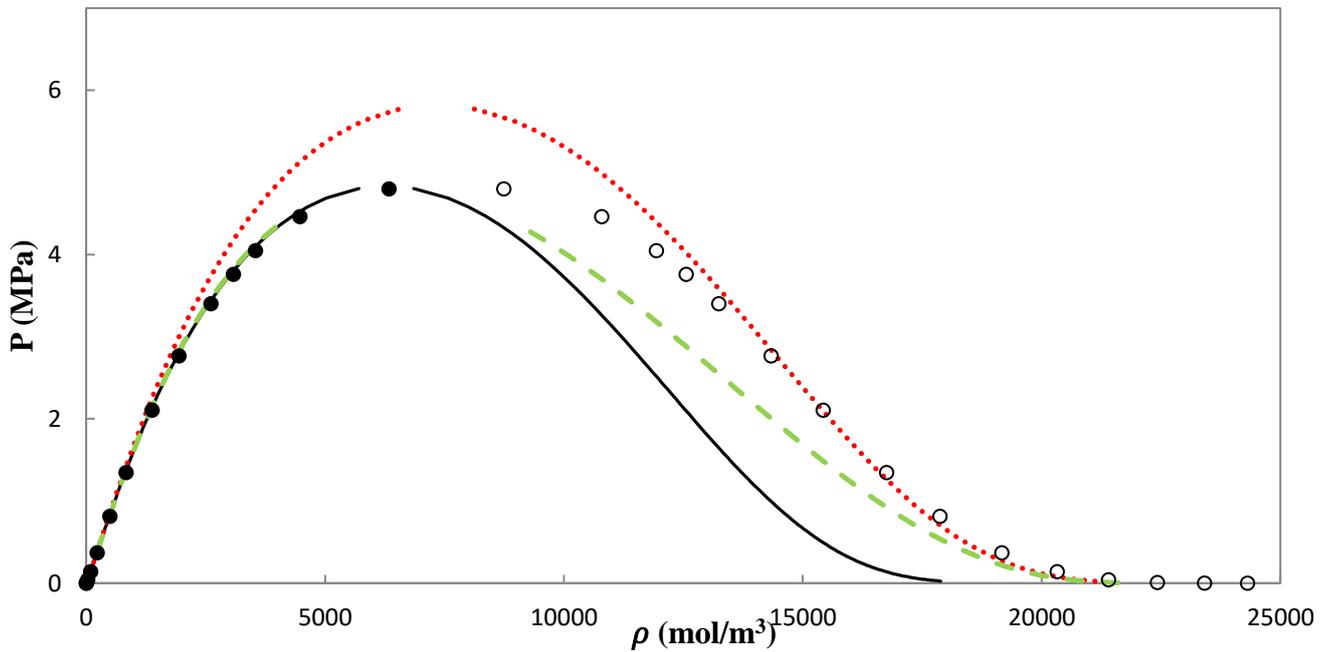


Figure IV-5. Diagramme Pression - Densité du R23 à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. (---): Peng Robinson Eos.

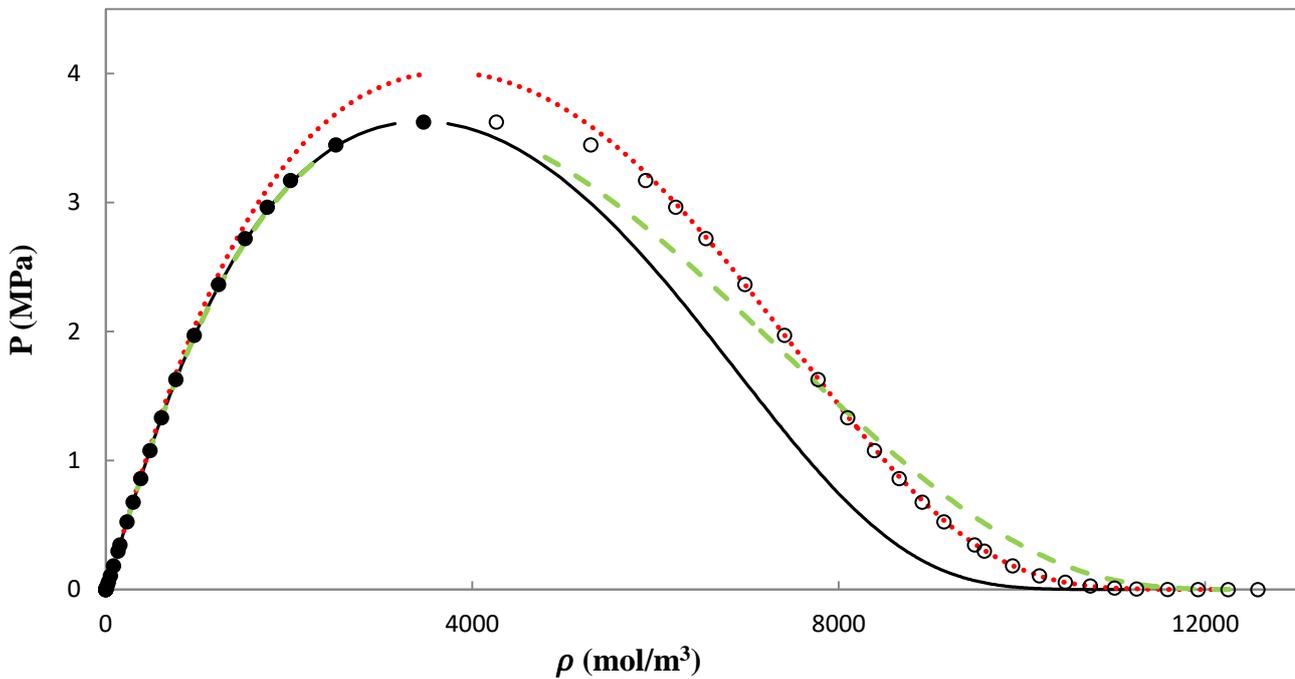


Figure IV-6. Diagramme Pression - Densité De l'Isobutane à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. (---): Peng Robinson Eos.

IV.3 Points critiques

Les prédictions des points critiques avec l'équation d'état PC-SAFT sont effectuées pour certains n-alcanes lourds en utilisant les paramètres proposés dans cette étude ainsi que ceux estimés ou produits par diverses équations publiées précédemment. Le Tableau IV.4 résume la comparaison entre les pressions critiques expérimentales et calculées ainsi que les températures critiques. En tant que méthode purement prédictive, les résultats montrent que la précision des prédictions pour T_c et P_c est considérée comme suffisamment bonne et acceptable.

Le modèle proposé est non seulement précis ou similaire à diverses méthodes d'extrapolation de la littérature, mais dans certains cas, il est plus précis, en particulier pour l'hexatriacontane. En effet, les corrélations de Castro-Marcano et al [62] conduisent à un paramètre de segment négatif pour ce composé, tandis que d'autres méthodes de la littérature conduisent à des écarts inacceptables par rapport aux données expérimentales sur les points critiques.

En résumé, les résultats obtenus dans cette étude montrent que l'équation d'état PC-SAFT peut être utilisée avec succès pour prédire les points critiques des n-alcane lourds, et que le modèle proposé est comparable, voire plus précis, que les méthodes d'extrapolation de la littérature pour certains composés.

Tableau IV.4. Comparaison entre les pressions et les températures critiques calculées et expérimentales pour certains n-alcane lourds.

Fluides	m [-]	σ [Å]	$\frac{\varepsilon}{k}$ [K]	$T_c^{\text{cal}} - T_c^{\text{exp}}$ [K] ^a	$P_c^{\text{cal}} - P_c^{\text{exp}}$ [KPa] ^a	Ref
Hexadecane C ₁₆ H ₃₄	6,64850	3,95520	254,700	15,5	311,9	[41]
	6,65212	3,95197	254,596	15,4	314,6	[32]
	6,94502	4,11528	246,092	-0,4	-8,2	[62]
	6,68030	4,25470	249,301	0,9	-77,6	[61]
	7,06791	4,07765	245,032	0,0	0,0	Ce travail
Eicosane C ₂₀ H ₄₂	7,98490	3,98690	257,750	17,0	307,3	[41]
	8,03160	3,96880	252,390	1,9	287,5	[69]
	8,07650	3,97640	257,780	19,5	301,2	[32]
	8,29426	4,21284	249,609	-0,3	-3,7	[62]
	8,30340	4,20250	249,628	0,0	3,5	[61]
	8,40357	4,20929	248,984	0,4	-20,0	Ce travail ^b
Docosane C ₂₂ H ₄₆	8,78802	3,98560	258,992	16,0	156,2	[32]
	8,70667	3,98200	225,390	-90,4	-1,3	[48]
	8,91157	4,09465	253,089	0,3	6,3	[62]
	8,87130	4,24140	251,600	-5,2	-112,9	[61]
	9,02160	4,07871	252,226	0,0	0,0	Ce travail
Octacosane C ₂₈ H ₅₈	10,92300	4,00590	261,600	26,7	180,3	[32]
	10,80040	4,00190	255,670	5,1	173,7	[48]
	11,23154	4,19161	251,678	-0,9	-13,3	[62]
	11,22010	4,17400	252,012	0,0	-0,5	[61]
	11,30955	4,16680	252,655	3,5	-2,1	Ce travail ^b
Hexatriacontane C ₃₆ H ₇₄	13,48800	4,01500	259,350	-97,5	100,8	[70]
	13,86000	4,01400	256,370	-103,1	65,8	[69]
	13,76990	4,02290	263,946	-78,1	89,2	[32]
	13,59460	4,01887	257,150	-103,7	84,2	[48]
	13,91304	-5,52573	338,137	-	-	[62]
	13,89450	4,11550	253,541	-112,4	2,1	[61]
	13,91529	4,24904	288,462	8,2	23,8	Ce travail ^b

^a Température critique T_c^{exp} et pression critique P_c^{exp} sont prises de REFPROP 10.0 software [63] et Yaws [71].

^b Estimé dans ce travail en utilisant Eqs. (III.14) à (III.16).

IV.4 Enthalpie

La prédiction de l'enthalpie de saturation par le modèle PC-SAFT, en fonction de la température réduite, pour les phases liquide et vapeur de corps purs sélectionnés, est présentée dans les Figures IV.7-17. Les valeurs de l'AARD, par rapport aux prédictions de REFPROP pour chaque phase des composants sélectionnés, sont résumées dans le Tableau IV.5. Comme illustré dans la Figure 3, les enthalpies des composants purs étudiés, en utilisant à la fois les paramètres originaux et les paramètres proposés, montrent des tendances globalement similaires à des valeurs de température réduite d'environ 0,85 ou moins, indiquant une précision très satisfaisante des prédictions de l'enthalpie. Au-delà de cette température réduite ($T_r > 0,85$), les paramètres originaux surestiment les prédictions de l'enthalpie pour les phases liquide et vapeur des composants purs en raison de leur surestimation des propriétés critiques telles que la température critique et la pression critique. En revanche, les paramètres proposés prédisent avec précision l'enthalpie de la phase vapeur des composants purs, mais sous-estiment l'enthalpie de la phase liquide en raison de leur sous-estimation de la densité liquide des composants purs. Comme indiqué dans le Tableau 3, l'AARD moyen de l'enthalpie de la phase vapeur saturée varie de 0,30 % à 1,69 % avec les paramètres proposés, tandis que l'AARD atteint de 0,63 % à 3,07 % avec les paramètres originaux. En ce qui concerne l'enthalpie de la phase liquide saturée, l'AARD obtenu varie de 1,04 % à 8,82 % avec les paramètres proposés et de 0,22 % à 7,82 % avec les paramètres originaux.

Tableau IV.5. Déviations relatives absolues de l'enthalpie de la vapeur saturante et de liquide à la saturation.

Molécule	AARD (%) Enthalpie de liquide à la saturation		AARD (%) Enthalpie de la vapeur à la saturation	
	PC-SAFT avec les paramètres d'origine	PC-SAFT avec les paramètres proposés	PC-SAFT avec les paramètres d'origine	PC-SAFT avec les paramètres proposés
Butane	2,96	5,11	0,90	0,47
R32	7,82	8,82	3,20	1,76
R143a	1,64	2,12	2,08	1,12
R125	0,17	1,37	1,00	0,47
R1233zd(E)	0,31	0,78	0,75	0,41
R227ea	0,22	1,04	0,63	0,30
R134a	4,15	1,44	1,11	0,66
R116	0,58	1,36	0,78	0,32
R22	0,37	1,45	0,75	0,42
R1234yf	2,50	0,88	2,19	0,48
R23	1,13	3,70	4,08	2,05

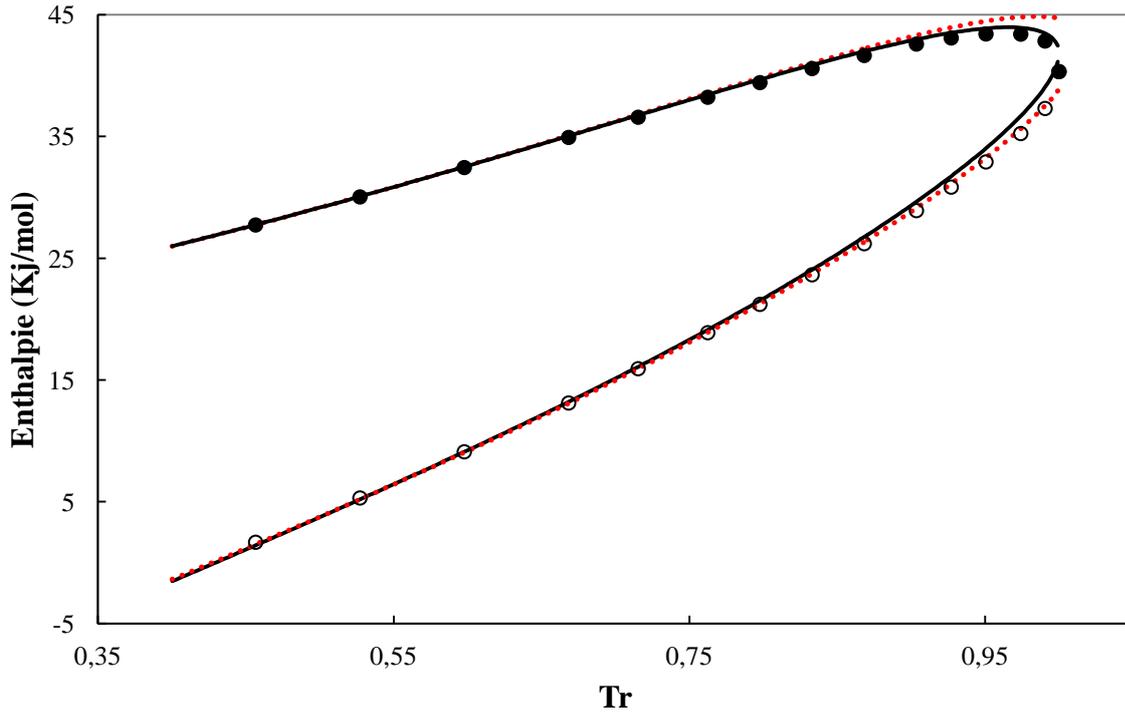


Figure IV-7. Diagramme Température réduite - Enthalpie du Butane à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

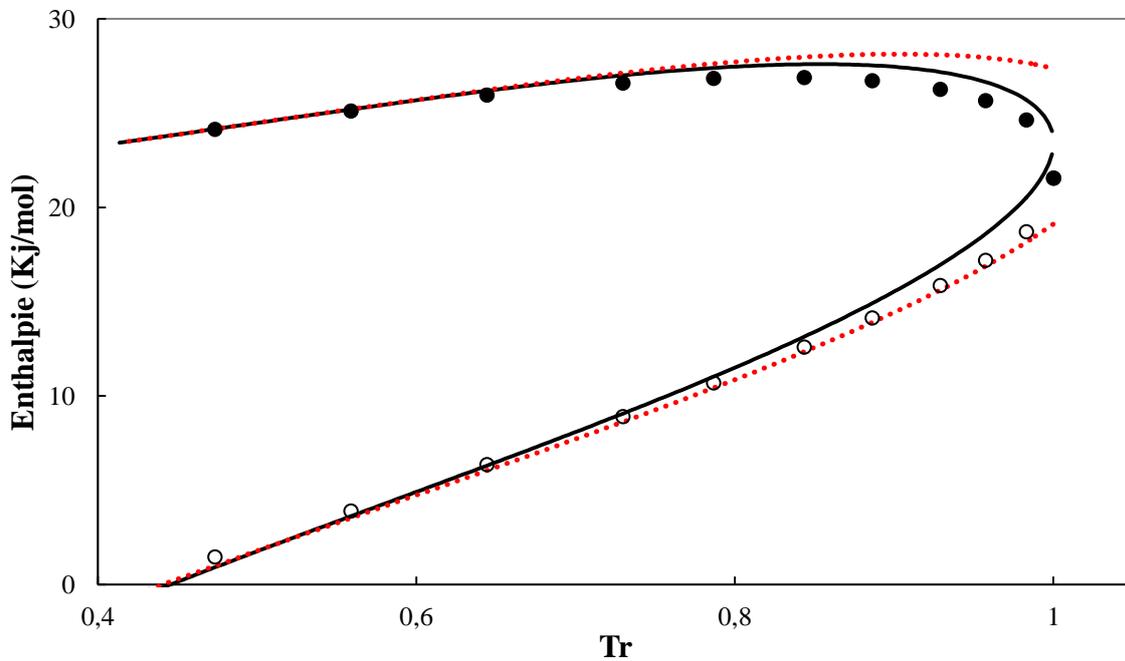


Figure IV-8. Diagramme Température réduite - Enthalpie du R32 à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

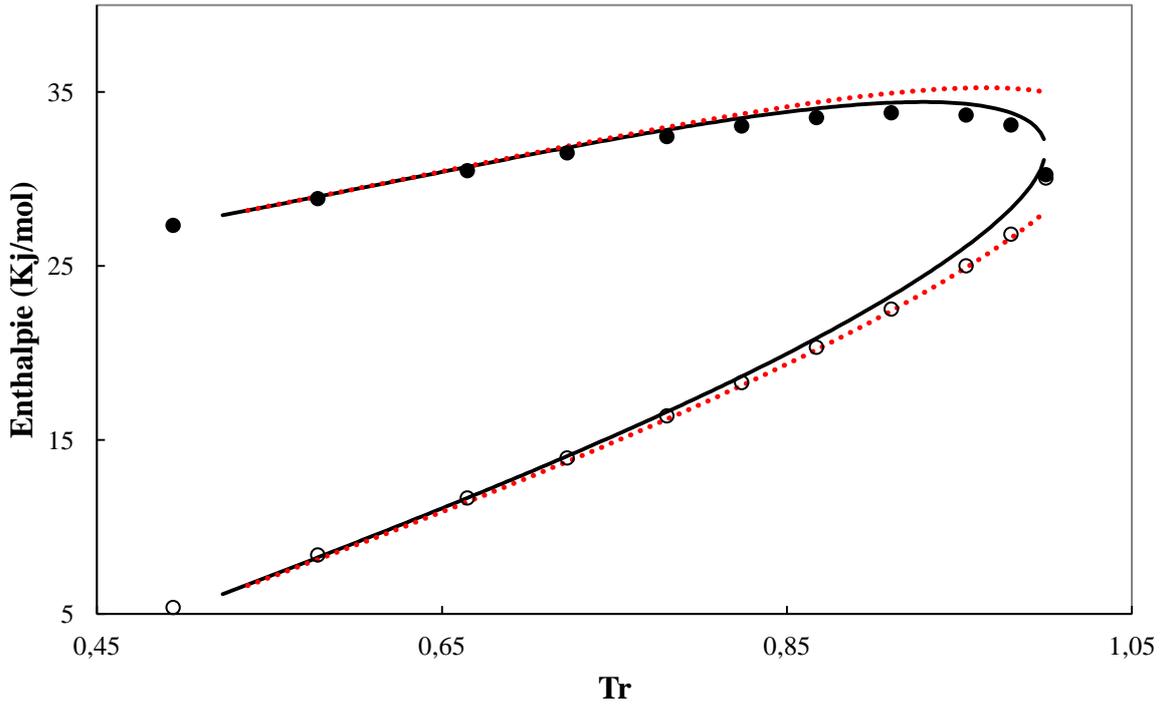


Figure IV-9. Diagramme Température réduite - Enthalpie du R143a à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (----) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

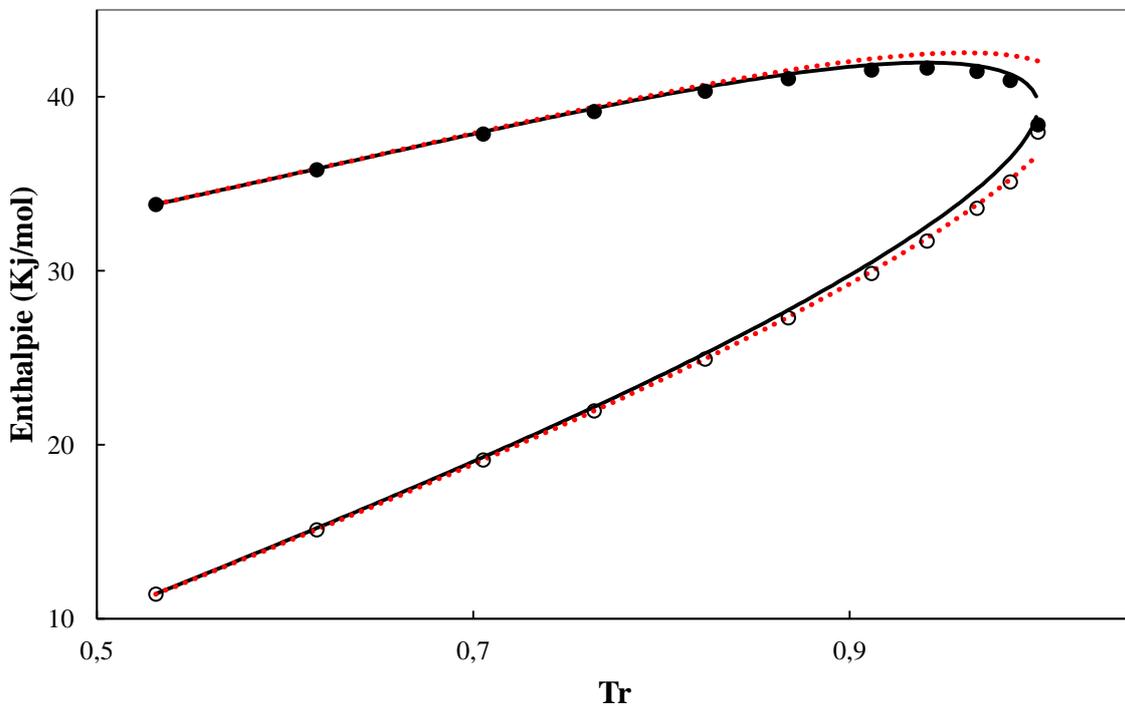


Figure IV-10. Diagramme Température réduite - Enthalpie du R125 à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (----) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

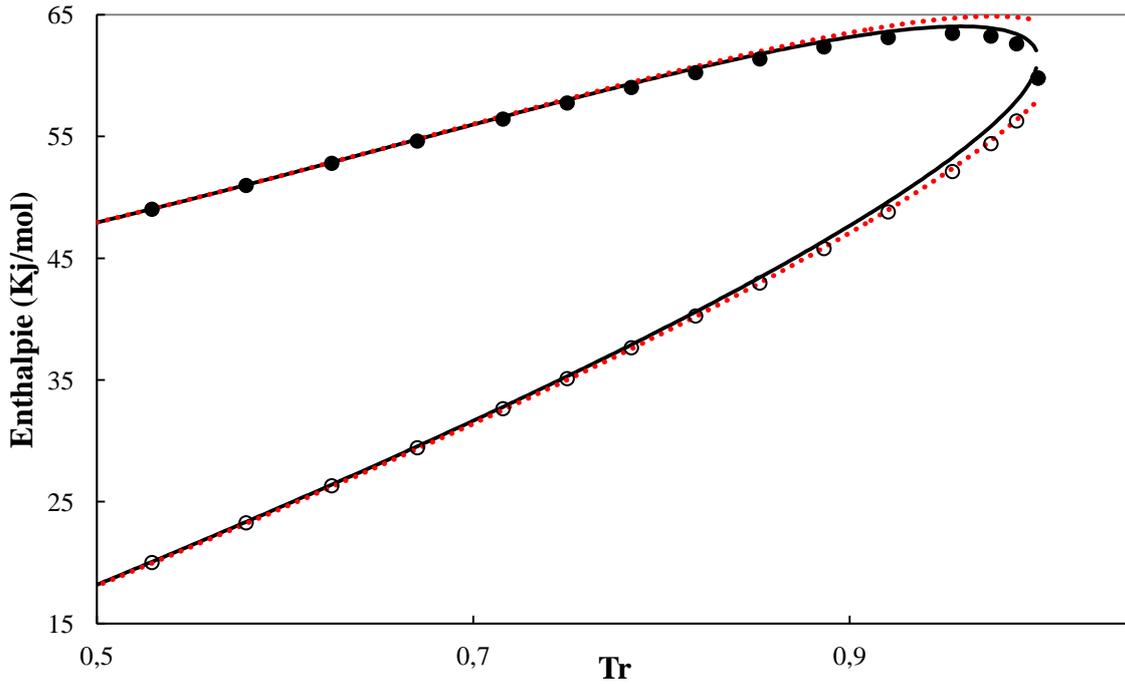


Figure IV-11. Diagramme Température réduite - Enthalpie du R1233zd(E) à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

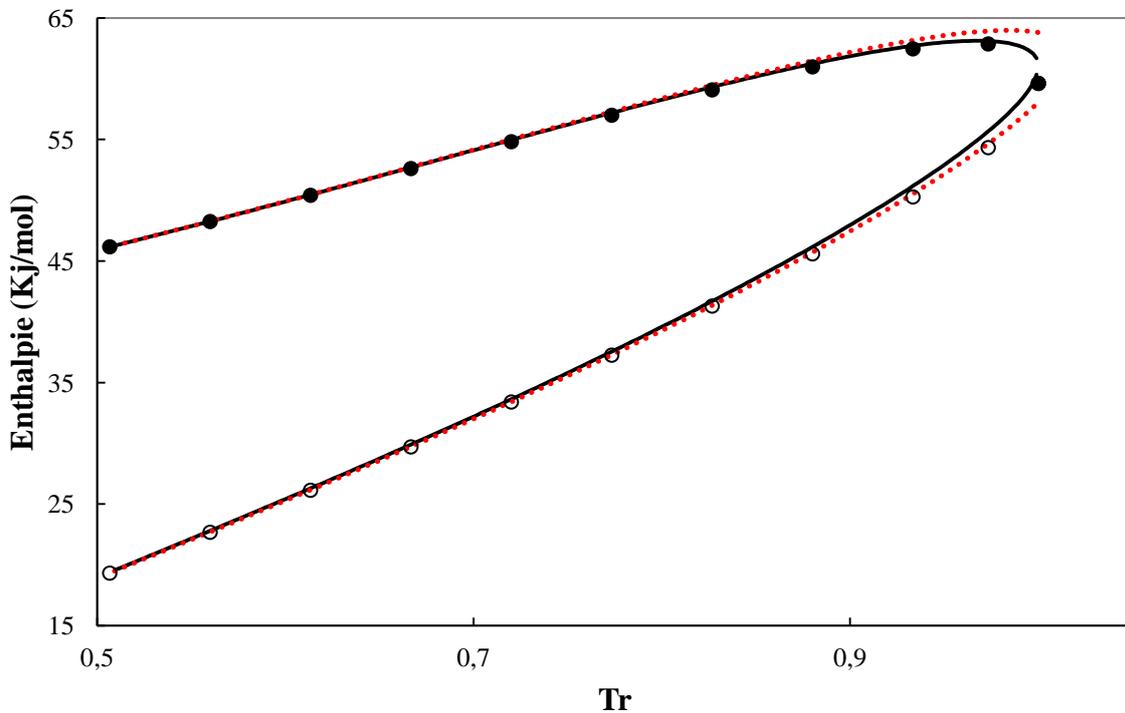


Figure IV-12. Diagramme Température réduite - Enthalpie du R227ea à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

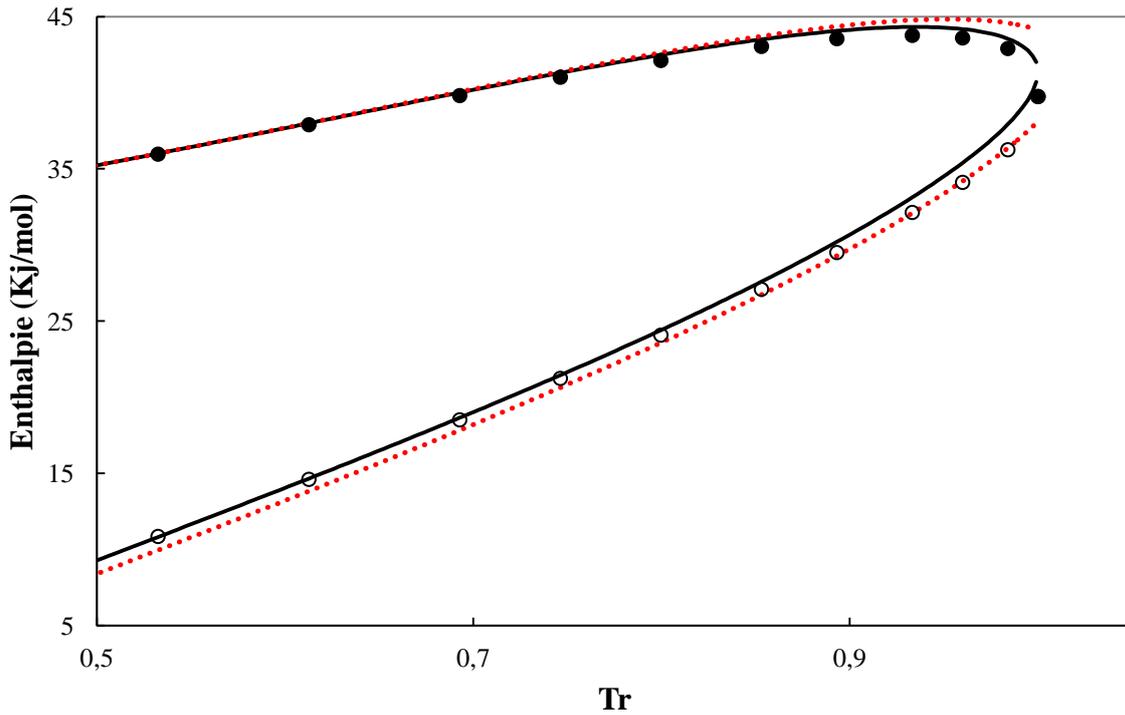


Figure IV-13. Diagramme Température réduite - Enthalpie du R134a à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

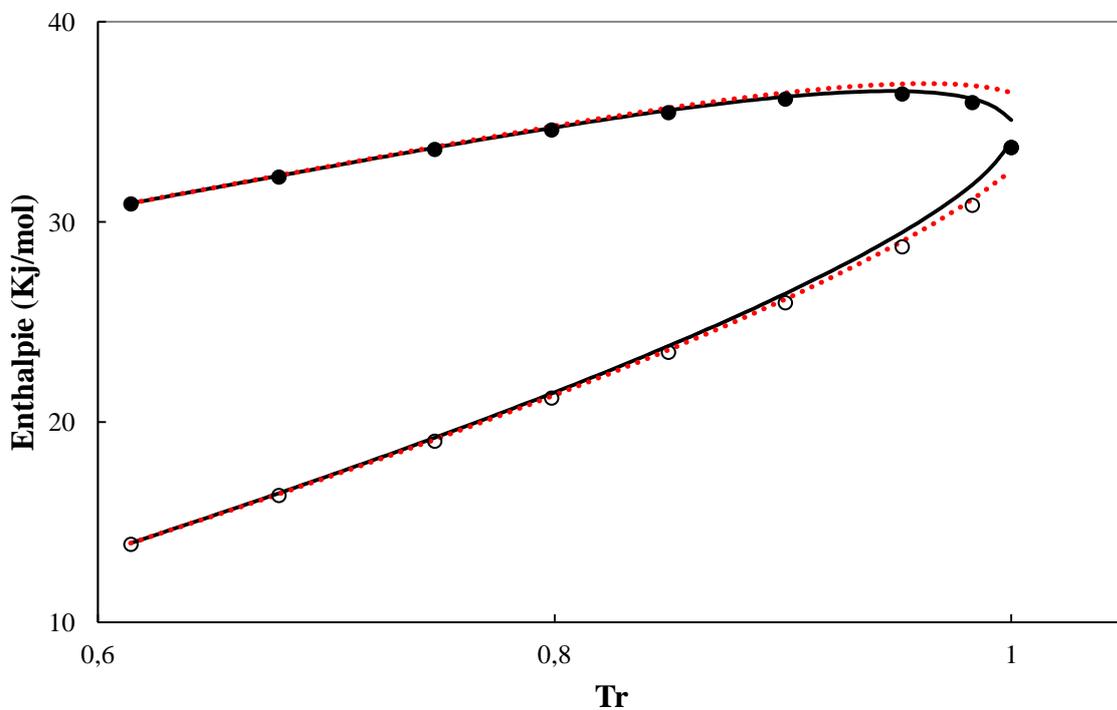


Figure IV-14. Diagramme Température réduite - Enthalpie du R116 à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

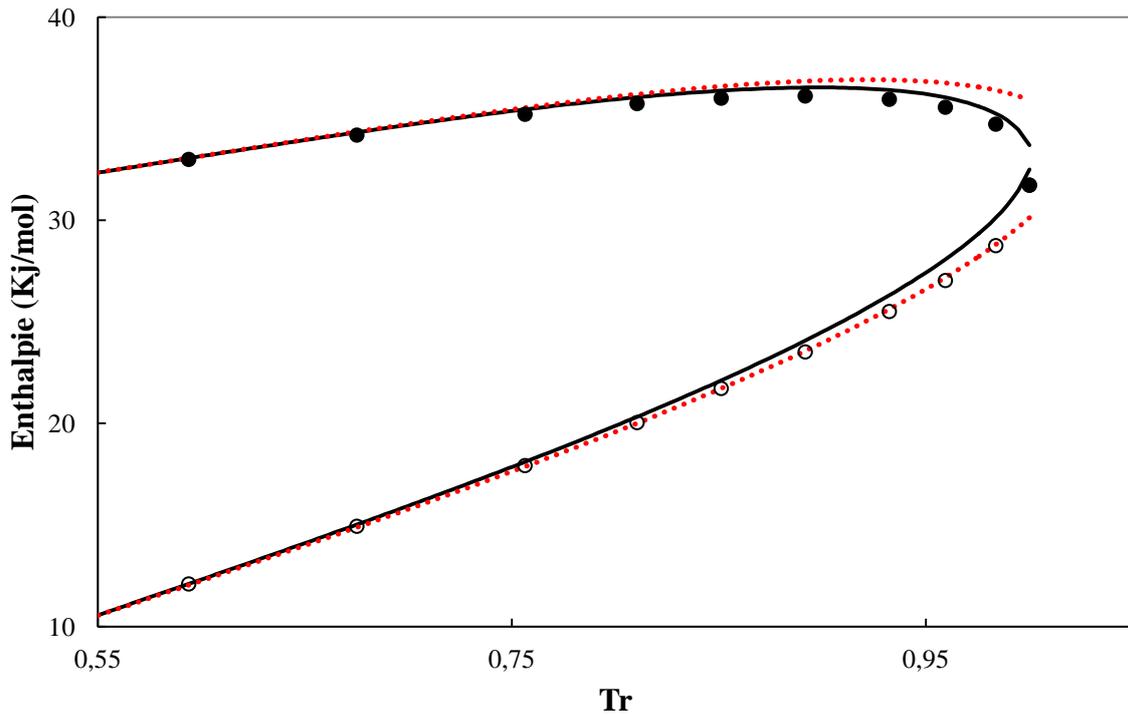


Figure IV-15. Diagramme Température réduite - Enthalpie du R22 à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

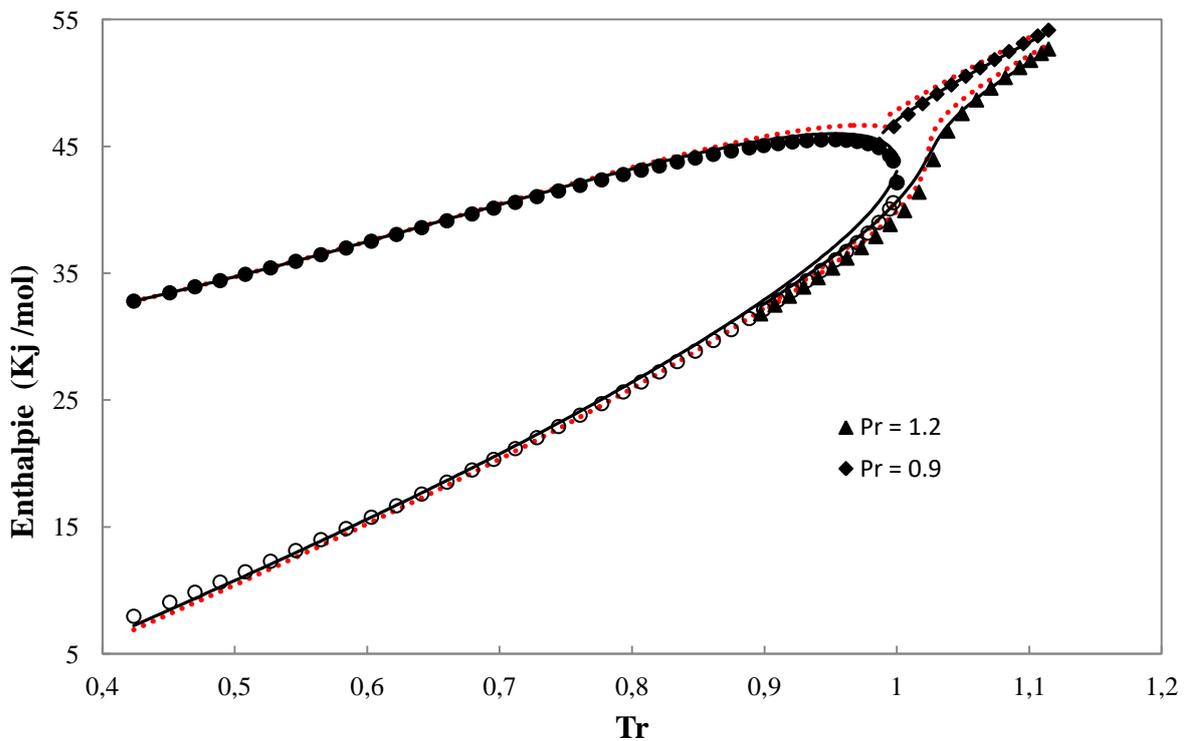


Figure IV-16. Diagramme Température réduite - Enthalpie du R1234yf à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

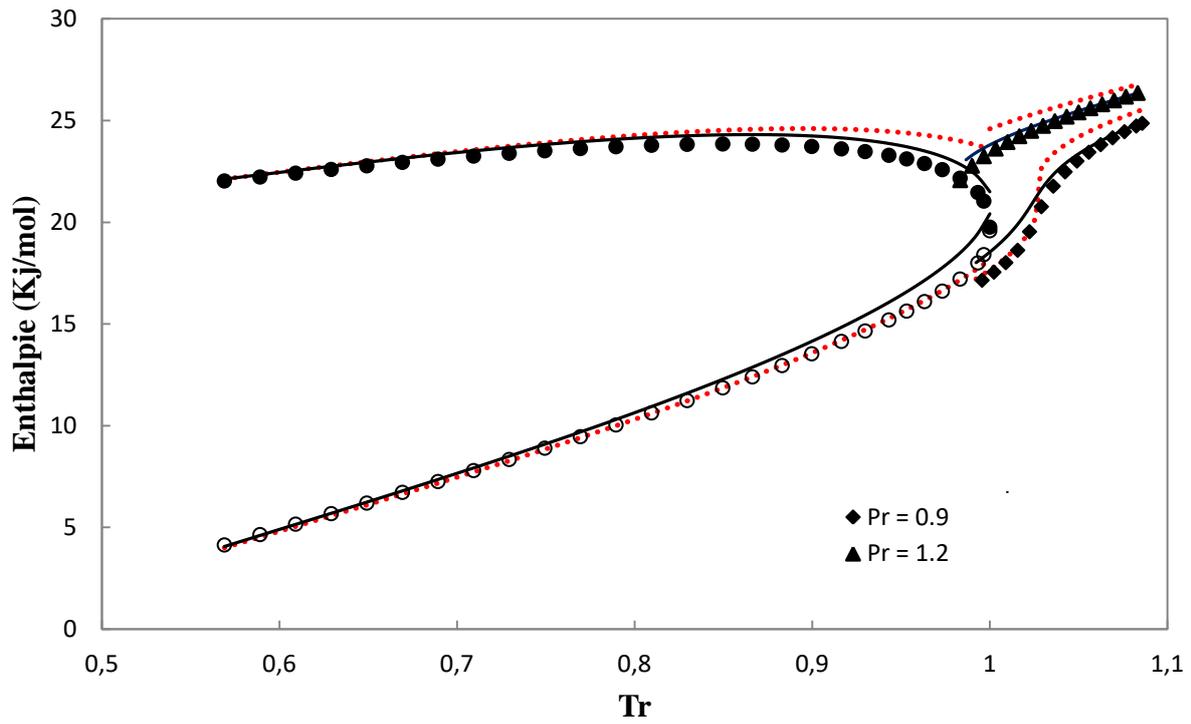


Figure IV-17. Diagramme Température réduite - Enthalpie du R23 à la saturation. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

IV.5 Chaleur de vaporisation

Les prédictions de l'enthalpie de vaporisation des composants purs par PC-SAFT, en utilisant les paramètres originaux et ceux proposés, sont représentées graphiquement dans les Figures IV.18-23 en fonction de la température. Aux basses températures, les deux ensembles de paramètres montrent une précision prédictive similaire. Cependant, à mesure que la température augmente, l'écart dans l'enthalpie de vaporisation devient plus important lorsque les paramètres originaux sont employés. Cette observation découle du fait que le modèle PC-SAFT avec les paramètres d'origine surestime les valeurs des points critiques ($T_r > 1$). En revanche, l'équation d'état PC-SAFT utilisant les paramètres proposés est capable de prédire avec une précision suffisante l'enthalpie de vaporisation, notamment à proximité de la région critique. Comme indiqué dans le Tableau IV.6, les paramètres PC-SAFT proposés conduisent à un AARD inférieur à celui obtenu avec les paramètres d'origine. Ces résultats suggèrent que les paramètres proposés permettent une prédiction précise de l'enthalpie de vaporisation.

Tableau IV.6. Déviations relatives absolues de l'enthalpie de la vapeur saturante et de liquide à la saturation.

Molécule	AARD (%) de la chaleur de vaporisation	
	PC-SAFT avec les paramètres d'origine	PC-SAFT avec les paramètres proposés
R1234yf	4,68	2,33
R23	8,00	2,01
R22	4,30	1,60
Isobutane	2,84	1,62
Butane	3,09	1,90
R116	2,06	3,13
R1233zd(E)	4,07	1,29
R32	3,71	2,25
R227ea	2,60	2,55
R125	11,08	3,39
134a	8,73	2,30
143a	6,80	1,77

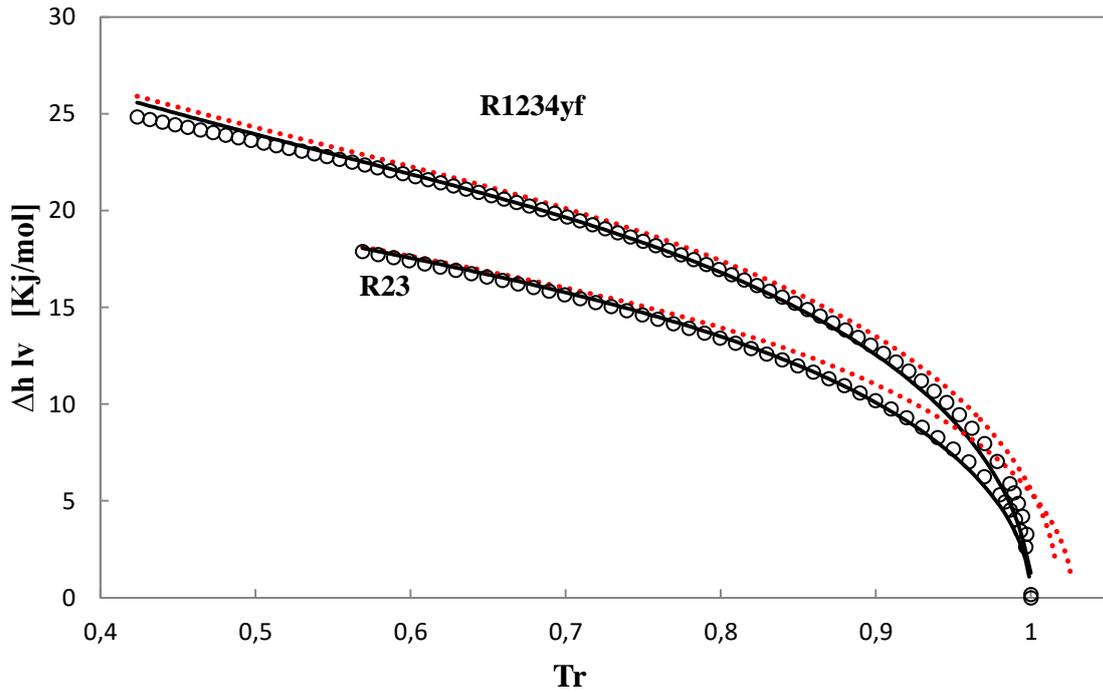


Figure IV-18. Diagramme Température réduite - Chaleur de vaporisation de R1234yf et R23. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

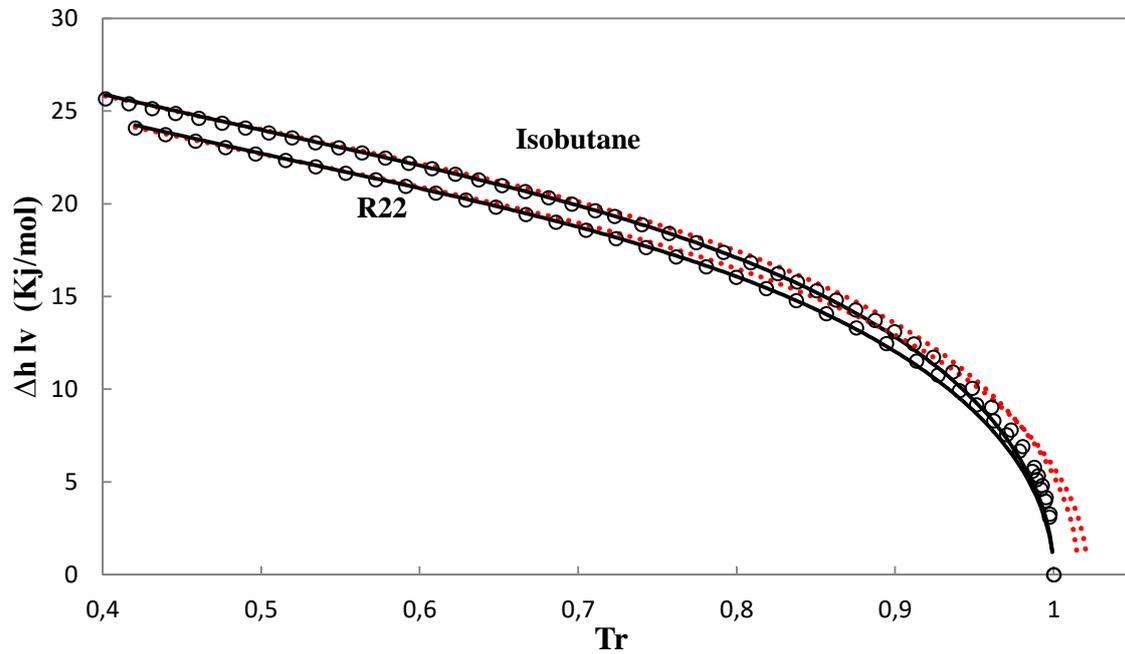


Figure IV-19. Diagramme Température réduite - Chaleur de vaporisation d'Isobutane et R22. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

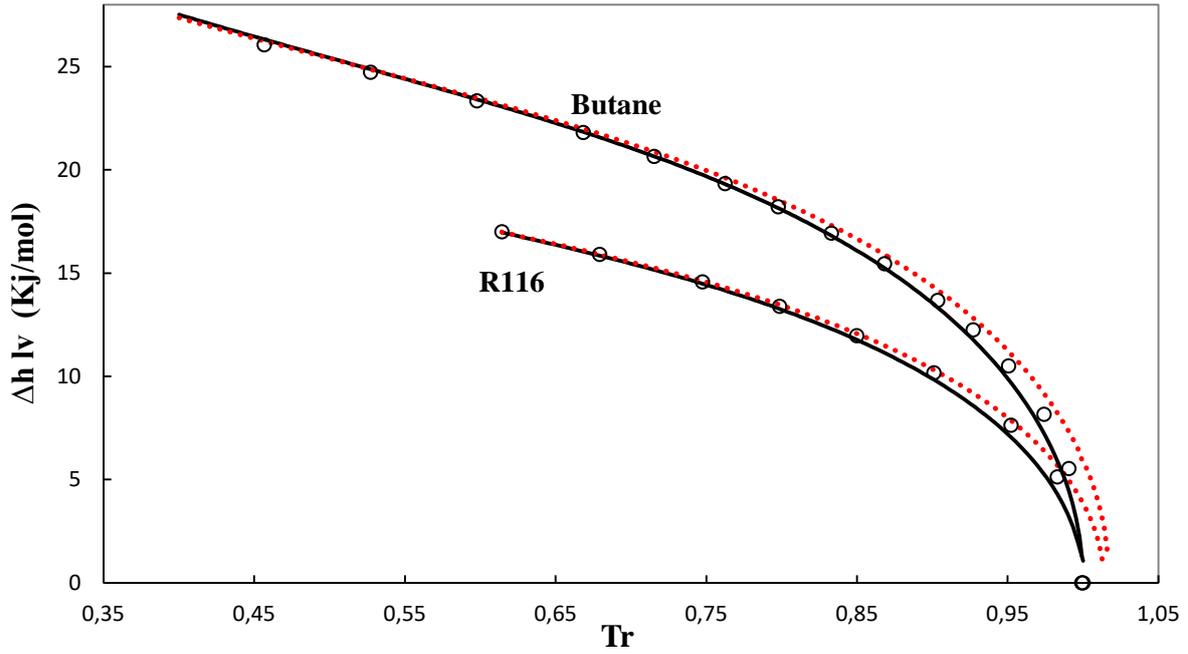


Figure IV-20. Diagramme Température réduite - Chaleur de vaporisation du Butane et R116. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

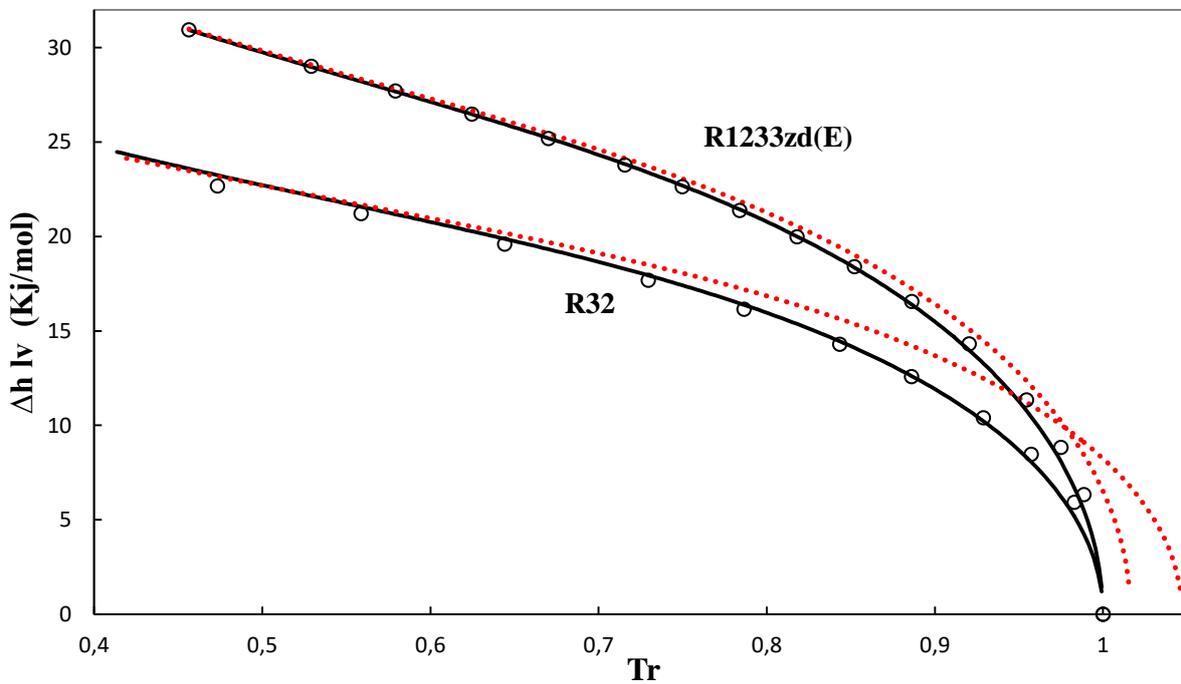


Figure IV-21. Diagramme Température réduite - Chaleur de vaporisation du R1233zd(E) et R32. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

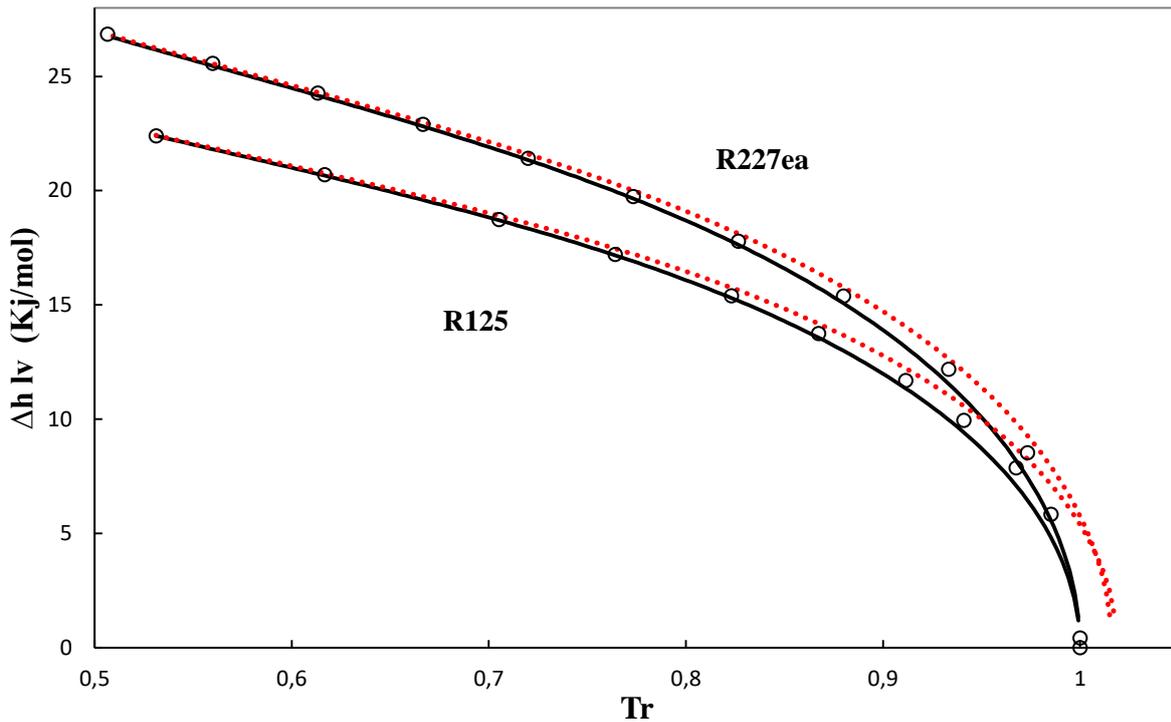


Figure IV-22. Diagramme Température réduite - Chaleur de vaporisation du R227ea et R125. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

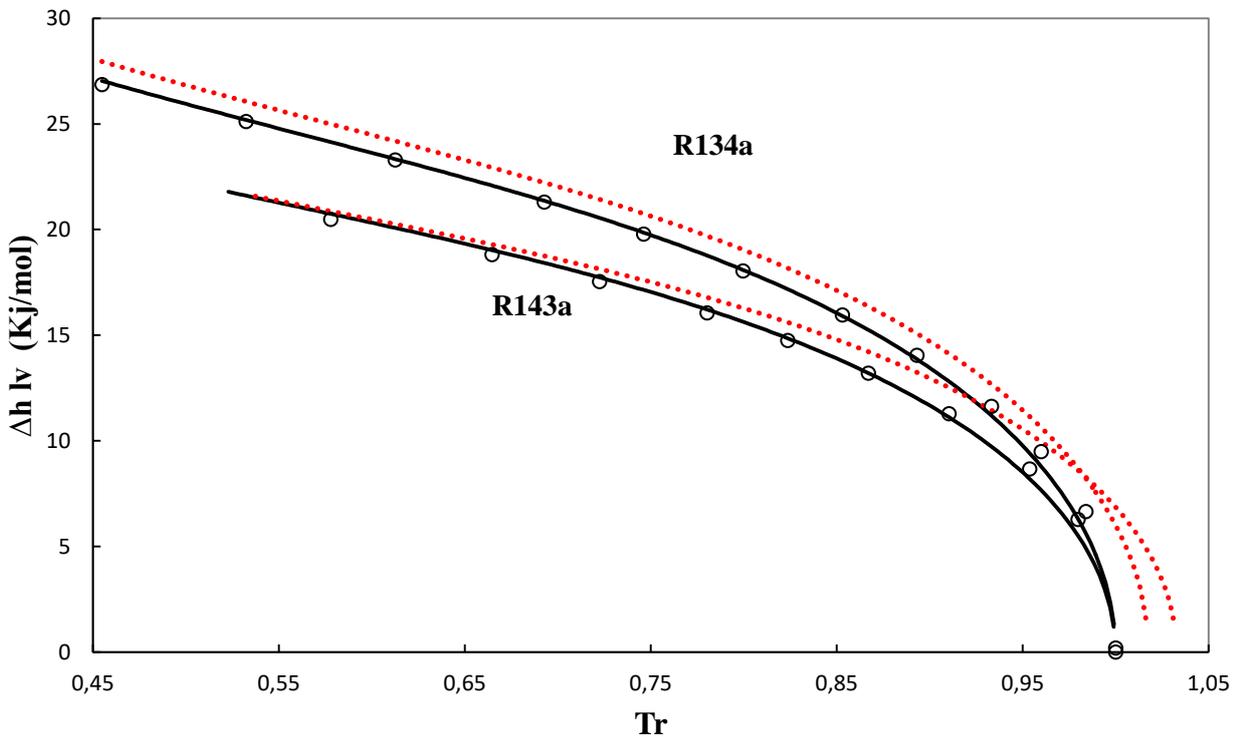


Figure IV-23. Diagramme Température réduite - Chaleur de vaporisation du R134a et R143a. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---) : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

IV.6 Capacité calorifique

Afin d'évaluer la précision du modèle PC-SAFT dans la prédiction de la capacité calorifique à pression constante (C_p) à la fois en région subcritique et supercritique, des calculs de cette propriété ont été réalisés en utilisant à la fois les paramètres d'origine et les paramètres proposés à différentes pressions réduites ($Pr = 0,8$, $Pr = 0,9$ et $Pr = 1,1$). Les résultats ont ensuite été comparés aux prédictions correspondantes de REFPROP. Le Tableau IV.7 présente l'écart relatif absolu AARD pour C_p à chaque pression réduite. De manière générale, le modèle PC-SAFT avec les paramètres proposés montre des performances nettement plus précises que celui avec les paramètres d'origine pour l'ensemble des corps purs sélectionnés. Il est à noter qu'un AARD inférieur à 10 % est obtenu pour le R116 le R125, et le R134a et le, tandis qu'un AARD supérieur à 12 % est relevé pour le R22 à $Pr = 0,8$. Les Figures IV.24-27 comparent les résultats de C_p obtenus pour les corps purs étudiés aux prédictions de REFPROP. Comme illustré sur les Figures IV.24-27, les paramètres proposés permettent une meilleure concordance avec les valeurs maximales de C_p .

Tableau IV.7. Déviations relatives absolues de la capacité calorifique à pression constante (C_p).

Molécule	AARD (%) Capacité calorifique à pression constant		
	Pression	PC-SAFT avec les paramètres d'origine	PC-SAFT avec les paramètres proposés
R22	0,8Pr	13,60	12,39
	0,9Pr	11,62	8,92
	1,1Pr	10,43	9,1
R116	0,8Pr	6,90	6,91
	0,9Pr	6,98	6,07
	1,1Pr	6,26	6,47
R125	0,8Pr	9,89	9,79
	0,9Pr	7,50	7,71
	1,1Pr	8,80	7,73
R134a	0,8Pr	12,60	9,64
	0,9Pr	10,69	9,84
	1,1Pr	14,09	9,00

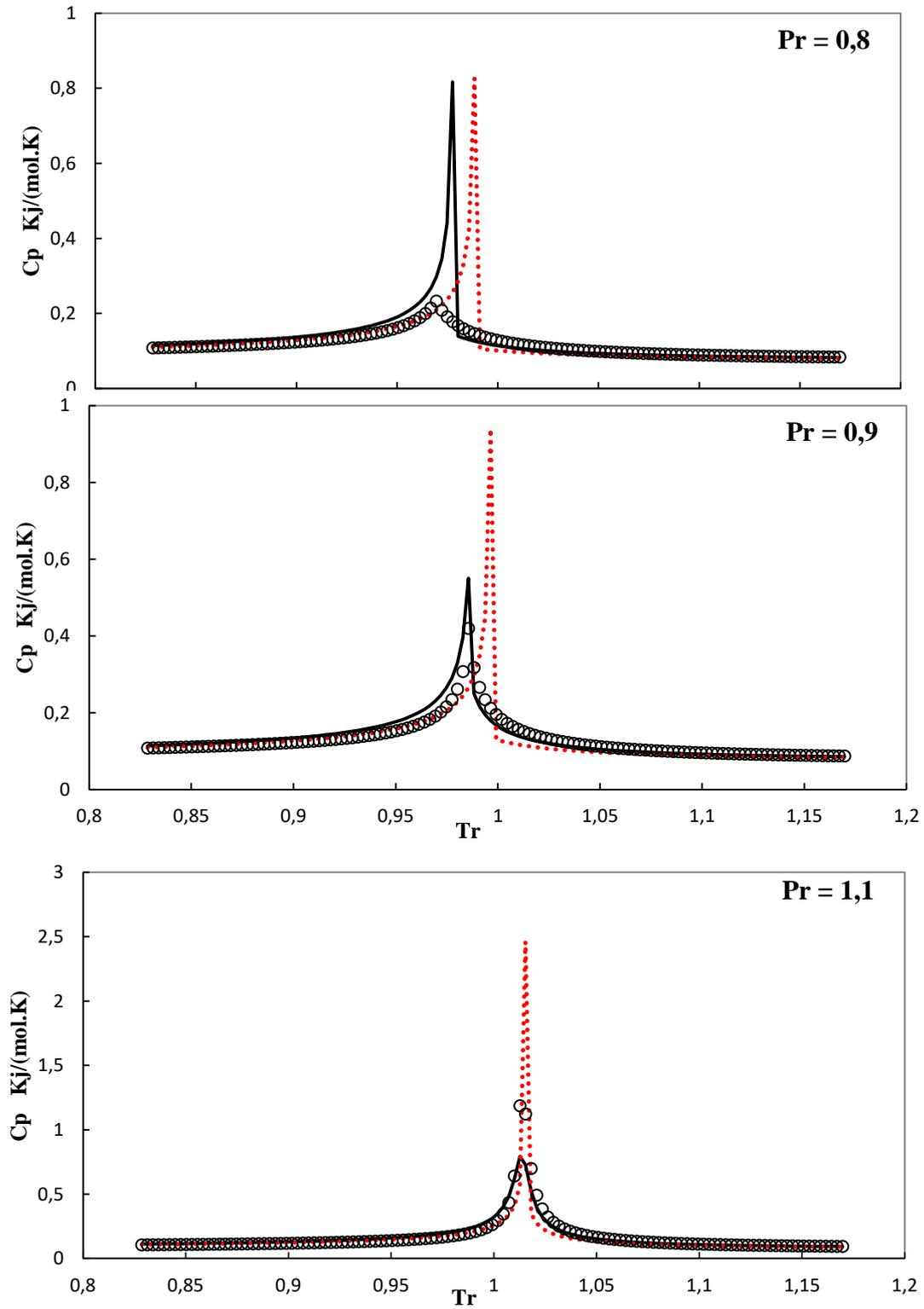


Figure IV-24. Diagramme Température réduite – C_p du R22. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

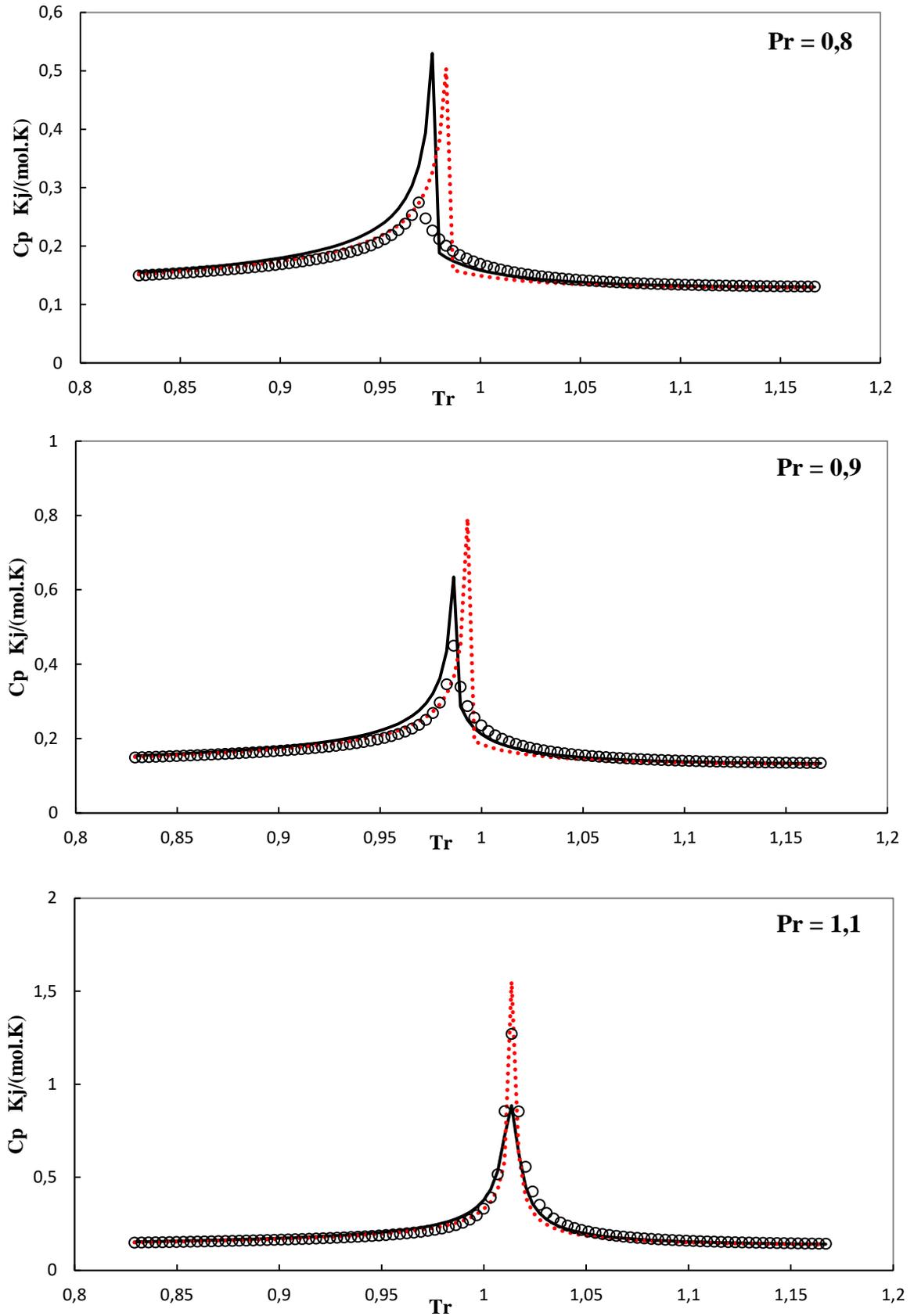


Figure IV-25. Diagramme Température réduite – C_p du R116. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

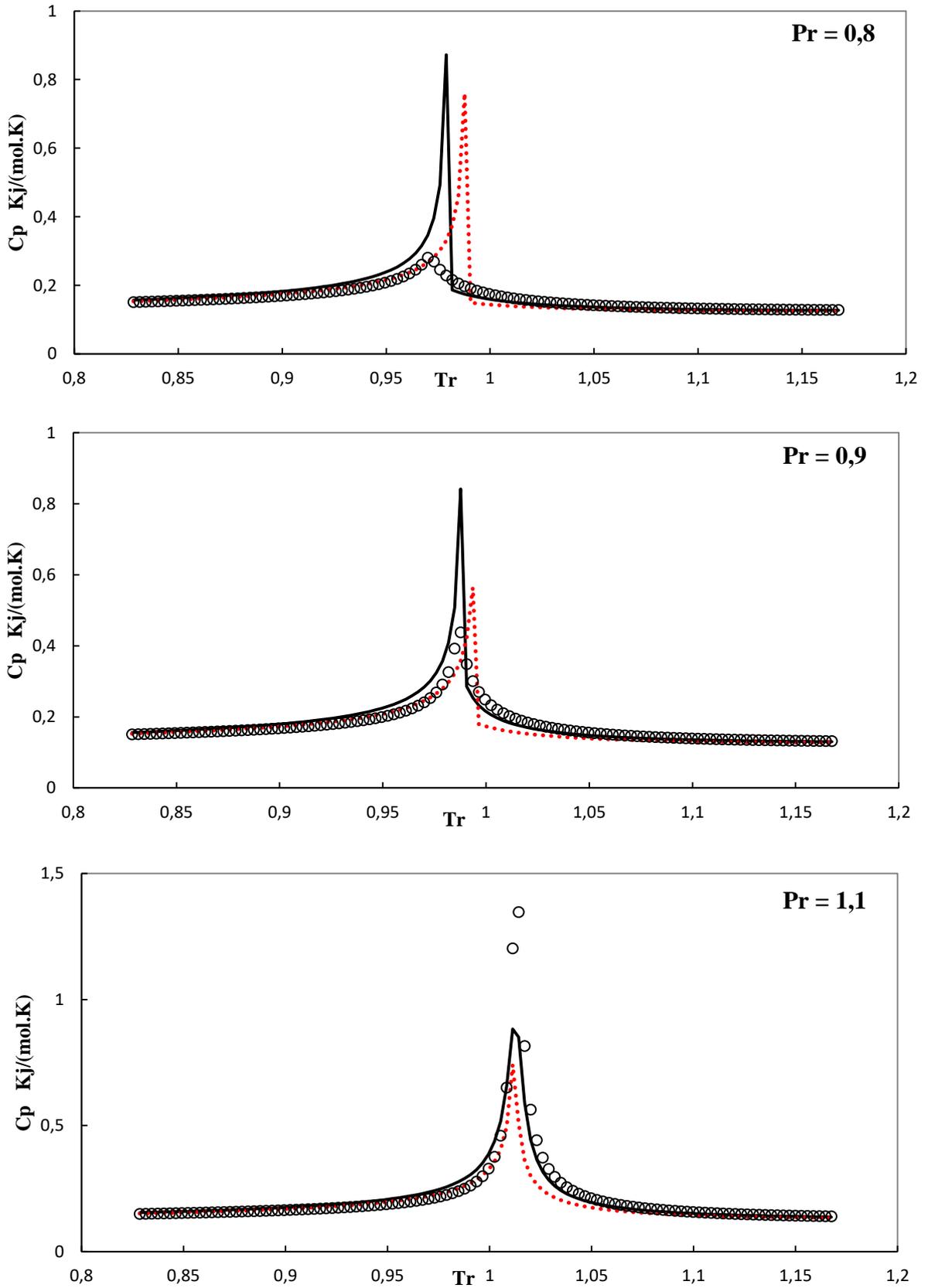


Figure IV-26. Diagramme Température réduite – C_p du R125. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

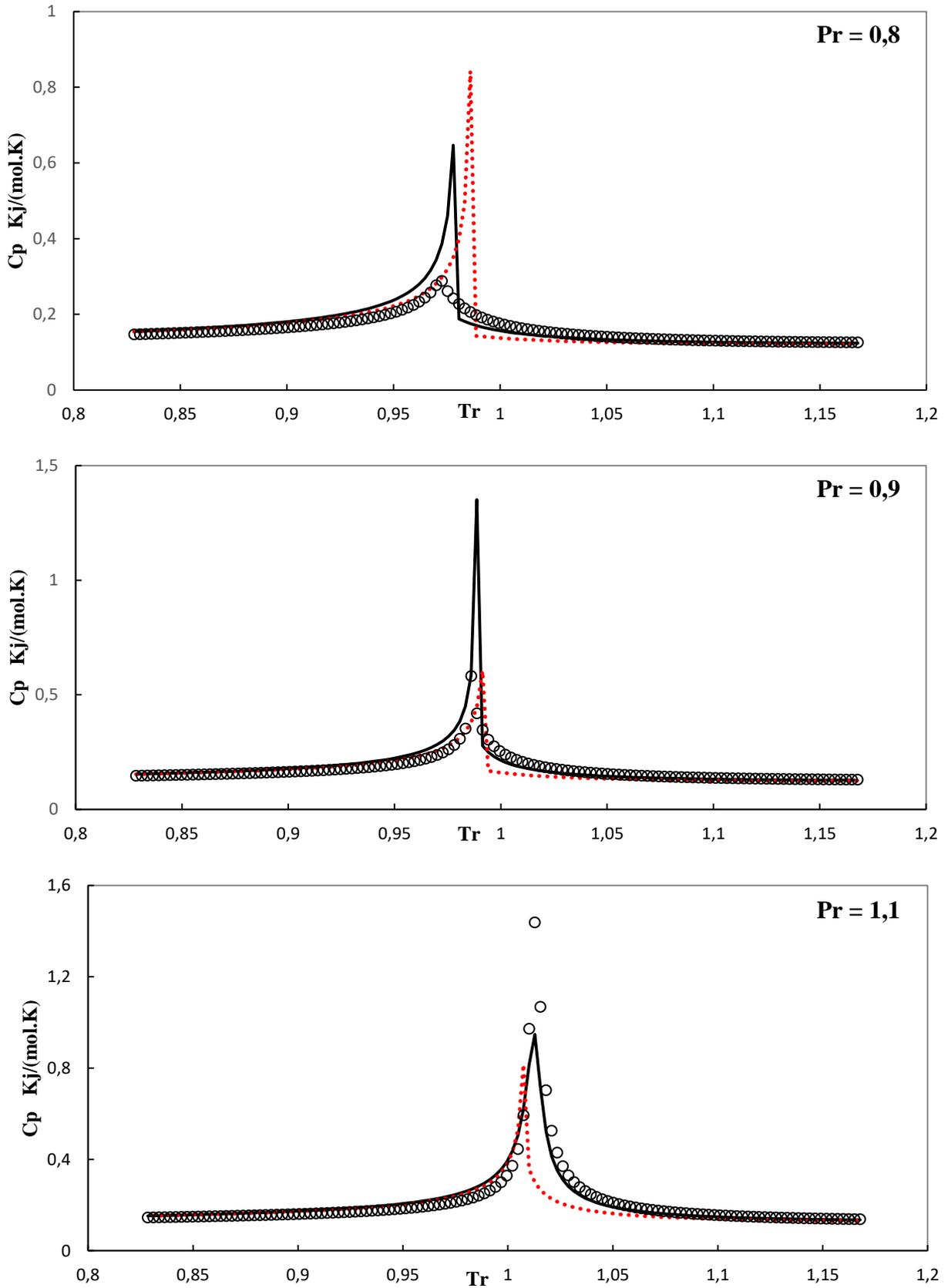


Figure IV-27. Diagramme Température réduite – C_p du R134a. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

IV.7 Vitesse du son

Concernant la vitesse du son (v_s), des calculs ont été réalisés à l'aide du modèle PC-SAFT pour les corps purs R22, R116, R125 et R134a. Nous avons utilisé à la fois les paramètres d'origine et les paramètres proposés à différentes pressions réduites ($Pr = 0,8$, $Pr = 0,9$ et $Pr = 1,1$), puis nous avons comparé les résultats aux prédictions correspondantes de REFPROP. Les résultats de ces comparaisons sont présentés dans le Tableau IV.8, qui fournit les valeurs de l'écart relatif absolu AARD pour la vitesse du son (v_s) à chaque pression réduite. Les Figures IV.28-31 comparent les résultats de (v_s) obtenus pour les corps purs étudiés aux prédictions de REFPROP.

L'analyse des données révèle que l'AARD moyen de la vitesse du son varie de 1,99 % à 10,94 % avec l'utilisation des paramètres proposés, tandis qu'avec les paramètres d'origine, l'AARD s'étend de 5,28 % à 15,69 %. Ces résultats mettent en évidence une meilleure précision des prédictions lorsque les paramètres proposés sont employés.

En conclusion, il est possible d'affirmer que le modèle PC-SAFT, lorsqu'il utilise les paramètres proposés, est capable de reproduire de manière précise la vitesse du son (v_s), aussi bien en région subcritique qu'en région supercritique pour les composés purs étudiés. Ces paramètres proposés offrent donc une amélioration significative de la précision des prédictions par rapport aux paramètres d'origine.

Tableau IV.8. Déviations relatives absolues de la vitesse du son.

Molécule	AARD (%) Vitesse du son		
	Pression	PC-SAFT avec les paramètres d'origine	PC-SAFT avec les paramètres proposés
R22	0,8Pr	14,97	8,68
	0,9Pr	13,79	8,04
	1,1Pr	13,39	10,73
R116	0,8Pr	5,83	2,68
	0,9Pr	5,28	1,99
	1,1Pr	4,44	2,43
R125	0,8Pr	10,91	5,76
	0,9Pr	9,92	4,86
	1,1Pr	9,67	7,00
R134a	0,8Pr	15,69	8,34
	0,9Pr	14,55	8,04
	1,1Pr	13,37	10,94

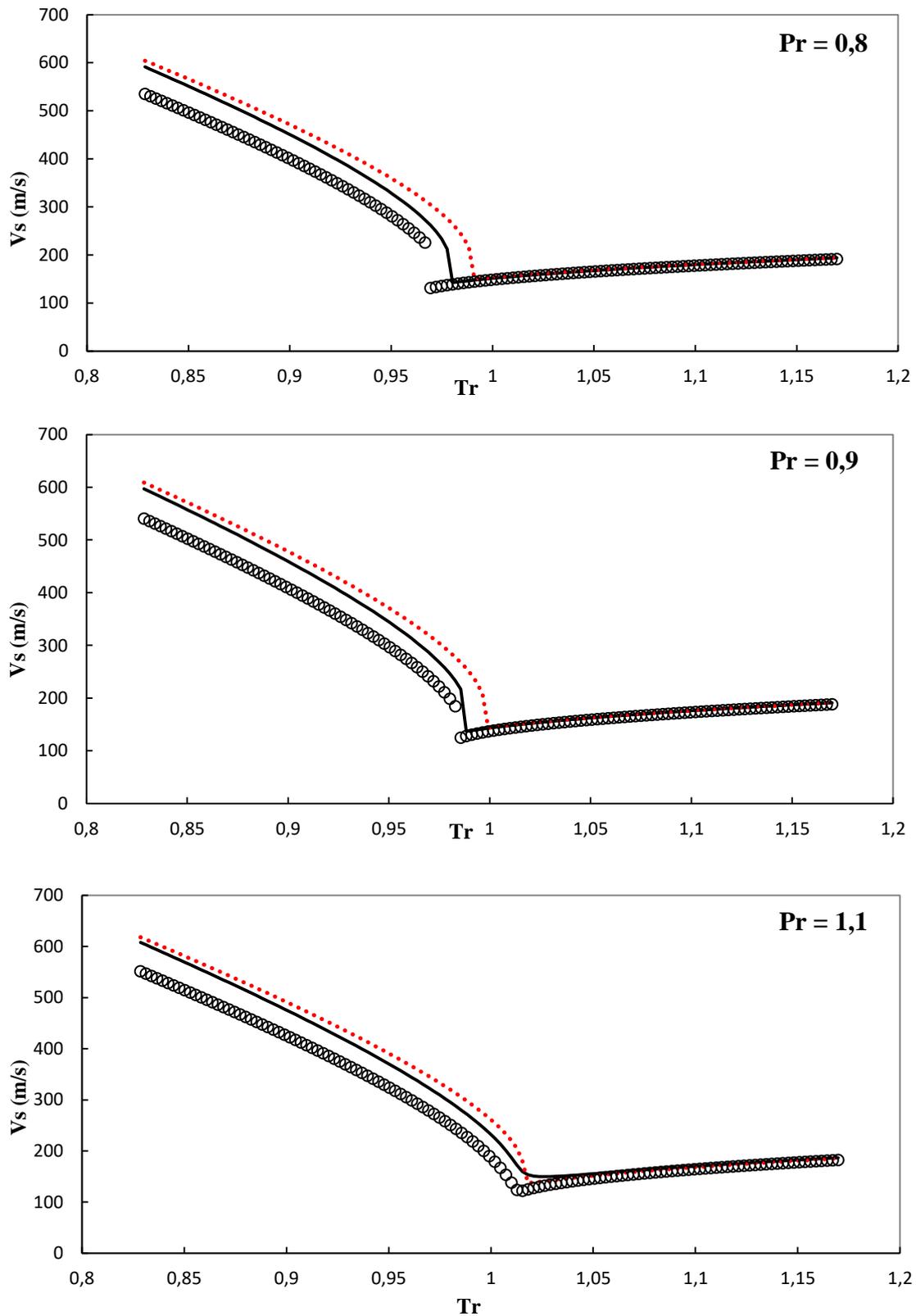


Figure IV-28. Diagramme Température réduite – V_s du R22. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

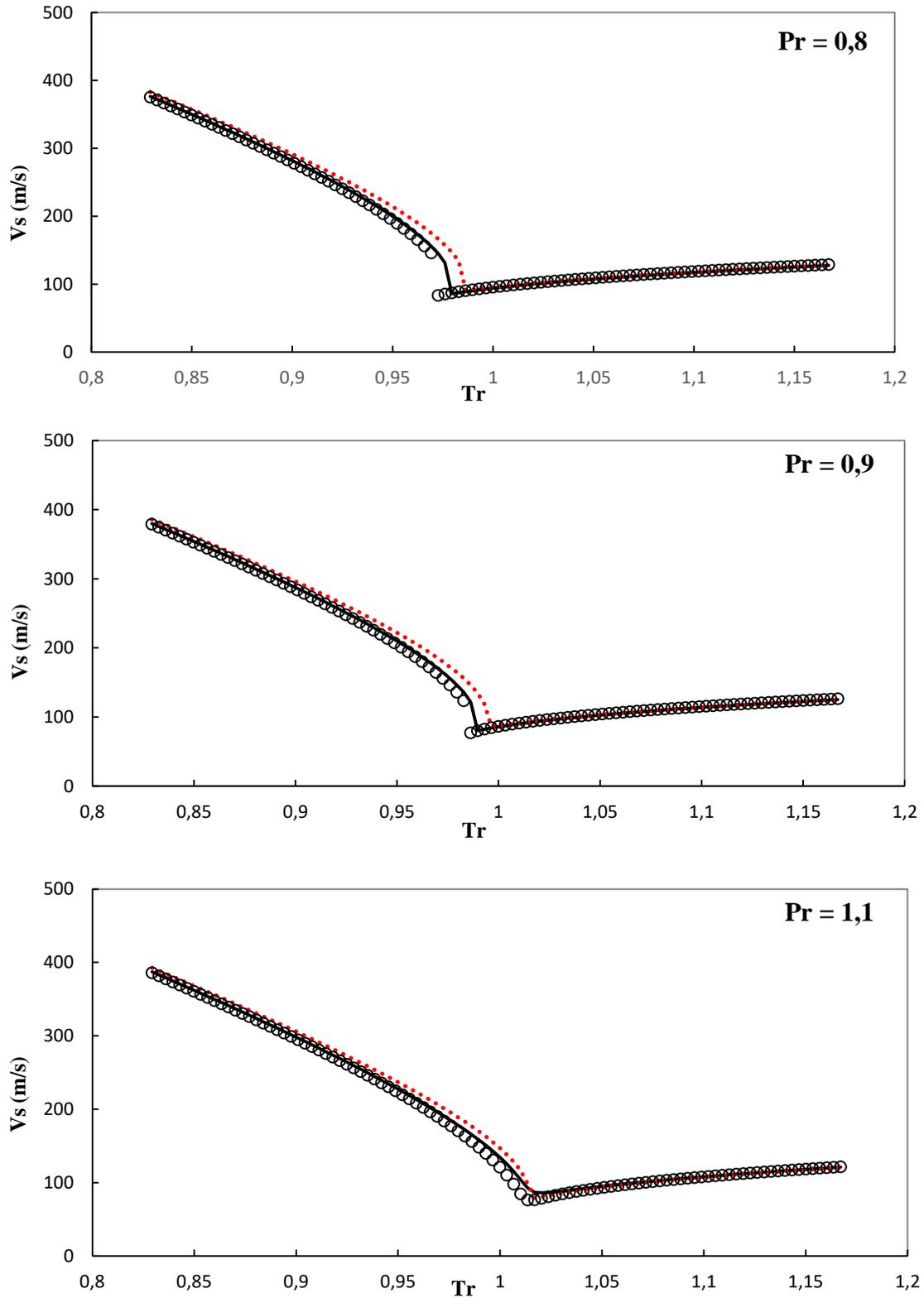


Figure IV-29. Diagramme Température réduite – V_s du R116. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

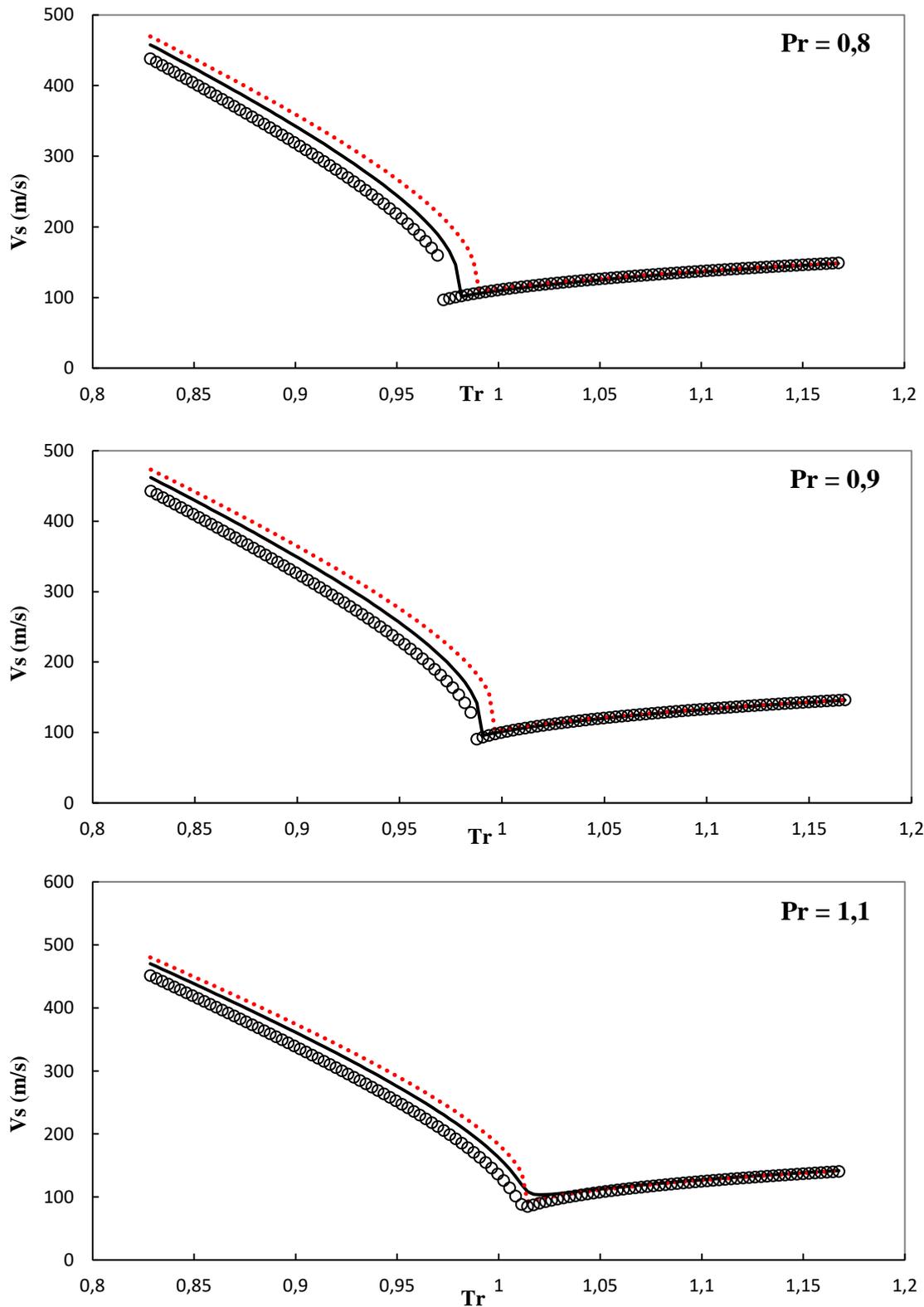


Figure IV-30. Diagramme Température réduite – V_s du R125. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

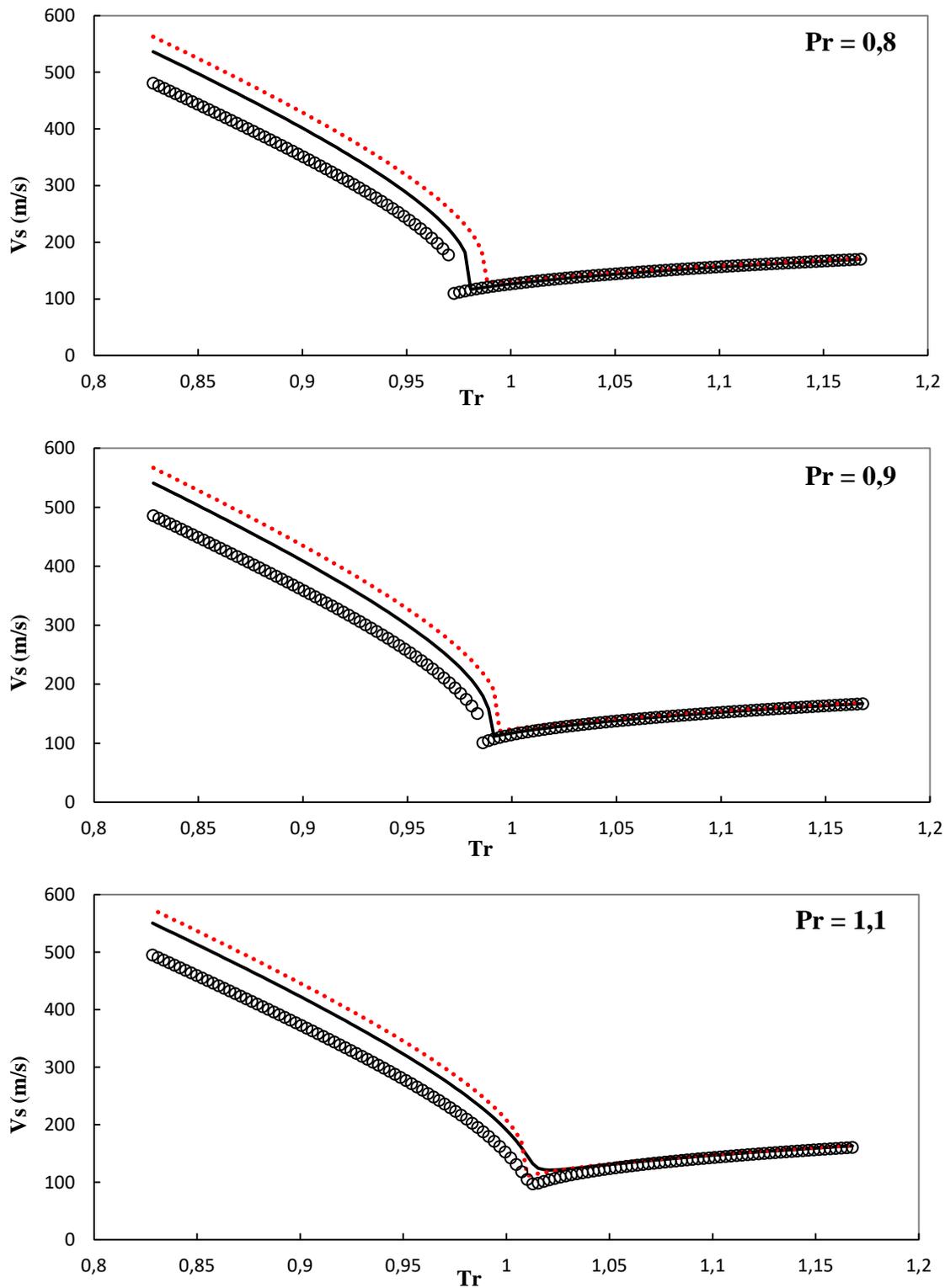


Figure IV-31. Diagramme Température réduite – V_s du R134a. Symboles: Données REFPROP 10.0 [63]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

IV.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de nos prédictions en utilisant l'équation PC-SAFT avec les nouveaux paramètres proposés dans cette étude, pour les réfrigérants purs.

Dans une première section, ces nouveaux paramètres ont été employés pour prédire la pression et la densité des réfrigérants purs à la saturation. Les résultats de ces prédictions ont été comparés aux données de REFPROP 10.0 et également à l'équation d'état cubique de Peng-Robinson. Les résultats obtenus indiquent clairement que les nouveaux paramètres améliorent significativement la représentation de la pression et de la densité en phase vapeur à la saturation par rapport aux paramètres d'origine. De plus, l'utilisation de ces nouveaux paramètres offre une meilleure précision dans les environs de la région critique, ainsi que pour les conditions supercritiques.

Dans une deuxième section, nous avons appliqué les nouveaux paramètres proposés pour calculer les propriétés thermodynamiques des réfrigérants purs, en mettant l'accent sur la prédiction de leurs points critiques, enthalpies, chaleurs de vaporisation, capacités calorifiques à pression constante et vitesses du son, à la saturation et en dehors de la saturation. Les résultats de ces prédictions se révèlent très satisfaisants pour la plupart des propriétés thermodynamiques étudiées. Toutefois, en ce qui concerne les densités en phase liquide, les résultats obtenus sont moins concluants, car les nouveaux paramètres tendent à sous-estimer ces densités.

En conclusion, les nouveaux paramètres que nous avons introduits dans l'équation PC-SAFT montrent un potentiel considérable pour améliorer la représentation des propriétés thermodynamiques des réfrigérants purs. Cependant, il reste encore des défis à relever pour obtenir une meilleure prédiction des densités en phase liquide, et des travaux futurs pourraient se concentrer sur cette amélioration.

CHAPITRE V ETUDE DES MELANGES BINAIRES

Dans ce chapitre, nous mettons en application les nouvelles corrélations exposées dans le chapitre III pour le calcul des propriétés thermodynamiques des mélanges binaires de réfrigérants. Les propriétés thermodynamiques visées dans nos calculs concernent les équilibres liquide-vapeur (ELV) et les densités.

Tout d'abord, nous avons utilisé l'équation PC-SAFT, en employant à la fois les nouveaux paramètres que nous avons introduits et les paramètres existants, pour calculer les ELV de neuf mélanges binaires. Ces calculs ont été comparés aux données expérimentales tirées de la littérature. Dans la plupart des cas, le calcul a été réalisé en ajustant le paramètre d'interaction binaire k_{ij} , et les résultats se sont révélés cohérents avec les données expérimentales.

Ensuite, nous avons employé l'équation PC-SAFT pour calculer les densités de deux mélanges binaires, les comparant aux résultats obtenus à l'aide de REFPROP 10.0. Nos résultats montrent que les nouveaux paramètres que nous avons proposés améliorent la représentation des ELV, en particulier dans la région critique et pour les isothermes supercritiques, ainsi que pour les azéotropes.

En ce qui concerne les densités des mélanges de réfrigérants examinés, les nouveaux paramètres que nous avons introduits parviennent à bien représenter les densités en phase vapeur à la saturation. Cependant, il est important de noter qu'ils sous-estiment les densités en phase liquide.

V.1 Equilibres liquide-vapeur

Divers calculs d'isothermes ELV (équilibre liquide-vapeur) ont été réalisés en utilisant PC-SAFT, à la fois avec ses paramètres d'origine et avec les paramètres proposés. Ces calculs ont été effectués sur des mélanges binaires composés de différentes familles, notamment les alcanes légers, les alcènes, les gaz et les haloalcanes. L'objectif de cette section était d'évaluer la fiabilité et les performances du modèle PC-SAFT Eos, en particulier lorsque les paramètres proposés sont utilisés, pour prédire le comportement de phase des mélanges, en mettant l'accent sur la région critique.

Les valeurs des paramètres des corps purs, nécessaires pour les calculs des mélanges binaires, ont été extraites de la littérature et sont récapitulées dans le Tableau IV.1.

Pour chaque mélange binaire, les paramètres d'interaction binaires optimaux (k_{12}) ont été déterminés à différentes températures isothermes. De plus, l'écart relatif moyen absolu (AARD%) entre les données expérimentales et les valeurs calculées de pression et de fraction molaire en phase vapeur a été calculé et est présenté dans le Tableau V.1. Il est important de souligner que les paramètres d'interaction binaire k_{12} ont été obtenus en minimisant la fonction objective suivante :

$$\text{OF} = \frac{100}{N} \left[\sum_1^N \left(\frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2 + \sum_1^N \left(\frac{y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}}}{y_{\text{exp}}} \right)^2 \right] \quad \text{V. 1}$$

Où N est le nombre de points des données, y_{exp} est la phase vapeur expérimentale et calculée et y_{cal} est la fraction molaire de la phase vapeur calculée.

Tableau V.1. Paramètres d'interaction binaire optimales (k_{12}) et AARD % obtenues en utilisant les paramètres estimés dans ce travail et les paramètres d'origine à différentes températures.

Système binaire	T [K]	Paramètres d'origine			Paramètres proposés		
		k_{12}	AARD (%) ^a		k_{12}	AARD (%) ^a	
			P	y		P	y
R23 (1) + R1234yf (2)	273,43	0,0238	1,21	0,70	0,0294	0,66	0,14
	293,24	0,0249	1,38	0,81	0,0323	0,77	0,42
	303,17	0,0220	0,65	1,43	0,0304	0,36	0,65
	318,08	0,0217	1,13	2,99	0,0317	0,34	1,48
	332,97	0,0217	0,84	4,49	0,0339	0,41	2,78
	348,40	0,0170	0,75	6,21	0,0384	0,42	3,74
Ethylene (1) + R22 (2)	273,15	0,0050	0,77	0,83	0,0121	0,32	0,45
	293,15	0,0090	0,36	1,88	0,0134	0,61	0,76
	313,15	0,0061	0,87	2,37	0,0188	0,30	0,90
	333,15	0,0090	0,35	4,70	0,0240	0,18	1,05
	353,15	0,0110	0,31	9,70	0,0300	0,12	1,64
CH ₄ (1) + CO ₂ (2)	271,10	0,0526	2,34	6,97	0,0795	1,48	4,56
	281,90	0,0409	3,81	7,65	0,0862	0,43	2,89
	291,35	0,0321	4,30	9,28	0,0964	0,70	0,31
CO ₂ (1) + R-1234ze(E) (2)	298,15	0,0169	1,05	0,90	0,0301	1,09	0,40
	308,13	0,0247	1,94	0,68	0,0353	0,76	0,76
	318,11	0,0267	1,03	0,95	0,0374	0,94	2,07
	333,01	0,0279	0,57	1,81	0,0397	1,01	4,75
	353,02	0,0333	1,62	5,11	0,0435	1,19	6,95
R23 (1) + n-propane (2)	293,18	0,1376	1,16	0,36	0,1359	0,60	0,75
	298,15	0,1362	0,86	0,58	0,1352	0,23	1,05
	313,15	0,1366	1,86	2,62	0,1345	0,50	4,40
	323,15	0,1351	1,53	3,29	0,1352	0,37	4,30
	353,15	0,1071	3,65	4,86	0,1429	0,25	2,92
R116 (1) + n-propane (2)	263,30	0,0931	0,95	0,62	0,0936	0,94	0,77
	283,25	0,0903	0,56	0,70	0,0917	0,64	0,93
	291,22	0,0899	0,60	0,63	0,0918	0,66	0,87
	296,23	0,0897	0,54	0,85	0,0917	0,66	1,18
	308,21	0,0857	1,04	2,08	0,0897	0,53	1,02
	323,19	0,0863	0,71	4,36	0,0907	0,82	0,96
R1234yf (1) + isobutane (2)	283,15	0,0563	0,80	0,84	0,0588	0,72	0,63
	293,15	0,0571	0,87	0,92	0,0586	0,53	0,61
	303,15	0,0581	0,88	1,00	0,0583	0,50	0,58
	313,15	0,0592	0,81	0,99	0,0579	0,41	0,42
	323,15	0,0601	0,87	0,95	0,0577	0,26	0,31
Ammonia (1) + R152a (2)	293,15				0,0533	1,11	2,08
Ammonia (1) + 1-butene (2)	293,15				0,1374	1,57	3,11

^aAARD(%) = $100/N \sum_1^N (|U_{\text{exp}} - U_{\text{cal}}|/U_{\text{exp}})$, où N est le nombre de points des données, et $U = P$ ou y .

V.1.1 Etude du système R23 + R1234yf

Madani et al. [65] ont mené une étude sur l'équilibre liquide-vapeur (ELV) du mélange R23 + R1234yf en utilisant le modèle PC-SAFT sur une large plage de températures, s'étendant de 245 K à 348 K. Les résultats de cette étude ont révélé que le modèle PC-SAFT tend à surestimer les points critiques du système binaire ainsi que la composition du mélange à des températures élevées.

La Figure V-2 présente une comparaison entre les données expérimentales de l'ELV et les calculs réalisés avec le modèle PC-SAFT, en se basant à la fois sur les paramètres d'origine et sur les paramètres estimés au cours de cette étude. Il est évident que le modèle PC-SAFT, lorsqu'il est utilisé avec les paramètres estimés, offre la meilleure concordance avec les données expérimentales.

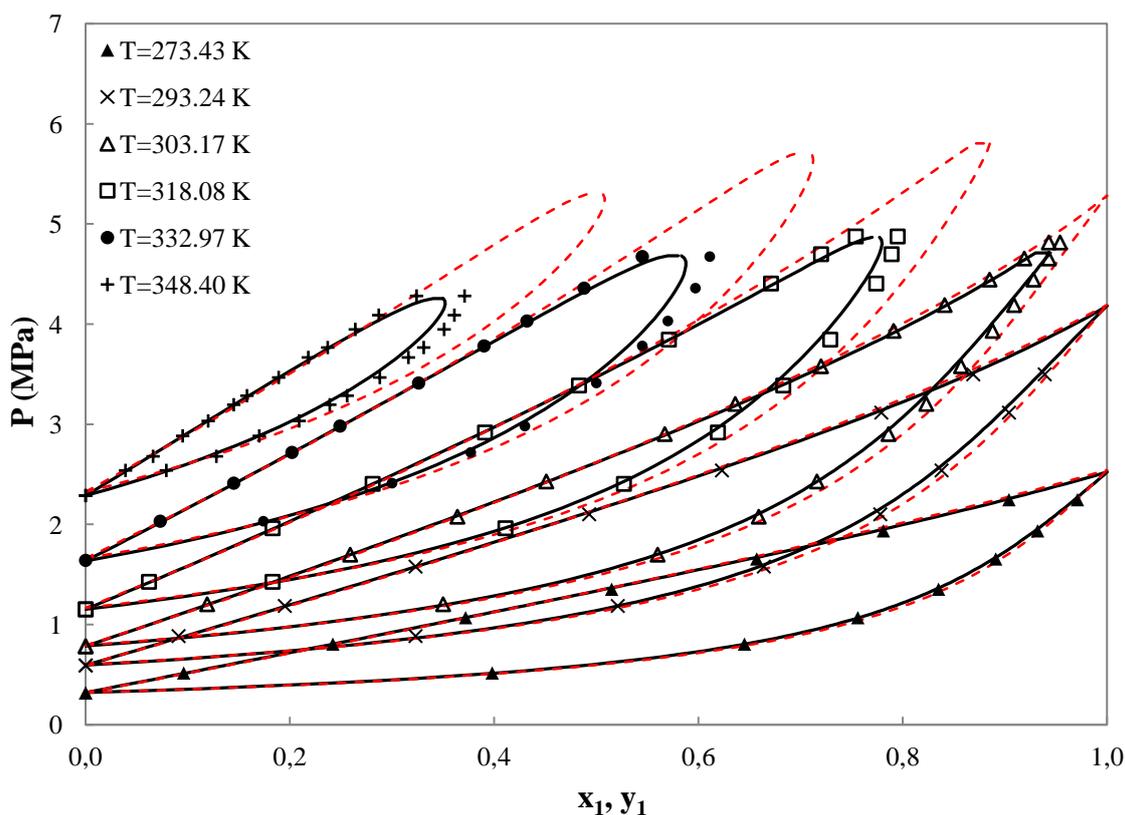


Figure V-1. Equilibre liquide-vapeur du système R23 + R1234yf. Symboles: Données expérimentales [65]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

V.1.2 Etude du système Ethylène + R22

De manière similaire nous avons observé, comme illustré dans la Figure V-3, dans le cas de l'éthylène + R22, qu'il est évident que le modèle PC-SAFT, lorsqu'il est utilisé avec ses paramètres d'origine, peine à établir une corrélation précise entre les différentes isothermes d'équilibre liquide-vapeur (ELV) dans la région critique. Cependant, une nette amélioration de l'ajustement du modèle aux données expérimentales est observée lorsque les paramètres estimés sont employés, avec la plupart des écarts relatifs moyens absolus (AARD) étant inférieurs à 1.65 %.

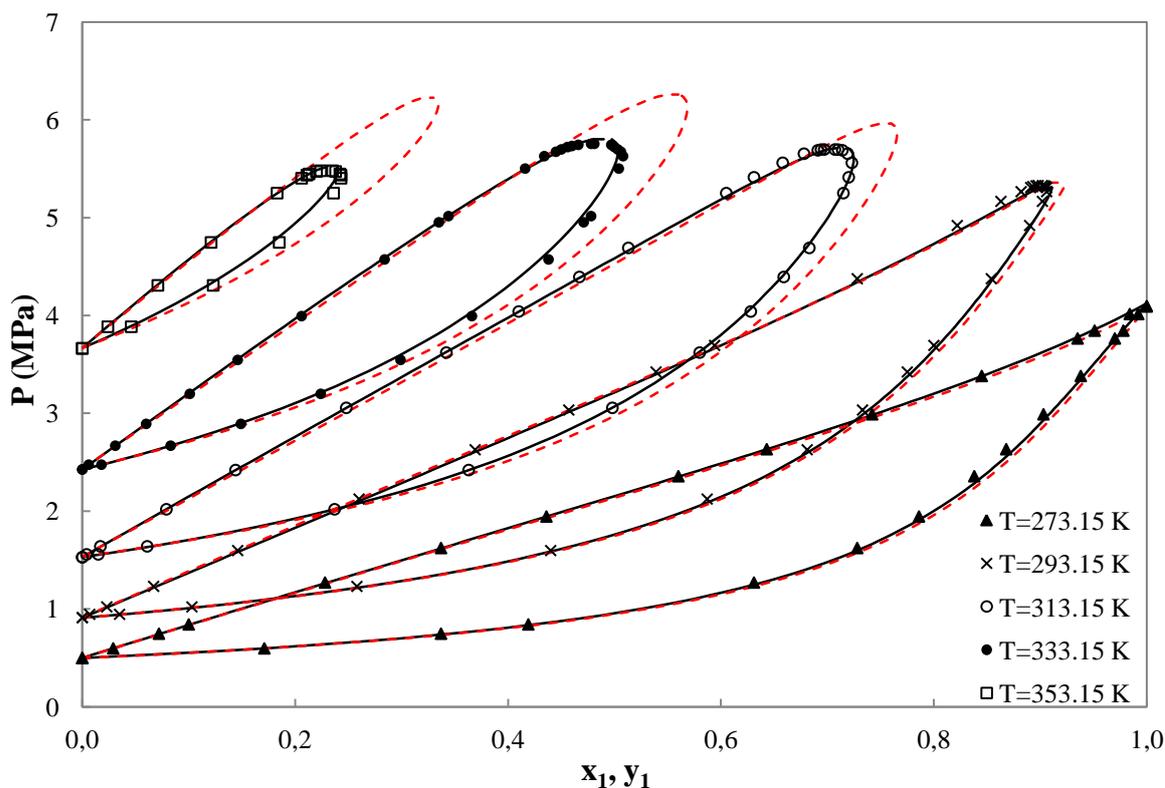


Figure V-2. Equilibre liquide-vapeur du système Ethylène + R22. Symboles: Données expérimentales [72]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

V.1.3 Etude du système $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$

L'examen des prédictions du modèle PC-SAFT pour le mélange $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, tel qu'illustré dans la Figure V-4, met en évidence une tendance intéressante avec l'augmentation de la température. En effet, avec les paramètres d'origine, on observe une augmentation notable de l'écart relatif moyen absolu (AARD). En revanche, l'utilisation des nouveaux paramètres proposés dans le modèle PC-SAFT conduit à une réduction de l'AARD, indiquant ainsi une meilleure adéquation entre les prédictions du modèle et les données expérimentales à mesure que la température s'accroît.

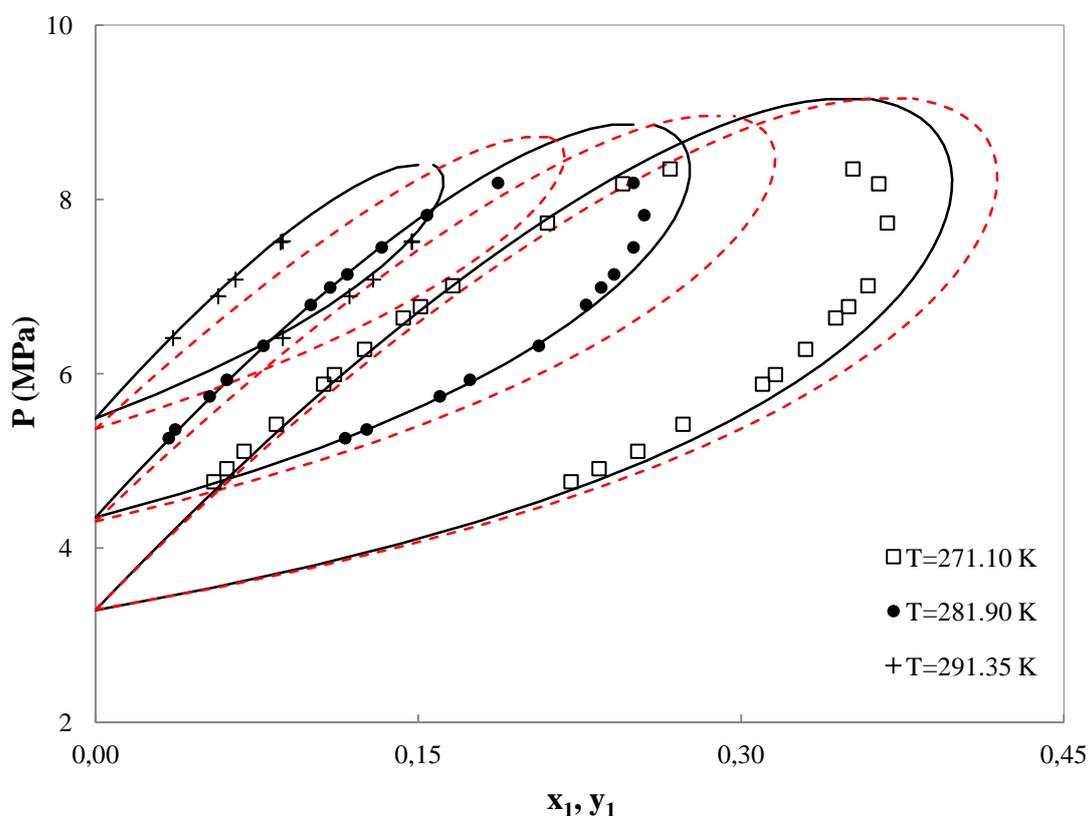


Figure V-3. Equilibre liquide-vapeur du système $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$. Symboles: Données expérimentales [73]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

V.1.4 Etude du système $\text{CO}_2 + \text{R1234ze}$

La Figure V-5 illustre la comparaison entre les prévisions du modèle PC-SAFT pour le mélange $\text{CO}_2 + \text{R1234ze}$. L'utilisation des paramètres d'origine se traduit par une nette surestimation à la fois de la pression critique et des compositions de coexistence. En revanche, l'adoption des paramètres proposés conduit à une sous-estimation relativement modérée des données expérimentales.

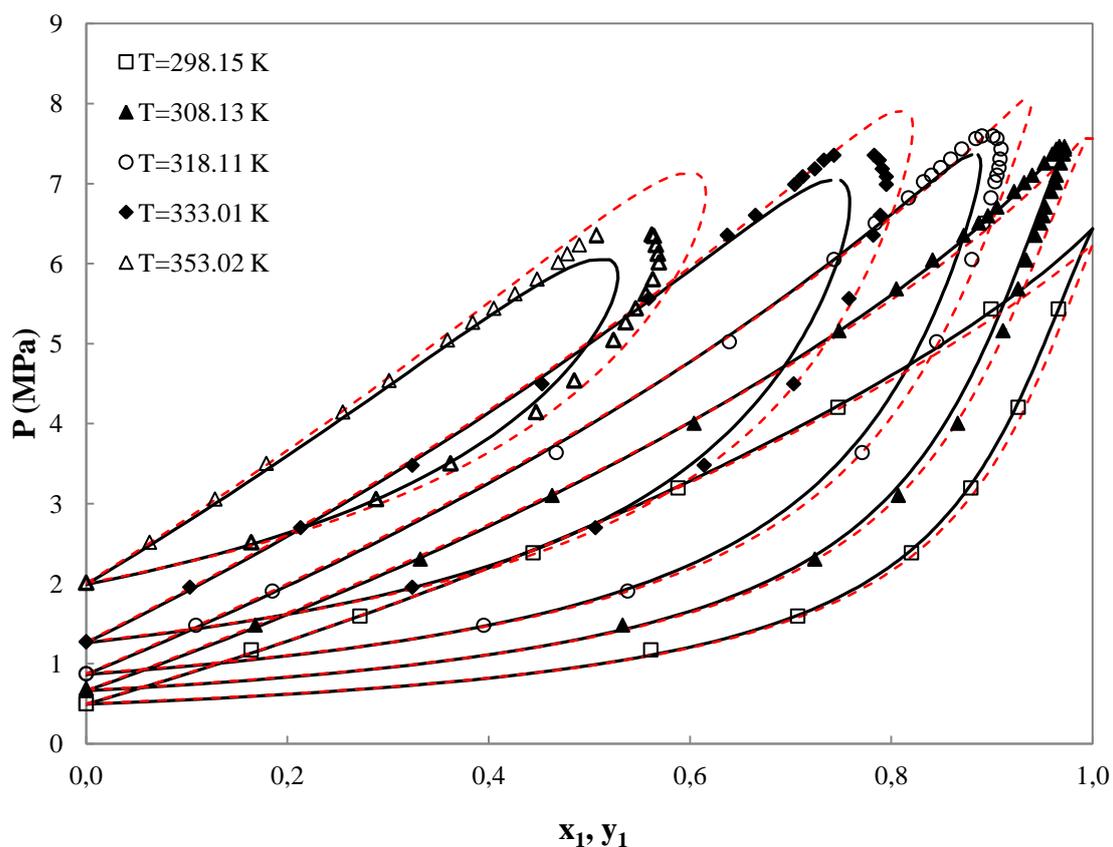


Figure V-4. Equilibre liquide-vapeur du système $\text{CO}_2 + \text{R1234ze}$. Symboles: Données expérimentales [74]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

V.1.5 Etude du système R23 + Propane

La Figure V-6 illustre la comparaison entre les prédictions du modèle PC-SAFT pour le R23 + Propane. Il est important de noter que l'utilisation des paramètres d'origine se traduit par une nette surestimation à la fois de la pression critique et des compositions de coexistence. En revanche, une sous-estimation raisonnablement modeste des données expérimentales est observée lorsque les paramètres proposés sont pris en compte.

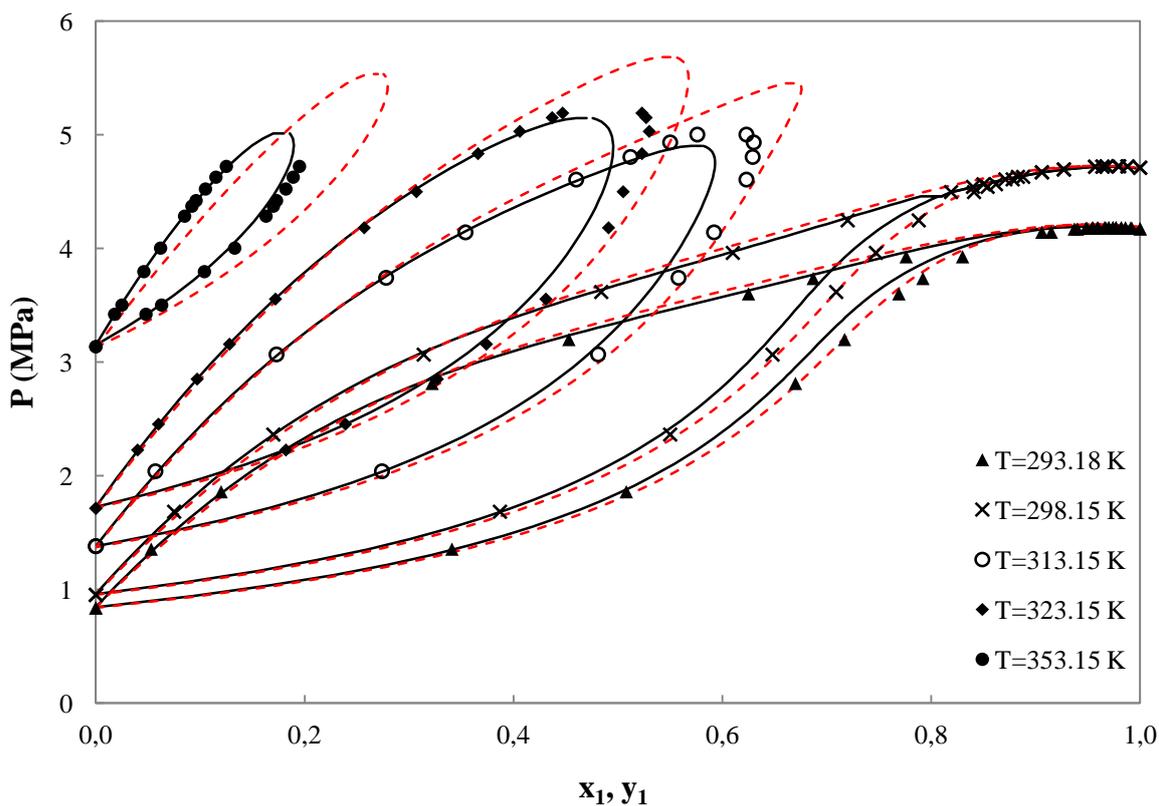


Figure V-5. Equilibre liquide-vapeur du système R23 + Propane. Symboles: Données expérimentales [75]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

V.1.6 Etude du système R116 + Propane

La Figure V-7 illustre la comparaison des prédictions du modèle PC-SAFT pour le mélange R116 + Propane. L'utilisation des paramètres d'origine se traduit par une nette surestimation à la fois de la pression critique et des compositions de coexistence. En revanche, avec l'adoption des paramètres proposés, une sous-estimation relativement modérée des données expérimentales est obtenue.

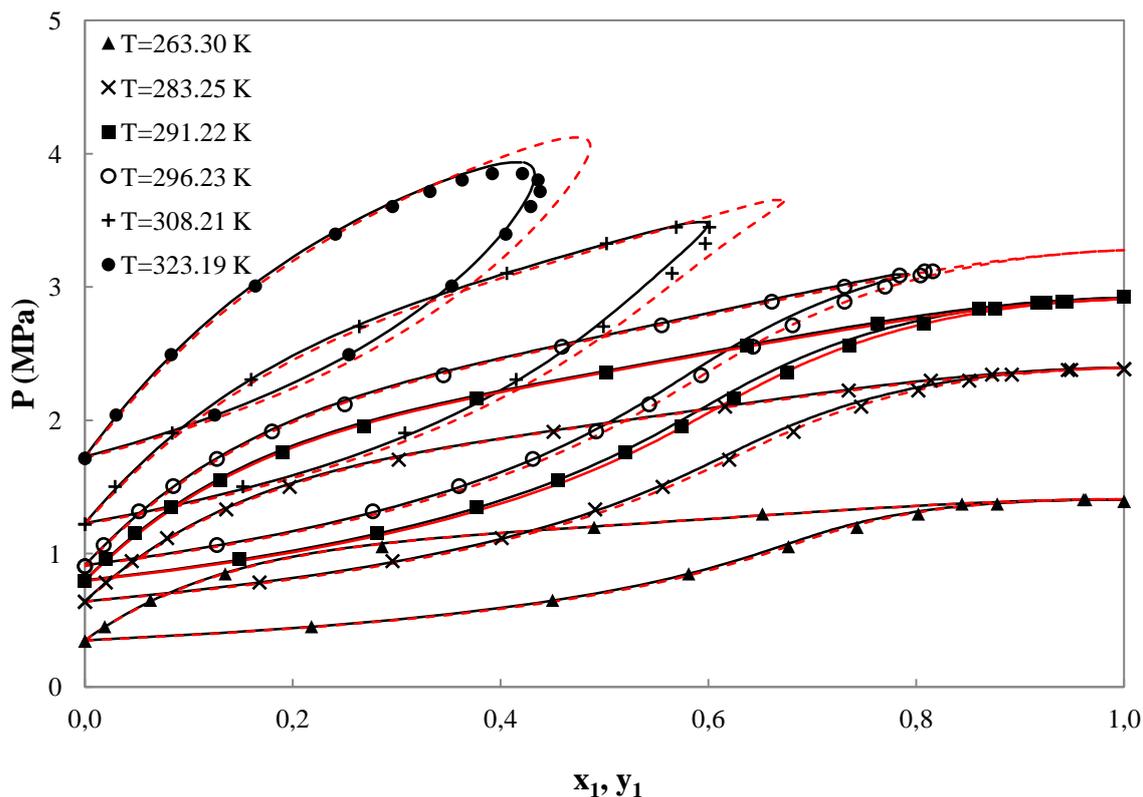


Figure V-6. Equilibre liquide-vapeur du système R116 + Propane. Symboles: Données expérimentales [76]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

V.1.7 Etude du système R1234yf + isobutane

La Figure V-8 présente à la fois les données expérimentales d'isothermes d'ELV et les prédictions du modèle PC-SAFT pour le mélange R1234yf + isobutane. L'écart relatif moyen absolu global de la pression et de la fraction molaire en phase vapeur est de 0,85% et 0,94% pour PC-SAFT avec les paramètres originaux, tandis qu'il s'élève à 0,48% et 0,51% pour PC-SAFT avec les paramètres proposés, respectivement.

Encore une fois, à mesure que la température augmente, l'occurrence et la localisation de l'azéotrope sont bien capturées par PC-SAFT avec les paramètres proposés d'une part, tandis qu'une surestimation des lieux des azéotropes est observée par PC-SAFT avec les paramètres originaux d'autre part.

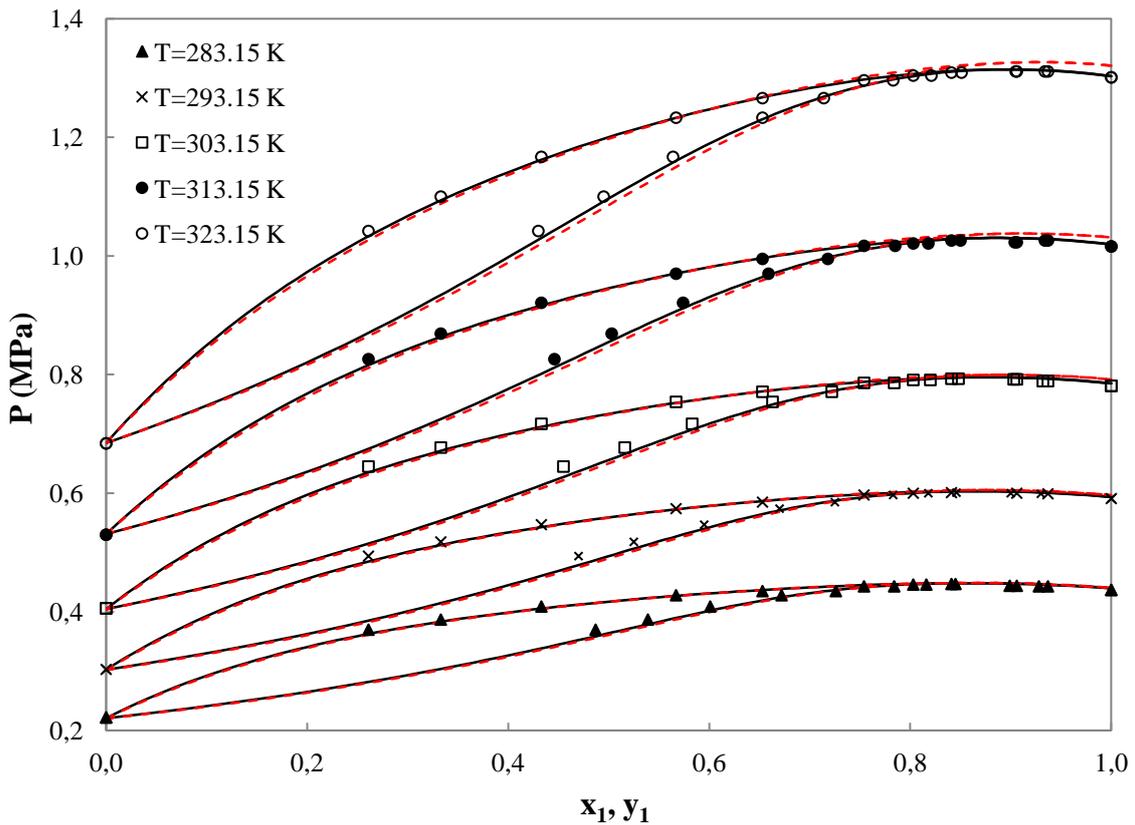


Figure V-7. Equilibre liquide-vapeur du système R1234yf + Isobutane. Symboles: Données expérimentales [77]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

V.1.8 Etude du système Ammoniac + R152a

Zhao et al. [78] ont conduit une investigation portant sur l'équilibre isotherme liquide-vapeur à 293,15 K du mélange ammoniac + R152a. Lors de l'application de l'équation d'état PC-SAFT à ce mélange, qui présente une double azéotropie, d'importants écarts par rapport aux données expérimentales ont été constatés, comme en témoignent la Figure V-9. Cependant, un accord remarquable est observé entre les données expérimentales et les prédictions du PC-SAFT lorsque les paramètres proposés, au lieu des paramètres de Mosalvo [79] et Abolala [80], sont utilisés pour le mélange R171 + R152a. Les écarts relatifs moyens absolus (AARD) pour la pression et la fraction molaire en phase vapeur sont respectivement de 1,11 % et 2,08 %.

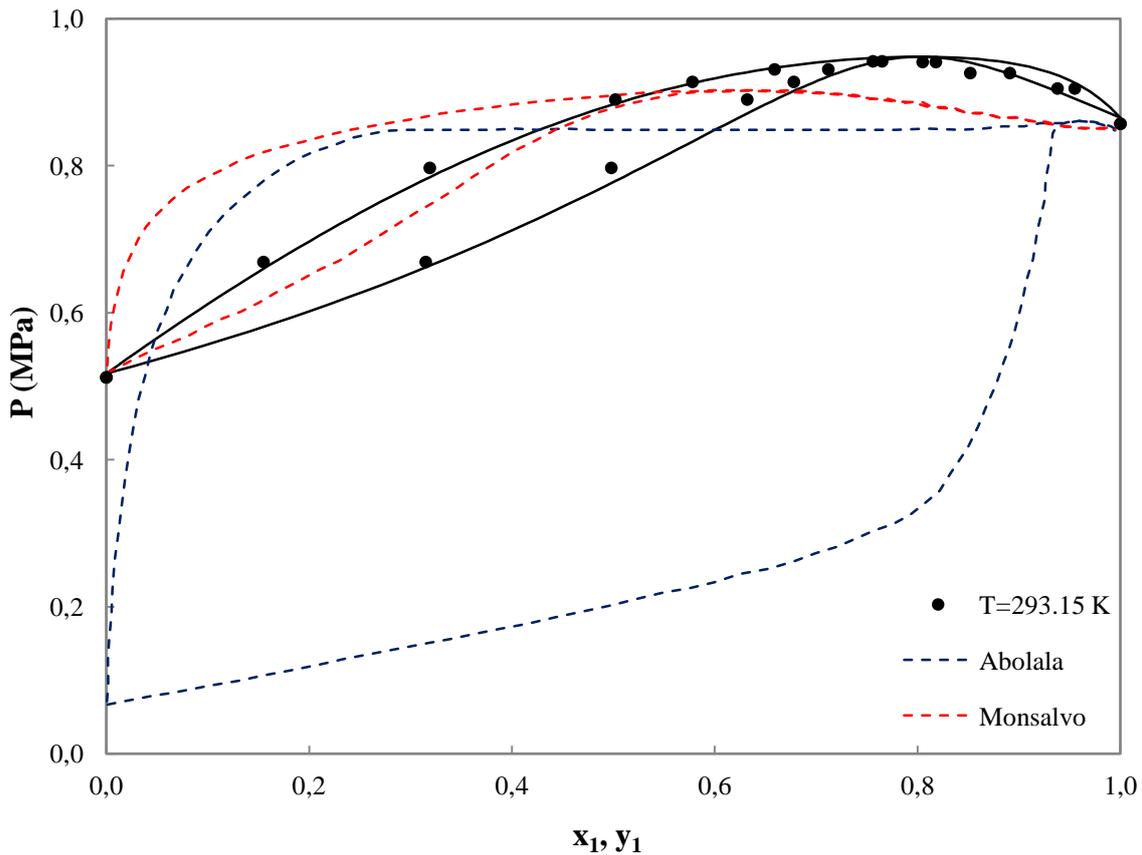


Figure V-8. Equilibre liquide-vapeur du système Ammoniac + R152a. Symboles: Données expérimentales [81]. Lignes discontinues : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

V.1.9 Etude du système Ammoniac + 1-Butène

Zhao et al. [78] ont également entrepris une étude sur l'équilibre liquide-vapeur du mélange ammoniac + 1-Butène présentant aussi une double azéotropie et le modèle PC-SAFT EoS a été appliqué comme illustré dans la Figure V-10. Les résultats ont montré d'importants écarts par rapport aux données expérimentales utilisant les paramètres d'origine de Gross [41] ou Huang [82]. Toutefois, un accord satisfaisant est observé entre les données expérimentales et les prédictions du modèle PC-SAFT lorsque les paramètres proposés dans ce travail sont utilisés. Les écarts relatifs moyens absolus (AARD) pour la pression et la fraction molaire en phase vapeur sont respectivement de 1,57 % et 3,11 %.

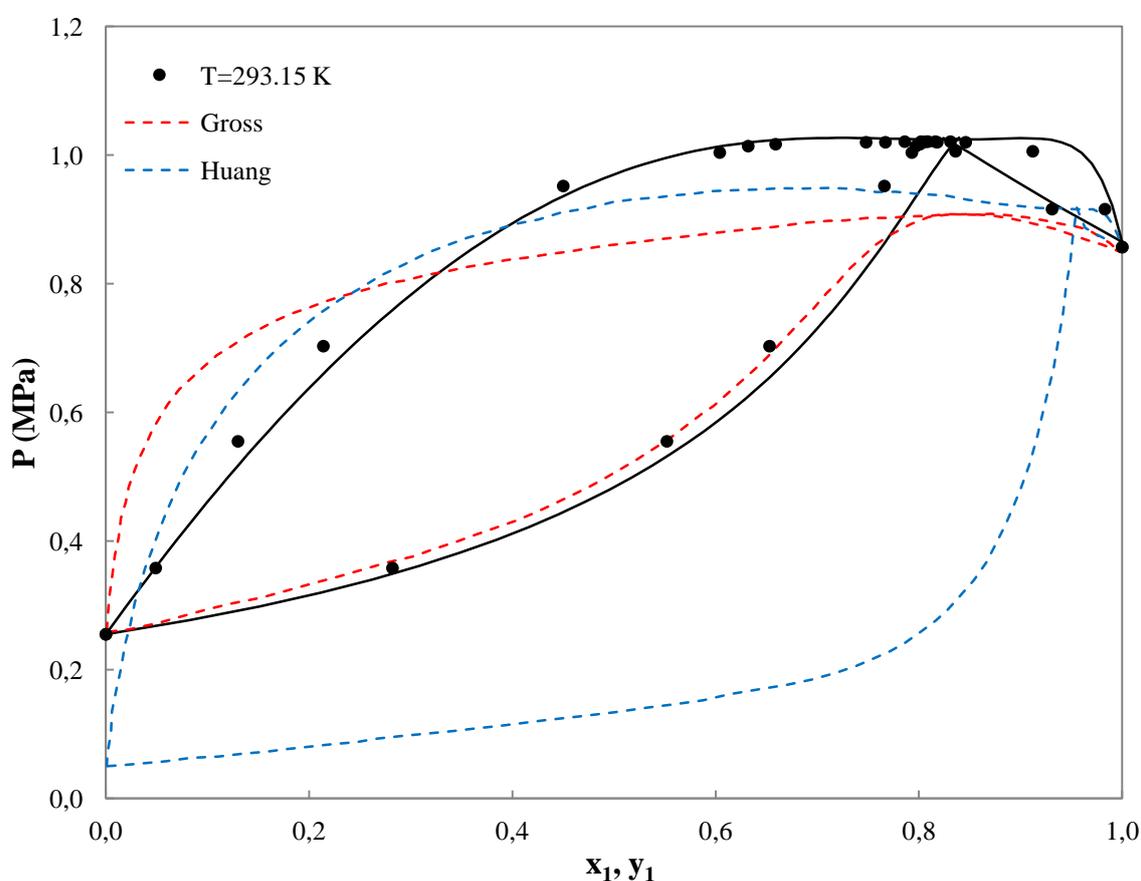


Figure V-9. Equilibre liquide-vapeur du système Ammoniac + 1-Butène. Symboles: Données expérimentales [83]. Lignes discontinues : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (—) : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

V.1.10 Coefficient d'interaction binaire

Les paramètres d'interaction binaires en fonction de la température pour les mélanges binaires étudiés utilisant les deux approches sont illustrés dans les graphiques ci-dessous. Il a été observé que, pour la plupart des mélanges binaires analysés au cours de cette étude, des valeurs plus élevées des paramètres binaires d'interaction (k_{12}) sont nécessaires pour obtenir une modélisation précise de l'équilibre liquide-vapeur avec les paramètres proposés, par rapport aux paramètres PC-SAFT originaux. Cependant, il est intéressant de noter que la gamme de valeurs et la pente des deux tendances demeurent relativement similaires.

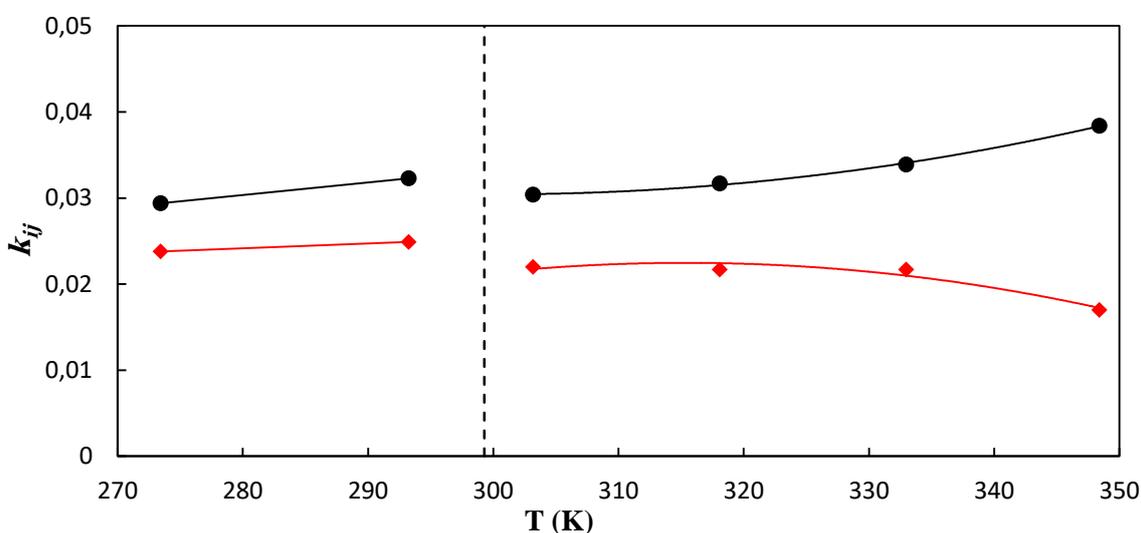


Figure V-10. Evolution du coefficient d'interaction binaire (k_{ij}) en fonction de la température (R23 + R1234yf). (◆) PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (●) PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. (---) Température critique du R23 ($T_c = 299,29$ K).

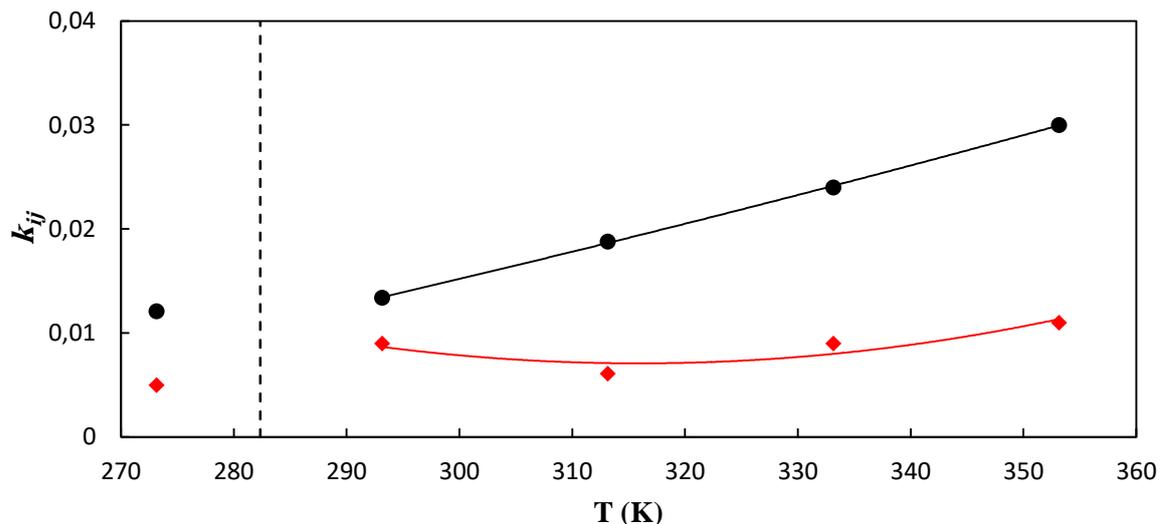


Figure V-11. Evolution du coefficient d'interaction binaire (k_{ij}) en fonction de la température (Ethylène + R22). (◆) PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (●) PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. (---) Température critique d'Ethylène ($T_c = 282,35$ K).

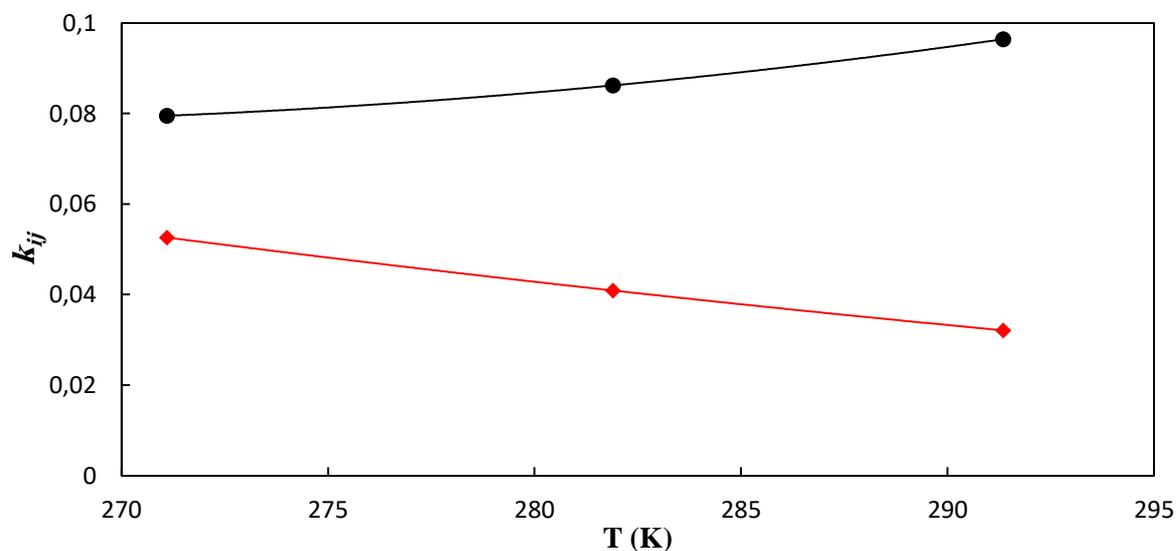


Figure V-12. Evolution du coefficient d'interaction binaire (k_{ij}) en fonction de la température (CH₄ + CO₂). (◆) PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (●) PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

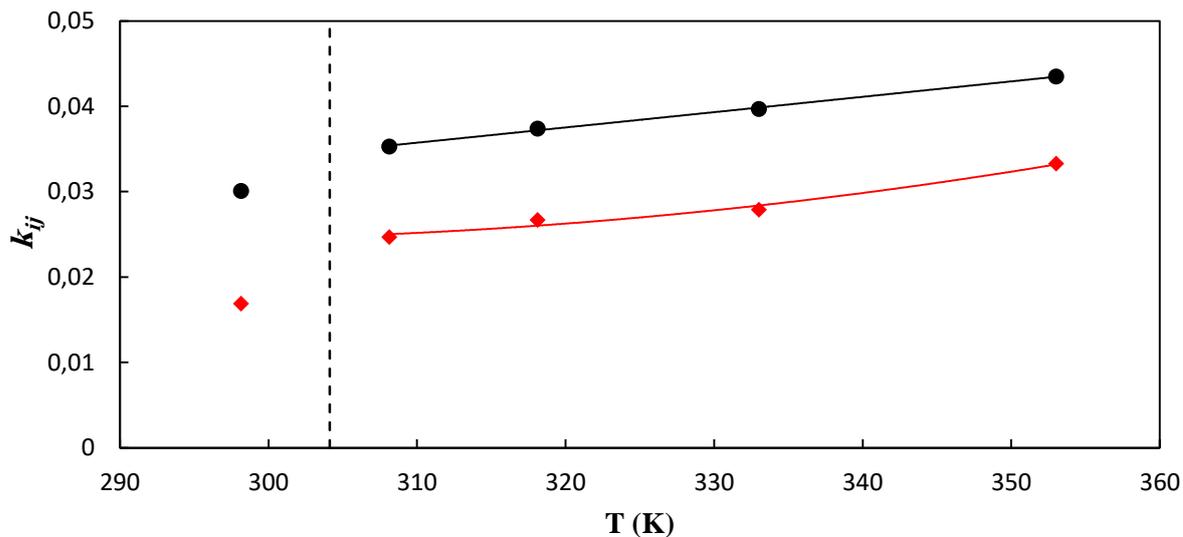


Figure V-13. Evolution du coefficient d'interaction binaire (k_{ij}) en fonction de la température ($\text{CO}_2 + \text{R-1234ze(E)}$). (◆) PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (●) PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. (---) Température critique du CO_2 ($T_c = 304,13$ K).

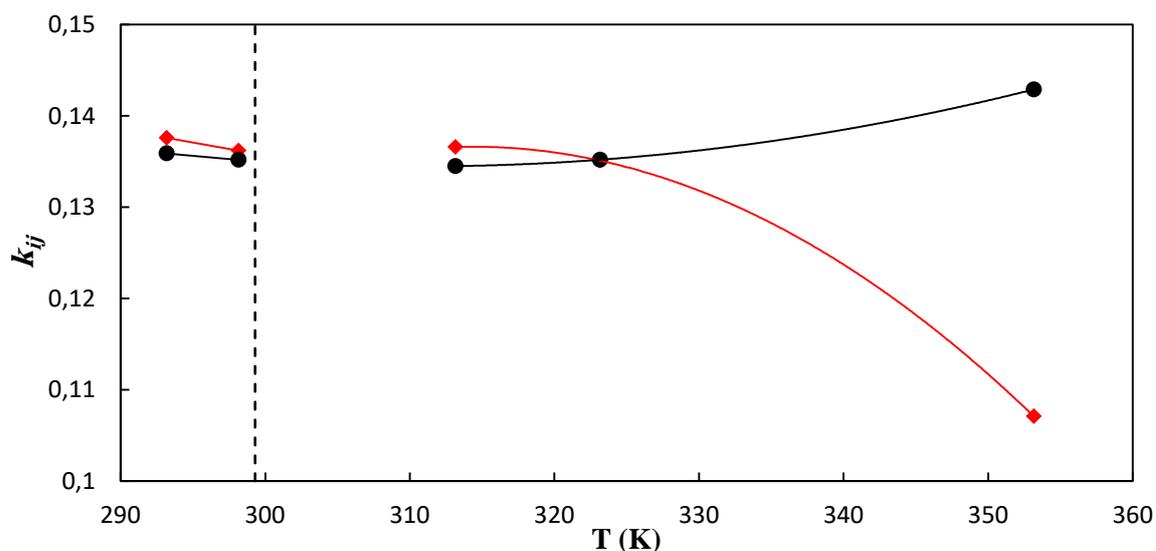


Figure V-14. Evolution du coefficient d'interaction binaire (k_{ij}) en fonction de la température ($\text{R23} + \text{n-propane}$). (◆) PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (●) PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. (---) Température critique du R23 ($T_c = 299,29$ K).

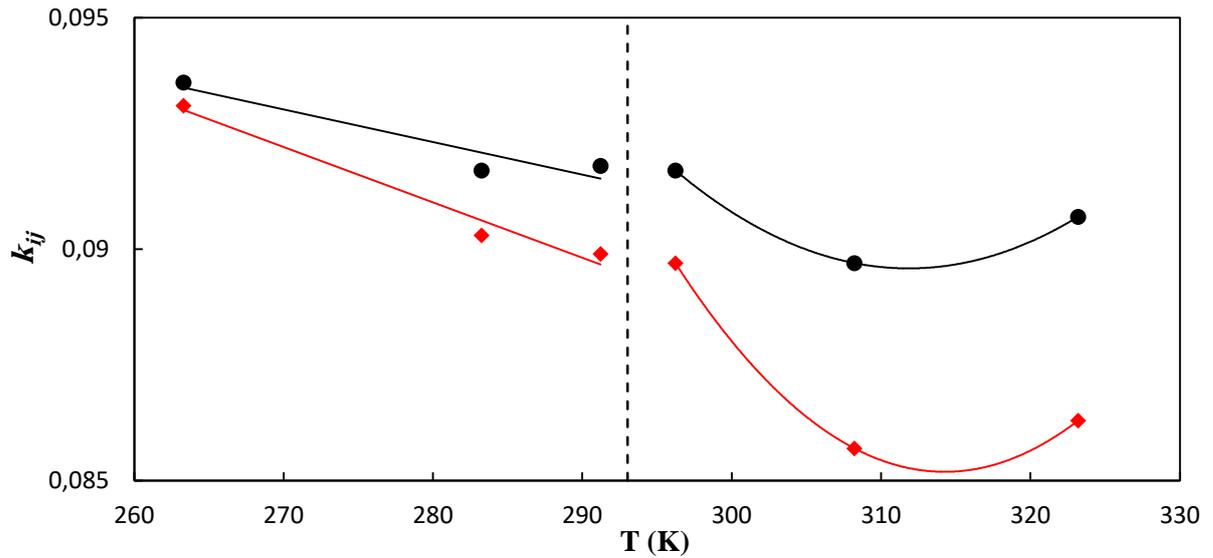


Figure V-15. Evolution du coefficient d'interaction binaire (k_{ij}) en fonction de la température (R116 + n-propane). (◆) PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (●) PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail. (---) Température critique du R116 ($T_c = 293,03$ K).

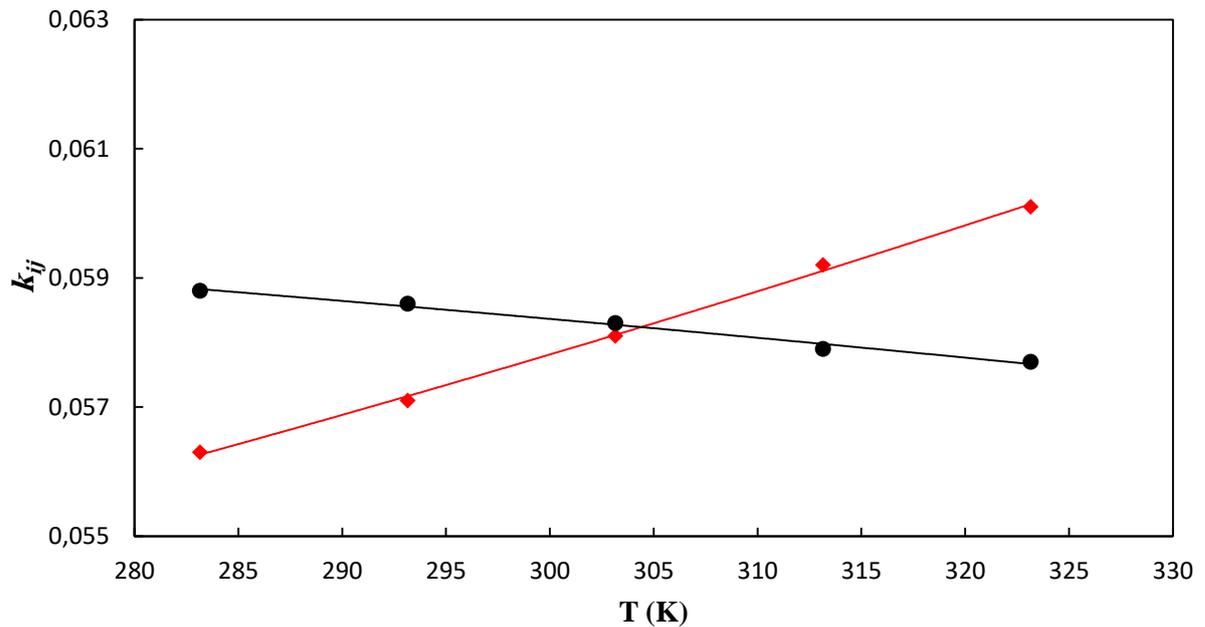


Figure V-16. Evolution du coefficient d'interaction binaire (k_{ij}) en fonction de la température (R1234yf + Isobutane). (◆) PC-SAFT avec les paramètres d'origine. (●) PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

V.1.11 Paramètre d'Interaction Binaires Nuls ($k_{ij} = 0$)

En supposant que le paramètre d'interaction binaire $k_{ij} = 0$, nous avons effectué des calculs d'isothermes d'équilibre liquide-vapeur (ELV) en utilisant PC-SAFT, avec à la fois les paramètres d'origine et les nouveaux paramètres estimés, pour les mélanges binaires suivants : R23 (1) + R1234yf (2), Éthylène (1) + R22 (2) et R23 + Propane. Les résultats de calcul représentatifs sont présentés dans les Figures 12 à 14. Dans tous les cas, il est à noter que les prédictions du modèle, lorsque le paramètre d'interaction binaire est fixé à zéro, montrent des écarts importants par rapport aux résultats expérimentaux.

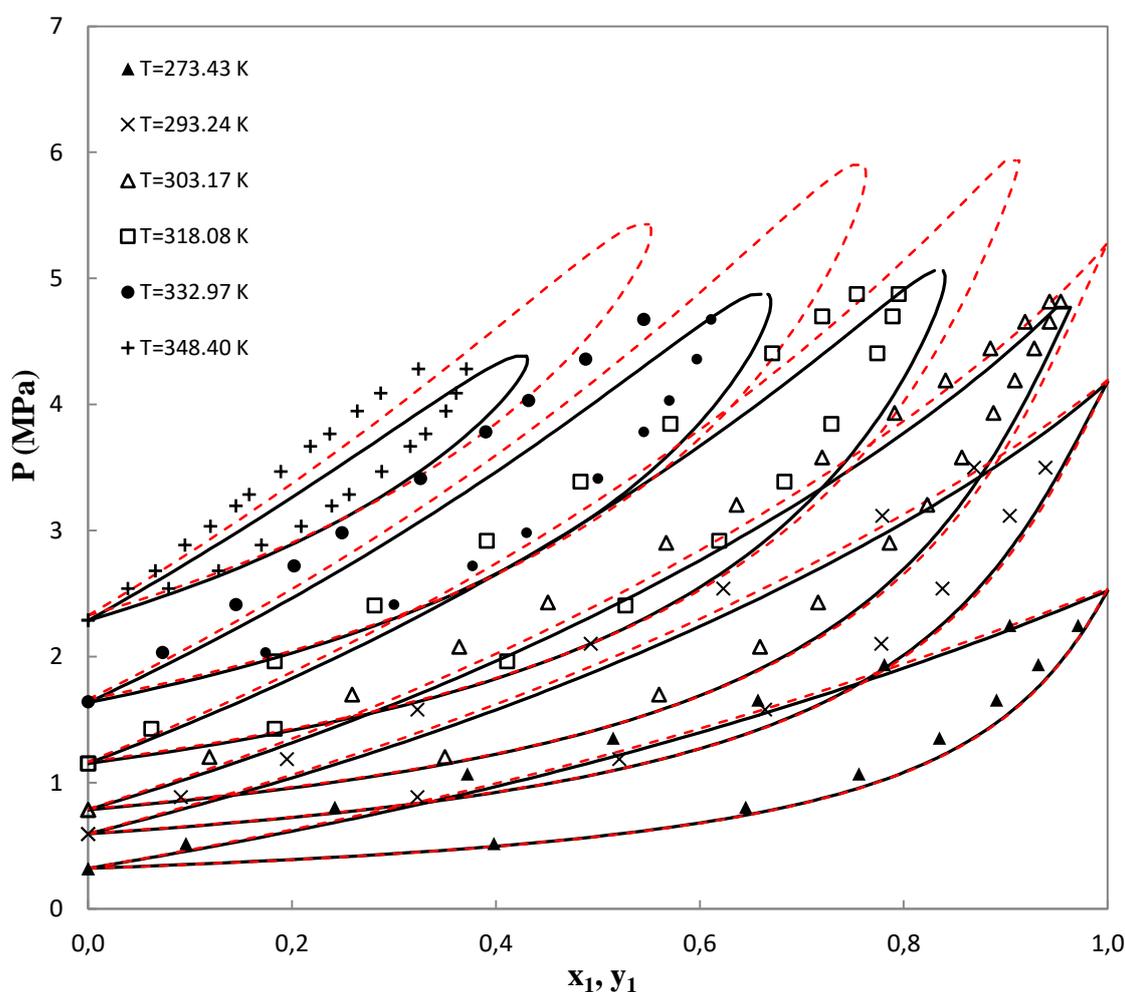


Figure V-17. Equilibre liquide-vapeur du système R23 + R1234yf. Symboles: Données expérimentales [65]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine ($k_{ij} = 0$). (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail ($k_{ij} = 0$).

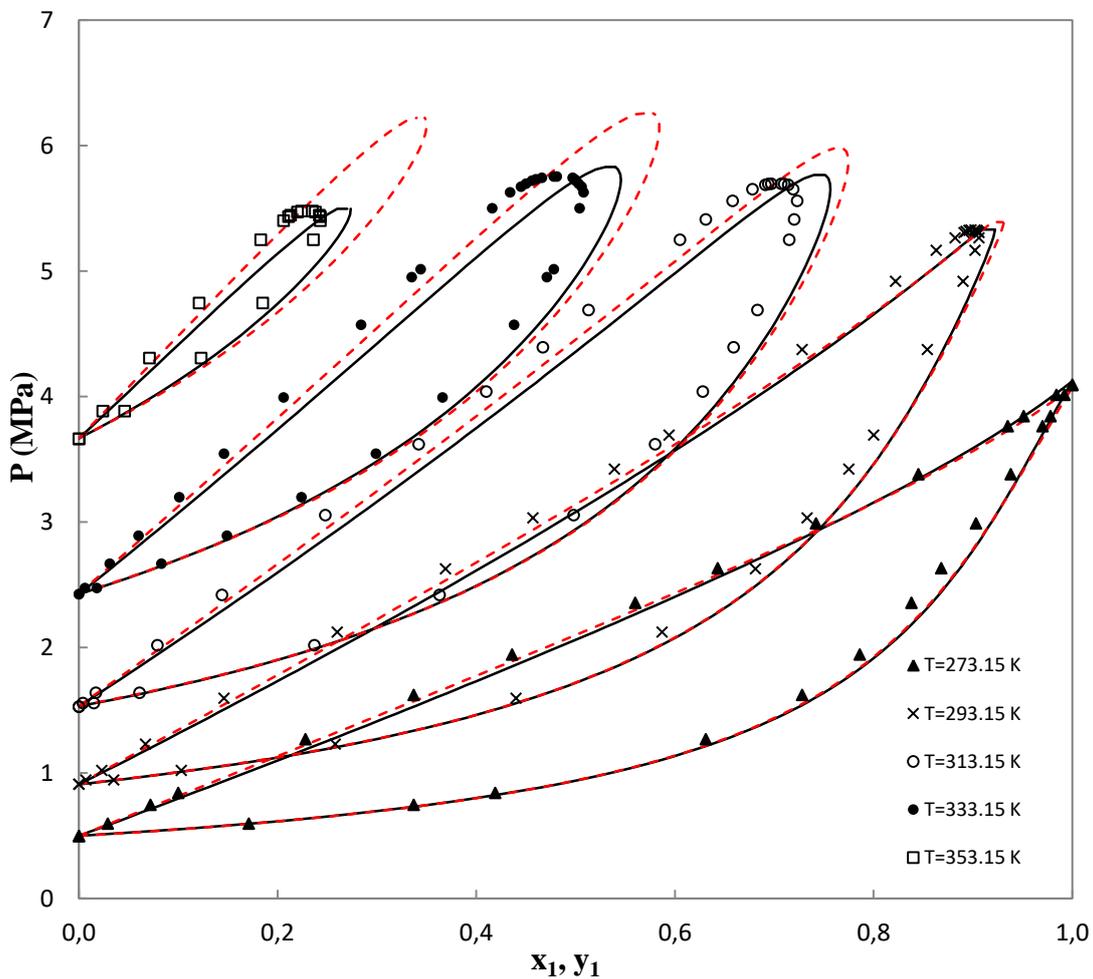


Figure V-18. Equilibre liquide-vapeur du système Ethylène + R22. Symboles: Données expérimentales [72]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine ($k_{ij} = 0$). (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail ($k_{ij} = 0$).

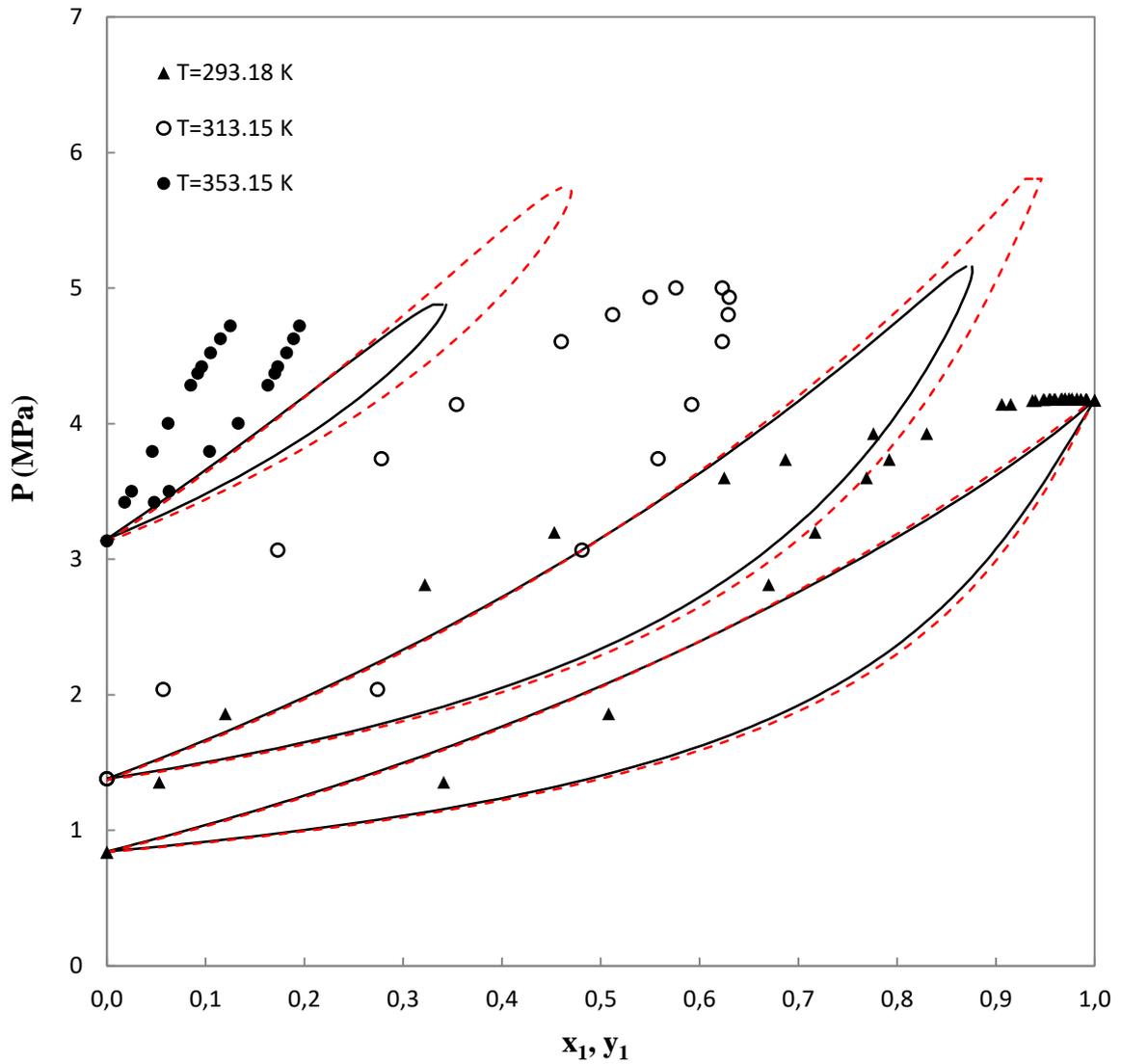


Figure V-19. Equilibre liquide-vapeur du système R23 + Propane. Symboles: Données expérimentales [75]. (---): Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine ($k_{ij} = 0$). (—): Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail ($k_{ij} = 0$).

V.2 Densité des mélanges binaires

Nous avons effectué des calculs de densités à la saturation en utilisant le modèle PC-SAFT pour les systèmes R23+R1234yf (à $T= 293,24$ K et $T= 332,97$ K) ainsi que R23+Propane (à $T= 293,18$ K et $T= 353,15$ K). Les résultats de ces calculs, effectués à la fois avec les paramètres d'origine et ceux proposés dans le cadre de cette étude, sont représentés dans les Figures V-21 à V-24.

Il est important de noter que les densités de liquide calculées, que ce soit en utilisant un paramètre d'interaction binaire nul ou non nul, présentent les plus grands écarts par rapport aux données de prédiction fournies par REFPROP. Ces écarts sont attribuables aux paramètres de mélange, qui dépendent à leur tour des paramètres des composants purs. Ces derniers sous-estiment de manière significative les densités liquides expérimentales.

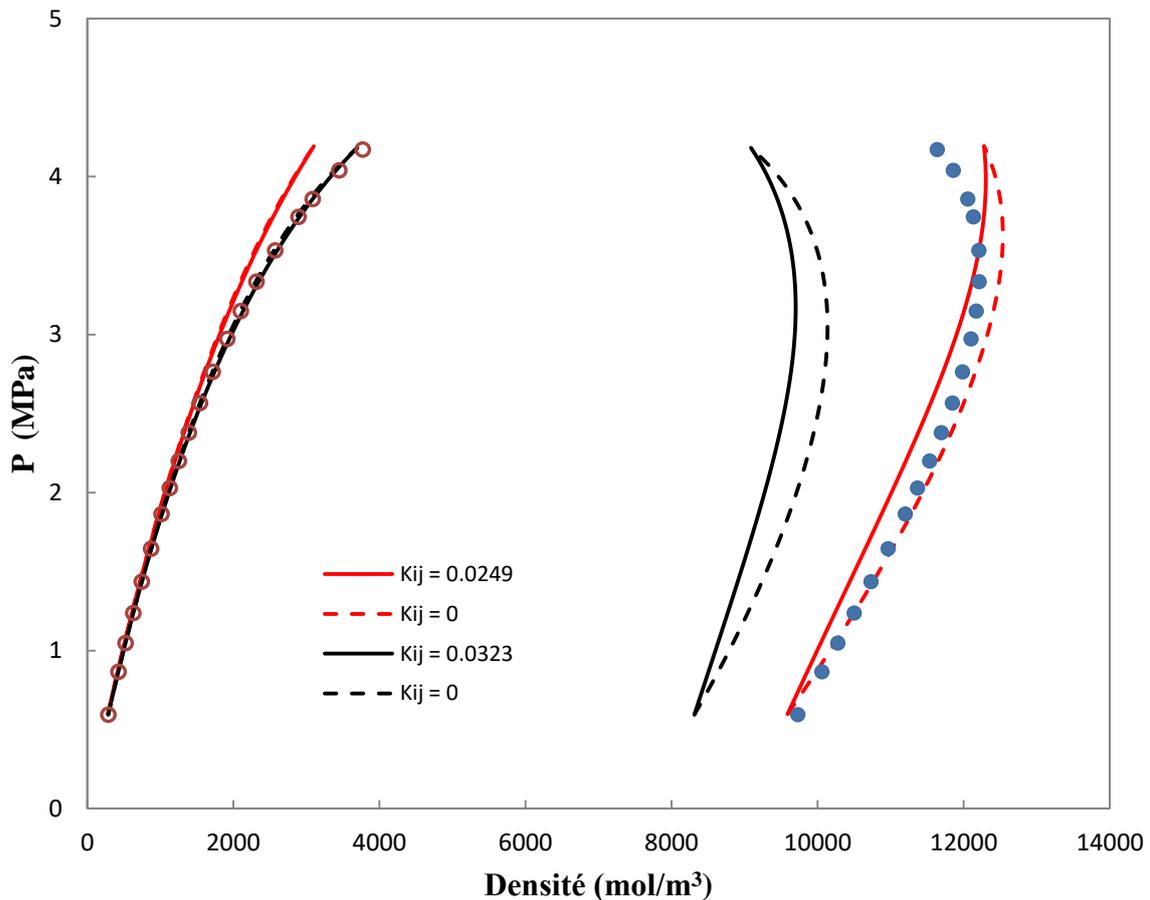


Figure V-20. Diagramme Densité – Pression de saturation du système R23+R1234yf à $T= 293.24$ K. (○): Données REFPROP 10.0 Phase vapeur [63]. (●): Données REFPROP 10.0 Phase liquide [63]. Lignes rouges : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. Lignes noires : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

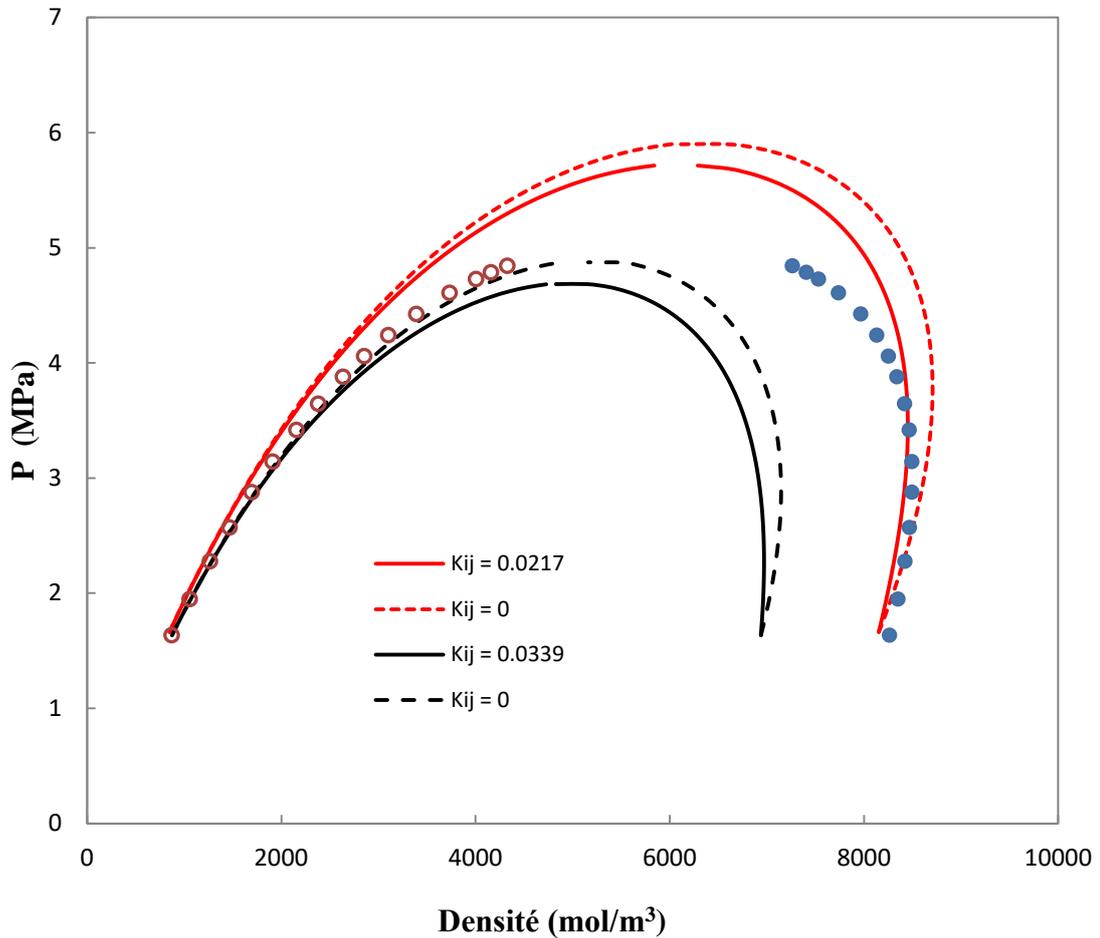


Figure V-21. Diagramme Densité – Pression de saturation du système R23+R1234yf à $T= 332.97$ K. (○): Données REFPROP 10.0 Phase vapeur [63]. (●): Données REFPROP 10.0 Phase liquide [63]. Lignes rouges : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. Lignes noires : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

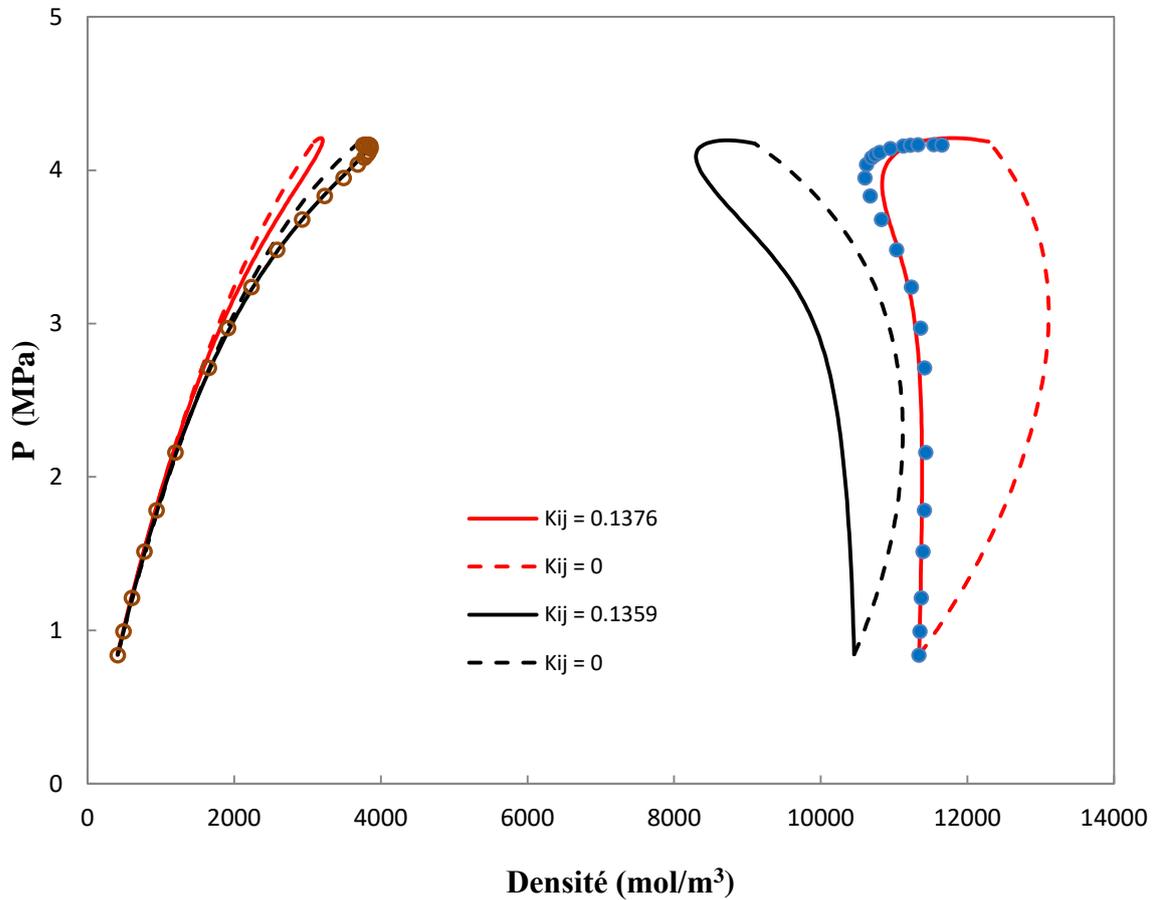


Figure V-22. Diagramme Densité – Pression de saturation du système R23+Propane à $T= 293.18$ K. (○): Données REFPROP 10.0 Phase vapeur [63]. (●): Données REFPROP 10.0 Phase liquide [63]. Lignes rouges : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. Lignes noires : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

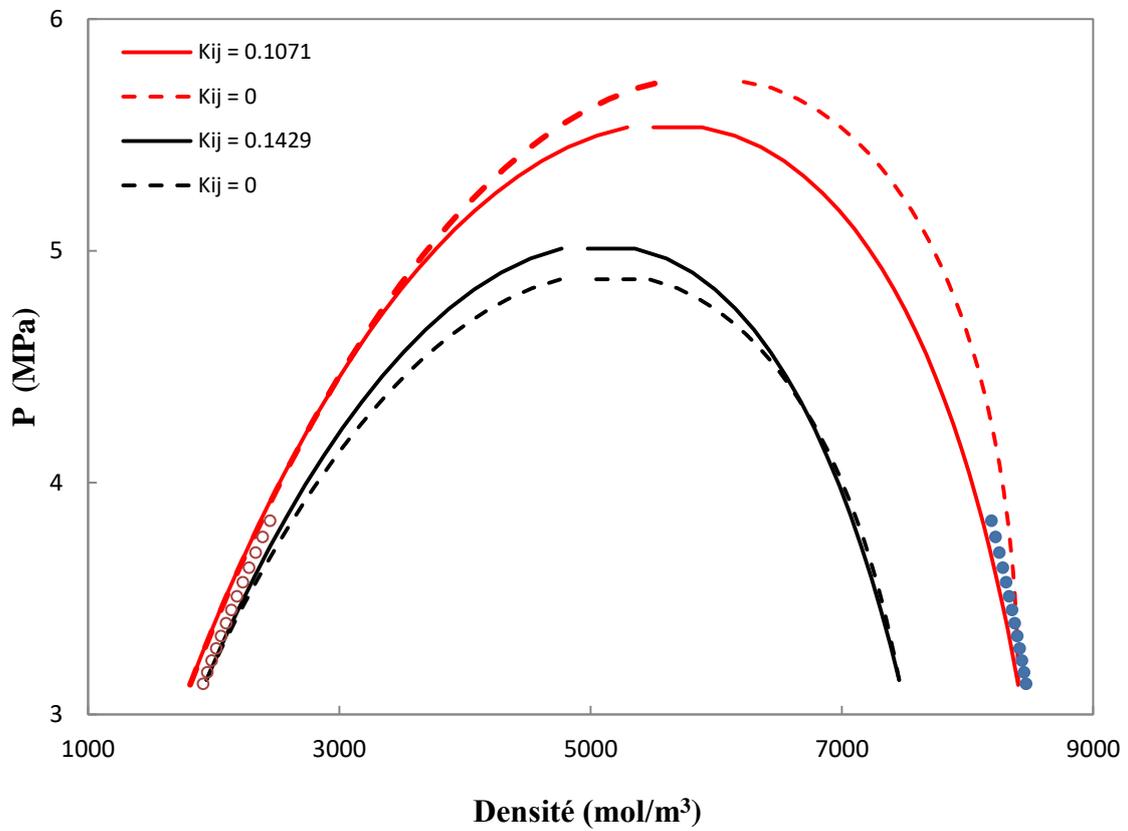


Figure V-23. Diagramme Densité – Pression de saturation du système R23+Propane à T= 353.15 K. (○): Données REFPROP 10.0 Phase vapeur [63]. (●): Données REFPROP 10.0 Phase liquide [63]. Lignes rouges : Equation PC-SAFT avec les paramètres d'origine. Lignes noires : Equation PC-SAFT avec les paramètres proposés dans ce travail.

V.3 Conclusion

En conclusion, nos études sur les mélanges binaires ont clairement mis en évidence l'impact significatif des paramètres PC-SAFT sur la précision des prédictions des équilibres liquide-vapeur. Les résultats ont démontré que l'utilisation des paramètres proposés améliore considérablement l'adéquation entre les modèles PC-SAFT et les données expérimentales, réduisant ainsi les écarts. Cette amélioration renforce la crédibilité du modèle PC-SAFT pour la prédiction du comportement de phase des mélanges binaires, en particulier dans la région critique. De plus, il convient de noter que les paramètres proposés permettent de mieux appréhender le comportement complexe des mélanges binaires présentant des azéotropes.

Cependant, des défis subsistent, notamment en ce qui concerne les densités des mélanges binaires, et des travaux futurs sont nécessaires pour affiner davantage les prédictions du modèle PC-SAFT.

Conclusion générale

La Théorie des Fluides Statistiques d'Association Perturbée en Chaîne (PC-SAFT) joue un rôle crucial dans de nombreux domaines industriels, en particulier dans la modélisation des propriétés thermodynamiques des fluides et des mélanges. Cette thèse a introduit une nouvelle approche pour évaluer les paramètres PC-SAFT, en se basant sur des paramètres d'équations d'état cubiques, tels que la pression critique, la température critique et le facteur acentrique. L'objectif était d'améliorer significativement la prédiction des propriétés thermodynamiques des corps purs et des équilibres liquide-vapeur, en particulier dans la région critique, où les modèles traditionnels présentent des limitations.

Les résultats obtenus dans cette thèse ont montré que l'utilisation des nouveaux paramètres proposés a conduit à une amélioration significative de la prédiction des propriétés thermodynamiques des réfrigérants purs. La précision des prédictions s'est avérée supérieure par rapport aux paramètres d'origine, notamment en ce qui concerne la pression et la densité en phase vapeur à la saturation, ainsi que dans les environs de la région critique et pour les conditions supercritiques. Cependant, il est important de noter que la sous-estimation des densités en phase liquide demeure un défi.

L'application de cette approche aux mélanges binaires de réfrigérants a également montré des résultats prometteurs, en particulier pour les équilibres liquide-vapeur. Les nouveaux paramètres ont permis d'améliorer la représentation des ELV, en particulier dans la région critique, pour les isothermes supercritiques et les azéotropes. Cependant, ils ont également montré des limites en sous-estimant les densités en phase liquide des mélanges.

En conclusion, cette thèse a contribué à l'amélioration de la prédiction des propriétés thermodynamiques des réfrigérants purs et des mélanges binaires en utilisant l'équation PC-SAFT avec de nouveaux paramètres basés sur des équations d'état cubiques. Ces résultats ouvrent la voie à des perspectives futures pour affiner davantage la prédiction des densités en phase liquide. Cette recherche représente une avancée significative dans la compréhension et la modélisation des fluides industriels, avec des implications potentielles dans des domaines variés, de la réfrigération à la climatisation, en passant par de nombreuses autres applications industrielles. Elle met en évidence l'importance de l'approche multidisciplinaire et de la collaboration entre la thermodynamique, la chimie, et l'ingénierie dans la recherche de solutions innovantes pour l'industrie.

Références

- [1] M. Duminil, Théorie des machines frigorifiques, Tech. l'ingénieur B. 9730 (1996) 1996.
- [2] P. Rapin, Formulario del frio, Marcombo, 1999.
- [3] A. Ameen, Refrigeration and air conditioning, PHI Learning Pvt. Ltd., 2006.
- [4] I. Sarbu, I. Sarbu, Efficient Refrigeration and Air-Conditioning Systems, Adv. Build. Serv. Eng. Stud. Res. Appl. (2021) 209–327.
- [5] I. Sarbu, O. Bancea, Environment global protection to the polluting action of refrigerants, Int. J. WSEAS Trans. Environ. Dev. 5 (2009) 425–434.
- [6] E.A. Guggenheim, The principle of corresponding states, J. Chem. Phys. 13 (1945) 253–261.
- [7] K.S. Pitzer, Electrolytes. From dilute solutions to fused salts, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 2902–2906.
- [8] J. Vidal, Thermodynamique: application au génie chimique et à l'industrie pétrolière, Editions Technip, 1997.
- [9] J.D. Van der Waals, Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeistofoestand, Sijthoff, 1873.
- [10] J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott, Introduction to chemical engineering thermodynamics, in SI Units, (2001).
- [11] O. Redlich, J.N.S. Kwong, On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions., Chem. Rev. 44 (1949) 233–244.
- [12] 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.
- [13] G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, Chem. Eng. Sci. 27 (1972) 1197–1203.
- [14] D.-Y. Peng, D.B. Robinson, A new two-constant equation of state, Ind. Eng. Chem. Fundam. 15 (1976) 59–64.
- [15] J.O. Valderrama, The state of the cubic equations of state, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 1603–1618.
- [16] M.-J. Huron, J. Vidal, New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures, Fluid Phase Equilib. 3 (1979) 255–271.
- [17] H. Renon, J.M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, AIChE J. 14 (1968) 135–144.
- [18] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, AIChE J. 21 (1975) 116–128.
- [19] M.L. Michelsen, A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state, Fluid Phase Equilib. 60 (1990) 213–219.
- [20] D.S.H. Wong, S.I. Sandler, A.S. Teja, Corresponding states, complex mixtures and

- mixture models, *Fluid Phase Equilib.* 14 (1983) 79–90.
- [21] D.S.H. Wong, S.I. Sandler, A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state, *AIChE J.* 38 (1992) 671–680.
- [22] D.S.H. Wong, H. Orbey, S.I. Sandler, Equation of state mixing rule for nonideal mixtures using available activity coefficient model parameters and that allows extrapolation over large ranges of temperature and pressure, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 2033–2039.
- [23] J. Chen, K. Fischer, J. Gmehling, Modification of PSRK mixing rules and results for vapor–liquid equilibria, enthalpy of mixing and activity coefficients at infinite dilution, *Fluid Phase Equilib.* 200 (2002) 411–429.
- [24] S.I. Sandler, Models for thermodynamic and phase equilibria calculations, (No Title). (1994).
- [25] Y.S. Wei, R.J. Sadus, Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria, *AIChE J.* 46 (2000) 169–196.
- [26] W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids, *Fluid Phase Equilib.* 52 (1989) 31–38.
- [27] W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, New reference equation of state for associating liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1709–1721.
- [28] M.S. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations, *J. Stat. Phys.* 35 (1984) 35–47.
- [29] M.S. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics, *J. Stat. Phys.* 35 (1984) 19–34.
- [30] M.S. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites, *J. Stat. Phys.* 42 (1986) 459–476.
- [31] M.S. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization, *J. Stat. Phys.* 42 (1986) 477–492.
- [32] N. von Solms, M.L. Michelsen, G.M. Kontogeorgis, Computational and physical performance of a modified PC-SAFT equation of state for highly asymmetric and associating mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 1098–1105.
- [33] N.F. Carnahan, K.E. Starling, Equation of state for nonattracting rigid spheres, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 635–636.
- [34] R.L. Cotterman, B.J. Schwarz, J.M. Prausnitz, Molecular thermodynamics for fluids at low and high densities. Part I: Pure fluids containing small or large molecules, *AIChE J.* 32 (1986) 1787–1798.
- [35] T.M. Reed, K.E. Gubbins, *Applied Statistical Mechanics* 1973, (n.d.).
- [36] S.H. Huang, M. Radosz, Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 2284–2294. <https://doi.org/10.1021/ie00107a014>.
- [37] S.H. Huang, M. Radosz, Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules: extension to fluid mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 1994–2005.
- [38] S.S. Chen, A. Kreglewski, Applications of the augmented van der Waals theory of

- fluids.: I. Pure fluids, *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Phys. Chemie.* 81 (1977) 1048–1052.
- [39] J.A. Barker, D. Henderson, Perturbation theory and equation of state for fluids: the square-well potential, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 2856–2861.
- [40] B.J. Alder, D.A. Young, M.A. Mark, Studies in molecular dynamics. X. Corrections to the augmented van der Waals theory for the square well fluid, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 3013–3029.
- [41] J. Gross, G. Sadowski, Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains, *Fluid Phase Equilib.* 168 (2000) 183–199.
- [42] T. Boublík, Perturbation theory of polar nonspherical molecule fluids, *Mol. Phys.* 76 (1992) 327–336.
- [43] G.A. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling, T.W. Leland Jr, Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 1523–1525.
- [44] F.J. Blas, L.F. Vega, Prediction of binary and ternary diagrams using the statistical associating fluid theory (SAFT) equation of state, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 660–674.
- [45] J. Gross, G. Sadowski, Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1244–1260.
- [46] C. McCabe, G. Jackson, SAFT-VR modelling of the phase equilibrium of long-chain n-alkanes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 2057–2064.
- [47] S. Tamouza, J.-P. Passarello, P. Tobaly, J.-C. de Hemptinne, Group contribution method with SAFT EOS applied to vapor liquid equilibria of various hydrocarbon series, *Fluid Phase Equilib.* 222 (2004) 67–76.
- [48] A. Tihic, G.M. Kontogeorgis, N. von Solms, M.L. Michelsen, Applications of the simplified perturbed-chain SAFT equation of state using an extended parameter table, *Fluid Phase Equilib.* 248 (2006) 29–43.
- [49] D.N. Huynh, M. Benamira, J.-P. Passarello, P. Tobaly, J.-C. de Hemptinne, Application of GC-SAFT EOS to polycyclic aromatic hydrocarbons, *Fluid Phase Equilib.* 254 (2007) 60–66.
- [50] W.A. Burgess, D. Tapriyal, I.K. Gamwo, Y. Wu, M.A. McHugh, R.M. Enick, New group-contribution parameters for the calculation of PC-SAFT parameters for use at pressures to 276 MPa and temperatures to 533 K, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 2520–2528.
- [51] O. Pfohl, T. Giese, R. Dohrn, G. Brunner, 1. Comparison of 12 equations of state with respect to gas-extraction processes: reproduction of pure-component properties when enforcing the correct critical temperature and pressure, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 2957–2965.
- [52] M.F. Alfradique, M. Castier, Critical points of hydrocarbon mixtures with the Peng–Robinson, SAFT, and PC-SAFT equations of state, *Fluid Phase Equilib.* 257 (2007) 78–101.
- [53] J. Chen, J. Mi, Equation of state extended from SAFT with improved results for non-polar fluids across the critical point, *Fluid Phase Equilib.* 186 (2001) 165–184.

- [54] I. Polishuk, A. Mulero, The numerical challenges of SAFT EoS models, *Rev. Chem. Eng.* 27 (2011) 241–251.
- [55] F.J. Blas, A. Galindo, Study of the high pressure phase behaviour of CO₂+ n-alkane mixtures using the SAFT-VR approach with transferable parameters, *Fluid Phase Equilib.* 194 (2002) 501–509.
- [56] A. Galindo, F.J. Blas, Theoretical examination of the global fluid phase behavior and critical phenomena in carbon dioxide+ n-alkane binary mixtures, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 4503–4515.
- [57] H. Zhao, P. Morgado, A. Gil-Villegas, C. McCabe, Predicting the phase behavior of nitrogen+ n-alkanes for enhanced oil recovery from the SAFT-VR approach: Examining the effect of the quadrupole moment, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 24083–24092.
- [58] I. Senol, Perturbed-chain statistical association fluid theory (PC-SAFT) parameters for propane, ethylene, and hydrogen under supercritical conditions, *Disp.* 2 (2011) 1.
- [59] F. Llovel, J.C. Pàmies, L.F. Vega, Thermodynamic properties of Lennard-Jones chain molecules: Renormalization-group corrections to a modified statistical associating fluid theory, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 10715–10724.
- [60] F. Llovel, L.F. Vega, Global fluid phase equilibria and critical phenomena of selected mixtures using the crossover soft-SAFT equation, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 1350–1362.
- [61] M. Cismondi, E.A. Brignole, J. Mollerup, Rescaling of three-parameter equations of state: PC-SAFT and SPHCT, *Fluid Phase Equilib.* 234 (2005) 108–121.
- [62] F. Castro-Marcano, C.M. Colina, C. Olivera-Fuentes, Parametrization of molecular-based equations of state: The PC-SAFT, soft-SAFT, PHSC and PSCT models, *Pol. J. Chem.* 80 (2006) 37–50.
- [63] E.W. Lemmon, I.H. Bell, M.L. Huber, M.O. McLinden, NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 10.0, National Institute of Standards and Technology. 2018, URL [Http://Www. Nist. Gov/Srd/Nist23. Cfm.](http://www.nist.gov/srd/nist23.cfm) (2018).
- [64] V. Vinš, J. Hrubý, Solubility of nitrogen in one-component refrigerants: Prediction by PC-SAFT EoS and a correlation of Henry's law constants, *Int. J. Refrig.* 34 (2011) 2109–2117. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2011.07.002>.
- [65] H. Madani, A. Valtz, F. Zhang, J. El Abbadi, C. Houriez, P. Paricaud, C. Coquelet, Isothermal vapor–liquid equilibrium data for the trifluoromethane (R23)+ 2, 3, 3, 3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) system at temperatures from 254 to 348 K, *Fluid Phase Equilib.* 415 (2016) 158–165.
- [66] I. Polishuk, M. Katz, Y. Levi, H. Lubarsky, Implementation of PC-SAFT and SAFT + Cubic for modeling thermodynamic properties of haloalkanes. I. 11 halomethanes, *Fluid Phase Equilib.* 316 (2012) 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.12.003>.
- [67] Z. Feng, S.R. Panuganti, W.G. Chapman, Predicting Solubility and Swelling Ratio of Blowing Agents in Rubbery Polymers Using PC-SAFT Equation of State, *Chem. Eng. Sci.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.03.024>.
- [68] V. Vinš, V. Vacek, Effect of gas impurities on the throttling process of fluorocarbon refrigerants: Estimation of the Henry's law constant, *J. Chem. Eng. Data.* 54 (2009)

- 2395–2403. <https://doi.org/10.1021/je800819h>.
- [69] P.D. Ting, P.C. Joyce, P.K. Jog, W.G. Chapman, M.C. Thies, Phase equilibrium modeling of mixtures of long-chain and short-chain alkanes using Peng–Robinson and SAFT, *Fluid Phase Equilib.* 206 (2003) 267–286.
- [70] E.C. Voutsas, G.D. Pappa, K. Magoulas, D.P. Tassios, Vapor liquid equilibrium modeling of alkane systems with Equations of State: “Simplicity versus complexity,” *Fluid Phase Equilib.* 240 (2006) 127–139.
- [71] C.L. Yaws, *Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons*, William Andrew, 2008.
- [72] W.M. Nelson, R. Hassanalizadeh, D. Ramjugernath, Phase equilibrium and critical point data for ethylene and chlorodifluoromethane binary mixtures using a new “static-analytic” apparatus, *Fluid Phase Equilib.* 451 (2017) 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.08.005>.
- [73] Q. Nasir, K.M. Sabil, K.K. Lau, Measurement of isothermal (vapor+liquid) equilibria, (VLE) for binary (CH₄+CO₂) from T=(240.35 to 293.15) K and CO₂ rich synthetic natural gas systems from T=(248.15 to 279.15) K, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 27 (2015) 158–167. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.08.045>.
- [74] S. Wang, R. Fauve, C. Coquelet, A. Valtz, C. Houriez, P.A. Artola, E. El Ahmar, B. Rousseau, H. Hu, Vapor–liquid equilibrium and molecular simulation data for carbon dioxide (CO₂) + trans-1,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (R-1234ze(E)) mixture at temperatures from 283.32 to 353.02 K and pressures up to 7.6 MPa, *Int. J. Refrig.* 98 (2019) 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2018.10.032>.
- [75] M.D. Williams-Wynn, J. El Abbadi, A. Valtz, E. Kovacs, C. Houriez, P. Naidoo, C. Coquelet, D. Ramjugernath, Experimental determination of the critical loci for R-23 + (n-propane or n-hexane) and R-116 + n-propane binary mixtures, *J. Chem. Thermodyn.* 108 (2017) 84–96. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.12.021>.
- [76] D. Ramjugernath, A. Valtz, C. Coquelet, D. Richon, Isothermal vapor-liquid equilibrium data for the hexafluoroethane (R116) + propane system at temperatures from (263 to 323) K, *J. Chem. Eng. Data.* 54 (2009) 1292–1296. <https://doi.org/10.1021/je800849s>.
- [77] 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 Equilib.* 365 (2014) 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.12.015>.
- [78] Y. Zhao, X. Dong, M. Gong, H. Li, Q. Zhong, J. Shen, Evaluation of PR, NRTL, UNIFAC, and PC-SAFT on the VLE of Binary Systems Containing Ammonia, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 2287–2297. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04525>.
- [79] M. Monsalvo, Phase behavior and viscosity modeling of refrigerant-lubricant mixtures, *Grad. Sch. Yearb.* 2005. (2005) 133.
- [80] M. Abolala, F. Varaminian, Modeling the solubility of light reservoir components, HCFCs and HFCs in water using the CPA and sPC-SAFT equations of state, *J. Mol. Liq.* 187 (2013) 359–367. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.08.014>.
- [81] Y. Zhao, X. Dong, Q. Zhong, M. Gong, J. Shen, J. Wu, Mesures de l’équilibre de phase vapeur-liquide pour un système au couple R717 + R152a à des températures allant de 253,150 K à 293,150 K, *Int. J. Refrig.* 75 (2017) 293–299. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2016.12.008>.

- [82] S.H. Huang, M. Radosz, Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 2284–2294.
- [83] Y. Zhao, X. Dong, M. Gong, H. Guo, J. Shen, J. Wu, Apparatus for Low-Temperature Investigations: Phase Equilibrium Measurements for Systems Containing Ammonia, *J. Chem. Eng. Data.* 61 (2016) 3883–3889. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00623>.
- [84] R. Privat, R. Gani, J.-N. Jaubert, Are safe results obtained when the PC-SAFT equation of state is applied to ordinary pure chemicals?, *Fluid Phase Equilib.* 295 (2010) 76–92.

Annexe A. Calcul des dérivées J_{ij} de la matrice Jacobienne J

$$\left(\frac{\partial P}{\partial m}\right)\Big|_{m_0, \sigma_0, (\frac{\epsilon}{K})_0} = \frac{P_{m_0+\epsilon, \sigma_0, (\frac{\epsilon}{K})_0} - P_{m_0-\epsilon, \sigma_0, (\frac{\epsilon}{K})_0}}{2\epsilon}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \sigma}\right)\Big|_{m_0, \sigma_0, (\frac{\epsilon}{K})_0} = \frac{P_{m_0, \sigma_0+\epsilon, (\frac{\epsilon}{K})_0} - P_{m_0, \sigma_0-\epsilon, (\frac{\epsilon}{K})_0}}{2\epsilon}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial (\frac{\epsilon}{K})}\right)\Big|_{m_0, \sigma_0, (\frac{\epsilon}{K})_0} = \frac{P_{m_0, \sigma_0, (\frac{\epsilon}{K})_0+\epsilon} - P_{m_0, \sigma_0, (\frac{\epsilon}{K})_0-\epsilon}}{2\epsilon}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \eta \partial m}\right)\Big|_{m_0, \sigma_0, (\frac{\epsilon}{K})_0} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \eta}\right)\Big|_{m_0+\epsilon, \sigma_0, (\frac{\epsilon}{K})_0} - \left(\frac{\partial P}{\partial \eta}\right)\Big|_{m_0-\epsilon, \sigma_0, (\frac{\epsilon}{K})_0}}{2\epsilon}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \eta \partial \sigma}\right)\Big|_{m_0, \sigma_0, (\frac{\epsilon}{K})_0} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \eta}\right)\Big|_{m_0, \sigma_0+\epsilon, (\frac{\epsilon}{K})_0} - \left(\frac{\partial P}{\partial \eta}\right)\Big|_{m_0, \sigma_0-\epsilon, (\frac{\epsilon}{K})_0}}{2\epsilon}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \eta \partial (\frac{\epsilon}{K})}\right)\Big|_{m_0, \sigma_0, (\frac{\epsilon}{K})_0} = \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial \eta}\right)\Big|_{m_0, \sigma_0, (\frac{\epsilon}{K})_0+\epsilon} - \left(\frac{\partial P}{\partial \eta}\right)\Big|_{m_0, \sigma_0, (\frac{\epsilon}{K})_0-\epsilon}}{2\epsilon}$$

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial^2 \eta \partial m}\right)\Big|_{m_0, \sigma_0, (\frac{\epsilon}{K})_0} = \frac{\left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 \eta}\right)\Big|_{m_0+\epsilon, \sigma_0, (\frac{\epsilon}{K})_0} - \left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 \eta}\right)\Big|_{m_0-\epsilon, \sigma_0, (\frac{\epsilon}{K})_0}}{2\epsilon}$$

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial^2 \eta \partial \sigma}\right)\Big|_{m_0, \sigma_0, (\frac{\epsilon}{K})_0} = \frac{\left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 \eta}\right)\Big|_{m_0, \sigma_0+\epsilon, (\frac{\epsilon}{K})_0} - \left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 \eta}\right)\Big|_{m_0, \sigma_0-\epsilon, (\frac{\epsilon}{K})_0}}{2\epsilon}$$

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial^2 \eta \partial \left(\frac{\xi}{K} \right)} \right) \Bigg|_{m_0, \sigma_0, \left(\frac{\xi}{K} \right)_0} = \frac{\left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 \eta} \right) \Big|_{m_0, \sigma_0, \left(\frac{\xi}{K} \right)_{0+\epsilon}} - \left(\frac{\partial^2 P}{\partial^2 \eta} \right) \Big|_{m_0, \sigma_0, \left(\frac{\xi}{K} \right)_{0-\epsilon}}}{2\epsilon}$$

Où (ϵ) est une petite valeur. La procédure pour calculer les premières et secondes dérivées isothermes de la pression par rapport à la densité réduite $(\partial P / \partial \eta)_T$ et $(\partial^2 P / \partial \eta^2)_T$ est disponible dans Privat et al [84].

Annexe B : Illustrations du Programme Développé sous Delphi

Form6

T (K) m 1 (°A) m 2 (°A) X

P Min (MPa) Sig 1 Sig 2 Y

P Max (MPa) Eps/k 1 Eps/k 2 K ij

VLE Clas

Clear Graph

Classeur2 - Microsoft Excel

	A	B	C	D	E	F
10	1,12642667	13390,7168	589,236085	0,08	0,63833399	0,00059212
11	1,18955888	13299,5347	631,087021	0,09	0,65517866	0,00063969
12	1,24709277	13208,6527	670,462685	0,1	0,66906411	0,00068536
13	1,29940818	13118,0709				
14	1,34687457	13027,7897				
15	1,3898517	12937,8099				
16	1,42868716	12848,1325				
17	1,46371558	12758,759				
18	1,49525753	12669,6909				
19	1,52361873	12580,9299				
20	1,54908929	12492,4779				
21	1,57194328	12404,3366				
22	1,59243839	12316,5079				
23	1,61081584	12228,9937				
24	1,62730046	12141,7956				
25	1,64210092	12054,9154				
26	1,65541019	11968,3545				
27	1,66740598	11882,1142				
28	1,67825145	11796,1957				
29	1,68809585	11710,6001				
30	1,69707532	11625,3281				
31	1,70531369	11540,3804				

A30 fx: 1,69707532029002

Form13

Open CALCULATION CLEAR

Tc (K) Pc (KPa) Mu Ini

N°	Pressure (Pc)	Temperatur	Density (l, m)	Density (g)
20	86184	192,1	11723	56,22
21	91089	193,1	11691	59,212
22	96210	194,1	11659	62,326
23	101550	195,1	11627	65,566
24	107120	196,1	11595	68,935
25	112930	197,1	11563	72,439

m AAD P %

Sigma ADD L %

Eps/K ADD V %

Mu c FOBJ

Annexe C : Publications dans le cadre de cette thèse

Publications

1. I. Anoune, Z. Mimoune, H. Madani, A. Merzougui, *New modified PC-SAFT pure component parameters for accurate VLE and critical phenomena description*, Fluid Phase Equilib. 532 (2021), 112916.
2. B. Bentama, H. Grine, I. Anoune, H. Madani, C. Bougriou, *Calculation of azeotropic properties for binary mixtures with the PC-SAFT equation of state*, Fluid Phase Equilib. 565 (2023), 113631.
3. Z. Mimoune, I. Anoune, H. Madani, *Implementation of PC-SAFT for Predicting thermodynamic properties of pure refrigerants and vapor-liquid equilibria of refrigerants binary mixtures*, Fluid Phase Equilib. 573 (2023), 113868.
4. F. Zemmouri, H. Madani, I. Anoune, I. A. Merzougui, *Calculation of Azeotropic Properties for Ternary Mixtures with the PC-SAFT Equation of State*, International Journal of Thermodynamics, (2024), 1-16.



Contents lists available at ScienceDirect

Fluid Phase Equilibria

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fluid

New modified PC-SAFT pure component parameters for accurate VLE and critical phenomena description



Imad ANOUNE^{a,b}, Zoubeyr MIMOUNE^b, Hakim MADANI^{b,*}, Abdelkrim MERZOUGUI^c

^a Department of Mechanical Engineering, University Mohamed Khider, Biskra 07000, Algeria

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

^c Department of Chemical Engineering, University Mohamed Khider, Biskra 07000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 June 2020

Revised 26 November 2020

Accepted 3 December 2020

Available online 16 December 2020

Keywords:

PC-SAFT

Pure parameters

Predictive method

VLE

ABSTRACT

The theory of Perturbed Chain Statistical Associating Fluid (PC-SAFT) is largely applied in many industrial fields. It requires three parameters: the segment number (m), the hard-core segment diameter (σ), and the segment-segment interaction energy parameter (ε/k) for every pure non-associating fluid. By convention, they are determined by fitting vapor pressure and liquid density data. However, the shortage behind these parameters adopted by their respective authors is that they give excessive values of critical temperatures and critical pressures, which are crucial to forecasting vapor-liquid critical pressure and composition of the mixture at high pressures and temperatures.

In this paper, a new approach is proposed to evaluate PC-SAFT parameters of different substances from diverse chemical families. Good fits of saturation pressure and vapor densities values of 94 pure substances are obtained, with an overall AARD of 0.89% and 1.50% respectively.

The proposed method requires as input the critical pressure (P_c), the critical temperature (T_c), and the acentric factor (ω). By using these parameters, PC-SAFT estimates with accuracy the critical properties of pure compounds as well as the successful prediction of vapor-liquid equilibria for many non-associating binary systems at critical regions including mixtures containing ammonia, comparing with other literature values. But the limitation of this method is reflected in underestimated liquid densities.

© 2020 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

In predictive models, precise estimation of thermophysical properties and depicting the fluid phase behavior of pure compounds as well as of mixtures, have known a paramount importance in design and optimization of chemical industries [1].

Until now, various approaches have been suggested for the calculation of phase equilibria such as excess Gibbs free energy based activity coefficient exemplified in UNIQUAC [2], NRTL [3] and Wilson [4] that are valid for the liquids. On the other hand, the cubic equations of state models like the well-known Peng-Robinson [5] and Soave-Redlich-Kwong [6] which have a special use for hydrocarbon fluids. These two common models have disadvantages in terms of accuracy in some specific types of systems, and limited conditions.

According to previous studies, a particular interest was dedicated to the estimation of the derivative thermodynamic properties using advanced statistical mechanics based on molecular prin-

ciples. In 1990, Chapman et al. [7] and Huang and Radosz [8,9] extended the Wertheim's [10–12] perturbation theory, and consequently have come up with Statistical Association Fluid Theory (SAFT). This latter has seen several modifications and developments in order to improve the accuracy and the predictive capabilities of its various versions such as SAFT hard-sphere (SAFT-HS) [13], SAFT Lennard-Jones (SAFT-LJ) [14], SAFT variable range (SAFT-VR) [15,16], soft-SAFT [17], Simplified-SAFT [18], Cubic plus association (CPA) [19] and other versions [20,21]. Lately, Gross and Sadowski [22,23] introduced the so-called perturbed chain SAFT (PC-SAFT) based on the second order perturbation theory of Barker and Henderson [24]. PC-SAFT was applied to reveal how complex fluids, and in particular systems with large differences in molecular weight such as polymer systems, would reflect as a phase behavior.

The majority of SAFT models need at least three parameters in the case of pure non-associating compounds, and other two complementary parameters should be used for pure associating compounds. These parameters are commonly estimated by fitting the experimental vapor pressure and saturation liquid density data over wide temperature ranges. However, robust and predictive methods are required to calculate the SAFT models parameters for a wide range of components. This is mainly due to the high

* Corresponding author.

E-mail address: h.madani@univ-batna2.dz (H. MADANI).



Calculation of azeotropic properties for binary mixtures with the PC-SAFT equation of state

Batoul Bentama, Hichem Grine, Imad Anoune, Hakim Madani^{*}, Cherif Bougriou

Laboratoire d'Étude des Systèmes Énergétiques Industriels, Département de Mécanique, Faculté de Technologie, Université Batna 2, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:
Helmholtz energy
Azeotrope
Equation of state
PC-SAFT
Binary mixtures

ABSTRACT

In this work, we present a novel approach to predict the location of azeotropes for binary mixtures using the perturbed-chain statistical associating fluid theory equation of state (PC-SAFT). The proposed method requires as input the pure-component parameters of the PC-SAFT equation: the segment number (m), the hard-core segment diameter (σ), and the segment-segment interaction energy parameter (u/k) for every pure non-associating fluid. By using these parameters, PC-SAFT estimates with accuracy the azeotropes properties of binary mixtures as well as the successful prediction of vapour-liquid equilibria for many non-associating binary systems. In order to improve the predictive ability of the PC-SAFT equation, the interaction parameters of 8 binary systems containing novel refrigeration fluid, were estimated from binary vapour-liquid equilibrium data. For comparison, the data were also modelled using the (PR-MC-WS-NRTL) thermodynamic model. Good agreements are found between the calculated results and reference data and the relative error does not exceed 3.69% and 0.97% for the molar fraction and the pressure respectively.

1. Introduction

The various protocols, including those of Montreal and Kyoto, have specified the regulations on refrigerants in order to take into account their impact on civilization and environment. Thus, various measures must be taken by manufacturers to stop using certain common refrigerants and, they must propose new products with multiple characteristics to be respected.

As an example, it is necessary to be able to ensure correct temperature profiles and unfortunately few pure compounds (if not all of them) are potential candidates. Consequently, it is absolutely necessary to consider the use of compounds either azeotropic or quasi-azeotropic. These mixtures must include the least damaging components possible in terms of toxicity, flammability and corrosively. They should be consistent with the lubricants used in the compressors. These mixtures must also be respectful of the ozone layer and do not contribute to climate change. Given all these restrictions, it is essential to select binary or even ternary formulas to offer effective solutions in the future.

After having made a first selection, it is necessary to have reliable and specific thermodynamic properties, such as "liquid-vapour" equilibrium and volumetric properties. In this context, several studies of our group have been published, citing for example "Modelling of the

thermodynamic properties of the mixtures: Prediction of the location of azeotropes for binary mixtures" [1] and "Prediction of thermodynamic properties of the ternary azeotropic mixtures" [2]. The models used are either from Peng Robinson's equation of state [3] associated with the Mathias-Copeman alpha function [4], the Wong-Sandler mixture rule [5] with the activity coefficient of NRTL [6], or through activity coefficients such as Wilson's model [7] and NRTL. The so-called SAFT equation of state was proposed in 1989 by Chapman et al. [8]. It comes from a theory of statistical thermodynamics (Thermodynamic Perturbation Theory) proposed by Wertheim [9,10]. This equation and all those that have resulted from it, express the Helmholtz energy of a fluid. Several works on the use and application of the PC-SAFT equation have been published citing for example "Modelling of critical lines and regions for binary and ternary mixtures using non-cubic and cubic equations" [11], "Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains [12]", "Application of the perturbed-Chain SAFT Equation of state to Associating systems" [13] and "Molecular-Based Equation of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches" [14]. Our team has already published a new paper on the improvement of the parameters of the PC-SAFT model on the critical zone entitled "New modified PC-SAFT pure component parameters for accurate VLE and critical phenomena description" [15]. Considering the importance of

^{*} Corresponding author.

E-mail address: h.madani@univ-batna2.dz (H. Madani).

<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2022.113631>

Received 29 June 2022; Received in revised form 18 September 2022; Accepted 5 October 2022

Available online 12 October 2022

0378-3812/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Fluid Phase Equilibria

journal homepage: www.journals.elsevier.com/fluid-phase-equilibria

Implementation of PC-SAFT for Predicting thermodynamic properties of pure refrigerants and vapor-liquid equilibria of refrigerants binary mixtures.

Zoubeyr Mimoune^a, Imad Anoune^{a,b}, Hakim Madani^{a,*}

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

^b Department of Mechanical Engineering, University Mohamed Khider, Biskra, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

PC-SAFT

Equation of state

Parameterization

Thermodynamic derivative properties

ABSTRACT

A new approach to evaluate PC-SAFT molecular parameters based on pure components critical properties was proposed in our previous paper. In this study, the performance of the proposed approach is verified through its application to the calculation of vapor pressure, saturated density, saturated enthalpy, heat of vaporization, isobaric heat capacity, and speed of sound for propane, butane, isobutane, R22, R23, R32, R116, R125, R134a, R143a, and R1234yf. In general, the results have shown that the new approach is better than the existing one when applied in predicting second-order thermodynamic derivative properties, and it has much less overall percent average absolute deviations than the existing method. However, the main limitation on the accuracy is that underestimated liquid densities.

The PC-SAFT is also applied to predict vapor-liquid equilibria of eleven binary refrigerant mixtures, including R23 – R22, R23 – R134a, R23 – R143a, R23 – R227ea, R32 – Isobutane, R32 – Propane, R116 – Butane, R116 – 134a, R116 – R143a, R125 – R1234yf, and Propane – R227ea. The obtained results show that the new approach provides very good predictions of the vapor-liquid equilibria and the critical properties of mixtures, while the existing approach tends to overestimate these quantities.

1. Introduction

The thermodynamic properties of refrigerants such as enthalpies, heat capacities, and speed of sound had paramount importance in industrial applications. Therefore, precise determination of these parameters is required in the design and simulation of air-conditioning equipment, refrigeration systems, and heat pumps [1,2].

Many efforts and researches in the past decades are devoted to developing methods to determine and estimate the thermodynamic properties of pure refrigerants and refrigerants mixtures over wide ranges of temperature and pressure. In this context, two common procedures are used, which involve direct experimental measurements with rigorous control preparations, and the theoretical study using various forms of the equation of state (EoS).

In general, the commonly used equations of state are the van der Waals family of cubic equations such as the well-known Redlich–Kwong (RK) [3], Soave–Redlich–Kwong (SRK) [4], and Peng–Robinson (PR) [5] equations of state and their modifications related to modifying the alpha

function and mixing rules, which further improved their capabilities. Although more theoretically based equations of state have been proposed and developed in recent years, such as the Simplified Statistical Correlation Fluid Theory (SAFT) EoS [6]. Significant progress has been made in upgrading its versatility over the past few years [7–12], and PC-SAFT EoS [13,14] is considered one of the most successful SAFT variants.

The predictive ability of this model (PC SAFT) remains a challenging issue, as their substance-related parameters are often evaluated by fitting relatively large and ambiguous experimental databases which lead to a lack of standardization and transparent implementations of this model and might result in difficulties in predicting thermodynamic properties of pure components and describing phase equilibrium of mixtures, especially in near-critical and critical regions [15,16]. In our previous work [17], substance-dependent parameters of various pure substances from diverse families of compounds have been revised and standardized at critical points to improve the VLE description while maintaining acceptable vapor pressure accuracy.

The current work continues a previous study [17], which focused on

* Corresponding author.

E-mail address: h.madani@univ-batna2.dz (H. Madani).

<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2023.113868>

Received 14 December 2022; Received in revised form 22 April 2023; Accepted 6 June 2023

Available online 10 June 2023

0378-3812/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

Research Article

Calculation of Azeotropic Properties for Ternary Mixtures with the PC-SAFT Equation of State

¹F. Zemmouri , ^{2*}H. Madani , ³I. Anoune , ⁴A. Merzougui ^{1,2,3} Laboratory of Studies on Industrial Energy Systems, Faculty of Technology, University of Batna 2, 05000 Algeria.^{1,4} Department of Chemical Engineering, University Mohamed Khider, Biskra, 07000, Algeria.E-mails: ¹zemmourifayza@yahoo.com, ^{2*}h.madani@univ-batna2.dz, ³imad.announe@gtft.dz, ⁴a.merzougui@univ-biskra.dz

Received 2 October 2023, Revised 28 November 2023, Accepted 21 February 2024

Abstract

In this study, a novel approach employing the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) Equation of State was introduced to investigate azeotropic behavior in ternary mixtures and explore their liquid-vapor equilibria. The temperature range spans (243.15–323.5) K, covering a broad spectrum of conditions relevant to industrial and chemical processes. Our analysis focuses on six different ternary mixtures: Difluoromethane (R32) + 1,1-difluoroethane (R152a) + 2,3,3,3-tetrafluoropropane-1-ene (R1234yf); Isobutane (R600a) + 1,1-difluoroethane (R152a) + 1,1,2,2-tetrafluoroethane (R134); 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) + 2,3,3,3-tetrafluoropropane-1-ene (R1234yf) + isobutane (R600a); 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) + 2,3,3,3-tetrafluoropropane-1-ene (R1234yf) + dimethyl ether (DME); isobutene (R600a) + 1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(E)) + trifluoroiodomethane (R131i); and difluoromethane (R32) + fluoroethane (R161) + 1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(E)). Among these, only three mixtures exhibit azeotropic behavior.

The PC-SAFT equation of state, incorporating an expansion form tailored for Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) calculations within ternary mixtures, determined azeotropic composition and pressure based on the Gibbs-Konovalev theorem, which characterizes azeotropic behavior under constant temperature. Our estimations of the VLE and azeotropic composition and pressure closely align with experimental data. The maximum relative error in pressure does not exceed 4.2% for the R600a + R152a + R134 mixture and remains less than 6.56% for the liquid composition of R1234ze(E) within the (R600a + R1234ze(E) + R131i) ternary mixture. These results underscore the reliability and accuracy of the PC-SAFT equation of state in modeling azeotropes within ternary mixtures.

Keywords: Ternary mixture; azeotrope; PC-SAFT; equation of state.

1. Introduction

In the field of refrigeration science, a paramount concern revolves around the preservation of the global environment. Extensive research endeavors have been initiated with the overarching objective of identifying novel refrigeration mixtures that wield a minimal environmental impact, particularly with respect to mitigating global warming and curbing ozone layer depletion. In recent years, heightened attention has been directed towards two interrelated challenges: the phenomenon of climate warming and the depletion of the ozone layer. In response to these pressing issues, various regulatory frameworks and protocols, such as the Montreal Protocol of 1987 and the Kyoto Protocol of 1997, have been established to delineate stringent guidelines governing the usage and management of refrigerants.

In various industrial contexts, the use of both pure compounds and complex mixtures is essential. Achieving efficient industrial process design relies heavily on a thorough comprehension of the thermophysical properties and phase behavior exhibited by these components and mixtures. Within the specific scientific purview, Gross and Sadowski [1,2] have contributed significantly by formulating the Perturbed-Chain Statistical Associating

Fluid Theory (PC-SAFT) equation of state. In marked contrast to the foundational SAFT equation of state initially postulated by Huang and Radosz [3,4] alongside its multiple well-established modified versions [5,12] In the PC-SAFT approach, a hard-chain reference system is employed instead of the conventional hard-sphere reference system when applying the standard second-order high-temperature perturbation theory of Barker and Henderson [13] to obtain the dispersion contribution. Additional binary interaction parameters are integrated to rectify molecular interactions, yielding results that demonstrate robust extrapolation capabilities.

Our primary objective is the development of an innovative and robust method for predicting azeotrope positions in complex multicomponent mixtures. Extensive research conducted within our research group [14], [15] has laid the foundation for this endeavor. In this study, a novel approach is introduced for the direct determination of azeotropes, both empirically from experimental data and theoretically through the employment of the PC-SAFT thermodynamic model. Six ternary mixtures were investigated: (R32 + R152a + R1234yf), (R600a + R152a + R134), (R134a + R1234yf + R600a), (R134a + R1234yf +

*Corresponding Author