

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 : Chimie industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم والتكنولوجيا

قسم: الكيمياء الصناعية

Thèse présentée en vue de l'obtention

Du diplôme de

Doctorat en sciences

Option : Génie chimique

Etude et comportement thermodynamique des mélanges frigorigènes

Présentée par : **ZEMMOURI Fayza** (épouse MEZOURI)

Soutenue publiquement le : 22/06/2025

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
FADEL Ammar	Pr	Examineur	Université de Biskra
BOULTIF Ayache	MCA	Examineur	Université de Oum Bouaghi
BACHA Oussama	MCA	Examineur	Université de Ouargla

Année universitaire : 2024 / 2025

Résumé :

Les équations d'état basées sur la thermodynamique statistique, tel que les modèles SAFT, ont ouvert des perspectives très prometteuses pour la modélisation et la simulation de procédés industriels utilisant des fluides complexes, tel que les mélanges de réfrigérants. Dans la présente étude, nous proposons d'utiliser le modèle thermodynamique du PC-SAFT, variante du modèle SAFT, avec une nouvelle approche, pour modéliser les équilibres liquide-vapeur et déterminer la position du point azéotropique des mélanges binaires et ternaires de réfrigérants. L'approche proposée nécessite comme paramètres d'entrée les données critiques (T_c et P_c) des composants purs, ainsi que le facteur acentrique (ω) pour le calcul des paramètres d'entrée du modèle PC-SAFT (m , σ , ϵ/k).

Une application de l'approche proposée pour le calcul de l'équilibre liquide-vapeur (ELV) à 25 mélange binaires différents est réalisée, dans une large plage de température. Aussi, nous avons utilisé cette approche à l'étude des six mélanges ternaires suivants : (R32 + R152a + R1234yf), (R600a + R152a + R134), (R134a + R1234yf + R600a), (R134a + R1234yf) + DME), (R600a + R1234ze(E) + R131I) et (R32 + R161 + R1234ze(E)). Les estimations des ELV sont en étroite concordance avec les données expérimentales, pour tous les mélanges étudiés.

La même approche est utilisée pour le calcul de la position de l'azéotrope (pression et composition) des mélanges ternaires, présentant cette propriété. Les azéotropes modélisés correspondent étroitement aux résultats expérimentaux. L'erreur relative maximale en pression n'excède pas 4,2 % pour le mélange ternaire (R600a + R152a + R134) à une température de 253,15 K, et reste inférieure à 6,56 % pour la composition liquide de R1234ze(E) dans le mélange ternaire (R600a + R1234ze(E) + R131I) à une température de 243,15 K. Ces résultats soulignent la fiabilité et la précision de l'équation d'état PC-SAFT proposée pour la modélisation des ELV et du calcul de l'azéotrope des mélanges ternaires de réfrigérants.

Abstract:

Equations of state based on statistical thermodynamics, such as SAFT models, have opened highly promising perspectives for the modeling and simulation of industrial processes involving complex fluids, such as refrigerant mixtures. In the present study, we propose using the PC-SAFT thermodynamic model, a variant of the SAFT model, with a new approach to model vapor-liquid equilibria (VLE) and determine the azeotropic point position of binary and ternary refrigerant mixtures. The proposed approach requires, as input parameters, the critical data (T_c and P_c) of the pure components, as well as the acentric factor (ω) for calculating the input parameters of the PC-SAFT model (m , σ , ϵ/k).

An application of the proposed approach for calculating the VLE of 25 different binary mixtures is carried out over a wide temperature range, along with the study of the following six ternary mixtures: (R32 + R152a + R1234yf), (R600a + R152a + R134), (R134a + R1234yf + R600a), (R134a + R1234yf + DME), (R600a + R1234ze(E) + R131I), and (R32 + R161 + R1234ze(E)). The VLE estimations closely match the experimental data for all the studied mixtures.

The same approach is used to calculate the azeotrope position (pressure and composition) of ternary mixtures exhibiting this property. The predicted azeotropes closely align with the experimental results. The maximum relative error in pressure does not exceed 4.2% for the ternary mixture (R600a + R152a + R134) at a temperature of 253.15 K and remains below 6.56% for the liquid composition of R1234ze(E) in the ternary mixture (R600a + R1234ze(E) + R131I) at a temperature of 243.15 K. These results highlight the reliability and accuracy of the proposed PC-SAFT equation of state for modeling VLE and calculating the azeotropic behavior of ternary refrigerant mixtures.

الملخص:

تعتمد معادلات الحالة على الديناميكا الحرارية الإحصائية، مثل نماذج SAFT ، وقد فتحت آفاقاً واعدة جداً لنمذجة ومحاكاة العمليات الصناعية التي تستخدم السوائل المعقدة، مثل خلطات المبردات. في هذه الدراسة، نقترح استخدام النموذج الديناميكي الحراري-PC-SAFT، وهو أحد إصدارات نموذج SAFT ، مع نهج جديد لنمذجة توازن الطور السائل-البخار وتحديد موضع النقطة الأزيوتروبية لخلائط المبردات الثنائية والثلاثية.

يتطلب النهج المقترح كمدخلات بيانات حرجة (Tc و Pc) للمكونات النقية، بالإضافة إلى عامل اللامركزية (w) لحساب إعدادات الإدخال لنموذج PC-SAFT ($m, \sigma, \epsilon/k$).

تم تطبيق النهج المقترح لحساب توازن الطور السائل-البخار (ELV) لـ 25 خليطاً ثنائياً مختلفاً عبر نطاق واسع من درجات الحرارة. بالإضافة إلى ذلك، تم استخدام هذا النهج لدراسة ستة خلائط ثلاثية، وهي: (R32 + R152a + R1234yf)، (R600a + R152a + R1234yf)، (R134a + R1234yf + R600a)، (R134a + R1234yf + DME)، (R134a + R1234yf + R131i)، (R1234ze(E) + R131i)، (R1234ze(E) + R131i + R600a) و R32 + R1234ze(E) + R161).

أظهرت تقديرات ELV توافقاً وثيقاً مع البيانات التجريبية لجميع الخلائط المدروسة.

تم استخدام نفس النهج لحساب موقع الأزيوتروب (الضغط والتكوين) للخلائط الثلاثية التي تظهر هذه الخاصية. وكانت الأزيوتروبيات الممنذجة متطابقة بشكل وثيق مع النتائج التجريبية. لم تتجاوز نسبة الخطأ النسبي الأقصى في الضغط 4.2% للخليط الثلاثي (R600a + R152a + R134a) عند درجة حرارة 253.15 كلفن، وبقيت أقل من 6.56% بالنسبة للتكوين السائل لـ R1234ze(E) في الخليط الثلاثي (R600a + R1234ze(E) + R131i) عند درجة حرارة 243.15 كلفن. تؤكد هذه النتائج موثوقية ودقة معادلة الحالة-PC-SAFT المقترحة في نمذجة ELV وحساب الأزيوتروب للخلائط الثلاثية من المبردات.

Remerciements

Avant tout, je remercie Dieu tout puissant, de m'avoir donné la force, le courage et la santé pour l'accomplissement de ce travail.

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon encadreur, Professeur **Hakim MADANI**, pour son engagement, sa précieuse aide, son encadrement scientifique et ses encouragements, tout au long de la réalisation de cette thèse. Je tiens à remercier également, Monsieur **Abdelkrim MERZOUGUI**, Professeur à l'Université de Biskra, pour avoir accepté de co-encadrer mon travail et d'avoir été toujours disponible.*

*Mes remerciements sont également adressés à Monsieur **Abdelmalek HASSEINE**, Professeur à l'Université de Biskra, pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de ma thèse.*

*Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury : Monsieur **Ammar FADEL**, Professeur à l'Université de Biskra, Monsieur **Ayache BOULTIF**, Maître de conférences à l'Université de Oum Bouaghi et Monsieur **Oussama BACHA**, Maître de conférences à l'Université de Ouargla, dont la contribution a été essentielle pour examiner et enrichir mon travail et le mener à bien.*

Enfin, je tiens à m'adresser à ceux que je ne remercierai jamais assez d'avoir été toujours présents, corps et âme, à mes côtés :

A Mon mari, Djamel, qui n'a jamais cessé de m'encourager et à qui je dédie ce travail,

A Mes enfants : Oussama, Akram et Amine, à qui je souhaite beaucoup de succès et de réussite.

A Ma fille Zineb que j'affectionne tant et dont je suis fière.

A Mes très chers parents, que dieu les garde ; à mes deux frères Mounir et Sami et surtout à ma sœur Laatra, pour son soutien moral et ses précieux encouragements.

Sommaire

Résumé.....	i
Remerciements.....	iii
Sommaire	iv
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	ix
Nomenclature et Symboles	x
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I: PRODUCTION DU FROID ET FLUIDES FRIGORIGENES. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I.1. Introduction.....	7
I.2. Machines frigorifiques et Cycles de compression	7
I.2.1. Généralités sur les machines thermiques	7
I.2.2. Machines frigorifiques	8
I.2.3. Performances d'un cycle de compression	11
I.3. Fluides frigorigènes	13
I.3.1. Historique	13
I.3.2. Classification des fluides frigorigènes	14
I.3.3. Désignation des fluides frigorigènes	15
I.3.4. Comment choisir un fluide frigorigène ?.....	17
I.4. Effets des fluides frigorigènes sur l'environnement	18
I.4.1. Potentiel de réchauffement climatique (PRG ou GWP)	19
I.4.2. Potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone (PAO ou ODP)	19
I.4.3. Facteur TEWI (Total Equivalent Warming Impact)	20
I.4.4. Réglementation pour l'utilisation des fluides de réfrigération	20
I.5. Mélanges azéotropiques de réfrigérants. Revue de la littérature	23
I.6. Conclusion	25
CHAPITRE II : MODELES THERMODYNAMIQUES DE CALCUL DES EQUILIBRES DE PHASES. POINT AZEOTROPIQUE D'UN MELANGE	28
II.1. Introduction	30

II.2. Equilibres de phases - Equilibres liquide-vapeur	30
II.2.1. Introduction	30
II.2.2. Équilibres Liquide-Vapeur pour le corps pur	32
II.2.3. Diagramme de phase d'un corps pur	34
II.2.4. Équilibres Liquides-Vapeur pour les mélanges	35
II.3. Qu'est-ce qu'un mélange azéotropique ?	37
II.3.1. Différents types d'azéotropes	38
II.3.2. Méthodes de calcul de la composition de l'azéotrope dans un mélange.....	39
II.4. Méthodologie de calcul des propriétés thermodynamiques et des équilibres liquide-vapeur pour les mélanges	41
II.4.1. Equations d'état	42
II.4.2. Application des équations d'état aux mélanges	52
II.4.3. Equations d'état des fluides associatifs	55
II.5. Conclusion	56
CHAPITRE III : MODELE THERMODYNAMIQUE DU PC-SAFT. BASES THEORIQUES ET APPLICATION AU CALCUL DU POINT AZEOTROPIQUE DES MELANGES TERNAIRES.....	59
III.1. Introduction	61
III.2. Origine du modèle thermodynamique du PC-SAFT	61
III.2.1. Théorie des perturbations	62
III.2.2. Théorie de l'association de Wertheim	62
III.2.3. Equation d'état SAFT	64
III.2.4. Représentation des molécules dans la théorie SAFT	67
III.2.5. Equation d'état du PC-SAFT	69
III.3. Etude des mélanges ternaires par le modèle du PC-SAFT	73
III.3.1. Présentation du modèle du PC-SAFT proposé	74
III.3.2. Paramètres proposés pour le modèle du PC-SAFT	78
III.3.3. Méthode de calcul des équilibres liquide-vapeur	78
III.3.4. Détermination du point azéotropique	79
III.4. Conclusion	80
CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSION	83

IV.1. Introduction	85
IV.2. Calcul des équilibres liquide-vapeur. Diagrammes de phases	85
IV.2.1. Illustration graphique de l'équilibre liquide vapeur pour les systèmes binaires	86
IV.2.2. Illustration graphique de l'équilibre liquide vapeur pour les systèmes ternaires	110
IV.3. Détermination du point azéotropique pour les mélanges ternaires	121
IV.3.1. Organigramme de calcul par le modèle PC-SAFT	122
IV.3.2. Calcul de la pression et de la composition de l'azéotrope pour les systèmes ternaires..	122
IV.4. Conclusion	125
CONCLUSION GENERALE	130
Annex A : Calcul des dérivées J_{ij} de la matrice Jacobienne J	134
Annex B : Publication dans le cadre de cette thèse	136
Annex C : Illustration du programme utilisé	137

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma du principe de fonctionnement d'une machine thermique.....	7
Figure I.2 : Schéma du cycle de base de fonctionnement d'une machine frigorifique à compression de vapeur.....	8
Figure I.3 : Diagramme enthalpique d'un fluide frigorigène.....	10
Figure I.4 : Cycle de Carnot pour une machine frigorifique.....	11
Figure I.5 : Normes et réglementations pour l'utilisation des fluides frigorigènes	21
Figure II.1 : Diagramme de phase de l'eau pure	30
Figure II.2 : Diagramme de phase. Mélange : méthanol (1) - eau (2) à 50°C	31
Figure II.3 : Diagramme classique d'équilibre liquide-vapeur en représentation (P,V)	34
Figure II.4 : Différents types d'azéotropes	37
Figure II.5 : Forces intermoléculaires dans le cas du gaz parfait et du gaz réel	41
Figure II.6 : Diagramme de compressibilité pour quelques éléments simples	42
Figure III.1 : Approximations dans la théorie de Wertheim	63
Figure III.2 : différents modèles de potentiels d'interaction	64
Figure III.3 : Modèle SAFT. Illustration graphique des paramètres du modèle et des Interactions.....	67
Figure III.4 : Système de référence considéré dans le modèle du PC-SAFT. Sphère à chaîne dure.....	69
Figure III.5 : Disposition des molécules et interactions. Différence entre les deux modèles SAFT et PC-SAFT.....	69
Figure III.6 : Potentiel d'interaction de fluide ; modèle à puits carré modifié	70
Figure III.7 : Algorithme d'ajustement des paramètres du modèle du PC-SAFT proposé	76
Figure IV.1 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire : R13I1(1) + R134(2)	86
Figure IV.2 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire : R13I1(1) + R600a(2)	87
Figure IV.3 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire R13I1(1) + R1234ze(E)(2)	87
Figure IV.4 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire R32(1) + R134a(2).	89
Figure IV.5 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire R32(1) + R152a(2)	89
Figure IV.6 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire R32(1) + R125(2)	90
Figure IV.7 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire R32(1) + R1234yf(2)	90
Figure IV.8 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire R32(1) + R1234ze(E)(2)	91

Figure IV.9 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire R134(1) + R161(2)	93
Figure IV.10 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire R134 (1)+ R290(2)	94
Figure IV.11 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire R134(1) + R600a(2)	94
Figure IV.12 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire R134(1) + R1234ze(E)(2)	95
Figure IV.13 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire R134a(1) + R290(2)	95
Figure IV.14 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire R125(1) + R134a(2)	97
Figure IV.15 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire R125(1) + RC270(2)	97
Figure IV.16 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire R161(1) + R134a(2)	98
Figure IV.17 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire R161(1) + R1234yf(2)	98
Figure IV.18 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire R1234ze(E)(1) + R290(2)	100
Figure IV.19 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire R1234ze(E)(1) + R600a(2)	101
Figure IV.20 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire R1234yf(1)+ R152a(2)	101
Figure IV.21 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire R1234yf(1) + R600a(2)	102
Figure IV.22 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire R1234yf(1) + R290(2)	102
Figure IV.23 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire R1270(1) + R134a(2)	104
Figure IV.24 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire RC270(1) + R134a(2)	104
Figure IV.25 : Equilibre liquide-vapeur du système binaire R152a(1) + R1234ze(E)(2)	105
Figure IV.26 : Diagrammes ternaires du système R32(1)+R152a(2)+R1234yf(3)).....	107
Figure IV.27 : Diagrammes ternaires du système (R32(1) + R161(2) + R1234ze(E)(3)).....	109
Figure IV.28 : Diagrammes ternaires du système (R600a(1) + R152a(2) + R134(3)).....	111
Figure IV.29 : Diagrammes ternaires du système (R600a(1) + R1234ze(E)(2) + R134(3)).....	112
Figure IV.30 : Diagrammes ternaires du système (R134a(1) + R1234yf(2) + R600a(3)).....	113
Figure IV.31 : Diagrammes ternaires du système (R134a(1) + R1234yf(2) + DME(3))	115
Figure IV.32 : Organigramme de calcul des propriétés azéotropiques par le modèle PC-SAFT.....	118

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Effet des réfrigérants sur l'environnement	20
Tableau II.1 : Quelques corrélations pour le calcul de P^{sat} pour un corps pur	33
Tableau II.2 : Différentes approches pour la modélisation des équilibres liquide-vapeur des mélanges.....	34
Tableau II.3 : Valeurs des coefficients de l'équation (II.20) pour quelques équations d'état	44
Tableau IV.1 : Caractérisation environnementale, Propriétés critiques, facteur acentrique et paramètres du PC-SAFT des corps purs.....	85
Tableau IV.2 : Valeurs de MRD et Biais des systèmes binaires à base de R13I1.....	88
Tableau IV.3 : Valeurs de MRD et Biais des systèmes binaires à base de R32.....	92
Tableau IV.4 : Valeurs de MRD et Biais des systèmes binaires à base de R134a et R134a.....	96
Tableau IV.5 : Valeurs de MRD et Biais des systèmes binaires à base de R125 et R161.....	99
Tableau IV.6 : Valeurs de MRD et Biais des systèmes binaires à base de R1234ze(E) et R1234yf.....	103
Tableau IV.7 : Valeurs de MRD et Biais des systèmes binaires (R1270+R134a), (R1270+R134a), (R152a+R1234ze(E)).....	106
Tableau IV.8 : Valeurs de MRD et Biais du système R32(1) + R152a(2) + R1234yf(3).....	108
Tableau IV.9 : Valeurs de MRD et Biais du système (R32(1) + R161(2)+R1234ze(E)(3))....	109
Tableau IV.10 : Valeurs de MRD et Biais du système (R600a(1) + R152a(2) + R134(3)).....	110
Tableau IV.11 : Valeurs de MRD et Biais du système (R600a(1)+ R1234ze(E)(2) +R13I1(3)).....	111
2	
Tableau IV.12: Valeurs de MRD et Biais du système (R134a(1) + R1234yf(2) + 600a(3)).....	114
Tableau IV.13: Valeurs de MRD et Biais du système (R134a(1) + R1234yf(2) + DME(3))....	116
Tableau IV.14: Résultats de calculs de la position de l'azéotrope des systèmes ternaires par le modèle du PC-SAFT.....	119

Nomenclature et symboles

Abréviations

BIAS(U)	Biais
CFC	Chlorofluorocarbone
COP	Coefficient de performance
ELV	Equilibre liquide- vapeur
F _{obj}	Fonction objectif
hs	Sphère dure
HC	Hydrocarbure
HCFC	Hydro chlorofluorocarbone
HFC	Hydrofluorocarbure
HFO	Hydrofluoro-oléfine
PRG	Potentiel de réchauffement climatique
MRD(U)	Déviaton relative de valeurs absolues
NRTL	Modèle Non-Random Two Liquid
PAO	Potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone
PC-SAFT	Théorie statistique des fluides Associé de la chaîne Perturbée
PR	Equation d'état de Peng Robinson
RK	Equation d'état de Redlich Kwong
SAFT	Théorie statistique des fluides Associé
SRK	Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong
TEWI	Impact de réchauffement total équivalent
UNIQUAC	Approche (Universal Quasi-Chemical)

Symboles

A	Energie libre d'Helmholtz ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
f	Fugacité (bar)
G	Energie libre (J)
H	Enthalpie massique (kJ kg^{-1})
k_{ij}	Paramètres d'interaction binaires
K	Constante de Boltzmann ($K = R/N \approx 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
m	Nombre de segments
MW	Masse moléculaire (g mol^{-1})
N	Nombre d'Avogadro ($\approx 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
P	Pression (bar)
Q	Chaleur (J)
R	Constante des gaz parfaits ($= 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
s	Entropie massique ($\text{kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
T	Température absolue (K)
$u(r)$	Potentiel d'interaction
V	Volume (m^3)
W	Travail (J)
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)
η	Densité réduite
ω	Facteur acentrique
μ	Potentiel chimique
ε	Énergie d'interaction

Indices

<i>c</i>	Critique
<i>cal</i>	Calculée
<i>exp</i>	Expérimentale
<i>i</i>	Constituant de référence
<i>n</i>	Variation de même 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
<i>id</i>	Mélange idéal
<i>Rep</i>	Répulsif
<i>Att</i>	Attractif

Introduction générale

Introduction générale

Les machines frigorifiques sont des machines thermiques qui jouent un rôle essentiel et occupent une place de premier plan dans notre société moderne. Ce sont des dispositifs permettant de produire du froid et sont indispensables dans de nombreux secteurs industriels ainsi que dans la vie quotidienne. Que ce soit pour la conservation des aliments, la réfrigération médicale, le transport sous température contrôlée ou encore la climatisation des espaces de vie, leur utilisation devient indispensable. Grâce aux avancées technologiques, ces machines contribuent non seulement à améliorer le confort humain, mais aussi à assurer la sécurité sanitaire et la pérennité de nombreux produits sensibles.

Dans le but de produire du froid, les machines frigorifiques fonctionnent selon les principes de la thermodynamique. Elles nécessitent l'usage de fluides parcourant un cycle thermodynamique. Ces fluides, encore appelé frigorigènes, jouent un rôle fondamental dans le transfert de chaleur, pour assurer la production de froid. Ce sont des substances spécifiques capables d'absorber et de restituer de la chaleur lors des cycles de compression et de détente, et doivent posséder des propriétés particulières, notamment une bonne capacité d'échange thermique, une compatibilité avec les matériaux du système, une faible toxicité, ainsi qu'un impact environnemental réduit.

Le choix du fluide frigorigène est un enjeu majeur dans l'optimisation des performances des machines frigorifiques et dans la réduction de leur empreinte écologique. En fonction de ces critères, on distingue plusieurs types de fluides frigorigènes : les CFC et HCFC, aujourd'hui bannis, en raison de leur effet sur la couche d'ozone, les HFC, largement utilisés mais ayant un fort potentiel de réchauffement climatique, ainsi que les fluides naturels comme l'ammoniac, le dioxyde de carbone, ou les hydrocarbures, qui sont des alternatives plus respectueuses de l'environnement, mais présentant des conditions d'utilisation plus ou moins compliquées. Pour limiter l'impact environnemental négatif des fluides frigorigènes, de nombreuses réglementations internationales et nationales ont été mises en place afin de restreindre ou interdire l'usage de certains fluides et encourager des alternatives plus écologiques. Parmi ces réglementations, on retrouve, notamment, le Protocole de Montréal, le Règlement F-Gas de l'Union européenne, et des réglementations nationales, qui imposent des normes et des restrictions sur l'utilisation et le recyclage des fluides frigorigènes. Ces mesures ont conduit au développement et à l'adoption de solutions alternatives plus respectueuses de l'environnement,

telles que les fluides frigorigènes naturels ou les nouveaux réfrigérants à faible impact climatique, tel que, les mélanges de réfrigérants.

L'optimisation des mélanges frigorigènes et le développement de nouvelles alternatives écologiques représentant des enjeux majeurs, un phénomène clé dans l'élaboration de ces mélanges est celui de l'azéotrope, qui joue un rôle important dans la performance des réfrigérants. Ce phénomène est particulièrement utile lorsqu'on cherche à produire des mélanges de réfrigérants avec des propriétés spécifiques, comme un point d'ébullition et une pression de vapeur stables. L'azéotrope permet de simplifier le contrôle des systèmes frigorifiques, car le mélange se comporte comme un seul fluide, même s'il est constitué de plusieurs composants. Les mélanges azéotropes offrent une alternative potentiellement plus écologique, tout en permettant d'atteindre des performances thermodynamiques optimales. Dans cette optique, l'étude des azéotropes et leur utilisation dans la formulation de réfrigérants mixtes est essentielle pour la transition vers des solutions plus durables dans l'industrie du froid. En raison des conditions extrêmes de température et de pression impliquées, le choix d'une alternative de fluide frigorigène est souvent confronté à la difficulté des mesures expérimentales. Pour pallier à ces limitations, la modélisation s'impose, comme étant un outil incontournable, pour permettre de prédire, avec précision, les propriétés thermodynamiques des fluides de réfrigération.

Plusieurs méthodes de modélisation existent, chacune ayant ses spécificités et son domaine d'application ; parmi celles-ci, on peut citer : Les équations d'état, les modèles empiriques et les corrélations, les simulations moléculaires et les modèles basés sur l'intelligence artificielle. Ces différentes approches permettent d'améliorer la sélection et l'utilisation des fluides frigorigènes, en tenant compte des exigences industrielles et environnementales.

Les équations d'état représentent un outil fondamental pour modéliser le comportement des fluides frigorigènes, en décrivant la relation entre la pression, la température et le volume. Parmi celles-ci, les équations basées sur la thermodynamique statistique offrent une approche plus rigoureuse et précise, en tenant compte des interactions moléculaires et des phénomènes microscopiques qui peuvent influencer les propriétés d'un fluide. Ces équations thermodynamiques sont particulièrement utiles pour prédire le comportement de fluides complexes, notamment ceux présentant des effets d'association moléculaire ou des conditions extrêmes de pression et de température. De plus, avec les réglementations visant à limiter l'usage des fluides à fort impact environnemental, ces équations permettent d'optimiser la sélection et la conception de nouveaux réfrigérants plus respectueux de l'environnement.

Dans ce contexte, des modèles SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) ont été développés pour surmonter les limitations des équations d'état classiques. Ce modèle intègre la nature segmentée des molécules et les effets d'association (comme les liaisons hydrogène), ce qui le rend particulièrement adapté aux fluides complexes, le cas des mélanges. Son évolution, le modèle PC-SAFT, améliore encore la précision en tenant compte des interactions entre des chaînes moléculaires de différentes tailles. Ces modèles sont largement utilisés aujourd'hui pour la modélisation des fluides frigorigènes, notamment dans l'optimisation des systèmes frigorifiques et le développement de nouveaux réfrigérants moins polluants.

Les équations d'état de type SAFT, comme le modèle du PC-SAFT, nécessitent la connaissance d'au moins trois paramètres pour les corps purs. Des règles de mélange, et des paramètres binaires ajustables, sont souvent nécessaires pour modéliser les mélanges. Cependant, il n'est pas aisé d'estimer les paramètres de corps purs pour toutes les molécules. Non plus, il n'est pas facile de posséder de banques de données complètes ou de méthodes prédictives pour les paramètres binaires. Par conséquent, il est difficile d'industrialiser les équations d'état de type SAFT.

L'objectif du présent travail de thèse est de développer un modèle innovant, basé sur l'équation d'état du PC-SAFT, pour améliorer significativement la prédiction des équilibres liquide-vapeur de mélanges binaires et ternaires de fluides frigorigènes et de prédire et calculer la position de l'azéotrope, lorsqu'il existe. Le modèle développé propose d'utiliser de nouveaux paramètres basés 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 composants les mélanges.

Le présent manuscrit est composé de quatre chapitres, organisés comme suit :

–Le premier chapitre donne une vue d'ensemble sur les machines thermiques, plus particulièrement, les machines frigorifiques à compression de vapeur. Dans ce chapitre, sont présentés, également, les fluides utilisés en réfrigération, leur dénomination, leur impact sur l'environnement, ainsi que la législation en vigueur. Une revue de la littérature, sur les différents mélanges azéotropiques utilisés en réfrigération, est aussi présentée dans ce chapitre.

–Le deuxième chapitre aborde les différents modèles thermodynamiques de calcul des équilibres liquide-vapeur des mélanges, ainsi que les mélanges azéotropes. Dans ce chapitre, nous présentons, également, l'évolution et le développement des équations d'état pour le calcul des propriétés de fluides et de mélanges industriels.

–Le troisième chapitre est consacré à l'introduction des modèles thermodynamique SAFT et à leur théorie. Dans ce chapitre, nous présentons le modèle thermodynamique utilisé dans le présent travail, à savoir le modèle du PC-SAFT, ainsi que les corrélations élaborées pour calculer des paramètres de ce modèle thermodynamique. Les méthodes de calcul des équilibres liquide-vapeur et la détermination de l'azéotrope par le modèle proposé, sont également présentés dans ce chapitre.

–Le quatrième et dernier chapitre, est dédié à la présentation et à la discussion des différents résultats de modélisation obtenus dans cette étude.

Enfin de manuscrit, une conclusion générale résumant les résultats les plus pertinents et les perspectives, est présentée. Des annexes proposant des compléments aux chapitres, notamment le détail des calculs des dérivées de la matrice Jacobienne, l'illustration du programme utilisé et la publication réalisée, dans le cadre de ce travail.

Chapitre I :
La production du froid et les
fluides frigorigènes.
Revue bibliographique

Chapitre I :**La production du froid et les fluides frigorigènes. Revue bibliographique****Sommaire :**

I.1. Introduction.....	7
I.2. Machines frigorifiques et Cycles de compression.....	7
I.2.1. Généralités sur les machines thermiques.....	7
I.2.2. Machines frigorifiques.....	8
I.2.2.1. Principe de fonctionnement.....	8
I.2.2.2. Cycle de compression de vapeur.....	9
I.2.2.3. Représentation d'un cycle de réfrigération.....	10
I.2.3. Performances d'un cycle de compression.....	11
I.3. Fluides frigorigènes.....	13
I.3.1. Historique.....	13
I.3.2. Classification des fluides frigorigènes.....	14
I.3.3. Désignation des fluides frigorigènes.	15
I.3.4. Comment choisir un fluide frigorigène ?.....	17
I.4. Effets des fluides frigorigènes sur l'environnement.....	18
I.4.1. Potentiel de réchauffement climatique (PRG ou GWP).....	19
I.4.2. Potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone (PAO ou ODP)	19
I.4.3. Facteur TEWI.....	20
I.4.4. Réglementation pour l'utilisation des fluides de réfrigération.....	20
I.5. Mélanges azéotropiques de réfrigérants. Revue de la littérature.....	23
I.6. Conclusion.....	25
Bibliographie.	

I.1. Introduction

De nos jours, la production du froid est devenue une nécessité primordiale, principalement à cause de l'effet du réchauffement climatique. Le froid est obtenu grâce à un type de machines thermiques appelées : machines frigorifiques. Celles-ci répondent aux besoins du froid dans beaucoup de domaines tel que : la climatisation et le confort thermique (dans les domiciles et les bureaux) ; l'industrie chimique et pétrochimique, dans le refroidissement des procédés de fabrication, par exemple ; l'industrie agroalimentaire, comme dans le refroidissement et la congélation des denrées alimentaires pour leur conservation; l'industrie pharmaceutiques, comme par exemple la conservation des vaccins ; le transport frigorifique pour le maintien de la chaîne de froid des produits périssables, etc....

Dans ce premier chapitre, nous nous proposons de donner un aperçu sur les machines frigorifiques et le calcul de leur performance, sur les cycles de réfrigération et sur les fluides utilisés en réfrigération ; nous allons aborder le domaine de la réglementation pour l'utilisation de ces fluides de réfrigération et finir par une revue bibliographique sur la prédiction de l'azéotrope dans les mélanges de réfrigérants. Enfin, nous clôturerons ce chapitre par une conclusion.

I.2. Machines frigorifiques et Cycles de compression

I.2.1. Généralités sur les machines thermiques

Créée au milieu du XIX^{ème} siècle, la machine thermique est un système thermodynamique qui permet de transformer une énergie mécanique (travail : W) en énergie thermique (chaleur : Q) ou inversement. Cette transformation est réalisée par l'intermédiaire d'un fluide parcourant un cycle de transformations et échangeant avec le milieu extérieur un type d'énergie : travail ou chaleur.

Selon que l'énergie mécanique (W) soit reçue ou fournie, on distingue :

- Les moteurs (travail fourni : $W < 0$) ;
- Les récepteurs (travail reçu : $W > 0$).

La figure (I.1) représente le schéma du principe de fonctionnement d'une machine thermique, dans le cas général.

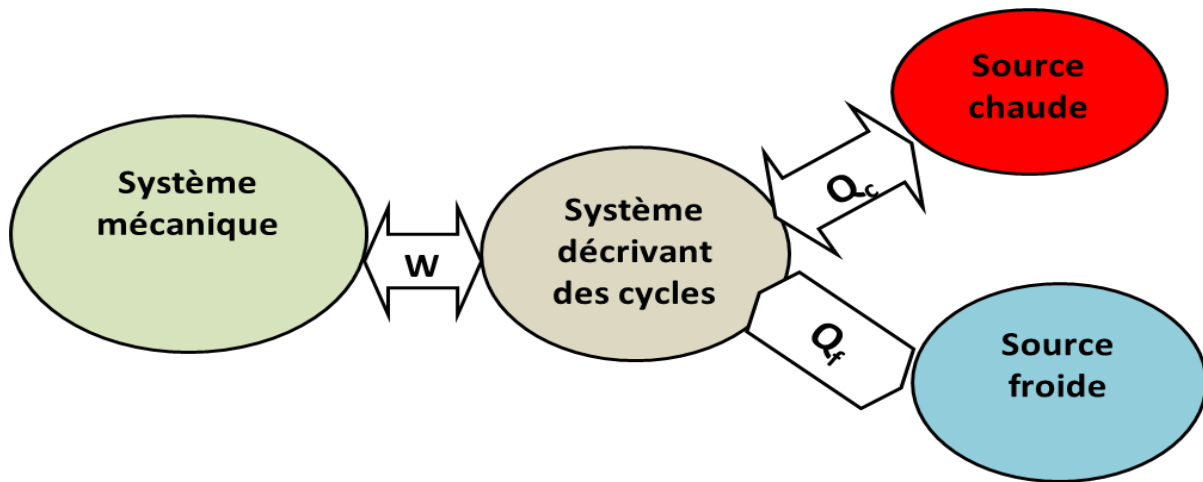


Figure I.1 : Schéma de principe de fonctionnement d'une machine thermique.

Dans la catégorie de machines thermiques qui reçoivent de l'énergie mécanique (travail) et la convertissent en énergie thermique (chaleur), c'est-à-dire les récepteurs, on distingue :

- Les pompes à chaleurs ;
- Les machines frigorifiques.

Pour ces deux récepteurs, le principe de fonctionnement est le même ; la machine reçoit un travail (W), absorbe une chaleur de la source chaude ($Q_C > 0$) et fournit une chaleur à la source froide ($Q_F < 0$). La différence entre les deux machines reste dans l'utilité exigée de celle-ci ; en d'autres termes, pour une pompe à chaleur, l'énergie thermique utile est la chaleur fournie à la source chaude (Q_C) ; cependant, pour la machine frigorifique, l'énergie thermique utile est la chaleur reçue par la source froide (Q_F). Ceci permet de différencier les deux récepteurs et permet de définir une efficacité différente, selon la machine considérée. Dans les sections qui vont suivre, nous nous intéresserons aux machines frigorifiques.

I.2.2. Machines frigorifiques

I.2.2.1. Principe de fonctionnement

Une machine frigorifique est une machine thermique qui permet, d'extraire de la chaleur à un milieu à refroidir, appelé source froide, pour la rejeter au milieu extérieur (source chaude), au moyen d'un apport énergétique, qui est un travail mécanique (W) ; ceci est réalisé par l'intermédiaire d'un fluide, appelé fluide frigorigène, parcourant un cycle de transformations.

On distingue différentes installations destinées à produire du froid :

- L'installation frigorifique à compression de vapeur ;

- L'installation frigorifique à absorption ;
- L'installation frigorifique à gaz froid, basée sur le principe de Stirling ;
- L'installation de production du froid thermoélectrique, à la base de l'effet Peltier ;
- Le générateur de froid à Vertex.

A grande échelle, les deux premières installations sont les plus répandues. Dans ce qui va suivre, nous allons nous intéresser à la production du froid par la compression de vapeur.

I.2.2.2. Cycle de compression de vapeur

Dans le circuit d'une machine à compression de vapeur, un fluide frigorigène parcourt un cycle de transformations comprenant 4 étapes principales : une compression, une condensation, une détente et une évaporation. Ce cycle est basé sur les deux principes de la thermodynamique (premier et second principe) ; il assure un transfert de chaleur entre les sources chaude et froide en utilisant les propriétés physiques du fluide. Dans le cycle de réfrigération, l'effet très important du phénomène d'évaporation du fluide de réfrigération liquide, s'accompagnant d'une forte absorption de chaleur, est mis à profit ; Ainsi, Lors de la condensation de la vapeur de ce même fluide, la quantité de chaleur absorbée pendant l'évaporation est de nouveau émise. La figure (I.2) ci-dessous donne le schéma du cycle de base de fonctionnement d'une machine frigorifique à compression de vapeur.

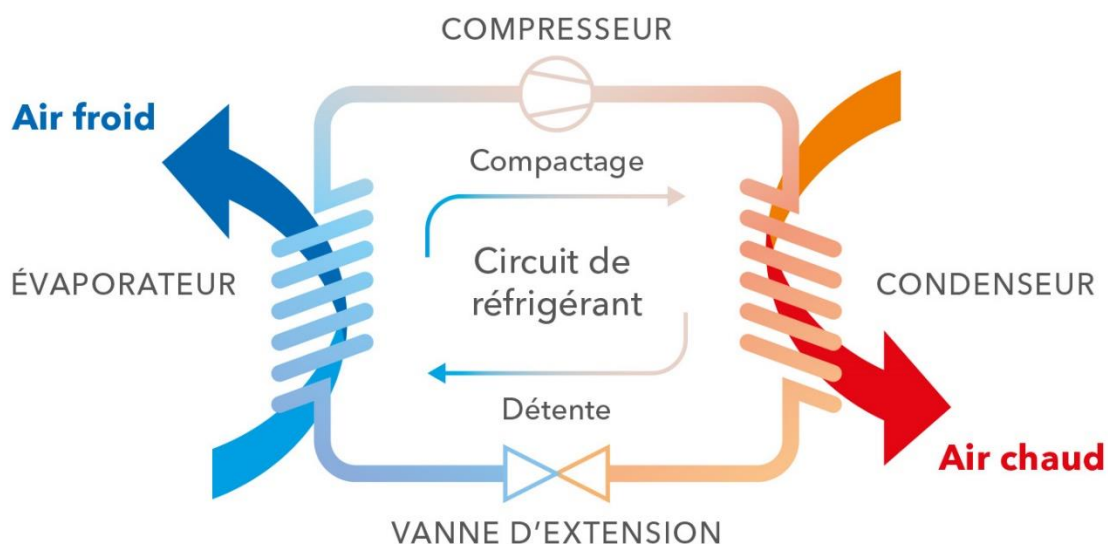


Figure I.2 : Schéma du cycle de base de fonctionnement d'une machine frigorifique à compression de vapeur.

Dans ce cycle, les différentes étapes sont comme suit :

- Compression : dans cette étape, le fluide frigorigène est à l'état vapeur et sous basse pression. Il va subir une compression pour augmenter sa pression et sa température et lui permettre, ainsi, de circuler dans le circuit fermé. Le fluide est à l'état vapeur et sous haute pression, à la sortie du compresseur.
- Condensation : Le fluide frigorigène, étant à haute température, va entrer dans le condenseur et va céder son énergie thermique (chaleur) au milieu extérieur pour passer à l'état liquide, à haute pression.
- Détente : Dans cette étape, le fluide frigorigène passe dans la vanne de détente (communément appelée détendeur) ; la pression et la température du fluide seront diminuées. Dans cette étape du circuit fermé, le débit du fluide est réglé.
- Evaporation : le fluide est à l'état liquide et à basse pression, à l'entrée de l'évaporateur. Pour s'évaporer, il doit absorber de l'énergie thermique du milieu avec lequel il est contact. C'est la source à refroidir.

Ces quatre étapes sont les étapes de base d'une machine frigorifique. La production du froid est réalisée au niveau de l'évaporateur, par le phénomène de changement d'état liquide-vapeur. Ce phénomène dépend des propriétés physico-chimiques et thermodynamiques du fluide frigorigène. Le choix du fluide est donc un élément essentiel et déterminant quant aux performances de fonctionnement d'une machine frigorifique.

I.2.2.3. Représentation d'un cycle de réfrigération

Le suivi de l'évolution d'un fluide frigorigène dans le cycle frigorifique est représenté sous formes de diagrammes ; les plus utilisés sont : le diagramme enthalpique (P, h) et le diagramme entropique (T, s).

Le diagramme enthalpique, aussi appelé diagramme de Mollier, est spécifique à chaque fluide. Sous forme de cloche, il exprime le niveau de saturation pression-température du fluide. L'axe des ordonnées exprime la pression du fluide (en bars) (ou le logarithme de la pression) ; L'axe des abscisses représente l'enthalpie massique (h , exprimée en kJ/kg). Le fluide étant saturé, au-delà de cette cloche ; par conséquent, il ne peut plus changer d'état.

Dans la figure (I.3) ci-dessous, nous avons donné un exemple très simplifié d'un diagramme enthalpique montrant la cloche de saturation d'un fluide. A partir du diagramme enthalpique, on peut suivre : la pression, la température, l'enthalpie, le volume massique, l'entropie et aussi

les différents changements d'état du fluide frigorigène. Il existe un diagramme enthalpique pour chaque fluide.

Le deuxième diagramme qui permet de représenter le fluide dans le cycle frigorifique est le diagramme entropique (T, s). L'axe des abscisses représente l'entropie (s) et l'axe des ordonnées la température absolue (T). Pour le dimensionnement des éléments d'une machine frigorifique et le calcul de son efficacité, le diagramme enthalpique est le plus utile et le plus utilisé.

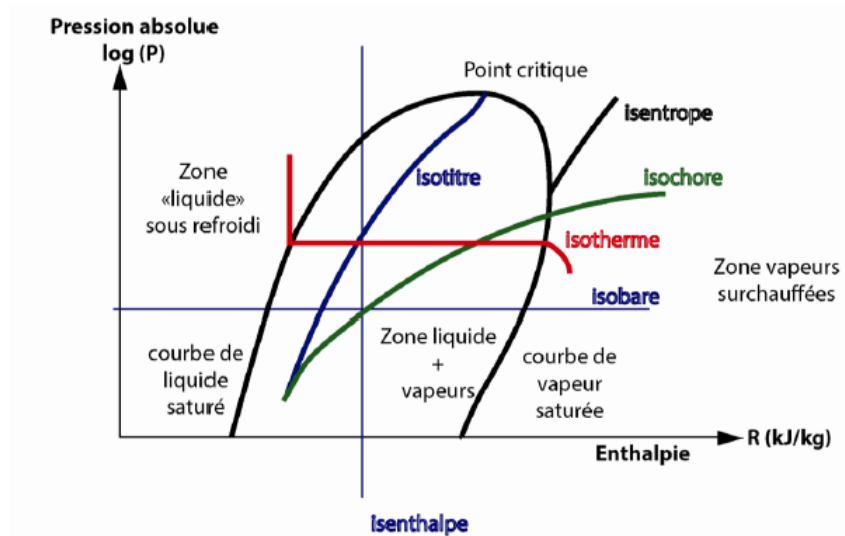


Figure I.3 : Diagramme enthalpique d'un fluide frigorigène.

I.2.3. Performances d'un cycle de compression.

Les performances d'une machine frigorifique sont évaluées par le calcul de l'efficacité de celle-ci, encore appelée coefficient de performance et noté COP_f . Ce facteur est le rapport entre l'énergie utile, qui est la chaleur puisée à la source froide (Q_f) et l'énergie dépensée, qui est le travail (W), soit :

$$COP_f = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie dépensée}} = \frac{\text{chaleur puisée à la source froide}}{\text{travail fourni à la machine}} \quad (\text{I.1})$$

$$COP_f = \frac{Q_f}{W} \quad (\text{I.2})$$

Le cycle réversible de Carnot représente un cycle parfait pour n'importe quelle machine thermique ditherme. Ce cycle est composé de deux transformation isentropiques et deux transformations isothermes. Sur le diagramme de Clapeyron ($P = f(V)$), ce cycle est parcouru

dans le sens anti-horaire lorsqu'il s'agit d'une machine frigorifique (de même que pour une pompe à chaleur). La figure (I.4) représente le cycle de Carnot dans les deux diagrammes : entropique (T, s) et Clapeyron (P, V).

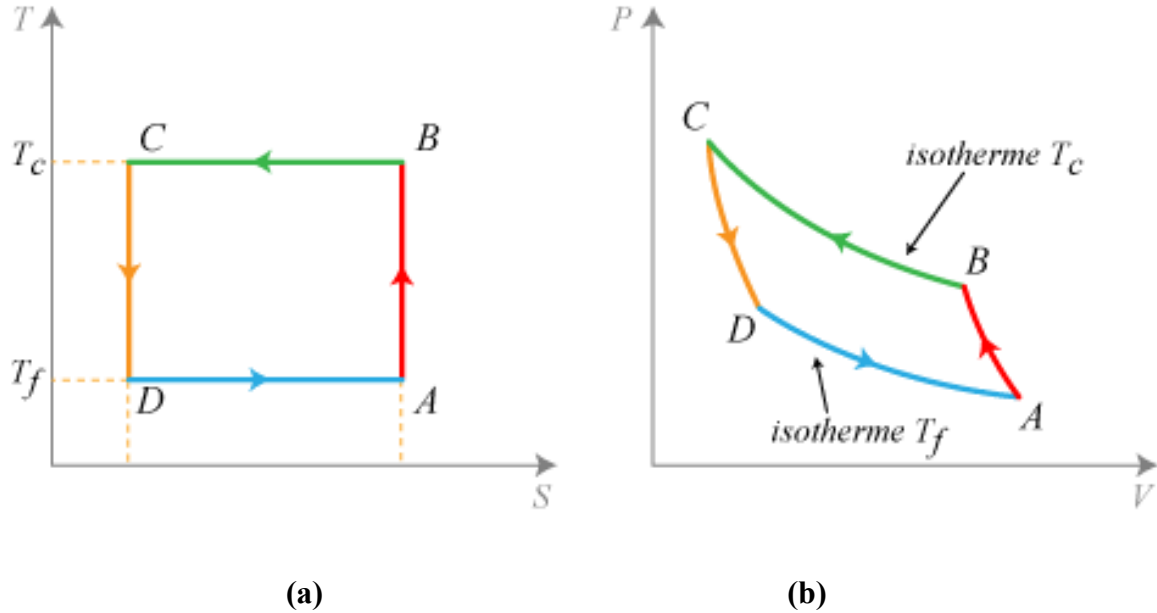


Figure I.4 : Cycle de Carnot pour une machine frigorifique.

(a) : Diagramme entropique ; (b) : Diagramme de Clapeyron.

Les performances d'une machine frigorifiques sont comparées à celle d'une machine frigorifique parfaite ; pour cela, la valeur du COP_f de cette machine doit être strictement inférieure à la valeur du COP_{max} , calculé pour un cycle de Carnot.

Soit, et selon le premier principe de la thermodynamique :

$$W + Q_f + Q_c = 0 \quad (I.3)$$

Et d'après le second principe de la thermodynamique et l'égalité de Clausius-Carnot, on écrit :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0 \quad (I.4)$$

D'où, on aura :

$$COP_{max} = \frac{Q_f}{-(Q_f + Q_c)} = \frac{-1}{1 + \frac{Q_c}{Q_f}} \quad (I.5)$$

$$COP_{max} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \quad (I.6)$$

W étant l'énergie mécanique dépensée ;

Q_c la chaleur fournie à la source chaude, à la température T_c ;

Q_f la chaleur puisée à la source froide, à la température T_f .

Plus la valeur du COP_f est proche de la valeur du COP_{max} , plus la machine frigorifique est considérée efficace.

I.3. Fluides frigorigènes

I.3.1. Historique

Les fluides frigorigènes, couramment nommés réfrigérants, sont des substances utilisées dans les machines frigorifiques (ou les pompes à chaleur), pour garantir l'échange de chaleur entre les sources chaude et froide. L'efficacité d'une machine quelconque dépend du choix du fluide frigorigène le plus approprié, pour permettre un bon transfert de chaleur, garanti par les propriétés thermodynamiques de changement d'état physique liquide-vapeur du fluide choisi. Avant de parler en détail des fluides frigorigènes, nous allons commencer par donner un bref historique sur leur naissance.

L'invention de la machine frigorifique a commencé, à partir de 1850, avec des fluides dits naturels comme l'eau (H_2O), l'ammoniac (NH_3), le dioxyde de soufre (SO_2), le chlorure de méthyle (CH_3Cl) et le dioxyde de carbone (CO_2).

En effet, en 1856, Harrison a inventé la première machine à compression mécanique de vapeurs liquéfiables ; en 1859, Ferdinand Carré a mis au point la machine à absorption ammoniac-eau; plus tard, en 1862, Kirk a développé la machine à cycle à air et Edmond Carré a mis au point, en 1866, la machine à vaporisation d'eau sous vide [1].

La découverte et l'évolution des principes de la thermodynamique, entre autres, les travaux de Carnot (1824) et de Clausius (1850), a permis aux machines frigorifiques de prendre un essor industriel. L'utilisation des fluides naturels comme l'eau, l'ammoniac, le CO_2 , le SO_2 et le chlorure de méthyle va perdurer jusqu'au début du XXème siècle, sans concurrence. Vue les effets indésirables de ces fluides naturels, comme : la toxicité de l'ammoniac et du SO_2 , l'inflammabilité de ce dernier, l'exigence d'un vide de qualité pour l'eau et la nécessité d'une pression élevée pour le CO_2 , Carrier s'est mis en quête de fluides frigorigènes ininflammables, non toxiques et inodores (ou tout au moins non irritants) [1].

C'est, donc, à partir du XXème siècles que les chimistes proposèrent de nouveaux fluides réfrigérants : les chlorofluorocarbures (CFC), ensuite les hydro-chlorofluorocarbures (HCFC) ; Après une vingtaine d'années, ces deux composés ont été bannis aux profits des hydrofluorocarbures (HFC) qui ont aussi été éliminés, plus tard, dans certains secteurs [2]. Le

passage d'une famille d'hydrocarbures à une autre famille a été imposé par des normes. La législation sur l'utilisation des différents réfrigérants sera détaillée ultérieurement.

I.3.2. Classification des fluides frigorigènes.

On distingue deux grandes familles de fluides frigorigènes : les composés organiques et les composés inorganiques.

➤ **Composés inorganiques :**

Ce sont les corps purs inorganiques anciennement utilisés en réfrigération, comme l'eau, l'ammoniac, le CO₂ et le SO₂. Malgré leur large disponibilité, ces fluides présentent des problèmes, pour la majorité d'entre eux (toxicité, inflammabilité, irritation de la peau, et autres) et sont donc, non appropriées pour la réfrigération industrielle.

➤ **Composés organiques :**

Dans cette famille de fluides frigorigènes on distingue les fluides hydrocarbures non mélangés, tel que : les CFC, les HCFC, les HFC, les HFO et autres, et les mélanges d'hydrocarbures : zéotropiques, quasi-azéotropiques et azéotropiques.

Chloro-Fluoro-Carbures (CFC) : Ce sont les plus connus et les plus anciens des hydrocarbures utilisés en réfrigération (première génération). Les CFC sont des molécules composées de carbone, de fluor et de chlore et ne contiennent pas d'hydrogène. Du fait de leur stabilité, ces composés atteignent, sans aucuns problèmes, la stratosphère terrestre puis se décomposent. Leur décomposition en produits chlorés dégrade et détruit la couche d'ozone qui protège la terre des rayonnements néfastes pour les êtres de la planète. Suite aux problèmes causés par les CFC, ceux-ci ont été interdit à partir de janvier 1995. Dans cette catégorie, les plus connus sont le R11 et le R12.

Hydro-Chloro-Fluoro-Carbures (HCFC) : Ce sont des d'hydrocarbures halogénés composés de carbone, d'hydrogène, de fluor et de chlore (seconde génération) utilisés comme fluides de réfrigération. Les plus connus, dans cette catégorie, sont le R21 et le R22. Ils présentent toujours des effets indésirables pour l'environnement mais ils sont moins nocifs pour la couche d'ozone comparés aux CFC. Ils ont été interdits totalement à partir de 2015.

Hydro-Fluoro-Carbures (HFC) : Ce sont des hydrocarbures halogénés composés de carbone, d'hydrogène et de fluor, utilisés dans le domaine de la réfrigération (troisième génération). Contrairement aux CFC et aux HCFC, les HFC ne présentent pas de danger pour la couche

d'ozone, du fait qu'ils ne contiennent pas d'atomes de chlore ; cependant, ils contribuent à l'effet de serre. De ce fait, ils feront l'objet d'une interdiction à partir de 2030. Les plus connus parmi les HFC, il y a le R134a et le R32.

Hydro-Fluoro-Oléfines (HFO) : Ce sont des fluides de réfrigération de quatrième génération. Les HFO sont des oléfines contenant du carbone, du fluor et de l'hydrogène. Ces composés ne présentent pas d'effet néfaste sur la couche d'ozone. Ils ont été adoptés du fait que ce sont des composés qui proposent une assez bonne efficacité énergétique et qui présentent, aussi, un faible impact sur l'environnement. Parmi ces composés, on retrouve le R1234ze et le R1234yf.

Mélanges zéotropiques et quasi-azéotropiques : Ce sont des mélanges de deux ou plusieurs fluides frigorigènes avec des proportions bien précises. Ces mélanges présentent un glissement de température plus ou moins faible, lors du processus de changement d'état (évaporation et condensation). On peut citer l'exemple du R407A de composition : 20% de R32 + 40% de R125 + 40% de R134a, les pourcentages étant massiques.

Mélanges azéotropiques : Ce sont des mélanges composés de deux ou plusieurs réfrigérants présentant les propriétés d'un corps pur lors des processus d'évaporation et de condensation (température constante à une pression fixe). Pour le bon fonctionnement de la machine frigorifique, les frigoristes apprécient cette propriété d'azéotrope. Les mélanges azéotropiques sont très recherchés dans le domaine de la réfrigération, à condition de ne pas altérer ni l'environnement, ni la couche d'ozone.

Comme exemple, on peut citer le R507, composé de 50% de R125 + 50% de R143a (les pourcentages étant massiques).

I.3.3. Désignation des fluides frigorigènes.

Les fluides frigorigènes sont désignés selon une codification obéissant à la norme ANSI/ASHRAE 34 [1]. Cette désignation permet de nommer, d'une manière claire et sans ambiguïtés, la totalité des fluides frigorigènes. Un code d'identification, permettant de désigner chaque réfrigérant, comprend :

- Un préfixe constitué de lettres ;
- Un suffixe constitué de chiffres.

Le préfixe est, généralement, constitué de la lettre R (réfrigérant), suivi de plusieurs chiffres ($wxyz$) ; soit R-xyz. Parfois, un préfixe (CFC, HCFC, HFC ou HC, pour les hydrocarbures) est utilisé, en remplacement de la lettre R, pour indiquer la nature du fluide.

Les suffixes, qui suivent le préfixe, sont des chiffres et sont définis, suivant la nature du fluide, comme suit :

a) Pour les hydrocarbures saturés :

Cette catégorie de fluides sont essentiellement composés des atomes : C, H, F, Cl, Br. Ils sont nommés selon l'abréviation suivante : (R -w x y z), avec :

w : le nombre de liaison Carbone insaturée ;

x : le nombre d'atomes de Carbone -1 ;

y : le nombre d'atomes Hydrogène +1 ;

z : le nombre d'atomes de Fluor.

Dans le cas d'isoméries pour le même composé, un indice représenté par une lettre minuscule est ajouté, permettant ainsi de distinguer les isomères selon leur asymétrie. La lettre C après le R est utilisée, pour les composés cycliques.

Exemple : L'octa-fluoro-cyclobutane, le C_4F_8 , est codé : RC-318

b) Pour les composés inorganiques :

Les composés inorganiques, comme l'eau, l'ammoniac, le dioxyde de carbone et autres, sont codés R7, en ajoutant la masse molaire de la molécule ;

Exemples : NH_3 (R717) ; H_2O (R718) ; CO_2 (R744).

Pour le R723, c'est un mélange binaire contenant 60% NH_3 et 40% diméthyl-éther de masse molaire 23.

c) Pour les mélanges zéotropiques :

Pour ce type de réfrigérants, il est attribué un numéro de codification de la série 400.

Exemples : le mélange binaire (R-32/R-125) est codé : R-410. On distingue, pour ce mélange, le R-410A (50% R-32+50%R-125) et le R-410B (45% R-32+55% R-125) [1].

d) Pour les mélanges azéotropiques :

Pour cette catégorie de réfrigérants, il est attribué un numéro de codification de la série

500. Exemple : le mélange binaire à 50% en masse de R-125 et 50% de R-143a est codé : R-507 [1].

e) Pour les composés organiques qui non pas été classés dans les hydrocarbures précédents :

A partir du butane, les hydrocarbures saturés et des fluides halogénés sont codés par la série 600.

Exemple : le R-600, est la codification du butane ; le R-601 celle du pentane ; le R-601a, celle de l'isopentane ; le R-601b celle du néo-pentane etc....

Pour ce qui est de l'impact des fluides frigorigènes sur l'environnement et sur la santé humaine, il leurs est attribuée une classification spécifique. Cette classification est proposée par l'ASHRAE et définie par la norme ISO 817 [3]. Les lettres représentent le niveau de toxicité et le chiffre indique le niveau d'inflammabilité. Soient :

➤ **Lettres :**

A : fluide frigorigène de faible toxicité, identifié à des concentrations inférieures à 400ppm, pour une exposition de 8 heures.

B : fluide frigorigène toxique, identifié à des concentrations inférieures à 400ppm, pour une exposition de 8 heures.

➤ **Chiffres :**

1 : fluide non inflammable.

2L : fluide faiblement inflammable, avec une concentration dans l'atmosphère supérieure à $0,1\text{kg/m}^3$, avec une chaleur de combustion inférieure à 19 kJ/kg et avec une vitesse de propagation de flamme de 10 cm/s.

2 : inflammable, avec une concentration dans l'atmosphère supérieure à $0,1\text{ kg/m}^3$ et avec une chaleur de combustion inférieure à 19 kJ/kg.

3 : hautement inflammable, avec une concentration dans l'atmosphère supérieure à $0,1\text{ kg/m}^3$ et avec une chaleur de combustion inférieure à 19 kJ/kg.

I.3.4. Comment choisir un fluide frigorigène ?

Pour assurer les performances et l'efficacité énergétique d'une machine frigorifique, le

choix du fluide frigorigène est capital. Plusieurs paramètres influencent le choix de ce réfrigérant, à savoir :

➤ **Propriétés thermodynamiques :**

Les propriétés thermodynamiques qui peuvent influencer le fonctionnement d'une machine frigorifique sont principalement : la température et la pression de changement d'état physique (évaporation), qui doivent correspondre aux conditions de fonctionnement de la machine ; la chaleur latente de vaporisation, qui doit être très élevée ; la température et la pression critique qui doivent être très éloignées des conditions de travail.

➤ **Impact sur l'environnement :**

L'impact du fluide réfrigérant sur l'environnement est visible dans les valeurs des indices *PRG* (Potentiel de Réchauffement climatique ou *GWP*), *PAO* (Potentiel d'Appauvrissement de la couche d'Ozone ou *ODP*) et *TEWI* (impact de réchauffement total équivalent), que nous allons définir et détailler dans les sections suivantes.

➤ **Sécurité :**

La sécurité d'un fluide frigorigène dépend de sa toxicité, envers la santé de l'être humain et de son inflammabilité, dans le cas de fuites de l'installation.

➤ **Disponibilité et prix :**

Il est important de choisir un fluide frigorigène disponible sur le marché avec un prix plus ou moins accessible, pour la rentabilité de l'installation de réfrigération.

➤ **Réglementation :**

Le fluide choisi doit être conforme à la réglementation locale et internationale et doit opter pour un fluide qui restera viable même avec le changement des normes.

Cependant, aucun fluide frigorigène ne peut obéir à tous ces critères simultanément. Il faut parvenir à un juste compromis entre ces différents facteurs.

I.4. Effets des fluides frigorigènes sur l'environnement.

Les systèmes de production de froid étant hermétiques, l'utilisateur prête, généralement, peu d'attention aux fluides qu'ils contiennent. Cependant, ces systèmes peuvent présenter de légères fuites et les fluides qu'il contiennent présentent des effets plus ou moins gênants et dés

fois néfastes sur l'environnement. Allant de l'effet sur la couche d'ozone jusqu'à l'effet sur le réchauffement climatique (effet de serre), les fluides de réfrigération ont suscité une normalisation très sévère pour leur utilisation. Dans la section suivante, nous allons définir chacun des indices de mesure de l'impact d'un fluide frigorigène sur l'environnement, puis nous aborderons le côté réglementation et normes.

I.4.1. Potentiel de réchauffement climatique (*PRG* ou *GWP*) :

C'est un indice de mesure de l'effet d'un fluide de réfrigération sur le réchauffement climatique ; En anglais Global Warming Potential ou *GWP*. Il mesure la quantité d'énergie absorbée par une tonne de gaz émise dans l'atmosphère pour une durée précise, prenant comme référence le gaz CO₂. Le PRG du CO₂ étant égal à 1, la durée est de 20, 100 ou 500 ans. A titre d'exemple, le *GWP*₁₀₀ (durée de 100 ans qui est actuellement de référence) du méthane est d'environ 30, c'est-à-dire, sur 100 ans, le méthane est 30 fois plus polluant que le CO₂.

Certains fluides frigorigènes présentent un *GWP* beaucoup plus élevé que celui du CO₂, tel que les hydrofluorocarbures (HFC), par conséquent lorsqu'ils sont libérés dans l'atmosphère, ils contribuent de manière significative, à l'effet de serre et au réchauffement climatique.

La tendance actuelle est de développer et d'utiliser des frigorigènes avec un *GWP* le plus bas possible, pour la préservation de l'environnement.

Dans le cas d'un mélange de fluides frigorigènes, le *GWP* est calculé à partir d'une moyenne pondérée des *GWP*_{*i*} de chacun des fluides qui le composent, en fonction des pourcentages en masse (*m_i* %), soit :

$$GWP_{mélange} = \sum_{i=1}^n (m_i(\%) \times GWP_i) \quad (I.7)$$

n : étant le nombre de fluides composants le mélange considéré.

I.4.2. Potentiel d'Appauvrissement de la couche d'Ozone (*PAO* ou *ODP*) :

L'*ODP* (en anglais : Ozone Depletion Potential) ou le potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone (*PAO*) mesure la capacité d'un réfrigérant à détruire la couche d'ozone. Cette dernière est la partie de la stratosphère de la terre qui contient une quantité assez importante d'ozone (O₃). A haute altitude, cette couche d'ozone permet de protéger la terre (l'organisme humain, les êtres vivants et les écosystèmes) des dangereux rayonnements ultraviolets du soleil. L'*ODP* d'un réfrigérant dépend essentiellement de sa composition chimique, en particulier de la présence du brome ou du chlore dans la molécule, qui représentent les principaux

dévastateurs de la couche d'ozone. Il exprime l'effet de l'émission de 1kg de fluide frigorigène par rapport à l'effet d'une même quantité de trichlorofluorométhane (R11).

Le tableau (I.1) donne les valeurs des indices *ODP* et *GWP*, ainsi que la durée de vie dans l'atmosphère de quelques familles de réfrigérants, selon [4]. Nous remarquons que les HFC présentent un *ODP* négligeable, par conséquent égal à zéro, car ils ne contiennent ni Chlore ni Brome dans la molécule.

I.4.3. Facteur *TEWI* (Total Equivalent Warming Impact) :

L'impact de réchauffement total équivalent (*TEWI*) est un facteur qui valorise l'impact de l'installation frigorifique, pendant toute sa durée de vie, par rapport au réchauffement planétaire (Global Warming). Ce facteur tient compte des effets (directs et indirects) des émissions de l'installation de réfrigération sur l'effet de serre atmosphérique. Il est calculé selon l'équation suivante :

$$TEWI = (GWP \times L \times n) + (GWP \times m(1 - c) + n \times E \times \beta) \quad (I.8)$$

Dans l'équation (I.8), *GWP* représente le potentiel de réchauffement climatique ; (*L*) représente l'émission annuelle du fluide, en kg ; (*n*) la durée de vie du système, en années ; (*m*) la charge en fluide frigorigène, en kg ; (*c*) représente le facteur de récupération ou de recyclage, il est compris entre 0 et 1 ; (*E*) c'est la consommation annuelle d'énergie, en kWh et (β) c'est l'émission de CO₂ en kg/kWh.

Il faut souligner qu'une faible valeur du facteur *TEWI* représente un faible effet de l'installation frigorifique sur le réchauffement climatique.

I.4.4. Réglementation pour l'utilisation des fluides de réfrigération :

En 1929, l'ingénieur Américain Thomas Midgley Jr. et son équipe de recherche, ont produits et utilisés, pour la première fois des CFC, principalement le R12 et le R11, en remplacement des fluides de réfrigération naturels. Les CFC ont été énergétiquement efficaces et sans effet sur la santé humaine ; quelques années plus tard, des chercheurs dans le domaine de l'environnement ont découvert l'effet des composés CFC sur la destruction de la couche d'ozone et ont commencé à instaurer une réglementation en vigueur.

Le premier protocole qui a été signé pour la réglementation des fluides utilisés dans le domaine de la réfrigération, est le protocole de Montréal (1987). Celui-ci a été signé, au Canada, entre 24 pays de la communauté économique européenne et est entré en application à partir du

1^{er} janvier 1989. Ce protocole environnemental est un accord multilatéral international, destiné à la protection de la couche d'ozone et fait suite à la convention de Vienne (1985) sur l'environnement. Il a pour objectif de réduire, et à la longue d'éliminer, l'utilisation de toutes les substances qui nuisent à la couche d'ozone, entre autres les CFC. Les HCFC seront interdits à partir de 2020, suite à la signature d'un amendement à Copenhague, en 1992. Ainsi, des composés HFC, présentant des propriétés thermodynamiques proches de celles des CFC et HCFC, sont désignés pour les remplacer.

Famille	Réfrigérant	ODP	GWP	Durée de vie dans l'atmosphère (ans)
CFC	R11	1	4000	50-60
	R12	1	10600	102-130
	R113	0,8-1,07	4200	90-110
	R114	0,7-1	6900	130-220
	R12B ₁	3-13	1300	11-25
	R13B ₁	10-16	6900	65-110
HCFC	R21	0,05	-	<10
	R22	0,055	1900	11,8
	R123	0,02	120	1,4-2
	R142b	0,065	2000	19-22,4
HFC	R23	0	14800	24,3
	R32	0	580	6-7,3
	R125	0	3200	32,6
	R134a	0	1600	14-15,6
	R143a	0	3900	55-64,2
	R152a	0	140	1,5-8
Mélanges zéotropiques	R407A(0,2R32/0,4R125/0,4R134a)	0	1920	-
	R407B(0,1R32/0,7R125/0,2R134a)	0	2560	-
	R407C(0,23R32/0,25R125/0,52R134a)	0	1610	-
Mélanges quasi- zéotropiques	R404A(0,44R125/0,52R134a/0,04R143)	0	3750	-
	R410A(0,5R32/0,5R125)	0	1890	-
	FX40(0,1R32/0,45R125/0,45R143)	0	3350	-
Mélanges azéotropiques	R500(R12/R152a)	0,63-	6000	-
	R501(R12/R22)	0,75	4200	-
	R502(R22/R115)	0,53	5600	>100
	R507(R125/R143a)	0,3-0,34 0	3800	-

Tableau I.1 : Effet des réfrigérants sur l'environnement [4]

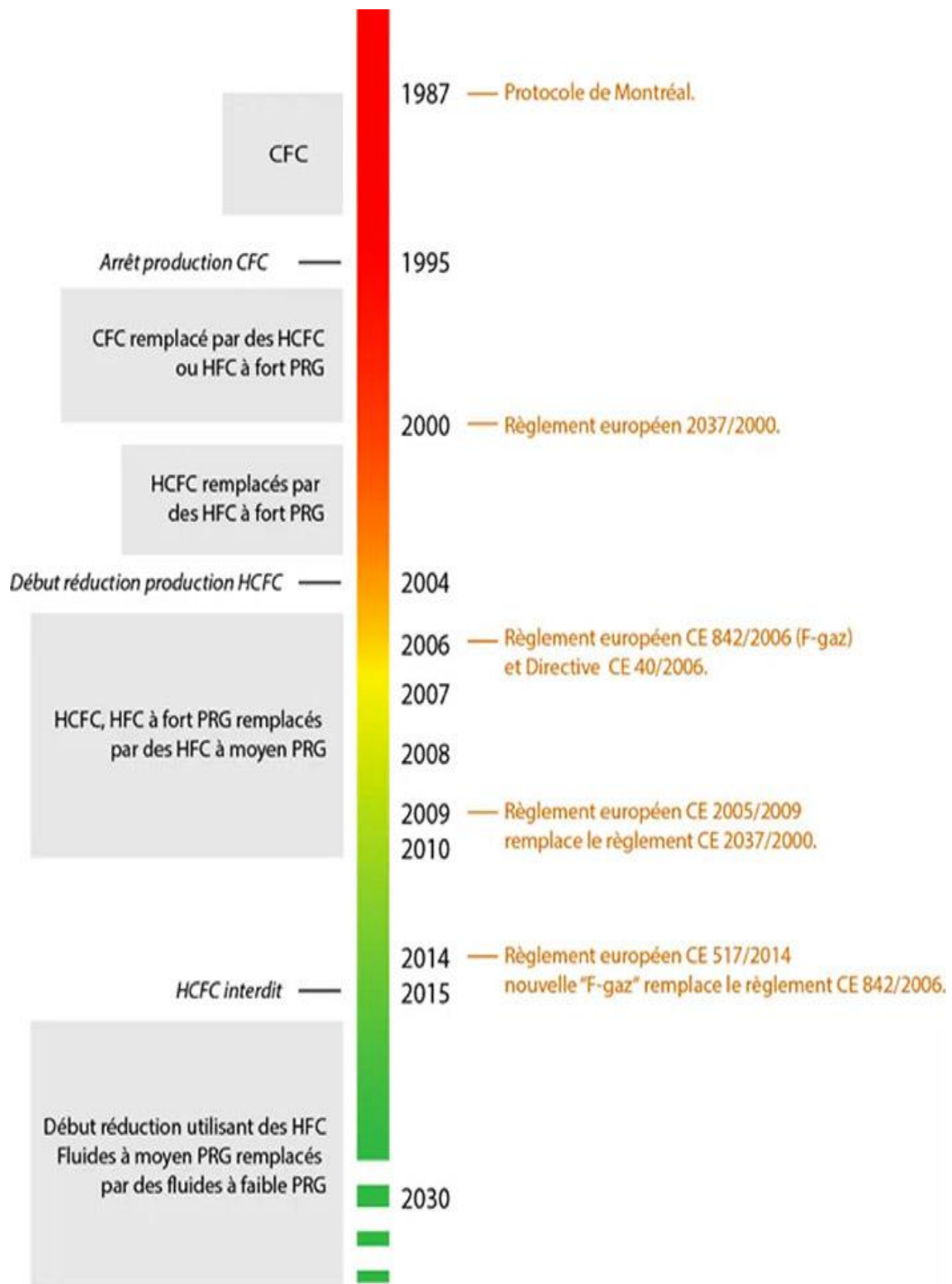


Figure I.5 : Normes et réglementations pour l'utilisation des fluides frigorigènes.

En décembre 1997, un nouveau protocole a été ratifié, celui de Kyoto. Il cible la limite d'utilisation, jusqu'à l'interdiction, de composés qui touchent au réchauffement climatique, communément appelé « effet de serre ». Les HFC en font partie. Dans ce protocole, entré en vigueur à partir de 2005, les pays industrialisés se sont engagés à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre d'environ 5 % sur une première période d'engagement allant de 2008 jusqu'à 2012. Ce protocole a été largement remplacé par l'accord de Paris, adopté en 2015, impliquant tous les pays à limiter tous les travaux induisant au réchauffement climatique.

La figure (I.5) résume les différentes normes et réglementation pour l'utilisation des fluides de réfrigération, par année.

La plus récente dans la réglementation des fluides de réfrigération c'est la norme F-Gaz ; celle-ci est connue sous le nom de Règlement UE N°517/2014. C'est une réglementation de l'Union Européenne visant à réduire les émissions de tous les gaz fluorés à effet de serre sur une période de plusieurs années. Elle vise d'atteindre une diminution des gaz fluorés de 79 % jusqu'à l'année 2030. La réglementation F-Gaz incite l'industrie de la réfrigération et de la climatisation d'adopter et aussi d'innover des réfrigérants moins polluants.

Du fait de toutes ces réglementations, les chercheurs ont été contraints de chercher et d'innover d'autres produits de réfrigérations, ayant des caractéristiques énergétiques fiables et moins polluants. Les recherches soulignent, selon la littérature, que les mélanges binaires et ternaires, plus particulièrement les mélanges azéotropes, sont des candidats très prometteurs pour la réfrigération future. Cela s'explique par leurs comportements similaires à ceux des substances pures, dans leur composition azéotropique.

La détermination de l'azéotrope dans un mélange nécessite un équipement assez complexe et onéreux et demande beaucoup de temps de manipulation. Il a été, donc fréquents aux chercheurs de trouver des modèles prévisionnels pour l'estimation du point azéotropique.

Dans la section suivante, nous allons citer les travaux les plus innovants dans ce domaine.

I.5. Mélanges azéotropiques de réfrigérants. Revue de la littérature :

Dans le domaine des recherches entreprises pour le calcul de l'azéotrope des mélanges de réfrigérants, nous citerons les plus pertinents notamment, ceux réalisés par **Teja et Rowliniski (1973)** [5]. Ces deux chercheurs ont développé un modèle thermodynamique permettant de modéliser les équilibres liquide-vapeur de mélanges binaires de fluides frigorigènes, dans un large domaine de température. Le modèle développé permet, aussi, de calculer les azéotropes

homogènes dans les mélanges étudiés. **Tamir (1981)** [6] proposa de nouvelles corrélations pour l'ajustement des données d'équilibre de phase liquide-vapeur pour le cas des mélanges à plusieurs constituants, permettant ainsi la prédiction du point azéotropique et sa nature. Un nouvel algorithme a été développé par **Wang et Whiting (1986)** [7] pour le calcul de l'azéotrope à partir d'une équation d'état. L'algorithme développé permet de détecter rapidement la présence, ou non d'un azéotrope dans des mélanges binaires. **Fidkowski et al. (1993)** [8] ont proposé une méthode numérique qui permet d'identifier les azéotropes homogènes dans des mélanges binaires.

Une autre étude, entreprise par **Chapman et Goodwin (1993)** [9] pour le développement d'un algorithme décrit par des modèles thermodynamiques standards, permettant de déterminer l'azéotrope dans des mélanges à plusieurs constituants. **Tolsma et Barton (2000)** [10] ont approfondi les études de **Fidkowski**, en développant une nouvelle approche pour le calcul des azéotropes hétérogènes. Une méthode générale a été proposée, par la suite, pour le calcul de l'azéotrope homogène et hétérogène dans les mélanges à plusieurs constituants.

Une autre méthode pour la prédiction de l'azéotrope, basée sur les réseaux de neurones dans des mélanges multi constituants, a été développée par **Artemenko et Mazur (2007)** [11] ; la méthode proposée par ces deux chercheurs utilise le facteur acentrique et les propriétés critiques des composants du mélange. En **2008**, une approche basée sur la méthode des coefficients d'activité de Wilson, a été développée par **Dong et al.** [12], en utilisant l'équation d'Antoine, pour la détermination de l'azéotrope homogène des six mélanges binaires d'Hydrocarbures et de HFC. En **2010**, ces mêmes chercheurs [13] ont développé quatre approches pour prédire l'azéotropes, sans avoir recours aux données expérimentales ; ces approches sont basées sur le modèle UNIFAC. Dans cette approche, huit mélanges binaires ont été testés et ont donnés des résultats satisfaisants. En **2014**, une étude sur le comportement azéotropique de cinq mélanges binaires de réfrigérants a été développée par **Fedali et al.** [14], en utilisant la méthode de la volatilité relative. Cette méthode utilise des données de fractions molaires issues des données expérimentales.

En **2016**, **Zhao et al.** [15] ont présenté une méthode simple pour prédire la présence ou non d'un azéotrope homogène, utilisant l'équation d'état de Peng-Robinson avec les règles de mélange de van der Waals. Leur méthode a été testée sur cent soixante et onze mélanges ternaires de réfrigérants. Ces chercheurs ont conclu que si au moins deux systèmes binaires présentent un azéotrope, leur mélange ternaire peut présenter un caractère azéotrope. Sur la base

de cette conclusion, **Maalem et al. (2020)** [16] ont étudié le caractère azéotropique de trois mélanges ternaires et six de leurs systèmes binaires par deux méthodes numériques différentes : la méthode des coefficients d'activité et la méthode de la volatilité relative ; leur étude a donné des résultats très satisfaisants.

Une étude récente, publiée par **Wang et Shariyati, (2024)** [17] pour la prédiction de la position de l'azéotrope en utilisant un modèle issu de la théorie des perturbations qui est l'équation d'état PHSC (Perturbed Hard Sphere Chain). Ce modèle a été appliqué sur neuf mélanges binaires et trois mélanges ternaires. Les résultats obtenus ont été satisfaisants.

A la base de tous ces travaux de recherche, nous proposons, dans le présent travail, d'utiliser le modèle thermodynamique du PC-SAFT, issue de la théorie des fluides associatifs, dans l'étude de l'équilibre liquide-vapeur de mélanges binaires et ternaires. Nous nous proposons d'utiliser ce même modèle pour la détermination du caractère azéotropique des mélanges ternaires.

I.6. Conclusion.

Ce premier chapitre a été consacré à l'étude de l'historique, de la classification et de la nomenclature des fluides frigorigènes ainsi qu'à leur impact sur l'environnement et aux normes encadrant leur utilisation. Avant ceci, nous avons, brièvement parcouru le domaine des machines thermiques, spécialement les machines de production de froid. Pour ce type de machines, nous avons donné le principe de fonctionnement général, le cycle de production du froid par compression de vapeur, la représentation de ce cycle sur les différents diagrammes, ainsi que le calcul du coefficient de performance de la machine. Nous avons clôturé ce chapitre par une revue des plus pertinents travaux présents dans la littérature pour la prédiction de l'azéotrope dans des mélanges de fluides de réfrigération.

En résumé de tous ce qui a été évoqué dans ce chapitre, les fluides frigorigènes jouent un rôle essentiel dans le fonctionnement des systèmes de réfrigération, de climatisation et des pompes à chaleur. Cependant, de nombreux réfrigérants traditionnels, comme les CFC et HFC, ont un impact environnemental significatif, notamment en contribuant à l'appauvrissement de la couche d'ozone et au réchauffement climatique. Des alternatives pour permettre de réduire ces effets négatifs envers l'environnement c'est de chercher d'autres fluides frigorigènes. Cette recherche doit répondre aux besoins croissants en refroidissement dans un monde en réchauffement. Elle doit aussi permettre d'améliorer la sécurité et de favoriser une économie durable.

Bibliographie

- [1] Francis Meunier et Daniel Colbourne « LES FLUIDES FRIGORIGÈNES, Composés halogénés et fluides naturels », ed. Dunod (2014).
- [2] S. Djeddar « étude de mélanges d'alcanes dans les machines de réfrigération à absorption et modélisation de leurs propriétés et performances », Thèse de Doctorat ; Université Constantine 3 Salah Boubnider (2019).
- [3] INRS, « les fluides frigorigènes » (2020), Paris.
- [4] S. 'IOAN et B. 'OLGA « Environment global protection to the polluting action of refrigerants », wseas transactions on environment and development, vol. 5, n° 6, 425-434, Juin (2009).
- [5] A. S. Teja et J. S. Rowlinson « The prediction of the thermodynamic properties of fluids and fluid mixtures — IV. Critical and azeotropic states », Chem. Eng. Sci., vol. 28, n° 2, 529-538, Février (1973).
- [6] A. Tamir « New correlations for fitting multicomponent vapor-liquid equilibria data and prediction of azeotropic behavior », Chem. Eng. Sci., vol. 36, n° 9, 1453-1465, (1981).
- [7] S. H. Wang et W. B. Whiting « New algorithm for calculation of azeotropes from equations of state » Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, vol. 25, n° 2, 547-551, Avril (1986).
- [8] Z. T. Fidkowski, M. F. Malone, et M. F. Doherty « Computing azeotropes in multicomponent mixtures » Comput. Chem. Eng., vol. 17, n° 12, 1141-1155, Décembre (1993).
- [9] R. G. Chapman et S. P. Goodwin « A general algorithm for the calculation of azeotropes in fluid mixtures », Fluid Phase Equilib., vol. 85, 55-69, Mai (1993).
- [10] J. E. Tolsma et P. I. Barton « Computation of heteroazeotropes. Part I: Theory » Chem. Eng. Sci., vol. 55, n° 18, 3817-3834, Septembre (2000).
- [11] S. Artemenko et V. Mazur « Azeotropy in the natural and synthetic refrigerant mixtures », International Journal of Refrigeration, vol. 30, n° 5, 831-839, Août (2007).
- [12] X.-Q. Dong, M.-Q. Gong, Y. Zhang, et J.-F. Wu « Prediction of homogeneous azeotropes by Wilson equation for binary HFCs and HC refrigerant mixtures » Fluid Phase Equilib., vol. 269, n° 1-2, 6-11, Juillet (2008).
- [13] X. Dong, M. Gong, Y. Zhang, J. Liu, et J. Wu « Prediction of Homogeneous Azeotropes by the UNIFAC Method for Binary Refrigerant Mixtures » J. Chem. Eng. Data, vol. 55, n° 1, 52-57, Janvier (2010).
- [14] S. Fedali, H. Madani, et C. Bougriou « Modeling of the thermodynamic properties of the mixtures: Prediction of the position of azeotropes for binary mixtures » Fluid Phase Equilib., vol. 379, 120-127, Octobre (2014).

- [15] Y. Zhao, M. Gong, X. Dong, H. Zhang, H. Guo, et J. Wu « Prediction of ternary azeotropic refrigerants with a simple method », *Fluid Phase Equilib.*, vol. 425, 72-83, Octobre (2016).
- [16] Y. Maalem, A. Zarfa, Y. Tamene, S. Fedali, et H. Madani « Prediction of thermodynamic properties of the ternary azeotropic mixtures », *Fluid Phase Equilib.*, vol. 517, 112613, Août (2020).
- [17] S. Wang et R. Shariyati « Prediction of azeotropes position of refrigerant mixtures using the PHSC EoS », *Fluid Phase Equilib.*, vol. 580, 114060, Mai (2024).

Chapitre II :
Modèles thermodynamiques
de calcul des équilibres de
phases.
Point azéotropique d'un
mélange.

Chapitre II :**Modèles thermodynamiques de calcul des équilibres de phases.
Point azéotropique d'un mélange.****Sommaire :**

II.1. Introduction.....	30
II.2. Equilibres de phases - Equilibres liquide-vapeur.....	30
II.2.1. Introduction.....	30
II.2.2. Equilibre liquide-vapeur pour le corps pur.....	32
II.2.3. Diagramme de phase d'un corps pur.....	34
II.2.4. Equilibre liquide-vapeur pour les mélanges.....	35
II.3. Qu'est-ce qu'un mélange azéotropique ?.....	36
II.3.1. Différents types d'azéotropes.....	37
II.3.2. Méthodes de détermination de la composition de l'azéotrope dans un mélange.....	38
II.4. Méthodologie de calcul des propriétés thermodynamiques et des équilibres liquide-vapeur pour les mélanges.....	39
II.4.1. Equations d'état.....	40
II.4.1.1. Equation d'état du gaz parfait. Théorie cinétique des gaz.....	40
II.4.1.2. Equations d'état des gaz réels.....	41
II.4.2. Application des équations d'état aux mélanges.....	51
II.4.2.1. Règles de mélange classiques.....	52
II.4.2.2. Règles de mélange complexes.....	53
II.4.3. Equations d'état des fluides associatifs.....	55
II.5. Conclusion.....	56
Bibliographie.	

II.1. Introduction :

Pour optimiser et développer des procédés industriels chimiques, biochimiques, génie chimiques ou environnementaux, l'ingénieur a besoins d'études thermodynamiques complètes sur le procédé lui-même et sur les différentes substances utilisées dans ce procédé. Ce type d'études comprend principalement des modélisations et des simulations. Parmi les travaux les plus importants pour la simulation d'un procédé industriel (par exemple la distillation, l'extraction, ou même un simple échangeur de chaleur (condenseur, évaporateur...)), on retrouve l'étude et la description des équilibres de phases.

L'équilibre de phase est l'équilibre existant entre les différents états de la matière, à savoir solide, liquide et gaz d'un corps pur ou d'un mélange. Dans le domaine de la réfrigération, L'équilibre de phases est utilisé pour analyser les transitions entre liquide et gaz (équilibre liquide-vapeur) dans les cycles de réfrigération. Cela aide à optimiser la consommation d'énergie en ajustant des conditions idéales de température et de pression, pour un cycle de réfrigération rentable.

L'étude de l'équilibre permet d'optimiser l'efficacité des procédés, de garantir la sécurité des installations, de réduire les coûts énergétiques, et d'assurer la qualité et la stabilité des produits, tout en respectant les exigences environnementales et économiques.

Dans ce chapitre, nous allons aborder les différentes méthodes théoriques de calcul des équilibres de phase, principalement l'équilibre liquide-vapeur, des corps purs et des mélanges.

II.2. Equilibres de phases - Equilibres liquide-vapeur :

II.2.1. Introduction :

Pour comprendre la relation entre les différentes phases d'un corps pur ou d'un mélange, des diagrammes de phases sont utilisés. Dans ces diagrammes sont représentés les courbes de changement d'état physique du corps considéré et les domaines de coexistence des différentes phases de ce corps, qu'il soit pur ou en mélange ; généralement, dans ces diagrammes, le changement de phase est représenté en fonction de la température, de la pression ou de la composition des composants, lorsqu'il s'agit d'un mélange.

La figure II.1 représente le diagramme de phase (P, T) d'un système à composant unique (l'eau pure).

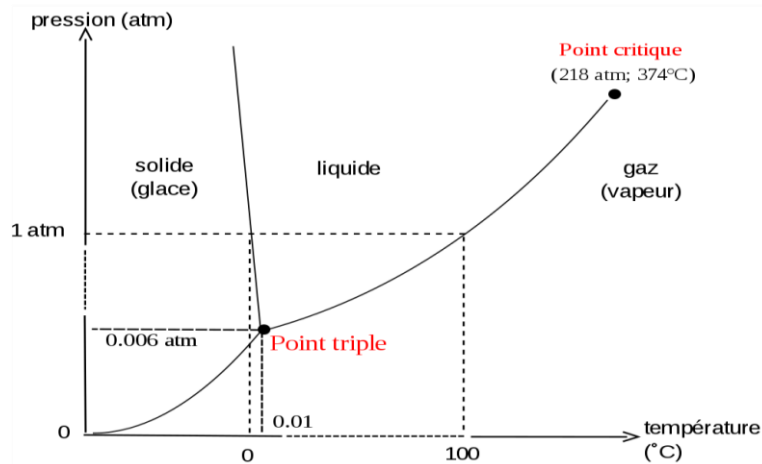


Figure (II.1) : Diagramme de phase de l'eau pure.

Les courbes illustrées dans la figure (II.1) représentent la coexistence de deux phases. La courbe de fusion est la courbe du diagramme de phase le long de laquelle les phases solide et liquide d'un système restent en équilibre. Les phases liquide et gaz d'un système restent en équilibre le long de la courbe de vaporisation, tandis que la courbe de sublimation représente le stade d'équilibre entre la phase solide et la phase gaz.

Deux points importants sont représentés sur le diagramme de phase :

- Le point triple qui est un point sur le graphique où coexistent, simultanément les trois états de la matière. Ce point est unique pour chaque composant pur.
- Le point critique qui représente le point limite, en température et pression, pour lequel les deux phases liquide et gaz peuvent exister. Au-delà de ce point, on parle d'état supercritique.

Pour un mélange binaire, l'équilibre liquide-vapeur est représenté par les lentilles d'équilibre isothermes ou isobares. La Figure (II.2) représente un exemple de lentilles isotherme et isobare pour le mélange méthanol-eau à la température 50°C et à la pression de 1 atm.

La courbe en bleu représente la courbe de bulle et la courbe en tirets rouges représente la courbe de rosée ; entre ces deux courbes le mélange est en équilibre entre les phases liquide et vapeur.

Du point de vue thermodynamique, l'équilibre de phase est défini par l'égalité des potentiels chimiques (μ_i) dans chaque phase, pour chaque composé lorsqu'il s'agit d'un mélange ;

Soit, pour un constituant "i" d'un mélange ; α et β étant deux phases du mélange :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (\text{II.1})$$

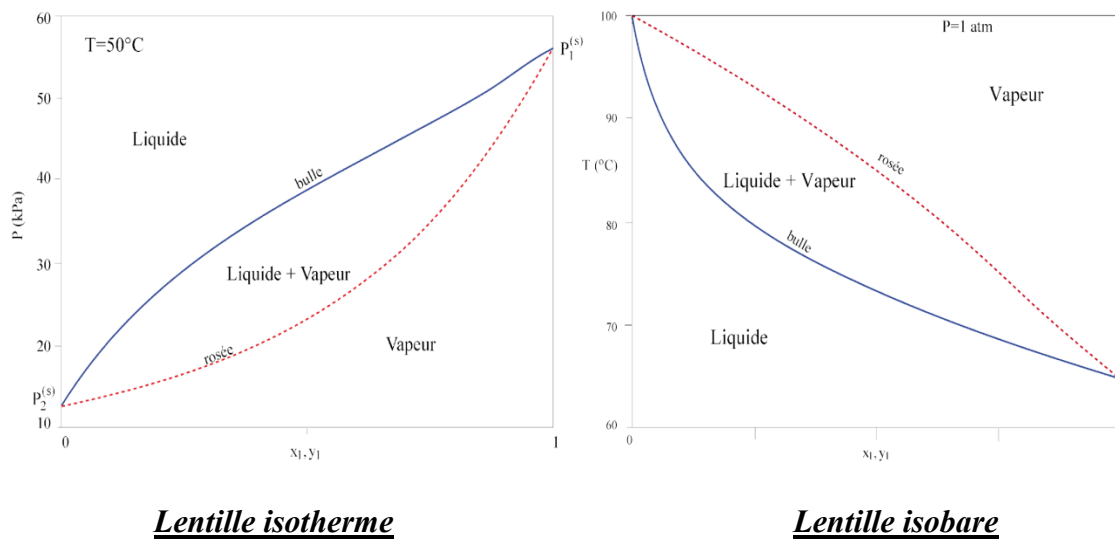


Figure (II.2) : Diagramme de phase Mélange : méthanol (1) - eau (2) à 50°C

A l'équilibre, l'égalité des potentiels chimiques d'un constituant "*i*" dans les phases liquide et vapeur conduit à l'égalité des fugacités (f_i) de ce même composé dans les deux phases.

Soit :

$$f_i^L(T, P, x) = f_i^V(T, P, y) \quad (\text{II.2})$$

f_i^L étant la fugacité de la phase liquide, en fonction de la température (T), de la pression (P) et de la fraction molaire du constituant "*i*" dans la phase liquide (x_i) ; f_i^V est la fugacité de la phase vapeur, avec (y_i) la fraction molaire du constituant "*i*" dans la phase vapeur.

Les équilibres liquide-vapeur, comme les autres équilibres de phases, peuvent concerner les composés purs comme les mélanges. Dans la section suivante, nous aborderons chacun des cas (corps pur et mélange) à part.

II.2.2. Équilibres Liquide-Vapeur pour le corps pur :

Dans l'étude de l'équilibre liquide-vapeur d'un composé pur, les éléments importants à déterminer sont : les grandeurs de changement d'état physique (pression, température, enthalpie, etc...) ainsi que les fractions de la phase liquide et vapeur. A ces fins, les relations de la thermodynamique combinées à des équations d'état, ou des corrélations, sont utilisées.

Dans le cas des composés purs, les potentiels chimiques (μ) sont aussi les enthalpies libres molaires (G_m) :

$$\mu^V = \mu^L \Leftrightarrow G_m^V = G_m^L \quad (\text{II.3})$$

Pour une variation de température reliée à une variation de la pression de saturation P^{sat} , on a :

$$dG_m^V = dG_m^L \quad (\text{II.4})$$

D'où l'équation de Gibbs-Duhem :

$$V^L dP^{sat} - S^L dT = V^V dP^{sat} - S^V dT \quad (\text{II.5})$$

Et donc :

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{S^V - S^L}{V^V - V^L} = \frac{\Delta S^{VL}}{\Delta V^{VL}} \quad (\text{II.6})$$

Où : S^V , V^V , S^L , V^L sont les entropies et les volumes des phases vapeur et liquide, respectivement ;

Sachant qu'à l'équilibre, on a :

$$\Delta G^{VL} = \Delta H^{VL} - T \Delta S^{VL} = 0 \quad (\text{II.7})$$

On obtient, alors l'équation de Clapeyron :

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{VL}}{T \Delta V^{VL}} \quad (\text{II.8})$$

Où : ΔH^{VL} et ΔS^{VL} sont, respectivement, l'enthalpie et l'entropie de changement d'état liquide-vapeur.

L'équation (II.8) permet de relier exactement les propriétés des phases liquide et vapeur. Afin de l'exploiter, il est important de connaître la relation qui existe entre la pression de vapeur saturante P^{sat} avec la température T , ou avec l'enthalpie de vaporisation ΔH^{VL} .

Il existe quelques corrélations couramment utilisées pour relier la pression de vapeur saturante à la température. Ces corrélations se distinguent par leurs conditions d'utilisation, chacune étant plus indiquée pour un type de composé précis, et un domaine de température donné [18]. Les corrélations les plus utilisées sont données dans le tableau (II.1).

Dans le tableau (II.1), A, B, C et D sont des constantes ajustables par composé ; T_r est la température réduite donnée par l'équation (II.17) ; et T_b est la température d'ébullition à la pression atmosphérique (P^{atm}).

II.2.3. Diagramme de phase d'un corps pur :

Il y a différentes manières de représenter un équilibre de phase liquide-vapeur. Un système uni-composant sous deux états présente un degré de liberté. Avec l'utilisation d'une équation d'état, il est possible d'atteindre d'autres grandeurs thermodynamiques et de proposer d'autres représentations : (P, V), (S, T), (G, T), etc...

Ces représentations sont très utiles pour l'étude des cycles thermodynamiques (cycle de Rankine, de Carnot...).

La figure (II.3) donne un exemple de représentation classique, le diagramme de Clapeyron (P,V).

Equation de	Expression
Clausius Clapeyron	$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T}$
Antoine	$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T + C}$
Wagner	$\ln P^{sat} = \frac{A(1 - T_r) + B(1 - T_r)^{1,5} + C(1 - T_r)^3 + D(1 - T_r)^6}{T_r}$
Frost-Kalkwarf	$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T} - C \ln T + D \frac{P^{sat}}{T}$
Cox	$\frac{\ln P^{sat}}{\ln P^{atm}} = (1 - \frac{T_b}{T}) \exp(A_0 + A_1 T + A_2 T^2)$

Tableau (II.1) : Quelques corrélations pour le calcul de P^{sat} pour un corps pur [18].

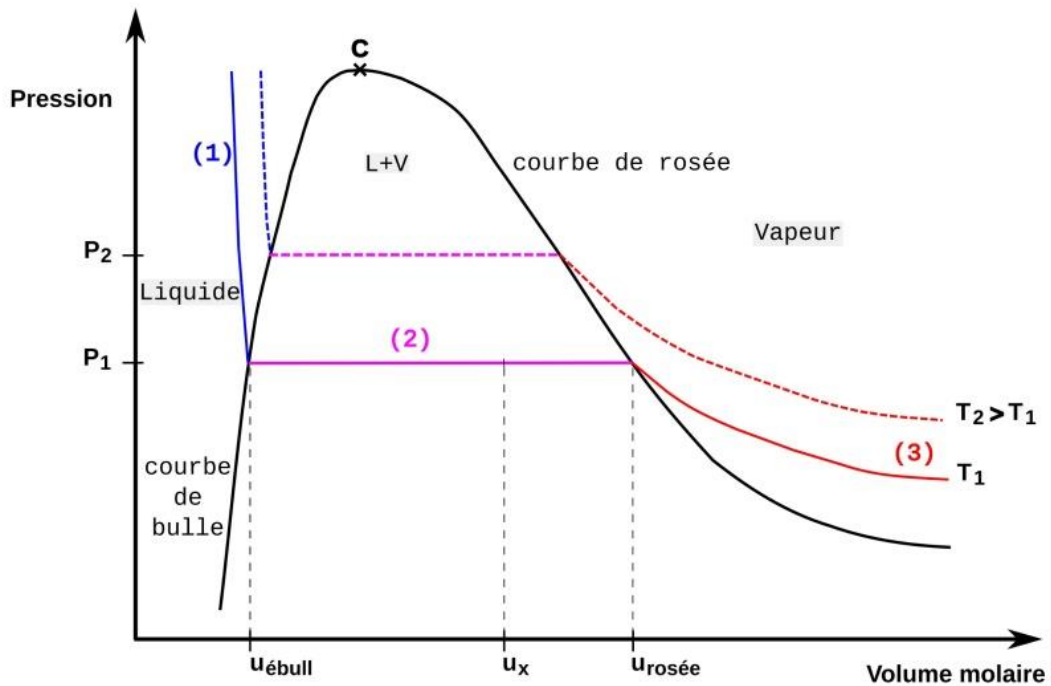


Figure (II.3) : Diagramme classique d'équilibre liquide-vapeur en représentation (P, V)

II.2.4. Équilibres Liquide-Vapeur pour les mélanges :

Comme déjà cité auparavant, l'équilibre liquide-vapeur est exprimé par l'égalité des potentiels chimiques (équation (II.1)), ou des fugacités (équation (II.2)). Il y a différentes approches pour modéliser chacune des phases. Généralement, la phase gaz est modélisée par une approche résiduelle (notée : ϕ). La phase liquide peut être modélisée par deux approches : soit ϕ , soit γ . Pour chaque approche, il y a une équation. ϕ et γ étant les coefficients de fugacité et d'activité, respectivement.

Le tableau (II.2) suivant résume les trois possibilités, avec les équations correspondantes à chaque approche.

Approche liquide-gaz	Approche gaz	Approche liquide	Equation
ϕ/ϕ (homogène)	Résiduelle	Résiduelle	$x_i \phi_i^L(T, P, x_i) = y_i \phi_i^V(T, P, y_i)$
γ/ϕ (hétérogène)		Excès symétrique	$P_i^{sat} \phi_i^{sat} x_i \gamma_i^L P_{ynt}(P) = P y_i \phi_i^V$
γ/ϕ (hétérogène)		Excès asymétrique	$x_i \gamma_i^* H_i = P y_i \phi_i^V$

Tableau (II.2) : Différentes approche pour la modélisation des équilibres liquide-vapeur des mélanges [18].

Dans le tableau (II.2), H_i représente le coefficient de Henry ; φ_i^V et φ_i^L les coefficients de fugacités des phases vapeur et liquide, respectivement ; γ_i^L le coefficient d'activité de la phase liquide ; x_i et y_i représentent les fractions molaires des phases liquide et vapeur, respectivement.

P_{ynt} représente le facteur de Poynting, qui s'exprime par l'équation (II.9) suivante :

$$P_{ynt} = \exp\left(\frac{V_i^L(P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (\text{II.9})$$

Où :

V_i^L : le volume molaire liquide du composant "i" à saturation ;

P_i^{sat} : la pression de vapeur saturante de "i".

A- Approche symétrique :

L'approche symétrique (ϕ/ϕ) fait appel au calcul des coefficients de fugacité en phase liquide comme en phase vapeur. Les coefficients de fugacité peuvent être calculés par une équation d'état. Les seules informations nécessaires sont pour chaque composant : les conditions critiques (T_c, P_c), le facteur acentrique (ω) et pour chaque couple de composants deux à deux, un coefficient d'interaction binaire (k_{ij}). L'équation d'état est à choisir, mais les coefficients d'interaction sont les plus difficiles à obtenir. Ils doivent être déterminés à partir de données expérimentales.

B- Approche asymétrique :

L'approche asymétrique (γ/ϕ) ou hétérogène fait appel au calcul des coefficients de fugacité pour la phase vapeur et au coefficient d'activité, et donc à la propriété d'excès, pour la phase liquide. Cette approche a besoin d'une relation pour calculer la tension de vapeur des composants purs. Le plus souvent l'équation d'Antoine est retenue car les données sont abondantes. Le coefficient d'activité est calculé au moyen d'un des modèles. On peut citer comme modèle de coefficient d'activité : Wilson, Margules, van Laar, Redlich-Kister, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC. Chacun de ces modèles nécessite des coefficients d'interactions binaires (k_{ij}), déterminés à partir de données expérimentales.

II.3. Qu'est-ce qu'un mélange azéotropique ?

Un azéotrope est un mélange liquide-vapeur qui atteint un point d'équilibre spécifique appelé point azéotropique ; en ce point, la composition de la phase liquide est identique à celle de la phase vapeur et le mélange se comporte comme s'il s'agissait d'un corps pur : sa

vaporisation (ou même sa condensation) se fait à une température fixe sans variation de la composition dans les deux phases, ce qui le distingue des mélanges ordinaires, dont la composition dans chaque phase change pendant le changement d'état liquide-vapeur. Thermodynamiquement, Le comportement de mélange azéotrope est lié étroitement aux interactions spécifiques entre les composants purs du mélange.

Contrairement, un mélange zéotrope présente une température variable lors du processus de vaporisation ou de condensation. La variation de la température au cours du changement d'état est significative ; cette variation provient du fait que le composant du mélange ayant la température d'évaporation la plus faible s'évapore en premier, alors que les autres composants avec des températures d'évaporation plus élevée s'évaporent en dernier. C'est pour cela qu'un mélange zéotrope de réfrigérant est identifié par un glissement de température à une pression donnée.

En réfrigération, L'utilisation de mélanges azéotropiques comme frigorigènes est d'un grand intérêt, du fait que la composition et la température du mélange restent constantes tout le long de la vaporisation (ou de la condensation) ; par conséquent, l'efficacité et les performances du système restent stables dans le temps.

II.3.1. Différents types d'azéotropes :

La position du point azéotropique d'un mélange représente le point où les courbes de bulle et de rosée du diagramme de phase (isobare ou isotherme) tangentent sans se croiser. Il est indiqué par une flèche sur la Figure (II.4). Deux types d'azéotropes existent : azéotrope positif et azéotrope négatif.

L'azéotrope positif est un point de pression maximale dans le diagramme de phase (P, xy), donc un point minimal dans le diagramme (T, xy) (Figure II.4.b)). En ce point, la déviation par rapport à l'idéalité est positive ; du point de vue thermodynamique, en ce point, l'énergie libre de Gibbs d'excès est positive ($G^{ex} > 0$).

Contrairement, l'azéotrope négatif est un point de pression minimale du diagramme de phase (P, xy) et donc un point maximal dans le diagramme (T, xy) (Figure II.4.a)) ; par conséquent, l'énergie libre d'excès, en ce point, est négative ($G^{ex} < 0$) car la déviation du mélange par rapport au mélange idéal est négative.

La figure (II.4) représente les différents types de points azéotropiques : l'azéotrope minimal (II.4a), l'azéotrope maximal (II.4b) et un cas de mélange azéotrope contenant à la fois un maximum et un minimum (figure II.4c). Ce cas reste très rare et seuls quelques systèmes

binaires ont montré cette caractéristique [19] .

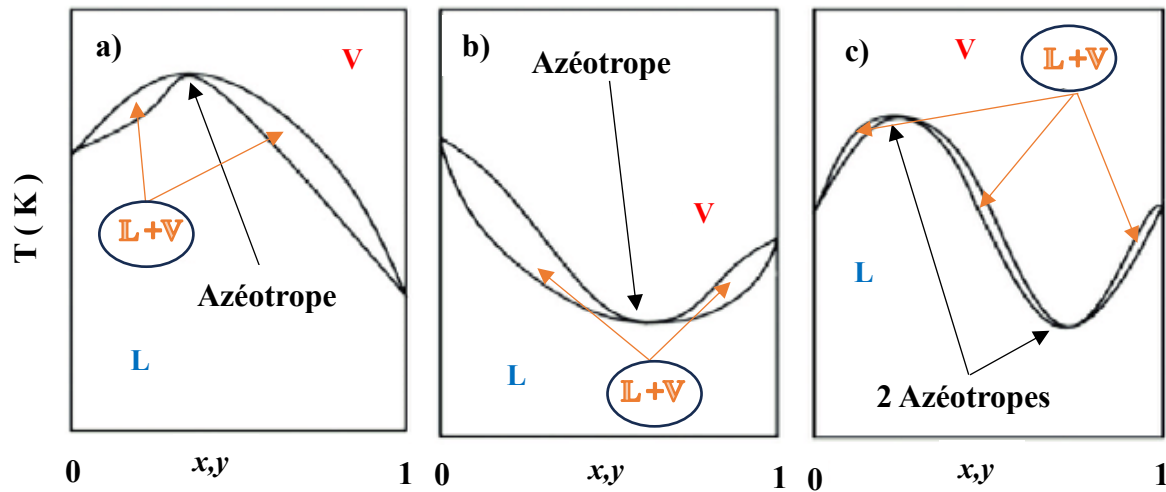


Figure (II.4) : Différents types d'azéotropes. (a) : Azéotrope minimal ; (b) : Azéotrope maximal, (c) : Poly Azéotrope ; V : phase vapeur ; L : phase liquide homogène.

II.3.2. Méthodes de détermination de l'azéotrope dans un mélange :

Comme nous l'avons souligné précédemment, le phénomène d'azéotrope représente une caractéristique très utile dans les installations de réfrigération. La détermination des coordonnées du point azéotropique des mélanges de fluides frigorigènes (pression, température et composition) représente, donc, une nécessité primordiale lors de l'étude thermodynamique d'un mélange. Deux principales méthodes permettent la détermination de ces coordonnées : la méthode expérimentale et la méthode de calcul (la modélisation).

La méthode expérimentale n'est pas toujours aisée ; elle nécessite un équipement spécialisé et reste une méthode difficile, lente et onéreuse. La méthode prédictive (de calcul) est, par conséquent, une alternative très utile, plus ou moins simple et surtout moins onéreuse.

Plusieurs méthodes prédictives ont été utilisées par différents chercheurs, se basant essentiellement sur des modèles thermodynamiques. Ces modèles utilisent des équations d'état, comme celles de Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong ou leurs équations modifiées (voir section : les équations d'état), les modèles à coefficients d'activité, comme NRTL, UNIFAC, UNIQUAC, etc..., ou bien une combinaison des deux.

La méthode de calcul est basée sur les conditions thermodynamiques au point azéotropique, données par les équations suivantes :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_i} \right)_T = 0 \quad (\text{II.10})$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_i}\right)_P = 0 \quad (\text{II.11})$$

$$x_i = y_i \quad (\text{II.12})$$

"i" étant un constituant du mélange ($i = 1, N$) ; N est le nombre de composants du mélange.

II.4. Méthodologie de calcul des propriétés thermodynamiques et des équilibres liquide-vapeur pour les mélanges :

L'étude des équilibres de phase pour le calcul des propriétés des mélanges, mettant en jeu de nombreux fluides avec des compositions variables, est un problème scientifique très complexe qui mobilise de nombreux chercheurs de très hauts niveaux, depuis des décennies. Les connaissances fondamentales sur ce sujet progressent et des bases de données, de plus en plus complètes, sont publiées et des progiciels sont mis au point.

L'étude de l'équilibre liquide-vapeur pour un mélange a besoin de mettre l'accent sur trois points essentiels :

- Le choix des équations d'état ;
- Les règles de mélange ;
- La validation expérimentale des modèles retenus.

Pour le premier point, qui est le choix des équations d'état, de nombreuses équations ont été proposées et continuent d'être mises au point ; Parmi les plus utilisées on trouve les équations d'état cubiques. Le grand intérêt des équations cubiques est qu'elles peuvent être résolues formellement, ce qui simplifie considérablement le calcul des propriétés thermodynamiques des fluides. Leur pouvoir prédictif reste cependant limité.

D'autres équations d'état, récemment proposées, pour dépasser les limites rencontrées par les équations d'état cubiques sont basées sur des développements de la mécanique statistique. Parmi celles qui connaissent aujourd'hui un grand succès, notamment pour les fluides dits associatifs contenant des liaisons hydrogène, comme l'eau, le méthanol et les hydrocarbures, citons le modèle CPA (Cubic Plus Association) qui ajoute des termes complémentaires à l'équation d'état cubique, et la famille de modèles SAFT (Statistical Associating Fluid Theory).

Dans les sections suivantes, nous allons donner un bref aperçu sur les différentes équations d'état utilisées pour le calcul des propriétés thermodynamiques et la modélisation des corps purs ainsi que les mélanges ; Nous détaillerons plus, dans le chapitre suivant, les équations

d'état du type SAFT, plus particulièrement le modèle du PC-SAFT, qui fait l'objet de la présente étude.

II.4.1. Equations d'état :

En thermodynamique, les équations d'état sont utilisées pour décrire les gaz, les liquides, les solides ainsi que les mélanges. Ce sont des équations reliant les variables d'état : la pression P , le volume V et la température T d'un corps donné ; elles sont utilisées pour caractériser l'état dans lequel se trouve la matière, dans un ensemble donné de conditions physiques. L'intérêt principal des équations d'état est de permettre le calcul de l'ensemble des propriétés thermodynamiques et des équilibres de phases des corps purs et des mélanges. Elles proposent d'exprimer la relation entre les variables P , V et T sous la forme :

$$f(P, T, V, n) = 0 \quad (\text{II.13})$$

Dans cette équation, (n) est la quantité de matière, en nombre de moles.

A l'origine, les équations d'état ont été destinées, principalement à l'étude des propriétés des corps purs. Plus tard, elles ont été utilisées pour l'étude des mélanges non polaires (Soave, 1972; Peng et Robinson, 1976) ou faiblement polaires (Huron et al., 1978 ; Graboski et Daubert, 1978). Par la suite, le développement d'autres équations d'état concernant tout type de mélanges ont pris un grand essor et se sont rapidement développées, particulièrement avec le développement de la physique statistique.

II.4.1.1. Equation d'état du gaz parfait- théorie cinétique des gaz :

L'un des premiers modèles qui a permis de comprendre le comportement d'un gaz est le modèle du gaz parfait. Ce modèle est représenté par l'équation d'état des gaz parfaits reliant la pression du gaz (P), son volume (V), sa température (T) et sa quantité de matière en nombre de moles (n). L'expression de cette équation est donnée par l'équation (II.14) donnée ci-dessous :

$$PV = nRT \quad (\text{II.14})$$

Dans cette équation, R représente la constante universelle des gaz parfaits ; sa valeur, dans le système international (S.I) est : $R = 8,314 \text{ J. mol}^{-1}.K^{-1}$.

L'équation d'état des gaz parfaits a été établie vers la fin du XVIII^{ème} siècle, suite aux travaux expérimentaux de recherche sur les gaz, entrepris par les physiciens Robert Boyle et Edme Mariotte. Ces deux chercheurs ont déduit la loi connue sous le nom de : loi de Boyle–mariotte, reliant la pression et le volume d'un gaz, à température et composition constantes, donnée par :

$$PV = \text{constante} \quad \text{à} \quad T = \text{constante} \quad (\text{II.15})$$

Cette loi, combinée à deux autres : celle de Jacques Charles (1787) et plus tard celle de Joseph-Louis Gay-Lussac (1808), a donné naissance à la loi dite loi des gaz parfaits, régie par l'équation (II.14).

Le modèle du gaz parfait est étroitement lié à la théorie cinétique des gaz. Le gaz parfait, selon cette théorie est un gaz pour lequel les interactions moléculaires sont négligeables et se limitent à des chocs élastiques, et le volume propre des molécules est négligeable (molécules considérées comme ponctuelles). La loi des gaz parfaits est applicable aux gaz réels à basse pression et à des températures modérées.

Dans la nature, Il n'existe pas de gaz véritablement idéal. Les hypothèses simplificatrices de la théorie cinétique des gaz rendent l'équation d'état des gaz parfaits non adapté pour modéliser les gaz réels et encore moins les mélanges non idéaux.

Il existe plusieurs types d'équations d'état permettant de rendre compte du comportement réel des composés purs ou des mélanges, tenant compte des interactions moléculaires et du volume non négligeable des molécules. Parmi ces équations, on peut citer :

- Les équations d'état cubiques,
- Les équations d'état du Viriel,
- Les équations d'état basées sur la thermodynamique statistique.

Dans ce qui va suivre, nous allons donner un bref aperçu sur chaque type d'équations d'état citées ci-dessus, tout en précisant leur domaine de validité. Nous détaillerons dans le chapitre suivant, le modèle d'équation d'état utilisé dans la présente étude.

II.4.1.2. Equations d'état des gaz réels :

A/- Facteur de compressibilité :

Comme cité dans la section précédente, l'équation d'état des gaz parfaits n'est pas adéquate pour représenter le comportement des gaz réels, sauf si la pression est très faible. Dans le cas contraire, les forces d'interactions moléculaires sont mises en évidence et la résultante de ces forces au voisinage de la paroi est dirigée vers l'intérieur, comme illustré dans la figure (II.4). Ainsi, la pression mesurée réellement est inférieure à celle calculée dans le cas d'un gaz parfait. Dans ce cas, le gaz est considéré comme étant réel et il est compressible.

Certains auteurs, parmi eux Johannes Diderik Van Der Waals (1870), ont essayé de proposer une correction à la loi des gaz parfaits par l'introduction d'un facteur correctif (Z), appelé

facteur de compressibilité. Ce facteur est défini par :

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (\text{II.16})$$

Le facteur de compressibilité (Z) représente la déviation du comportement d'un gaz réel par rapport à celui du gaz parfait. Soit $Z=1$ pour un gaz parfait.

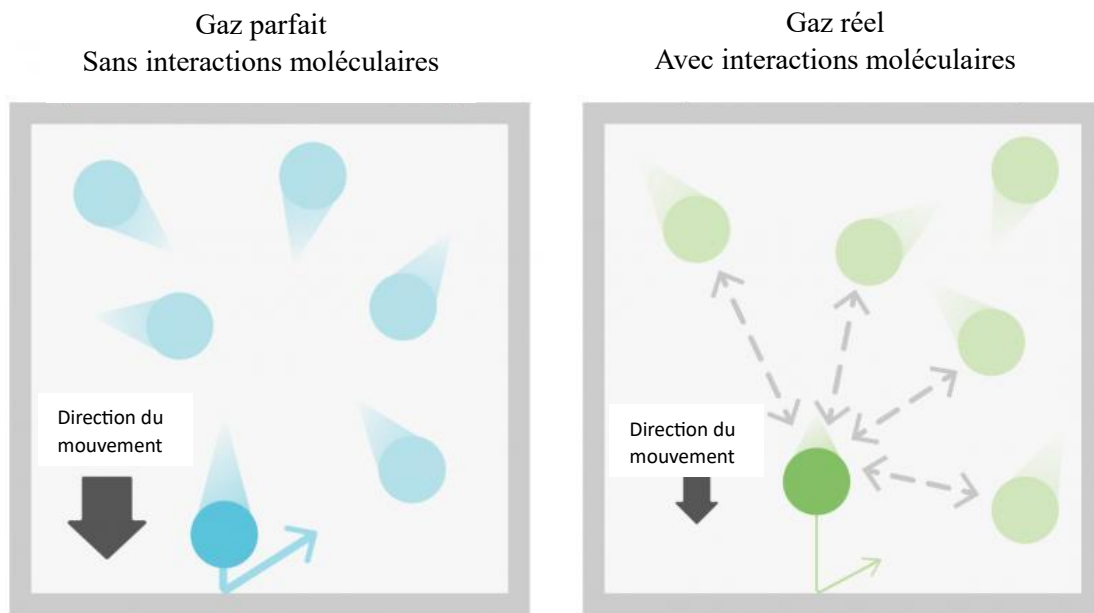


Figure (II.5) : Forces intermoléculaires dans le cas du gaz parfait et du gaz réel.

Le facteur de compressibilité dépend des paramètres réduits (pression et température), donnés par les équations (II.17) et (II.18), $Z = f(P_r, T_r)$.

A chaque gaz réel correspond un diagramme de compressibilité où le facteur (Z) est représenté en fonction de la pression réduite (P_r), avec la température réduite (T_r) comme incrément. La figure (II.5) représente le facteur (Z) pour quelques éléments simples. Ce diagramme est connu sous le nom de diagramme d'Amagat normé ou diagramme de compressibilité. Les paramètres réduits sont donnés par :

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (\text{II.17})$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (\text{II.18})$$

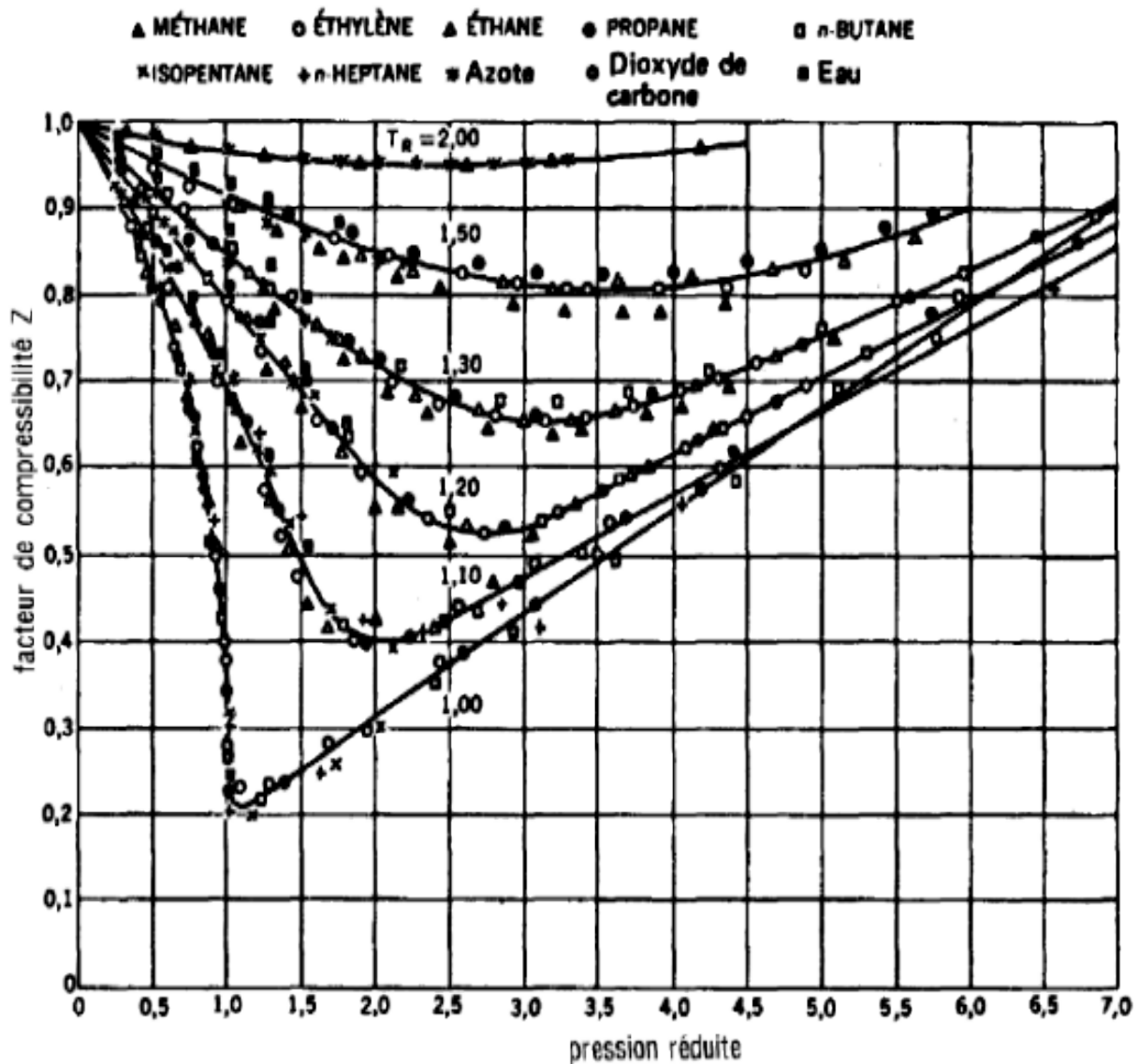


Figure (II.6) : Diagramme de compressibilité pour quelques éléments simples.

Le facteur de compressibilité est une grandeur intensive adimensionnelle. Pour un fluide réel, mélange ou corps pur, (Z) varie généralement entre 0,2 et 1,2 selon la nature du fluide et les conditions opératoires. Ce facteur est souvent utilisé comme variable dans les équations d'état.

B/- Equations d'état cubiques :

Le terme équation d'état cubique sous-entend que l'équation est sous la forme d'un polynôme du troisième degré en fonction du volume (V) ou du facteur de compressibilité (Z). En 1910, le physicien Hollandais Johannes Diderik Van Der Waals a reçu le prix Nobel pour ses travaux sur les gaz réels. Celui-ci a proposé, en 1873, la première équation d'état cubique. Cette équation d'état a été fondamentale pour comprendre le comportement des fluides en

thermodynamique. Elle décrit bien les gaz monoatomiques et relativement moins bien les gaz polyatomiques de faible densité ; pour les gaz à haute densité, l'écart par rapport à l'expérience devient très important.

Par rapport à l'équation d'état des gaz parfaits, l'équation de Van Der Waals présente une correction sur la pression et sur le volume à l'aide de deux coefficients (a) et (b).

La forme la plus classique de cette équation, pour un composé pur, est :

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

Dans l'équation (II.19), la pression (P) est la somme d'un terme d'attraction ($P_{att.}$) tenant compte de la pression interne en utilisant le paramètre (a) et d'un terme de répulsion ($P_{rép.}$) tenant compte du volume des molécules, en utilisant le paramètre (b), appelé covolume, comme donné par l'équation (II.20) suivante :

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = P_{rép.} + P_{att.} \quad (\text{II.20})$$

Les deux paramètres (a et b) sont des constantes qui dépendent de l'espèce étudiée ; Ils sont déterminés à partir des grandeurs critiques (température critique : T_c et pression critique : P_c) et sont donnés par les équations (II.21) et (II.22) suivantes :

$$a = \frac{27}{64} \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (\text{II.21})$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{II.22})$$

Le facteur de compressibilité critique est défini par :

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} \quad (\text{II.23})$$

T_c et P_c étant, respectivement, la température et la pression critiques, définis à partir des conditions suivantes :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (\text{II.24})$$

L'équation d'état de Van Der Waals prédit le facteur de compressibilité critique, défini par l'équation (II.23), à la valeur $Z_c = 0,375$. Cette valeur est relativement élevée par rapport à celle des fluides réels qui possèdent en général un facteur de compressibilité inférieur 0,29. La différence a conduit de nombreux chercheurs à tenter de modifier la forme de l'équation de Van Der Waals afin d'améliorer sa précision.

Parmi les modifications apportées à l'équation d'état de Van Der Waals, il y a celles qui ont touché le terme attractif et il y a d'autres qui ont touché le terme répulsif. Ces modifications ont

ouvert la voie à d'autres équations empiriques d'améliorer sensiblement la prédiction des données (P, V, T) d'un grand nombre de fluides. Ce type d'équations, qui ont connues un grand succès dans l'industrie chimique et pétrochimique, sont celles dont l'amélioration a été apportée principalement au terme attractif de l'équation (II.20).

Parmi les équations d'état les plus utilisées dans le domaine industriel et qui partagent la même forme que celle de Van Der Waals, on peut citer : l'équation d'état de Redlich-Kwong (RK), de Soave-Redlich-Kwong (SRK) et de Peng-Robinson (PR). Celles-ci s'expriment selon l'équation généralisée (II.25) suivante :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2+uV+wb^2} \quad (\text{II.25})$$

Avec :

$$a = \Omega_a \frac{(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T) \quad (\text{II.26})$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{II.27})$$

Les valeurs des facteurs (u , w , $\alpha(T)$, Ω_a , Ω_b) des équations (II.25), (II.26) et (II.27), pour chacune des équations d'état (RK), (SRK) et (PR), sont données dans le tableau (II.3) suivant :

Equation d'état	u	w	$\alpha(T)$	Ω_a	Ω_b
RK	1	0	$\frac{1}{\sqrt{T}}$	0,42748	0,08664
SRK	1	0	$[1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$ Avec : $m = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$	0,42748	0,08664
PR	2	-1	$[1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$ Avec: $m = 0,37464 + 1,54226\omega + 0,26992\omega^2$	0,45724	0,07780

Tableau (II.3) : Valeurs des coefficients de l'équation (II.25) pour quelques équations d'état[20]

ω représente le facteur acentrique, proposé par Pitzer en 1955. Ce facteur tient compte de la non sphéricité de la molécule ; pour les molécules sphériques, comme les gaz rares et le méthane, ce facteur est pratiquement nul. Le facteur acentrique ω est une grandeur sans dimensions, défini à partir de la pression de vapeur saturante (P_r^{sat}) à une température réduite de 0,7 (70 % de la température critique du fluide) ; Il est donné par l'équation :

$$\omega = -\log(P_r^{sat})_{(T_r=0,7)} - 1 \quad (\text{II.28})$$

T_r et P_r étant, respectivement, la température et la pression réduite du fluide, données par les équations (II.17) et (II.18).

Une forme équivalente à l'équation (II.25), appelée la forme cubique, est :

$$Z^3 - (1 + B - uB)Z^2 + (A + wB^2 - uB - uB^2)Z - AB - wB^2 - wB^3 = 0 \quad (\text{II.29})$$

Avec :

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (\text{II.30})$$

Et :

$$B = \frac{bP}{(RT)} \quad (\text{II.31})$$

On remarque que les équations d'état cubiques peuvent présenter trois solutions réelles ; les solutions extrêmes correspondant aux volumes molaires (ou au coefficient Z) des phases liquides et gaz. Ci-dessous, quelques détails importants pour chacune des équations d'état les plus utilisées dans le domaine industriel.

a) Equation d'état de Redlich Kwong (1949)[21]:

Parmi les plus anciennes des modifications apportées à l'équation de Van Der Waals, citons celle qui a connu le plus grand succès ; c'est l'équation d'état de Redlich et Kwong (RK). En fonction du coefficient de compressibilité (Z), cette équation est de la forme :

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RT^{1,5}(V+b)} \quad (\text{II.32})$$

De la même manière que pour l'équation d'état de Van Der Waals, les coefficients a et b sont déterminées par le critère que doit vérifier toutes les équations d'état au point critique, donné par l'équation (II.24). Ces coefficients a et b sont donnés par les équations (II.26) et (II.27) et les constantes sont données dans le tableau (II.3).

La forme cubique de l'équation (RK) est la suivante :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (\text{II.33})$$

Les coefficients A et B sont données, respectivement, par les équations (II.30) et (II.31). L'apparition de l'équation d'état (RK) a constitué, au début des années cinquante, une révolution pour le calcul des propriétés thermodynamiques des gaz car elle permet de prévoir le comportement de la phase gaz avec de faibles écarts par rapport aux valeurs expérimentales. Cependant, d'importants écarts sont observés lors de la prédiction des propriétés

thermodynamiques de la phase liquide, ce qui ne lui permet pas de prédire les équilibres liquide-vapeur.

b) Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong (1972) [22]:

Le succès de l'équation originale de Redlich et Kwong a encouragé de nombreux chercheurs à améliorer sa précision et son extension à la prédiction des propriétés thermodynamiques de la phase liquide. Soave a proposé de remplacer le terme $\frac{a}{T^{1,5}}$ par un terme général, dépendant de la température : le terme $a(T)$.

L'équation de Soave-Redlich-Kwong (SRK) peut être considérée comme étant la plus performante des modifications de l'équation originale (RK). Son expression, en fonction de (Z) est :

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a(T)}{RT(V+b)} \quad (\text{II.34})$$

Avec :

$$a(T) = a \cdot \alpha(T) \quad (\text{II.35})$$

Les coefficients a et b sont donnés par les équations (II.26) et (II.27) ; le terme $\alpha(T)$ et les constantes sont données dans le tableau (II.3).

La forme cubique de l'équation (SRK) est :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (\text{II.36})$$

Les coefficients A et B sont données, respectivement, par les équations (II.30) et (II.31).

L'équation d'état (SRK) tient compte de l'influence de la nature du fluide par l'intermédiaire du facteur (m) (voir tableau (II.3)), qui est une fonction du facteur acentrique (ω), donné par l'équation (II.28). L'introduction du terme correctif $\alpha(T)$ (appelé communément la fonction alpha) a donné un grand essor à l'utilisation de cette équation d'état dans l'industrie des hydrocarbures.

L'équation (SRK) est très utile et recommandée pour les applications dans les procédés pétrochimiques et dans la modélisation des hydrocarbures. Avec l'équation de Peng-Robinson (donnée ci-dessous), cette équation est essentielle et relativement irremplaçable pour les calculs des équilibres liquide-vapeur sous pression.

c) Equation d'état de Peng Robinson (1976) [23]:

L'équation d'état (SRK) a présenté certaines lacunes ; parmi les plus importantes, c'est l'incapacité de générer des valeurs satisfaisantes pour la densité de la phase liquide. La déviation, dans ce cas précis, varie de 7% pour les températures réduites inférieures à 0,65 jusqu'à 27% au voisinage du point critique. L'équation d'état de Peng et Robinson (PR) a été proposée afin de pallier aux insuffisances de l'équation (SRK) lors de la prédiction de la densité de la phase liquide.

La forme de l'équation de (PR) est :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (\text{II.37})$$

Les coefficients a et b sont donnés par les équations (II.26) et (II.27) et les constantes sont données dans le tableau (II.3).

La forme cubique de l'équation (PR) est la suivante :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{II.38})$$

Les coefficients A et B sont données, respectivement, par les équations (II.30) et (II.31).

La modification de Peng et Robinson a amélioré sensiblement la prédiction de la densité liquide dont les écarts varient entre 5% pour des températures réduites inférieures à 0.65 à 15% au voisinage du point critique. L'équation de (PR) a eu un succès aussi retentissant que l'équation (SRK), aussi bien dans des applications scientifiques qu'industrielles. Cette équation est recommandée pour les calculs d'équilibres liquide-vapeur des hydrocarbures sous pression (application en pétrochimie, au gaz naturel).

d) Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson généralisées (1995) :

Dans les équations d'état (SRK) et (PR), la fonction alpha introduite par Soave est calculée à une température réduite égale à 0,7 seulement. Dans les équations (SRK) et (PR) généralisées, Twu et al. [24] ont proposé d'exprimer α en fonction de la température réduite (T_r) et du facteur acentrique (ω). Cette expression est donnée par :

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \omega(\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) \quad (\text{II.39})$$

La variation de la fonction α en fonction de la température réduite est donnée par l'équations suivantes [25]:

$$\alpha = T_r^L \exp M(1 - T_r^N) \quad (\text{II.40})$$

M , N et L étant des constantes ;

Dans le cas de l'équation de Peng-Robinson, nous avons :

$$\alpha^{(0)} = T_r^{-0,171813} \exp[0,125283(1 - T_r^{1,77634})] \quad (\text{II.41})$$

$$\alpha^{(1)} = T_r^{-0,607352} \exp[0,511614(1 - T_r^{2,20517})] \quad (\text{II.42})$$

Dans le cas de l'équation de Soave-Redlich-Kwong, nous avons :

$$\alpha^{(0)} = T_r^{-0,201158} \exp[0,141599(1 - T_r^{2,29528})] \quad (\text{II.43})$$

$$\alpha^{(1)} = T_r^{-0,661450} \exp[0,500315(1 - T_r^{2,63165})] \quad (\text{II.44})$$

La fonction alpha est linéaire en fonction du facteur acentrique (ω), ce qui présente l'avantage de pouvoir extrapoler pour les hydrocarbures lourds, les fractions pétrolières ou les condensats [26]. La nouvelle forme de la fonction alpha permet de reproduire, de manière plus précise, la tension de vapeur et présente l'avantage de reposer sur la loi des états correspondants.

Le domaine d'application des équations d'état (PR) et (SRK) modifiées, dans l'industrie, est le raffinage, particulièrement la simulation des réservoirs. Ces deux équations ont l'avantage de nécessiter peu de données expérimentales (les coordonnées critiques et le facteur acentrique), un temps de simulation assez court et surtout une bonne estimation des équilibres liquide-vapeur pour les hydrocarbures. Cependant, ces équations présentent plusieurs limitations : les densités des liquides sont incorrectement évaluées et les paramètres ne sont pas applicables pour des fluides polaires ; de plus, les résultats obtenus au voisinage du point critique ne sont pas très satisfaisants, à moins d'appliquer des corrections dues aux fluctuations de densité dans cette région.

C/- Equations d'état non cubiques - Equation d'état du Viriel :

Parmi les équations d'états non cubiques les plus utilisées dans le calcul des propriétés thermodynamiques des mélanges de fluides et dans la simulation des équilibres liquide-vapeur se trouve l'équation d'état du Viriel. Elle est sous forme d'un polynôme d'ordre « n » en fonction du rapport $\left(\frac{1}{V_m}\right)$ (V_m étant le volume molaire) ou bien en fonction de la pression. Son expression générale est :

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots \quad (\text{II.45})$$

Où :

P : la pression du fluide ;

V_m : son volume molaire ;

Z : le coefficient de compressibilité ;

T : la température absolue ;

R : la constante universelle des gaz parfaits ;

$B(T)$, $C(T)$, $D(T)$ sont, respectivement, le second, le troisième, le quatrième coefficient du Viriel. Ces coefficients dépendent seulement de la température, pour le corps pur et ont une signification physique, contrairement aux coefficients des équations d'état classiques.

L'autre forme de l'équation du Viriel est :

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (\text{II.46})$$

Avec B' , C' , D' ... des coefficients du Viriel, en relation avec les coefficients $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$.

Les coefficients du Viriel tiennent compte des interactions moléculaires. Chaque coefficient supplémentaire améliore la précision de l'équation. En fonction des conditions opératoires, cette équation peut donc être tronquée au second, au troisième, au quatrième...terme, selon le domaine de pression, ou de volume, que l'on désire représenter.

On remarque que, tronquée au premier terme, cette équation donne l'équation d'état du gaz parfait. Par conséquent, le coefficient $B(T)$ donne le comportement le plus proche du gaz parfait ; il est, donc déterminé par la limite de la différence entre le gaz réel et le gaz idéal lorsque le volume molaire tend vers l'infini ; soit :

$$B = \lim_{V_m \rightarrow \infty} \left(V_m - \frac{RT}{P} \right) \quad (\text{II.47})$$

Les différentes équations du Viriel, tronquées à un terme inférieur à 4, ne sont pas capables de modéliser les phases denses (phase vapeur, par exemple) ; ceci a conduit plusieurs chercheurs à porter des modifications à ce développement du Viriel, pour améliorer et agrandir son domaine de validité. Parmi ces modifications, on peut citer :

- Equation de Benedict Webb Rubin (BWR);
- L'équation BWR modifiée par Soave ;

- L'équation BWR modifiée par Starling ;
- L'équation de Lee-Kesler, et autres.

Toutes ces équations sont sous forme de développement limités, utilisées dans un domaine d'application bien précis, principalement le domaine des hydrocarbures liquides, selon la validité de la loi correspondante.

II.4.2. Application des équations d'état aux mélanges :

La modélisation des équilibres de phases dans les mélanges de fluides est essentielle pour comprendre et prédire la répartition des composants entre les différentes phases. Cette modélisation est largement utilisée dans les industries chimiques, pétrochimiques, pharmaceutiques et environnementales, ainsi que dans la recherche en thermodynamique et le génie des procédés. Lorsqu'on cherche à représenter les propriétés thermodynamiques d'un mélange de fluides, il faut commencer par choisir une équation d'état appropriée pour les différents fluides, puis se donner des règles de mélange permettant le calcul des coefficients de l'équation d'état choisie, à partir de ceux des corps purs.

Les règles de mélanges sont des relations mathématiques utilisées pour estimer les propriétés thermodynamiques des mélanges de fluides à partir des propriétés individuelles de leurs composants purs. Leur choix dépend du type de fluide, des interactions intermoléculaires et des données disponibles. On distingue deux grandes catégories de règles de mélanges : des règles de mélanges simples, encore appelées règles de mélange classiques, et des règles de mélanges complexes. Nous allons détailler, ci-dessous, chaque type de règles de mélange, donner leurs équations et préciser leur domaine d'application.

II.4.2.1. Règles de mélanges classiques :

Les plus simples règles de mélanges sont celle qui permettent de calculer les coefficients (a) et (b) des équations d'état cubiques par la moyenne linéaire, tels que :

$$a_m = \sum x_i a_i \quad (\text{II.48})$$

$$b_m = \sum x_i b_i \quad (\text{II.49})$$

L'équation (II.49) est souvent utilisée de par sa simplicité [27], tandis que l'équation (II.48) est rarement employée car elle ne tient pas compte des interactions mutuelles des corps purs composants le mélange. L'utilisation simultanée des deux équations conduit, dans la plupart des cas à des résultats en mauvaises concordance avec les valeurs expérimentales.

Un autre type de règles de mélanges classiques sont celles de Van Der Waals. Elles sont appelées quadrature de van der Waals et sont les plus utilisées. Ce modèle est utilisé pour ajuster les paramètres (a) et (b) des équations d'état cubiques, pour des mélanges non idéaux ou faiblement polaires, avec des coefficients dit d'interactions binaire, notés (k_{ij} et l_{ij}), qui ajustent les interactions croisées entre les différents composants i et j du mélange. Elles sont données par les équations suivantes :

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (\text{II.50})$$

Où :

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{II.51})$$

Et :

$$b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (\text{II.52})$$

Où :

$$b_{ij} = \frac{1}{2} \sqrt{b_i b_j} (1 - l_{ij}) \quad (\text{II.53})$$

En général, l_{ij} est pris égal à zéro. Par conséquent, les équations (II.52 et II.53) sont très rarement utilisées et sont remplacées par l'équation (II.49), pour le calcul du coefficient b_m (l'indice m représente le mélange).

Les règles de mélanges classiques ne s'appliquent qu'aux mélanges non ou faiblement polaires. C'est-à-dire, elles sont valables dans le même domaine d'application que les équations dont elles dérivent. Cependant, dans le domaine industriel, nous avons tendance à manipuler des mélanges de fluides plus ou moins complexes. Pour cela, plusieurs auteurs proposent d'autres alternatives, comme les règles de mélanges dites complexes, que nous présentons ci-dessous.

II.4.2.2. Règles de mélanges complexes :

Une nouvelle génération de règles de mélange a été introduite par Vidal (1978) et plus tard par Huron et Vidal (HV (1979)) [28]. Ce type d'équations est une combinaison d'équation d'état cubique et d'un modèle de coefficient d'activité, ce qui permet de couvrir un large domaine de pression, éventuellement le proche critique. La méthode proposée consiste à dériver des règles de mélange pour les équations d'état à partir de modèles d'énergie libre d'excès de Gibbs.

La méthode de Huron et Vidal repose sur trois hypothèses :

• Premièrement, l'énergie libre d'excès de Gibbs calculée à partir d'une équation d'état à pression infinie est égale à une énergie libre d'excès de Gibbs calculée à partir d'un modèle de coefficient d'activité en phase liquide.

- Deuxièmement, le paramètre de covolume b est égal au volume V à pression infinie.
- Troisièmement, le volume d'excès est nul.

En équations, on écrit :

$$P \rightarrow \infty \Rightarrow V \rightarrow b \quad \text{et} \quad G^{ex} \rightarrow G_Y^{ex} \quad (\text{II.54})$$

Et on aura, donc pour les règles de mélange de Huron et Vidal :

$$a_m = b_m \left[\sum x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{G_Y^{ex}(T, x_i)}{C} \right] \quad (\text{II.55})$$

et

$$b_m = \sum x_i b_i \quad (\text{II.56})$$

C étant une constante qui dépend de l'équation d'état choisie.

L'expression de l'énergie libre d'excès de Gibbs est obtenue à partir d'une équation d'état, par l'expression :

$$G^{ex} = RT(\ln \varphi - \sum x_i \ln \varphi_i) \quad (\text{II.57})$$

Dans cette équation, φ et φ_i sont, respectivement, les coefficients de fugacité du mélange et du constituant i pur de ce mélange.

Ces règles de mélanges, applicables avec les modèles des coefficients d'activité de Wilson, NRTL, UNIFAC ou UNIQUAC, donnent des résultats très satisfaisants pour des mélanges fortement non idéaux.

Une faiblesse de la règle de mélange de Huron-Vidal est que l'énergie libre d'excès de Gibbs de l'équation d'état à pression proche de la pression atmosphérique diffère de celle à pression infinie [27]. Par conséquent, la règle de mélange de Huron-Vidal a du mal à traiter les données à basse pression. Plusieurs propositions ont été rapportées pour surmonter cette difficulté comme celles de Lermite et Vidal (1992) [29] et de Soave et al. (1994) [30]. Celles qui ont connues un grand succès, ce sont les règles de mélange établies par Michelsen et al. (1990) [31], [32] connues sous le nom : règles de mélange de Huron et Vidal modifiées : MHV1 puis MHV2. Ces relations permettaient d'utiliser les tables des coefficients d'activité déjà existantes,

et aussi de faire des prédictions avec la méthode de contribution de groupe UNIFAC même en l'absence de données expérimentales.

Les règles de mélange MHV1 et MHV2, établies par Michelsen et al. font référence à une pression nulle ($P \rightarrow 0$) en utilisant l'équation d'état (SRK) ; elles sont données pour les équations suivantes :

(MHV1)

$$\alpha = \sum x_i \alpha_i + \frac{1}{q_1} \left[\frac{G_Y^{ex}(T, P=0, x_i)}{RT} + \sum x_i \ln \left(\frac{b_m}{b_i} \right) \right] \quad (\text{II.58})$$

Avec : $q_1 = -0,593$

(MHV2)

$$q_1(\alpha - \sum x_i \alpha_i) + q_2(\alpha^2 - \sum x_i \alpha_i^2) = \frac{G_Y^{ex}(T, P=0, x_i)}{RT} + \sum x_i \ln \left(\frac{b_m}{b_i} \right) \quad (\text{II.59})$$

Avec : $q_1 = -0,478$ et $q_2 = -0,0047$.

Dans ces deux équations, on a :

$$\alpha = \frac{a_m}{b_m RT} \quad (\text{II.60})$$

$$\alpha_i = \frac{a_i}{b_i RT} \quad (\text{II.61})$$

$$b_m = \sum x_i b_i \quad (\text{II.62})$$

En général, l'utilisation des états standards de pression infinie ou de pression nulle pour le mélange dans l'équation d'état conduit à des incohérences avec le résultat de la mécanique statistique, selon lequel le deuxième coefficient du viriel doit être une fonction quadratique de la composition. En 1992, Wong et Sandler [33] ont développé des règles de mélange afin de pallier à cette incohérence. Soient :

$$a_m = b_m \left[\sum x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{G_Y^{ex}(T, P \rightarrow \infty, x_i)}{C} \right] \quad (\text{II.63})$$

$$b_m = \frac{\sum \sum x_i x_j \left(b_m - \frac{a_m}{RT} \right)}{1 - \left(\frac{G_Y^{ex}(T, P \rightarrow \infty, x_i)}{RT} + \sum x_i \left(\frac{a_i}{b_i RT} \right) \right)} \quad (\text{II.64})$$

Avec C une constante dont la valeur dépend de l'équation d'état choisie.

Soit : $C = \frac{1}{\sqrt{2}(\sqrt{2}-1)}$ pour l'équation d'état de Peng-Robinson.

Nous avons cité ci-dessus les principales règles de mélange utilisées pour modéliser les propriétés thermodynamiques et les équilibres liquide-vapeur des différents mélanges utilisés dans l'industrie. Les règles de mélange complexes sont des approches avancées permettant d'ajuster les paramètres des équations d'état aux caractéristiques particulières des mélanges non idéaux, à la différence des règles de mélange simples, qui reposent généralement sur des moyennes arithmétiques ou géométriques des paramètres purs. Les règles de mélange complexes ajoutent des termes correctifs pour mieux représenter les interactions spécifiques entre molécules dissemblables, notamment dans les mélanges polaires ou associatifs.

II.4.3. Equations d'état des fluides associatifs :

Un autre type d'équations d'état, dont les bases proviennent de la mécanique statistique, sont les équations d'état des fluides associatifs. Ce type d'équations, applicable pour des fluides et des mélanges de fluides complexes, prennent en considérations tous les types d'interactions moléculaires, non seulement les interactions à longue portée, comme les forces de Van Der Waals, mais aussi les interactions de courte portée qui favorisent la formation de paires ou de petits groupements de molécules.

Les équations d'état des fluides associatifs, sont des modèles thermodynamiques décrivant le comportement de fluides qui sont composés de molécules formant des liaisons spécifiques, comme les liaisons hydrogène, par exemple, ou des interactions directionnelles fortes. Ces interactions permettent aux molécules de s'associer entre elles temporairement ou bien de former des structures plus complexes. Ce type d'équation d'état permet de prédire les propriétés thermodynamiques (énergie libre ou enthalpie) ainsi que les équilibres de phase (liquide-vapeur et liquide-liquide) en incluant des termes spécifiques pour représenter les interactions directionnelles ou associatives.

Plusieurs équations d'états ont été établies à la base de la théorie des fluides associatifs ; parmi ces équations, on peut citer [27]:

- APACT (Associated Perturbed Chain Theory);
- SAFT (Statistical Associating Fluid Theory);
- SSAFT (Simplified Statistical Associating Theory);
- HS-SAFT (Hard Sphere Statistical Associating Theory);
- LJ-SAFT (Lennard-Jones Statistical Associating Theory);
- SW-SAFT (Square-Well Statistical Associating Theory);

La structure générale des équations d'état des fluides associatifs, basée sur la théorie de Wertheim, a la forme générale suivante :

$$A = A^{idéal} + A^{segment} + A^{chaine} + A^{associatif} \quad (II.65)$$

Où :

A : représente l'énergie libre d'Helmholtz (parfois notée F) ;

$A^{idéal}$: représente l'énergie libre d'Helmholtz pour le gaz idéal ;

Les termes : $A^{segment}$, A^{chaine} et $A^{associatif}$ représentent, respectivement, les contributions, en termes d'énergie libre, des interactions de segment, de chaîne et de l'association moléculaire.

Dans notre travail, nous avons utilisé l'équation d'état SAFT, spécialement le modèle du PC-SAFT, pour l'étude de l'équilibre de phase et pour la détermination de la position de l'azéotrope de plusieurs mélanges de réfrigérants. Nous détaillerons la théorie de ce modèle thermodynamique dans le chapitre suivant.

II.5. Conclusion :

D'importants progrès ont été accomplis dans le développement des équations d'état, avec l'apparition de nombreuses formules empiriques très efficaces pour calculer le comportement de phase des fluides simples. Toutefois, les molécules complexes nécessitent une approche plus avancée. Ainsi, pour répondre aux défis posés par ces grandes molécules, les équations d'état intègrent de plus en plus une base théorique renforcée, particulièrement avec l'évolution de la mécanique statistique. Les nouvelles équations d'état sont devenues indispensables pour calculer avec précision les équilibres de phase des fluides et de leurs mélanges. Leur développement a été grandement renforcé par des avancées dans la compréhension des interactions intermoléculaires et par les données de simulation moléculaire, qui jouent un rôle crucial dans l'amélioration de leur précision. La prédiction du comportement de phase des mélanges reste cependant un défi important, limité par notre connaissance des interactions entre molécules différentes et un domaine où les données de simulation moléculaire sont également prometteuses pour de futurs progrès.

Bibliographie

- [1] Baptiste Bouillot, « Introduction aux méthodes thermodynamiques pour le génie des procédés. Choix d'un modèle thermodynamique et simulation » Version 2020-2021.
- [2] V. Plee, « Prédiction du comportement de phases et des enthalpies de mélange de gaz naturels atypiques contenant de l'argon, du monoxyde de carbone et de l'hélium » Thèse de Doctorat, Université de Lorraine (2014).
- [3] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, "the properties of gases and liquids" Fourth edition. Mc Graw-Hill, inc. (1987).
- [4] Otto. Redlich and J. N. S. Kwong, "On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions" Chem Rev, vol. 44, no. 1, 233–244, Février (1949).
- [5] G. Soave, "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state" Chem. Eng. Sci., vol. 27, no. 6, 1197–1203, Juin (1972).
- [6] D.-Y. Peng and D. B. Robinson, "A New Two-Constant Equation of State," Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, vol. 15, no. 1, 59–64, Février (1976).
- [7] C. H. Twu, J. E. Coon, and J. R. Cunningham, "A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 1. Peng-Robinson equation," Fluid Phase Equilib., vol. 105, no. 1, 49–59, Mars (1995).
- [8] F. Souahi, S. Sator, S. A. Albane, F. K. Kies, and C. E. Chitour, "Development of a new form for the alpha function of the Redlich-Kwong cubic equation of state," Fluid Phase Equilib., vol. 153, no. 1, 73–80, Novembre (1998).
- [9] S. Sator and C. E. Chitour, "Modification des équations d'état pour une meilleure prédiction des propriétés thermodynamiques des pétroles bruts," Oil & Gas Science and Technology, vol. 56, no. 4, 357–364, Juillet (2001).
- [10] Y. S. Wei and R. J. Sadus, "Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria," AIChE Journal, vol. 46, no. 1, 169–196, Janvier (2000).
- [11] M.-J. Huron and J. Vidal, "New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures," Fluid Phase Equilib., vol. 3, no. 4, 255–271, Janvier (1979).
- [12] C. Lermite and J. Vidal, "A group contribution equation of state for polar and non-polar compounds," Fluid Phase Equilib., vol. 72, 111–130, Mars (1992).
- [13] G. S. Soave, A. Bertucco, and L. Vecchiato, "Equation-of-State Group Contributions from Infinite-Dilution Activity Coefficients" Ind. Eng. Chem. Res., vol. 33, no. 4, 975–980, Avril (1994).
- [14] M. L. Michelsen, "A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state" Fluid Phase Equilib., vol. 60, no. 1–2, 213–219, Octobre (1990).
- [15] S. Dahl and M. L. Michelsen, "High-pressure vapor-liquid equilibrium with a UNIFAC-based equation of state" AIChE Journal, vol. 36, no. 12, 1829–1836, Decembre (1990).

- [16] D. S. H. Wong and S. I. Sandler, "A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state" AIChE Journal, vol. 38, no. 5, 671–680, Mai (1992).

Chapitre III :

Modèle thermodynamique du PC-SAFT.

**Bases théoriques et
application au calcul du
point azéotropique des
mélanges ternaires.**

Chapitre III :**Modèle thermodynamique du PC-SAFT.****Bases théoriques et application au calcul du point azéotropique
des mélanges ternaires.****Sommaire :**

III.1. Introduction	61
III.2. Origine du modèle thermodynamique du PC-SAFT	61
III.2.1. Théorie des perturbations	62
III.2.2. Théorie de l'association de Wertheim	62
III.2.3. Equation d'état SAFT	64
III.2.4. Représentation des molécules dans la théorie SAFT	67
III.2.5. Equation d'état du PC-SAFT	69
III.3. Etude des mélanges ternaires par le modèle du PC-SAFT	73
III.3.1. Présentation du modèle du PC-SAFT proposé	74
III.3.2. Paramètres proposés pour le modèle du PC-SAFT	78
III.3.3. Méthode de calcul des équilibres liquide-vapeur	78
III.3.4. Détermination du point azéotropique	79
III.4. Conclusion.....	80
Bibliographie.	

III.1. Introduction :

Une équation d'état des fluides associatifs est une relation mathématique reliant la pression, le volume et la température d'un fluide en tenant compte explicitement de l'effet de l'association moléculaire. Le modèle SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) est une famille de modèles thermodynamiques des fluides associatifs. Ce sont des équations modernes de plus en plus utilisées dans différentes industries, du fait de leur bonne précision et de leur large domaine d'application (industries pétrolières, des polymères, des liquides ioniques, etc...). Le modèle SAFT est un outil puissant de modélisation des propriétés thermodynamiques et des équilibres de phases de fluides complexes. Ce modèle a la capacité de représenter les différents types d'interactions moléculaires, particulièrement pour des fluides polaires.

Les équations d'état SAFT sont basées sur les modèles théoriques d'association de Wertheim, publiés dans une série d'articles entre 1984 et 1986 [34],[35],[36]. Le modèle SAFT a été développé en 1989 à la base des travaux de Chapman [37]. Il comprend plusieurs variantes d'équations d'état, tel que : SAFT original, PC-SAFT (Perturbed Chain-SAFT), SAFT-VR (Variable Range SAFT), CPA (Cubic Plus Association), etc....

Nous allons présenter, dans ce chapitre, la théorie de base du modèle thermodynamique SAFT, à savoir la théorie de Wertheim, basée sur la théorie des perturbations. Nous allons présenter, également dans le présent chapitre, les équations de base du modèle du PC-SAFT original, variante du modèle SAFT, ainsi que le modèle PC-SAFT proposé, avec la méthode de calcul de ses paramètres. Enfin, nous détaillerons les étapes de calcul des équilibres liquide-vapeur et de la position de l'azéotrope, pour les différents mélanges étudiés, par le modèle thermodynamique proposé.

III.2. Origine du modèle thermodynamique du PC-SAFT :

Le modèle PC-SAFT (Perturbed-Chain for Statistical Associating Fluid Theory), est une extension de la théorie statistique des fluides associatifs SAFT qui a été développé pour modéliser les propriétés thermodynamiques des fluides complexes, tel que les polymères et les mélanges non idéaux. Son origine vient des travaux théoriques sur des équations d'état basées sur la mécanique statistique. Ce modèle thermodynamique a été introduit, en 2001, par Gross et Sadowski [38], pour mieux représenter les fluides polymériques ainsi que d'autres fluides complexes. Ces deux auteurs ont modifié l'approche originale SAFT, en faisant inclure des

chaines moléculaires perturbées, permettant ainsi une description plus précise des fluides comportant des segments liés.

III.2.1. Théorie des perturbations :

La théorie de la perturbation en thermodynamique statistique, développées entre les années 1970 et 1980, constitue une approche analytique robuste et largement utilisée pour étudier et modéliser les propriétés des systèmes fluides complexes, avec des applications variées dans les domaines industriels et scientifiques. Elle repose sur la décomposition des interactions intermoléculaires en deux contributions distinctes : une contribution de référence, correspondant à un système simplifié et bien défini et une contribution avec un terme de perturbation, représentant les interactions additionnelles ou les corrections nécessaires pour décrire fidèlement le comportement réel du système. Cette approche constitue un fondement théorique essentiel pour le développement de modèles avancés tels que SAFT.

III.2.2. Théorie de l'association de Wertheim :

La théorie d'association de Wertheim est une pierre angulaire de la thermodynamique statistique moderne, permettant une modélisation précise des fluides associatifs et des systèmes complexes. Etant à la base de plusieurs modèles d'équations d'état basées sur la mécanique statistique, la théorie de Wertheim représente la base de la famille des modèles SAFT et de ses variantes tel que le modèle du PC-SAFT. Elle a été développée par Michael S. Wertheim [36] dans les années 1980 ; cette théorie, de par sa simplicité conceptuelle et sa flexibilité mathématique, constitue une contribution fondamentale et incontournable en thermodynamique statistique pour décrire les interactions moléculaires associatives, telles que celles dues aux liaisons hydrogènes ou aux forces dipolaires dans de nombreuses disciplines scientifiques et industrielles.

Wertheim, dans sa théorie, a abordé le problème d'association par une méthode de perturbation en utilisant un potentiel d'interaction. L'objectif principal de cette théorie est d'introduire explicitement les interactions spécifiques entre les différentes molécules pouvant former des liaisons directionnelles, comme les liaisons hydrogène par exemple, dans une description thermodynamique du fluide étudié.

Cette théorie s'appuie sur une expansion en agrégats (clusters, en anglais), et tient compte du nombre total d'espèces présentes dans le fluide (monomères, dimères, oligomères, etc....), ainsi que de leurs densités individuelles et de la densité des monomères. Le développement de la

théorie de Wertheim est fondée sur la théorie de perturbation de premier ordre (TPT1). Il établit une relation quantitative entre la variation de l'énergie libre résiduelle d'Helmholtz (A^{res}) et les interactions associatives entre les monomères. Dans ses travaux initiaux (1984), Wertheim a formulé cette approche pour des sphères dures dotées d'un unique site attractif [36]. Il l'a ensuite généralisée pour traiter des systèmes comprenant plusieurs sites d'association par molécule [34],[35] et [39]. Enfin, Chapman et al.[40],[41] ont élargi la portée de cette théorie en l'adaptant aux mélanges binaires. En 1988, Jackson et al. [42] ont appliqué la théorie de Wertheim pour analyser l'effet de l'association sur les propriétés d'équilibre liquide-vapeur de systèmes composés de sphères dures possédant un ou plusieurs sites d'association. Les résultats obtenus ont montré une excellente concordance avec les simulations moléculaires de Monte Carlo réalisées dans l'ensemble de Gibbs pour des sphères dures ; ainsi leur modèle d'association a été validé théoriquement. Cette validation repose sur le fait que les simulations moléculaires, sous réserve des incertitudes d'échantillonnage, fournissent des résultats exacts pour le modèle de référence considéré. Le choix des sphères dures comme modèle de référence s'avère particulièrement judicieux en raison de la disponibilité d'une équation d'état et d'une fonction de distribution radiale connues de manière exacte, facilitant ainsi les comparaisons théoriques et numériques.

La théorie de Wertheim repose sur l'hypothèse fondamentale qu'un site associatif ne peut former qu'une liaison unique à la fois. Cette hypothèse entraîne les contraintes suivantes :

- **Exclusion des liaisons multiples** : Lorsqu'un site (A) d'une molécule (i) est associé à un site (B) d'une molécule (j), aucun troisième site (C) d'une molécule (k) ne peut se lier aux sites (A) ou (B) déjà occupés (Figure III-1a).
- **Interdiction d'associations redondantes** : Deux sites d'une même molécule (j) ne peuvent pas simultanément se lier au même site d'une autre molécule (i) (Figure III-1b).
- **Absence de double liaison** : La double association directe entre deux molécules (i) et (j) est interdite en raison de contraintes géométriques et d'encombrement stérique (Figure III-c).
- **Indépendance des sites** : La fraction des molécules associées à un site donné est indépendante de l'état des autres sites présents sur la même molécule.

- **Indépendance des angles de liaison** : En l'absence de spécification des angles de liaison, les propriétés macroscopiques du fluide sont supposées indépendantes de l'orientation des liaisons d'association entre les sites.

Une représentation schématisant permettant de visualiser ces limitations est illustrée dans la figure III-1 donnée ci-dessous :

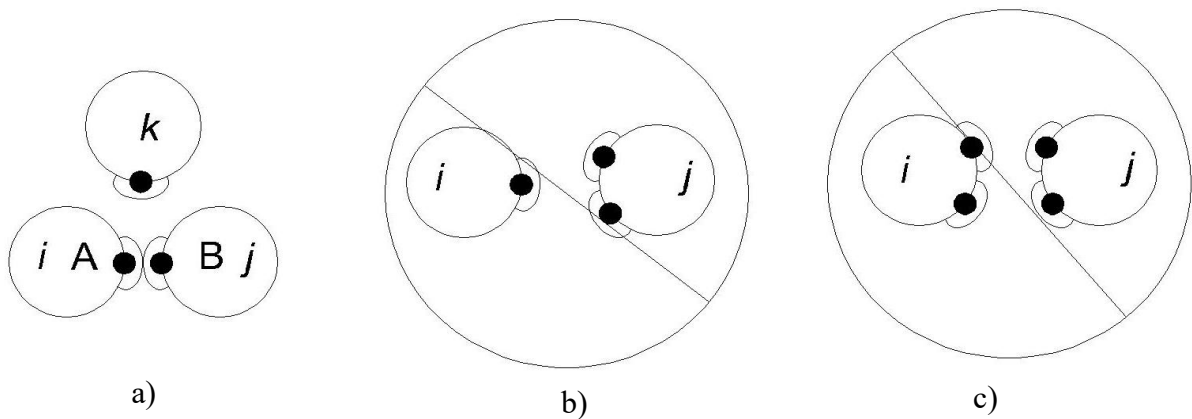


Figure III-1 : Approximations dans la théorie de Wertheim ; a) deux sites ne peuvent pas s'associer sur un troisième site ; b) un site d'une molécule "i" ne peut pas s'associer simultanément sur deux sites d'une molécule ; c) la double association n'est pas permise. D'après Chapman et al. (1989).

III.2.3. Equation d'état SAFT :

Fondée sur la théorie de Wertheim, Chapman et al. [37], ont introduit une équation d'état destinée à la modélisation des fluides associatifs, connue sous le nom de **SAFT** (Statistical Association Fluid Theory). La formulation mathématique de l'équation SAFT a été détaillée dans les travaux de Chapman et al. [43]. Par la suite, Huang et Radosz [44],[45] ont élargi le domaine d'application de cette équation pour décrire les propriétés des fluides réels, qu'ils soient purs ou en mélange. Economou [46] ainsi que Müller et Gubbins [47] ont publié des synthèses des principales variantes de l'équation SAFT, mettant en lumière des modifications spécifiques visant à améliorer et à étendre son application à des fluides plus complexes. Ces travaux incluaient des comparaisons avec des résultats de simulations moléculaires pour valider les extensions proposées.

Le succès de l'équation SAFT réside dans son fondement rigoureux en thermodynamique statistique, tout en offrant une interprétation physique détaillée des systèmes étudiés. Cette équation permet de comprendre les mécanismes des interactions moléculaires au sein du fluide et leur influence sur les propriétés macroscopiques, à partir de paramètres moléculaires décrivant la structure et les caractéristiques des molécules constitutives.

Les interactions entre les molécules sont soumises à une certaine énergie, ou potentiel d'interaction. Cette énergie varie selon la distance séparant ces molécules et représente les forces d'attraction et de répulsion qu'elles exercent entre elles. Dans la littérature, plusieurs modèles de potentiels d'interaction sont proposés pour l'étude des propriétés des fluides. Parmi ces modèles, et les plus répandus, on distingue : le modèle de fluide à sphères dures (Hard-Spheres), le modèle de fluide à puits carré (Square Well) et le modèle de fluide de Lennard-Jones. Chacun de ces trois modèles est représenté dans la figure III-2 donnée ci-dessous.

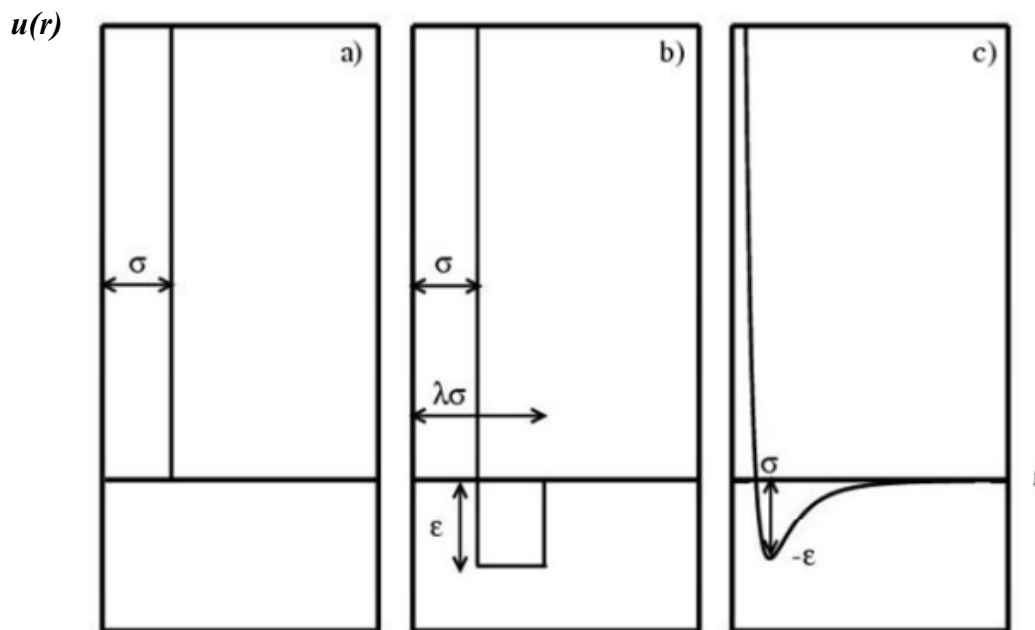


Figure III-2 : différents modèles de potentiels d'interaction. a) modèle de fluide à sphères dures ; b) modèle de fluide à puits carré ; c) modèle de fluide de Lennard-Jones.

➤ Modèle à sphères dures (HS) :

Ce modèle constitue le modèle le plus simple, et est utilisé pour la simulation des liquides. Il considère les molécules comme des sphères rigides et impénétrables, dépourvues

d'interactions attractives ou répulsives au-delà d'une distance égale à leur diamètre. Donné dans la figure III.2a), il est défini par :

$$u^{HS}(r) = \begin{cases} \infty & (r < \sigma) \\ 0 & (r > \sigma) \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Où (r) est la distance entre les centres de deux particules et (σ) est le diamètre de la sphère dure.

Ce modèle simple caractérise les interactions de répulsion, tout en traduisant l'impossibilité que les atomes s'approchent infiniment les uns des autres du fait de la répulsion de leur nuages électroniques externes.

➤ Modèle à puits carré (SW) :

Ce modèle définit un facteur supplémentaire qui est la variable λ . Cette variable tient compte de la portée des interactions attractives entre les segments (Figure III.2b)). Il est défini par :

$$u^{SW}(r) = \begin{cases} \infty & (r < \sigma) \\ -\varepsilon & (\sigma < r < \lambda\sigma) \\ 0 & (\lambda\sigma \leq r) \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

ε étant la profondeur du puit carré.

Ce potentiel met en évidence une région de stabilité, associée à une énergie d'interaction négative ; ceci explique la stabilisation observée lors de l'interaction entre deux corps, du fait de leurs faibles interactions de type Van der Waals.

➤ Modèle de Lennard-Jones (LJ):

Représenté dans la figure III-2c, Le potentiel de Lennard-Jones est un modèle mathématique utilisé pour décrire les interactions entre une paire d'atomes ou de molécules non liées. Ce potentiel combine à la fois des forces attractives à longue portée (forces de Van der Waals) et des forces répulsives à courte portée (due au chevauchement des nuages électroniques).

$$u^{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{III.3})$$

Où (r) est la distance entre les centres des deux particules ; (ε) est la profondeur du puits de potentiel, représentant l'énergie minimale et (σ) le diamètre des particules, souvent interprétée comme la distance à laquelle le potentiel est nul.

Dans l'équation (III.3), le premier terme $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$ est un terme répulsif ; ce terme tient compte des interactions répulsives mises en jeu dans les chocs quasi-élastiques entre les molécules. Il exprime la non pénétration et la répulsion électrostatique des nuages électroniques à très courtes distances. Tandis que le deuxième terme $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6$ est un terme attractif ; il tient compte des interactions attractives entre deux corps qui sont à l'origine de la cohésion mécanique de la phase condensée liquide. Ce terme domine à des distances intermédiaires et longues ; il représente les forces de Van der Waals (forces de dispersion de London). La dépendance à la sixième puissance du rapport $\left(\frac{\sigma}{r}\right)$ est basée sur les interactions dipôle-dipôle induites, des forces de dispersion de London ou interactions dipôle instantané – dipôle induit, des forces d'orientation de Keesom ou des forces d'induction de Debye.

L'application du potentiel de Lennard-Jones pour un mélange de deux constituants distincts se fait facilement ; le diamètre équivalent (σ_{ij}) et le paramètre énergétique (ε_{ij}) s'obtiennent à partir de ceux des corps purs (i) et (j) par des règles de mélange classiques, soit :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (\text{III.4})$$

Et

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} \quad (\text{III.5})$$

Le modèle de Lennard-Jones est fondamental pour simuler le comportement des gaz, des liquides et des solides, ainsi que les interactions intermoléculaires dans des systèmes complexes.

III.2.4. Représentation des molécules dans la théorie SAFT :

L'équation d'état SAFT modélise les molécules d'un fluide ou d'un mélange de fluides comme des chaînes de sphères dures, nommés segments, de diamètre σ . Un segment peut correspondre à un atome, à un groupement d'atomes, à un groupement fonctionnel ou autre. Les différentes interactions entre ces segments (ou chaînes) sont indépendantes et sont exprimées par l'intermédiaire de l'enthalpie libre résiduelle d'Helmholtz avec trois termes :

- Un terme d'interaction de segments ;
- Un terme de formation de chaîne de sphères de segments identiques ;
- Un terme d'association entre les sites.

$$A^{res} = A - A^{idéal} = A^{seg} + A^{chain} + A^{asso} \quad (III.6)$$

Où A^{res} et $A^{idéal}$ représentent les énergies libres molaire d'Helmholtz résiduelle et idéale, respectivement.

La modélisation des molécules à l'aide de l'équation SAFT nécessite de définir les paramètres moléculaires qui peuvent représenter correctement les propriétés des molécules dans le fluide. Dans la figure III-3, sont représentés les différents paramètres ainsi que les types d'interactions dans le modèle SAFT. Le paramètre (m) correspond au nombre de segments sphériques constituant la molécule en chaîne ; le paramètre (σ) représente le diamètre des segments et le paramètre (ε) décrit l'énergie dispersive de ces segments.

L'intégration des interactions associatives nécessite l'introduction de deux paramètres supplémentaires : le volume d'association (k^{assoc}) et l'énergie d'interaction associée (ε^{assoc}), qui permettent de rendre compte des phénomènes d'association.

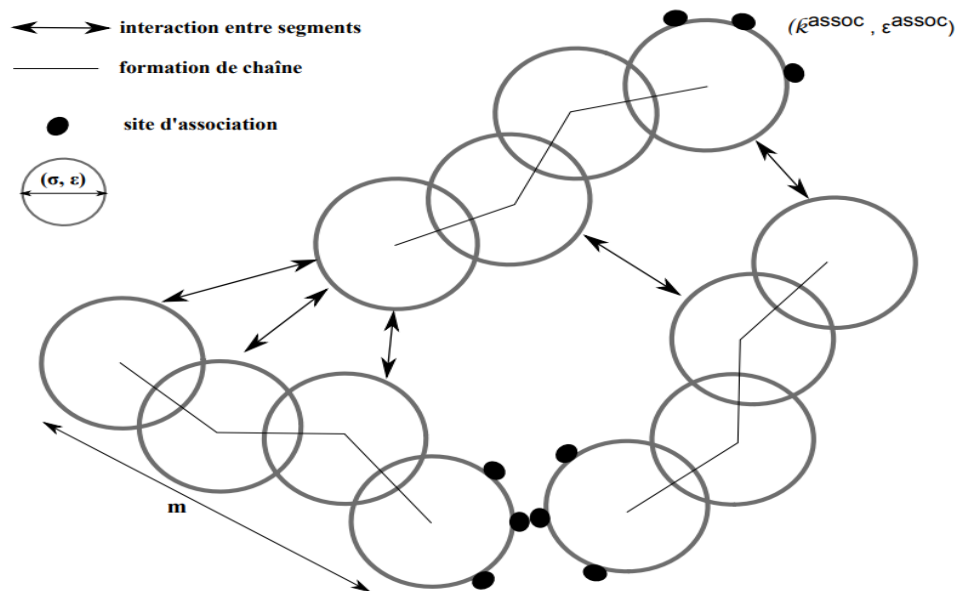


Figure III-3 : Modèle SAFT. Illustration graphique des paramètres du modèle et des interactions.

Le modèle SAFT est limité par la connaissance des paramètres moléculaire ; cependant, plusieurs travaux récents proposent une méthode de contribution de groupe pour pouvoir estimer ces paramètres. C'est le cas des études entreprises en 2004 par Tamouza et al. [48] et par Nguyen Huynh [49], en 2008.

Le modèle SAFT est très utile pour la modélisation de fluides fortement non idéaux ; cependant, pour des applications plus pratiques, il devient plus utile d'utiliser l'une de ses variantes, éventuellement le modèle PC-SAFT. Les variantes de l'équation SAFT se différencient principalement par la sélection du fluide de référence et la fonction de distribution radiale correspondante. Cette différence conduit à influencer la modélisation des interactions moléculaires.

Dans ce qui suit, la version du modèle SAFT, utilisée dans ce travail est présentée, à savoir le modèle du PC-SAFT.

III.2.5. Equation d'état du PC-SAFT :

Comme pour le modèle SAFT, l'équation de base du modèle PC-SAFT est relativement la même ; cependant, pour ce dernier, le terme de référence est une chaîne de sphères dures (Hard Chaîne), comme illustré dans la figure III-4. La figure III-5, montre la différence entre le modèle SAFT et sa variante PC-SAFT, du point de vue disposition des molécules et interactions entre elles.

Le schéma du potentiel d'interaction utilisé pour l'équation PC-SAFT est illustré dans la figure III-6 donnée ci-dessous. C'est le potentiel à puits carré modifié. L'équation définissant son potentiel est donnée sur la même figure. Ce potentiel, proposé par Chen et Kreglewski [50] en 1977, suggère une valeur de S_1 égale à $0,12 \times \sigma$.

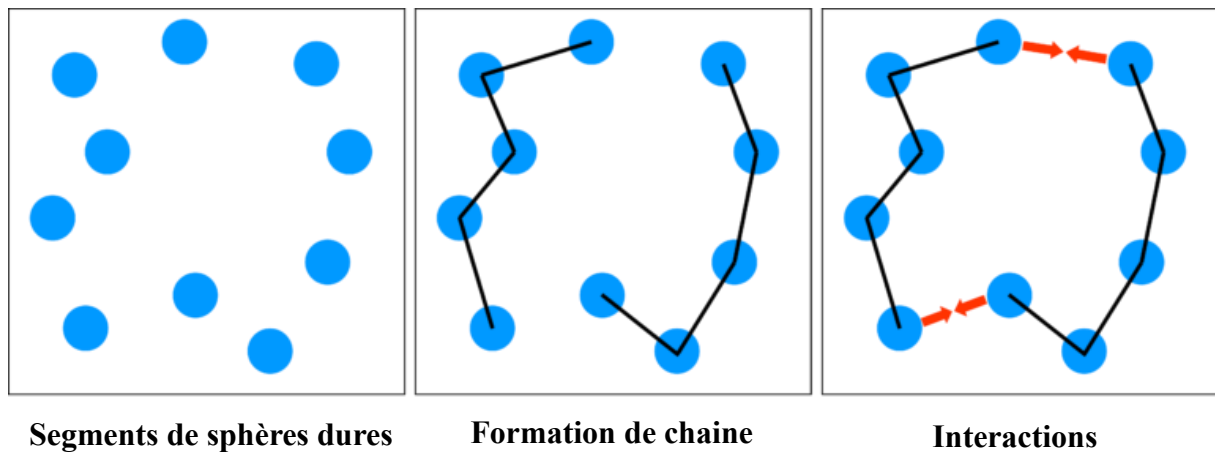


Figure III-4 : Système de référence considéré dans le modèle du PC-SAFT. Sphère à chaîne dure.

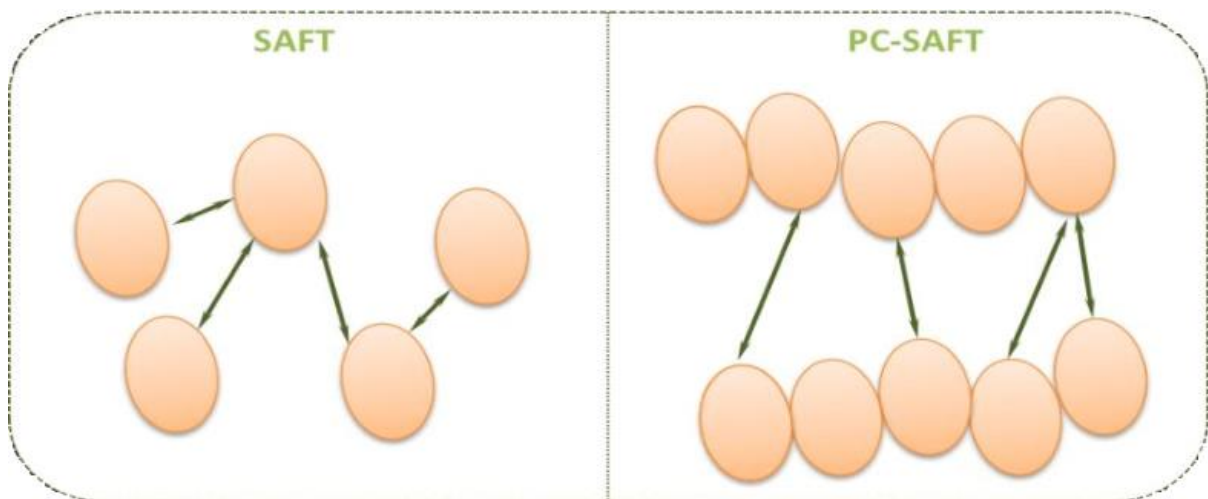


Figure III-5 : Disposition des molécules et interactions. Différence entre les deux modèles SAFT et PC-SAFT.

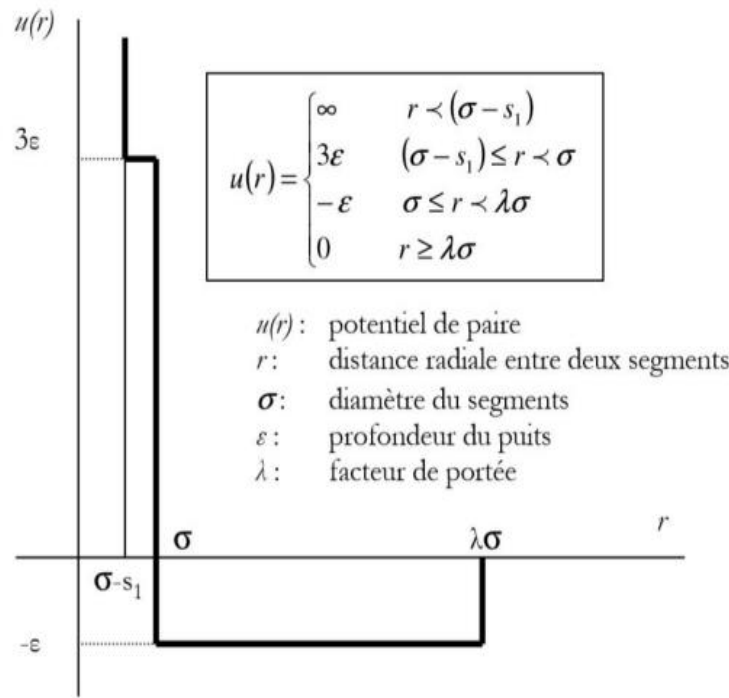


Figure III-6 : Potentiel d'interaction de fluide ; modèle à puits carré modifié.

La définition de l'énergie libre résiduelle d'Helmholtz $\tilde{a}^{res}$ (la valeur réduite), dans le modèle du PC-SAFT, est donnée par :

$$\tilde{a}^{res} = \frac{A^{res}}{NkT} \quad (\text{III.7})$$

Avec :

A^{res} : l'énergie libre d'Helmholtz ;

N : le nombre d'Avogadro ;

k : la constante de Boltzmann

T : la température absolue.

Dans le modèle du PC-SAFT, proposé par Gross and Sadowski [51], l'énergie libre résiduelle d'Helmholtz ($\tilde{a}^{res}$) pour les composés non associatifs est composée de deux termes de contribution : un terme de chaîne dure ($\tilde{a}^{hc}$) et un terme de dispersion ($\tilde{a}^{disp}$), tel qu'illustré ci-dessous :

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} \quad (\text{III.8})$$

Le terme de chaîne dure, donné dans l'équation (III.8), est défini par :

$$\tilde{a}^{hc} = \left(\sum_{i=1}^{n_c} x_i m_i \right) \tilde{a}^{hs} - \sum_{i=1}^{n_c} x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad (\text{III.9})$$

Avec :

m_i : le paramètre du nombre de segments ;

x_i : la fraction molaire du composé "i".

Dans l'équation (III.9), $\tilde{a}^{hs}$ représente le terme de sphère dure, défini par :

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{A^{hs}}{NkT} = \frac{1}{\xi_0} \left[\frac{3\xi_1\xi_2}{(1-\xi_3)} + \frac{\xi_2^3}{\xi_3(1-\xi_3)^2} + \left(\frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} - \xi_0 \right) \text{Ln}(1 - \xi_3) \right] \quad (\text{III.10})$$

Les coefficients ξ_0, ξ_1, ξ_2 et ξ_3 sont définis par l'équation (III.12) donnée ci-dessous.

g_{ii}^{hs} est la fonction de distribution radiale de la sphère dure du fluide ; elle est calculée par l'équation (III.11) donnée ci-après :

$$g_{ii}^{hs} = \frac{1}{(1-\xi_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\xi_2}{(1-\xi_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\xi_2^2}{(1-\xi_3)^3} \quad (\text{III.11})$$

Avec :

$$\xi_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_{i=1}^{n_c} x_i m_i d_i^n, \quad n \in [0, 1, 2, 3] \quad (\text{III.12})$$

Le terme de dispersion, dans l'équation (III.8), est donné par :

$$\tilde{a}^{disp} = -2\pi\rho \left(\sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \eta^i \right) \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho \bar{m} C_1 \left(\sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \eta^i \right) \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (\text{III.13})$$

Avec :

$$\bar{m} = \left(\sum_{i=1}^{n_c} x_i m_i \right) \quad (\text{III.14})$$

Et

$$\rho = \frac{6}{\pi} \eta \left(\sum_{i=1}^{n_c} x_i m_i d_i^3 \right)^{-1} \quad (\text{III.15})$$

Où :

ρ : la densité du nombre total de molécules ;

η : la densité réduite du segment, qui est égale à ξ_3 ;

d_i : est un facteur du segment d'un composé "i", dépendant de la température, défini par :

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp \left(-3 \frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right] \quad (\text{III.16})$$

Dans l'équation (III.16), T : représente la température absolue, k : la constante de Boltzmann, σ_i : le diamètre de segment et ε_i : la profondeur de la paire de potentiel.

Les coefficients $a_i(\bar{m})$ et $b_i(\bar{m})$ dans l'équation (III.13) dépendent de la longueur de la chaîne, et sont calculés par les équations (III.17) et (III.18) ci-dessous :

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} a_{2i} \quad (\text{III.17})$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} b_{2i} \quad (\text{III.18})$$

Dans les équations (III.17) et (III.18), a_{ki} et b_{ki} sont des constantes universelles ($k = 0, 1, 2$) qu'on peut retrouver dans la littérature [51].

Les expressions des termes donnés dans l'équation (III.13), sont :

$$C_1 = \left[1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1 - \bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right]^{-1} \quad (\text{III.19})$$

Et :

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (\text{III.20})$$

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (\text{III.21})$$

Pour la détermination des paramètres d'une paire de segments dissemblable, les règles de mélange conventionnelles simples sont utilisées, soit :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (\text{III.22})$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{III.23})$$

Où : k_{ij} représentent les paramètres d'interaction binaires.

III.3. Etude des mélanges ternaires par le modèle du PC-SAFT :

Dans le cadre de notre étude visant à calculer, avec précision, les propriétés thermodynamiques des mélanges de fluides réfrigérants, le modèle thermodynamique du PC-SAFT a été choisi. Ce dernier est une équation puissante et flexible pour modéliser les systèmes thermodynamiques complexes, offrant une précision supérieure par rapport aux équations d'état plus simples comme les équations cubiques. Sa capacité à mettre en évidence les effets

d'association et les interactions spécifiques en font un choix privilégié pour les mélanges non idéaux. Ce qui justifie notre choix.

La plupart des modèles SAFT nécessitent, pour la modélisation des composés purs non associatifs, l'ajustement d'au moins trois paramètres fondamentaux (m , σ et ε/k). Dans le cas des composés purs associatifs, deux paramètres supplémentaires (k^{assoc} et ε^{assoc}) sont généralement introduits afin de tenir compte des interactions spécifiques entre les molécules, comme les liaisons hydrogène, par exemple (voir figure III-3). La détermination de ces paramètres repose traditionnellement sur l'ajustement aux données expérimentales, notamment les pressions de vapeur et les densités de saturation du liquide, mesurées sur une plage étendue de températures. Cependant, pour couvrir une large diversité de composés chimiques, des méthodes de calcul prédictives et robustes deviennent indispensables. Cette exigence s'explique par plusieurs limitations pratiques : le grand nombre de composés purs à modéliser et le manque de données expérimentales disponibles. Ces lacunes sont particulièrement notables pour les substances à poids moléculaire élevé ou présentant des structures chimiques complexes, où la collecte de données expérimentales précises est techniquement difficile, voire impossible.

Pour la modélisation des mélanges de réfrigérants par le modèle du PC-SAFT proposé, nous avons eu recours aux paramètres des corps purs, composants ces mélanges, calculés par l'approche développée par Anoune I. et al.[52]. Leur 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). Anoune et al. ont testé leur méthode sur 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.... En appliquant la méthode de régression, ils ont modifié ces paramètres pour qu'ils s'adaptent aux données pseudo-expérimentales de la pression de vapeur saturante et de la densité de la phase liquide, allant du point triple jusqu'au point critique.

III.3.1. Présentation du modèle du PC-SAFT proposé :

Le modèle du PC-SAFT proposé dans cette étude, utilisé pour modéliser les mélanges étudiés, reste différent de la plupart des corrélations prédictives des paramètres du modèle du PC-SAFT original. Ce modèle consiste à combiner les données issues des équations d'état cubiques (Pression critique (P_c), Température critique (T_c) et Facteur acentrique (ω)) avec les trois paramètres de l'équation d'état du PC-SAFT (m , σ et ε/k), pour la modélisation des

équilibres liquide-vapeur des mélanges de fluides réfrigérants. L'approche proposée repose sur le principe fondamental d'ajustement des paramètres PC-SAFT afin qu'ils soient compatibles avec les valeurs expérimentales de la température critique et de la pression critique, offrant ainsi une précision améliorée et une fiabilité accrue dans les résultats obtenus.

Le modèle proposé définit trois expressions reliant les paramètres PC-SAFT aux paramètres des équations d'état cubiques ; ces trois équations sont données dans la section suivante (équations III.33, III.34 et III.35). Le principe de l'approche proposée consiste à ajuster les paramètres PC-SAFT pour s'adapter à la température critique et à la pression critique.

Soit, pour un corps pur au point critique, en remplaçant le volume molaire par la densité réduite, les conditions suivantes, données par les équations (III.24, III.25 et III.26) doivent être respectées :

$$P(T_c, \eta_c) + P_c = 0 \quad (\text{III.24})$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \eta} \right)_T \Big|_{T_c, \eta_c} = 0 \quad (\text{III.25})$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \eta^2} \right)_T \Big|_{T_c, \eta_c} = 0 \quad (\text{III.26})$$

Pour une valeur de la densité réduite critique (η_c) initiale donnée, les trois contraintes, (équations III.24, III.25 et III.26) peuvent être résolus par rapport aux trois inconnues : m (nombre de segment), σ (diamètre du segment de la sphère dur) et ε/k (paramètre d'énergie d'interaction segment-segment) en développant les étapes suivantes :

- a. Initialiser le calcul par une valeur de la densité réduite critique ($0,100 \leq \eta_c^{(0)} \leq 0,140$).
Les valeurs initiales des paramètres du PC-SAFT ($m^{(0)}$, $\sigma^{(0)}$ et $\varepsilon/k^{(0)}$) sont prises à partir des valeurs originales publiées dans les travaux de Gross et Sadowski [51].
- b. Résoudre le système d'équation suivant (vecteur d'équations F, (équation III.27) et vecteur d'inconnues X, (équation III.28)), en utilisant la méthode de Newton-Raphson, pour le calcul des trois paramètres, nécessitant la vérification de l'exactitude des valeurs critiques (T_c et P_c) du corps pur. Soit :

$$F = \begin{pmatrix} P - P_c \\ \left(\frac{\partial P}{\partial \eta} \right)_T \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \eta^2} \right)_T \end{pmatrix} \quad (\text{III.27})$$

Et

$$X = \begin{pmatrix} m \\ \sigma \\ \varepsilon/k \end{pmatrix} \quad (\text{III.28})$$

La matrice Jacobienne est définie par :

$$J = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial P}{\partial m}\right) & \left(\frac{\partial P}{\partial \sigma}\right) & \left(\frac{\partial P}{\partial (\frac{\varepsilon}{k})}\right) \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \eta \partial m}\right) & \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \eta \partial \sigma}\right) & \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \eta \partial (\frac{\varepsilon}{k})}\right) \\ \left(\frac{\partial^3 P}{\partial^2 \eta \partial m}\right) & \left(\frac{\partial^3 P}{\partial^2 \eta \partial \sigma}\right) & \left(\frac{\partial^3 P}{\partial^2 \eta \partial (\frac{\varepsilon}{k})}\right) \end{bmatrix} \quad (\text{III.29})$$

En utilisant la méthode des différences finies (approximations centrées), Les dérivées données par la matrice Jacobienne J, sont calculées numériquement (voir annexe A).

Les valeurs des variables à l'itération (k+1) sont calculées, par le processus itératif, en partant des solutions approximatives à l'itération (k) ; soit :

$$\begin{cases} \Delta X^{[k]} = -(J^{-1})^{[k]} F^{[k]} \\ X^{[k+1]} = X^{[k]} + \Delta X^{[k]} \end{cases} \quad (\text{III.30})$$

Où :

(J^{-1}) désigne l'inversion de la matrice Jacobienne.

Le schéma itératif est répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint, soit :

$$\Delta X^{[k]} < \xi \quad (\text{III.31})$$

Avec ξ une valeur assez petite ($\xi = 10^{-7}$).

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

- c. L'étape finale consiste à minimiser la fonction objectif définie par l'équation (III.32), donnée ci-dessous, en utilisant la méthode de Dichotomie, relativement à la densité réduite critique (η_c) :

$$F_{obj} = \frac{100}{N} \left[\sum_1^N \left(\frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right)^2 + \sum_1^N \left(\frac{\rho_{exp}^L - \rho_{cal}^L}{\rho_{exp}^L} \right)^2 \right] \quad (\text{III.32})$$

Où :

N est le nombre de points des données ; ρ^l est la densité du liquide saturé. Les indices "*exp*" et "*cal*" font référence aux valeurs expérimentales et calculées, respectivement.

- d. Après avoir calculé la nouvelle valeur de la densité réduite critique η_c , il est nécessaire de répéter le calcul à partir de la deuxième étape jusqu'à ce que le minimum soit atteint.

Le schéma de l'algorithme de calcul des paramètres moléculaires du modèle thermodynamique du PC-SAFT, mis en œuvre, et utilisé dans ce travail, est présenté dans la Figure III-7 donnée ci-dessous.

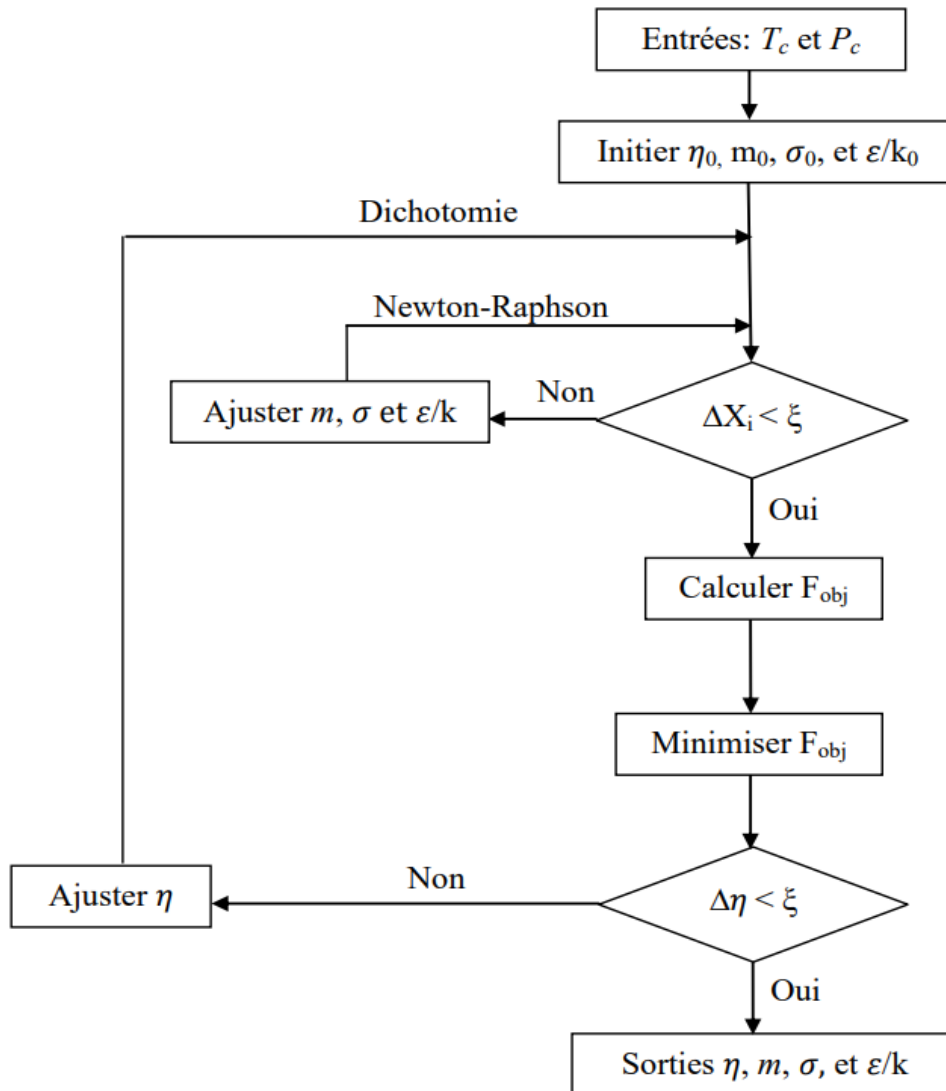


Figure III-7 : Algorithme d'ajustement des paramètres du modèle du PC-SAFT proposé.

III.3.2. Paramètres proposés pour le modèle du PC-SAFT :

Le calcul des propriétés thermodynamiques et des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires et ternaires étudiés a été conduit par un logiciel utilisant l'équation d'état du PC-SAFT, établi par notre équipe de recherche [53]. Comme données, ce logiciel nécessite principalement des données des corps purs composants ces mélanges, ainsi que des paramètres de l'équation d'état PC-SAFT ; soit : le nombre de segments (m), le diamètre du segment (σ) et le paramètre d'énergie (ε/k). Ces trois paramètres, Comme cité ci-dessus, sont estimées à partir des corrélations suivantes [52]:

$$m = 0,43344 \omega^2 + 7,84968 \omega + 0,92734 \quad (\text{III.33})$$

$$\sigma^3 \left(\frac{P_c}{T_c} \right) = -0,06388 \left(\frac{1}{m} \right)^2 + 1,28018 \left(\frac{1}{m} \right) - 0,03879 \quad (\text{III.34})$$

$$\frac{\left(\frac{\varepsilon}{k} \right)}{T_c} = -0,15924 \left(\frac{1}{m} \right)^2 + 0,70433 \left(\frac{1}{m} \right) + 0,24264 \quad (\text{III.35})$$

Dans les équations (III.33), (III.34) et (III.35), les paramètres ε/k et T_c sont exprimés en Kelvin ; σ et P_c sont exprimés en Å et MPa, respectivement.

Les corrélations données par les équations (III.33, III.34 et III.35) permettent d'estimer les paramètres (m , σ et ε/k) pour des composés dont aucune donnée expérimentale sur la densité n'est disponible, tels que les substances à haut poids moléculaire. Ces équations constituent un outil essentiel pour élargir la portée de l'application du modèle PC-SAFT proposé, tout en permettant une prédiction plus fiable des propriétés thermodynamiques.

III.3.3. Méthode de calcul des équilibres liquide-vapeur :

L'objectif principal de cette étude est, de manière globale, évaluer et comparer les performances des paramètres d'entrée proposés dans la prédiction des équilibres liquide-vapeur (VLE) de mélanges binaires et ternaires de réfrigérants, en utilisant le modèle thermodynamique du PC-SAFT. Cette étude va permettre d'estimer l'efficacité du modèle choisi ainsi que la validité des paramètres proposés dans la simulation des équilibres liquide-vapeur des mélanges de réfrigérants. Pour atteindre cet objectif nous avons procédé aux étapes suivantes :

- a. Première étape : la sélection des mélanges.

Nous avons choisi un ensemble de 25 mélanges binaires et 6 mélanges ternaires de réfrigérants couramment utilisés dans les applications de réfrigération. Ces mélanges ont été sélectionnés pour leurs importances industrielles et leurs diversités en termes de propriétés physicochimiques.

b. Deuxième étape : entrée des paramètres (m , σ , ε/k) et initialisation de k_{ij} .

Les paramètres d'entrée pour l'étude de l'équilibre de phase des mélanges sont calculés par les corrélations données dans la section précédente (équations III.33, III.34 et III.35), pour les corps purs composant les mélanges choisis.

Dans le modèle du PC-SAFT, les paramètres d'interaction binaire (k_{ij}) jouent un rôle crucial dans la représentation des interactions entre les molécules de deux composants différents dans un mélange. Dans notre travail, ces paramètres sont initialisés à la valeur 0,01 puis ajustés par le logiciel, améliorant ainsi la concordance entre les résultats de prédiction du modèle et les données expérimentales.

c. Troisième étape : Application du modèle PC-SAFT.

Le modèle PC-SAFT a été appliqué à chacun des mélanges étudiés en utilisant les paramètres proposés, comme entrées. Ce modèle est particulièrement adapté à la description des propriétés thermodynamiques de fluides réels, en tenant compte des interactions moléculaires complexes.

d. Quatrième étape : prédiction des équilibres liquide-vapeur.

Le modèle a été utilisé pour prédire les équilibres liquide-vapeur de chaque mélange et les conditions de pression et de température auxquelles les deux phases coexistent à l'équilibre.

e. Cinquième étape : Comparaison des résultats.

Les résultats de modélisation obtenus sont tracés sur le même graphe que les valeurs expérimentales, présentes dans la littérature, afin d'évaluer la précision et la fiabilité du modèle thermodynamique choisi.

III.3.4. Détermination du point azéotropique :

Dans cette partie, les isothermes VLE pour les six mélanges ternaires choisis dans notre étude, sont calculés de la même manière que celle citée auparavant. Ces isothermes sont, également, utilisées pour prédire les régions de présence des azéotropes de ces systèmes,

lorsqu'ils existent. L'organigramme de calcul de la pression et de la composition du point azéotropique pour les mélanges ternaires étudiés est donné dans le chapitre IV. Les résultats sont, également, présentés et discutés dans ce même chapitre.

III.4. Conclusion :

Le choix du modèle thermodynamique du PC-SAFT pour la modélisation des mélanges de réfrigérants est justifié par la capacité de ce modèle à représenter, avec une assez grande précision les propriétés thermodynamiques de systèmes complexes, en particulier les équilibres de phase et les comportements non idéaux. Grâce à son formalisme basé sur la thermodynamique statistique et à l'optimisation de ses paramètres en fonction des données expérimentales, le modèle PC-SAFT offre une meilleure précision, comparé aux équations d'état cubiques traditionnelles.

Dans ce chapitre, Nous avons présenté les bases théoriques du modèle thermodynamique SAFT, et de sa variante PC-SAFT. Une innovation du modèle du PC-SAFT original, proposé par Gross et Sadowski, a été la proposition d'une nouvelle approche d'estimation des paramètres de ce modèle en intégrant les données des équations d'état cubiques. Nous avons, également présenté les différentes étapes qui permettent le calcul des équilibres liquide-vapeur de plusieurs mélanges, binaires et ternaires de réfrigérants, par le modèle proposé, ainsi que la méthodologie de calcul du point azéotropique, lorsqu'il existe, dans les mélanges ternaires.

Bibliographie

- [1] M. S. Wertheim, “Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations,” *J. Stat. Phys.*, vol. 35, no. 1–2, pp. 35–47, Apr. 1984, doi: 10.1007/BF01017363.
- [2] M. S. Wertheim, “Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites,” *J Stat Phys*, vol. 42, no. 3–4, pp. 459–476, Feb. 1986, doi: 10.1007/BF01127721.
- [3] M. S. Wertheim, “Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics,” *J Stat Phys*, vol. 35, no. 1–2, pp. 19–34, Apr. 1984, doi: 10.1007/BF01017362.
- [4] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, and M. Radosz, “SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids,” *Fluid Phase Equilib*, vol. 52, pp. 31–38, Dec. 1989, doi: 10.1016/0378-3812(89)80308-5.
- [5] J. Gross and G. Sadowski, “Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 40, no. 4, pp. 1244–1260, Feb. 2001, doi: 10.1021/ie0003887.
- [6] M. S. Wertheim, “Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization,” *J Stat Phys*, vol. 42, no. 3–4, pp. 477–492, Feb. 1986, doi: 10.1007/BF01127722.
- [7] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, C. G. Joslin, and C. G. Gray, “Theory and simulation of associating liquid mixtures,” *Fluid Phase Equilib*, vol. 29, pp. 337–346, Oct. 1986, doi: 10.1016/0378-3812(86)85033-6.
- [8] W. G. Chapman, G. Jackson, and K. E. Gubbins, “Phase equilibria of associating fluids,” *Mol Phys*, vol. 65, no. 5, pp. 1057–1079, Dec. 1988, doi: 10.1080/00268978800101601.
- [9] G. Jackson, W. G. Chapman, and K. E. Gubbins, “Phase equilibria of associating fluids,” *Mol Phys*, vol. 65, no. 1, pp. 1–31, Sep. 1988, doi: 10.1080/00268978800100821.
- [10] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, and M. Radosz, “New reference equation of state for associating liquids,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 29, no. 8, pp. 1709–1721, Aug. 1990, doi: 10.1021/ie00104a021.
- [11] S. H. Huang and M. Radosz, “Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 29, no. 11, pp. 2284–2294, Nov. 1990, doi: 10.1021/ie00107a014.
- [12] S. H. Huang and M. Radosz, “Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules: extension to fluid mixtures,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 30, no. 8, pp. 1994–2005, Aug. 1991, doi: 10.1021/ie00056a050.
- [13] I. G. Economou, “Statistical Associating Fluid Theory: A Successful Model for the Calculation of Thermodynamic and Phase Equilibrium Properties of Complex Fluid Mixtures,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 41, no. 5, pp. 953–962, Mar. 2002, doi: 10.1021/ie0102201.

- [14] E. A. Müller and K. E. Gubbins, “Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 40, no. 10, pp. 2193–2211, May 2001, doi: 10.1021/ie000773w.
- [15] Tamouza S. M., “Utilisation prédictive de l’équation d’état SAFT,” Thèse de doctorat, Université de Paris XIII, 2004.
- [16] Nguyen Huynh D., “Modélisation thermodynamique de mélanges symétriques et asymétriques de composés polaires oxygénés et/ou aromatiques par GC-SAFT” Thèse de doctorat, Université de Paris XIII, 2008.
- [17] S. S. Chen and A. Kreglewski, “Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids.: I. Pure Fluids,” *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 81, no. 10, pp. 1048–1052, Oct. 1977, doi: 10.1002/bbpc.19770811037.
- [18] J. Gross and G. Sadowski, “Application of perturbation theory to a hard-chain reference fluid: an equation of state for square-well chains,” *Fluid Phase Equilib*, vol. 168, no. 2, pp. 183–199, Feb. 2000, doi: 10.1016/S0378-3812(00)00302-2.
- [19] I. Anoune, Z. Mimoune, H. Madani, and A. Merzougui, “New modified PC-SAFT pure component parameters for accurate VLE and critical phenomena description,” *Fluid Phase Equilib*, vol. 532, p. 112916, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.fluid.2020.112916.
- [20] ANOUNE Imad, “Développement d’un code de calcul en thermodynamique pour les fluides frigorigènes,” université Mohammed khider. Biskra 2024.

Chapitre IV :

Résultats et discussion.

Chapitre IV : Résultats et discussion.

Sommaire :

IV. 1. Introduction.....	85
IV. 2. Calcul des équilibres liquide-vapeur. Diagrammes de phases.....	85
IV. 2.1. Illustration graphique de l'équilibre liquide-vapeur pour les systèmes binaires	86
IV. 2.1.1. Groupe de systèmes binaires à base de R13I1	87
IV. 2.1.2. Groupe de systèmes binaires à base de R32.....	90
IV. 2.1.3. Groupe de systèmes binaires à base de R134 et R134a.....	95
IV. 2.1.4. Groupe de systèmes binaires à base de R125 et à base de R161.....	99
IV. 2.1.5. Groupe de systèmes binaires à base de R1234 yf et R1234ze(E).....	102
IV. 2.1.6. Autres Groupes de systèmes binaires.....	107
IV. 2.2. Illustration graphique de l'équilibre liquide vapeur pour les systèmes ternaires.....	110
IV.2.2.1. Système ternaire (R32(1) + R152a(2) + R1234yf(3)).....	110
IV.2.2.2. Système ternaire (R32(1) + R161(2) + R1234ze(E)(3)).....	112
IV.2.2.3. Système ternaire (R600a(1) + R152a(2) + R134(3)).....	114
IV.2.2.4. Système ternaire (R600a(1) + R1234ze(E)(2) + R13I1(3)).....	115
IV.2.2.5. Système ternaire (R134a(1) + R1234yf(2) + R600a(3)).....	117
IV.2.2.6. Système ternaire (R134a(1) + R1234yf(2) + DME(3)).....	119
IV. 3. Détermination du point azéotrope pour les mélanges ternaires.....	121
IV. 3.1. Organigramme de calcul par le modèle PC-SAFT.....	122
IV.3.2. Calcul de la pression et de la composition de l'azéotrope pour les systèmes ternaires.....	122
IV.4. Conclusion.....	125
Bibliographie.	

IV. 1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats de la modélisation de l'équilibre liquide-vapeur et du calcul de la composition de l'azéotrope, lorsqu'il existe, de plusieurs mélanges frigorigènes par le modèle thermodynamique utilisant l'équation d'état du PC-SAFT. Nous avons modélisé les données expérimentales issues de la littérature par le modèle choisi, en introduisant les nouveaux paramètres proposés par I.Anoune [52]. Les mélanges étudiés sont composés de 25 mélanges binaires ainsi que 6 mélanges ternaires.

Les valeurs calculées sont représentées sous formes de tableaux et de graphes. Une comparaison des résultats de la modélisation, avec les résultats expérimentaux tirés de la littérature, est réalisée par le calcul des erreurs absolues et relatives. Tous les calculs ont été effectués en ajustant les paramètres d'interaction binaire k_{ij} , et les résultats se sont révélés cohérents comparés aux données expérimentales.

La prédiction de la position du point azéotropique pour les mélanges ternaires, est réalisée par le même modèle thermodynamique et les résultats de calcul sont représentés sous formes de tableaux. Les valeurs obtenues sont discutées et comparées aux données expérimentales citées dans la littérature.

IV. 2. Calcul des équilibres liquide-vapeur. Diagrammes de phases :

Dans cette section, nous allons présenter les résultats du calcul de l'équilibre liquide-vapeur des mélanges étudiés sous forme de diagrammes de phases. Ces calculs ont été réalisés en utilisant le modèle thermodynamique du PC-SAFT, avec les paramètres proposés par Anoune [52]. Ces paramètres, ainsi que la caractérisation chimique et environnementale de tous les corps purs, composants les systèmes étudiés dans ce chapitre, sont données dans le tableau IV.1. ci-dessous.

Pour évaluer la qualité du modèle thermodynamique utilisé, les déviations relatives, BIAS et MRD de la grandeur (U) pour chaque isotherme sont calculées, selon les expressions suivantes [54] ; Les résultats du calcul d'erreurs sont donnés sous forme de tableaux.

Déviations relatives des valeurs absolues :

$$MRD(U) = \frac{100}{N} \sum \left| \left(\frac{U_{exp} - U_{cal}}{U_{exp}} \right) \right| \quad (IV-1)$$

Biais :

$$Bias(U) = \frac{100}{N} \sum \left(\frac{U_{exp} - U_{cal}}{U_{exp}} \right) \quad (IV-2)$$

N : représente le nombre de mesures expérimentales effectuées.

U : représente la grandeur pression (P) ou la composition de la phase vapeur (y).

Réfrigérant	Formule chimique	ODP	GWP ₍₁₀₀₎	T_c (K)	P_c (MPa)	ω	m	σ [$^{\circ}A$]	ε/k [K]
R13I1	CF ₃ I	0	1	396,44	3,9530	0,1760	2,29706	3,70077	205,748
R134	C ₂ H ₂ F ₄	0	1000	391,74	4,6400	0,2930	3,26450	3,08382	173,717
R600a	C ₄ H ₁₀	0	3	407,81	3,6290	0,1840	2,38497	3,79437	207,923
R1234ze(E)	CFH =CH-CF ₃	0	7	382,51	3,6350	0,3130	3,43117	3,26153	166,181
R32	CH ₂ F ₂	0	677	351,60	5,8300	0,2769	3,01995	2,84472	160,998
R125	C ₂ F ₅ H	0	3500	339,17	3,6177	0,3052	3,37751	3,15657	148,305
R152a	CH ₃ CHF ₂	0	138	386,41	4,5168	0,2752	3,05606	3,17498	176,207
R1234yf	CH₂ =CF-CF ₃	0	4	367,85	3,3823	0,2760	3,06453	3,43605	167,544
R134a	C ₂ H ₂ F ₄	0	1430	374,21	4,0590	0,3270	3,53622	3,08618	160,601
R161	C ₂ H ₅ F	0	12	375,31	5,0280	0,2090	2,61983	3,20027	183,182
R290	C ₃ H ₈	0	3	369,89	4,2512	0,1521	2,12134	3,62730	199,460
RC270	(CH ₂) ₃	0	86	398,30	5,5797	0,1305	1,95655	3,49076	223,481
R1270	C ₃ H ₆	0	2	364,21	4,5550	0,1460	2,08970	3,54472	197,841
DME	CH ₃ OCH ₃	0	1	400,10	5,3700	0,2040	2,48190	3,27078	200,370

Tableau IV.1. Caractérisation environnementale, Propriétés critiques, facteur acentrique et paramètres du PC-SAFT des corps purs [10-31].

IV. 2.1. Illustration graphique de l'équilibre liquide vapeur pour les systèmes binaires :

Le calcul de l'équilibre Liquide vapeur (ELV) par le modèle PC-SAFT a été effectué sur différentes familles de mélanges binaires, notamment les alcanes légers, les alcènes, les haloalcanes et les halofluoroalcanes. L'objectif de cette section est d'évaluer la fiabilité et les performances du modèle PC-SAFT choisi, en particulier lorsque les paramètres proposés sont utilisés, pour prédire le comportement de phase de plusieurs mélanges binaires. Selon les calculs effectués, nous avons aussi soulignés la présence ou non d'un comportement azéotropique, pour chacun de ces systèmes. Pour présenter nos résultats, nous avons partagés les différents systèmes binaires étudiés en groupes, en citant le composé le plus volatil du mélange considéré.

IV. 2.1.1. Groupe de systèmes binaires à base de R13I1 :

Dans cette partie, trois systèmes binaires sont étudiés : le (R13I1(1) + R134(2)) [55], le (R13I1(1) + R600a(2)) [56] et le (R13I1(1) + R1234ze(E)(2)) [57].

Dans les Figures IV.2-IV.4 ci-dessus, nous avons représentés la variation de la pression en fonction de la fraction molaire du corps pure le plus volatil (R13I1), à différentes isothermes pour les 3 systèmes binaires : (R13I1 + R134), (R13I1 + R600a) et (R13I1 + R1234ze(E)) respectivement. Dans ces diagrammes, les symboles représentent les valeurs expérimentales, extraites de la littérature et les courbes en lignes discontinues représentent les résultats calculés par le modèle thermodynamique PC-SAFT, en utilisant les paramètres proposés dans le modèle.

Les intervalles de température pour les systèmes étudiés correspondent à : 4 températures pour les deux mélanges (R13I1 + R134) et (R13I1 + R600a), à savoir : (258,15-263,15-273,15-283,15) K et (263,15-273,15-283,15-293,15) K respectivement et 5 températures pour le mélange (R13I1 + R1234ze(E)), à savoir : (258,15-268,15-278,15-283,15-298,15) K.

Selon les diagrammes de phases tracés, on remarque que les deux systèmes (R13I1+R134) et (R13I1+R600a) présentent un comportement azéotropique pour toutes les températures étudiées. Le phénomène d'azéotrope observé se trouve dans l'intervalle 0,4 à 0,6 pour le mélange (R13I1 + R134) et dans l'intervalle de 0,5 à 0,7 pour le mélange (R13I1+R600a). Les azéotropes sont homogènes à pression maximale, où les compositions des phases liquides et vapeur sont égales ($x_i = y_i$).

Nous remarquons, aussi qu'il y'a une bonne concordance entre les points calculés par le modèle PC-SAFT et les données expérimentales. Les courbes d'ébullition et de rosé de ces trois systèmes binaires sont bien représentées par le modèle thermodynamique choisi, sur tout l'intervalle de composition. Les valeurs des biais et des MRD de chaque isotherme, ainsi que les valeurs du paramètre d'interaction binaires (k_{12}) et de la fonction objectif (F_{obj}) des systèmes étudiés sont illustrées dans le tableau IV.2.

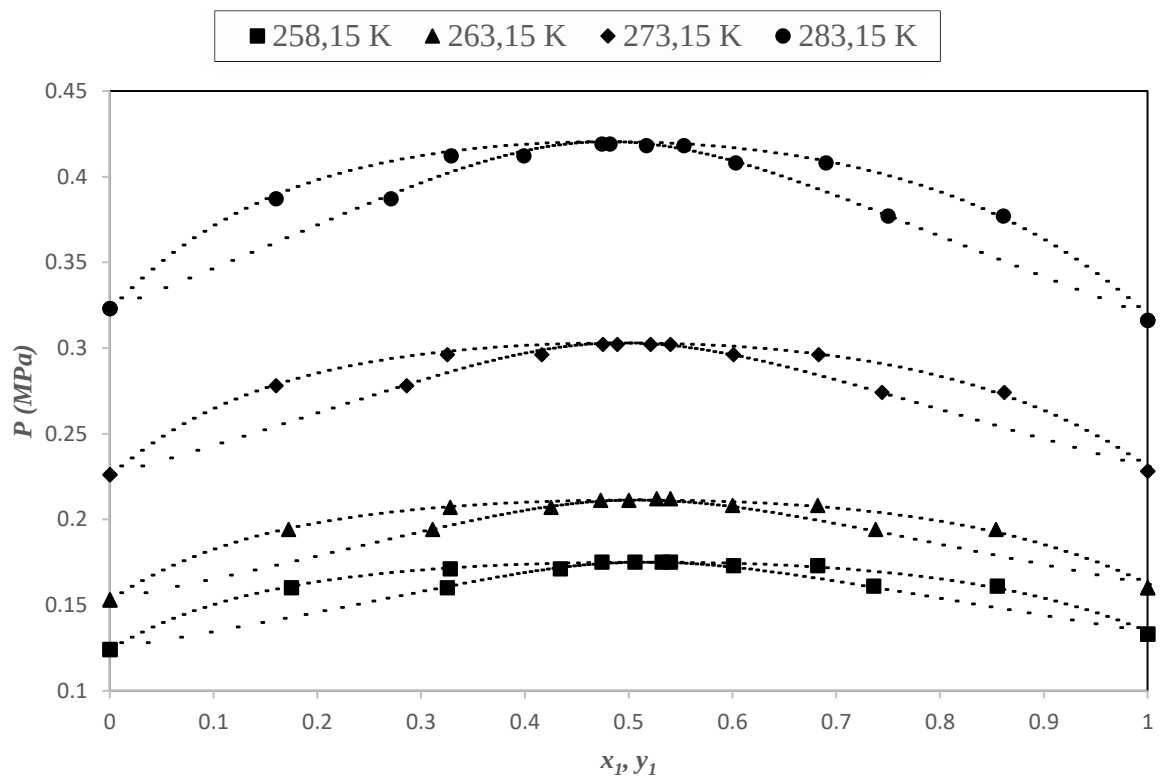
10

Figure IV.1. Equilibre liquide-vapeur du système binaire : R131I (1) + R134 (2).
Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT [55].

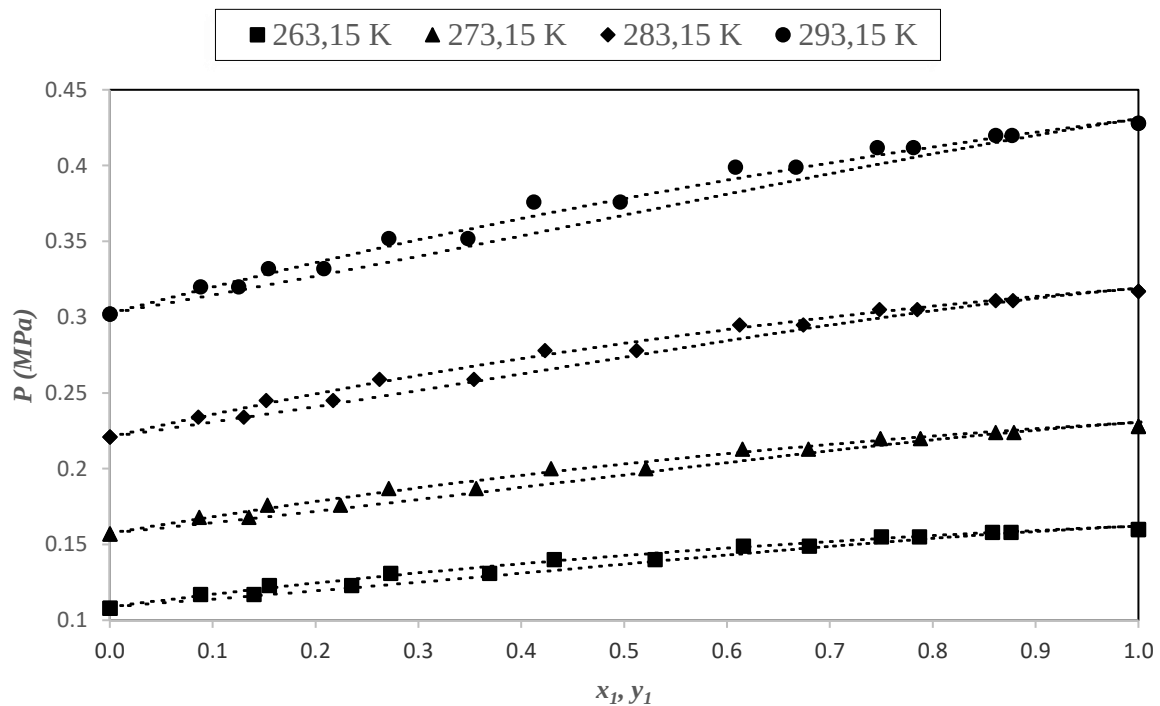


Figure IV.2. Equilibre liquide-vapeur du système binaire : R131I (1) + R600a (2).

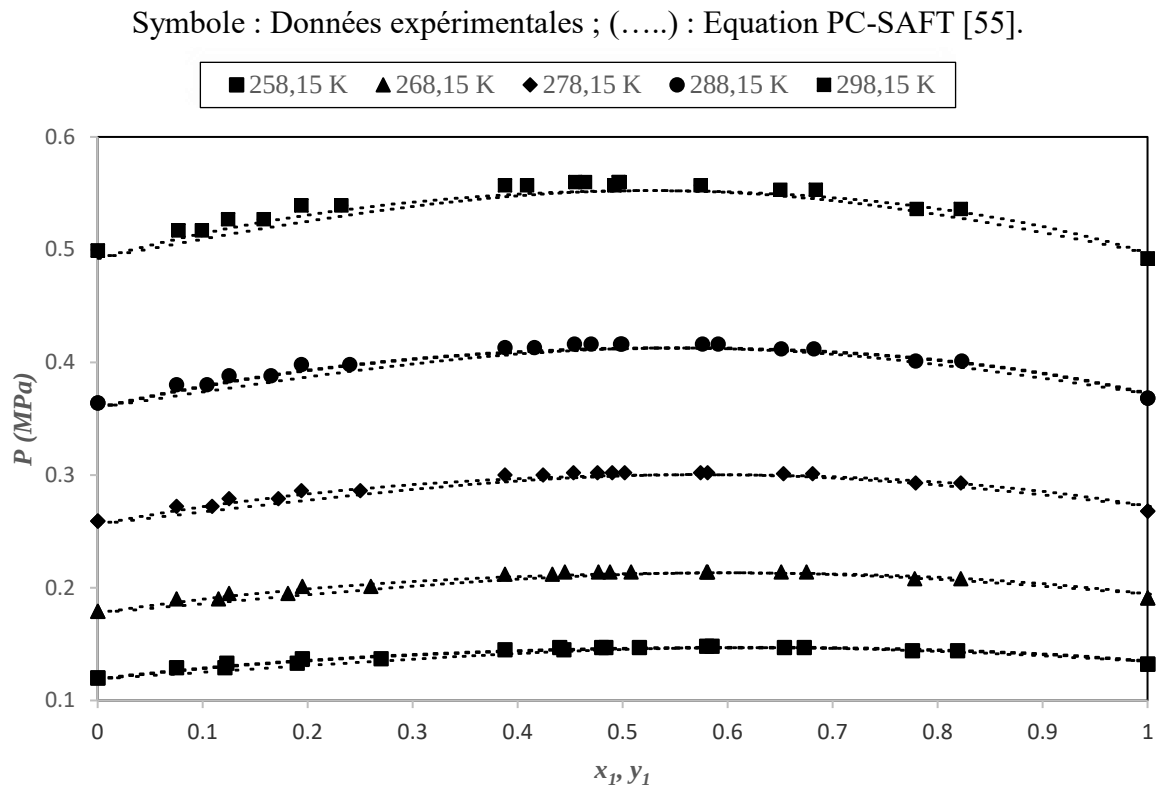


Figure IV.3. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R131I (1) + R1234ze(E) (2).

Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT [57].

Mélange	$T(K)$	$Bias(P)$ (%)	$MRD(P)$ (%)	$Bias(y)$ (%)	$MRD(y)$ (%)	k_{12}	F_{obj}
R131I + R134	258,15	-0,04	0,39	0,33	0,69	0,0683	0,0105
	263,15	0,03	0,38	0,24	0,61	0,0681	0,0089
	273,15	-0,23	0,42	0,43	0,76	0,0691	0,0123
	283,15	-0,22	0,40	0,19	0,42	0,0690	0,0054
R131I + R600a	263,15	0,39	0,71	-0,88	0,90	0,0114	0,0192
	273,15	0,48	0,75	-0,84	0,84	0,0107	0,0201
	283,15	0,36	0,57	-0,49	0,71	0,0113	0,0117
	293,15	0,95	1,10	-0,85	0,88	0,0082	0,0305
R131I + R1234ze(E)	258,15	0,88	1,20	-0,85	0,91	0,0338	0,0306
	268,15	0,80	1,07	-0,83	0,83	0,0336	0,0223
	278,15	0,83	1,07	-0,78	0,78	0,0332	0,0211
	288,15	0,88	1,08	-0,88	0,88	0,0330	0,0232
	298,15	1,08	1,26	0,48	1,93	0,0319	0,1898

Tableau IV.2. Valeurs de MRD et Biais des systèmes étudiés.

Les écarts relatifs sur le calcul de la pression sont, en général, inférieurs à 0,42% pour le système (R13I1 + R134), 1,10% pour le système (R13I1 + R600a) et inférieurs à 1,26% pour le système (R13I1 + R1234ze(E)). Pour l'estimation de la composition de la phase vapeur, les écarts relatifs sont inférieurs à 0,76% pour le (R13I1 + R134), 0,90% pour le (R13I1 + R600a) et inférieurs à 1,93% pour (R13I1 + R1234ze(E)).

IV. 2.1.2. Groupe de systèmes binaires à base de R32 :

Pour ce groupe, 5 mélanges binaires sont étudiés : (R32 (1) + R134a (2)) [58], (R32 (1) + R152a (2)) [59], (R32 (1) + R125 (2)) [60], (R32 (1) + R1234yf (2)) [61] et (R32 (1) + 1234ze(E)(2)) [61]. La caractérisation de chacun des réfrigérants est donnée dans le tableau IV.1.

Comme dans la partie précédente, nous avons représentés, dans les Figures IV.4-IV.8, la variation de la pression en fonction de la fraction molaire du corps pure le plus volatil (R32), pour différentes isothermes. Dans les diagrammes des ELV tracés, les symboles représentent les valeurs expérimentales extraites de la littérature et les courbes en lignes discontinues représentent les résultats calculés par le modèle thermodynamique PC-SAFT, toujours en utilisant les paramètres proposés par le modèle.

Les intervalles de température pour les systèmes étudiés correspondent à : 7 températures pour le mélange (R32 + R134a) allant de 263,15 K jusqu'à 323,15 K avec une différence de 10 K entre une température et une autre. Pour les systèmes (R32 + 152a), (R32 + 1234yf) et (R32 + 1234ze(E)), l'intervalle est de 5 températures allant de 283,15 K jusqu'à 323,15 K, avec 10 K d'intervalle. Pour le système (R32 + R125), l'intervalle est aussi de 5 températures, à savoir : (265,15-275,15-285,15-295,15-303,15) K.

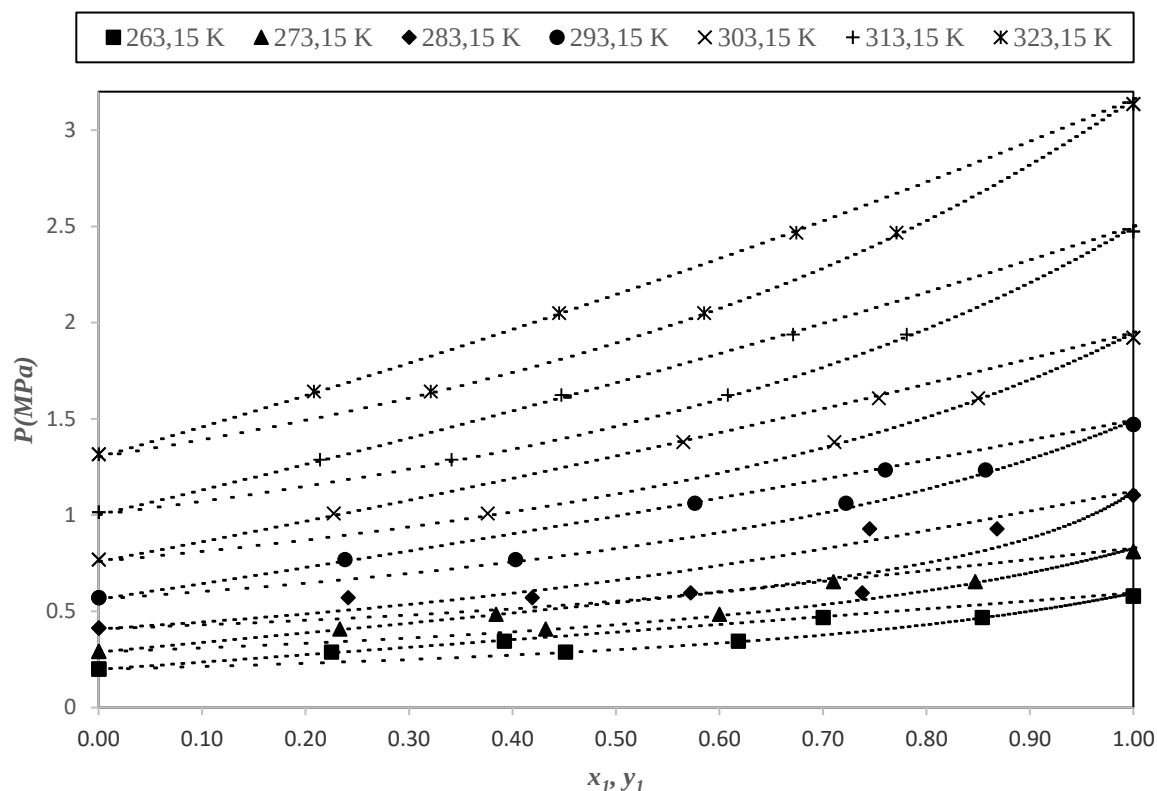


Figure IV.4. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R32 (1) + R134a (2).
Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT [58]

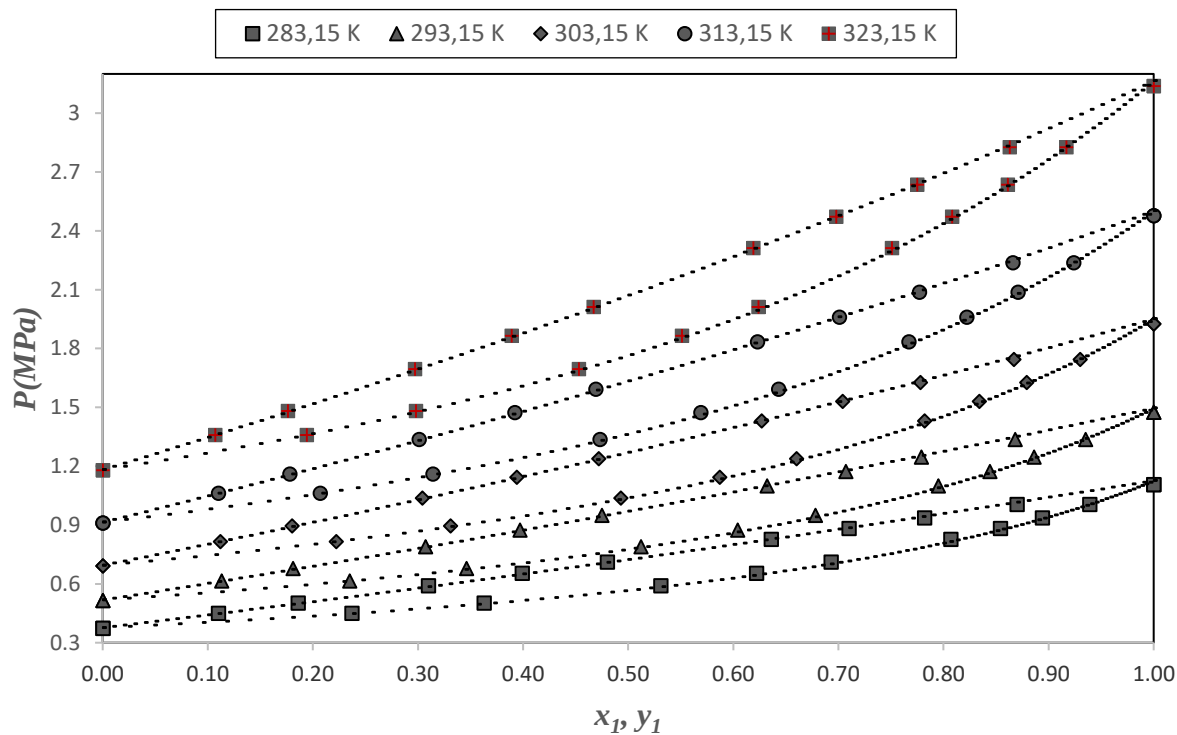


Figure IV.5. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R32 (1) + R152a (2).
Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT[58]

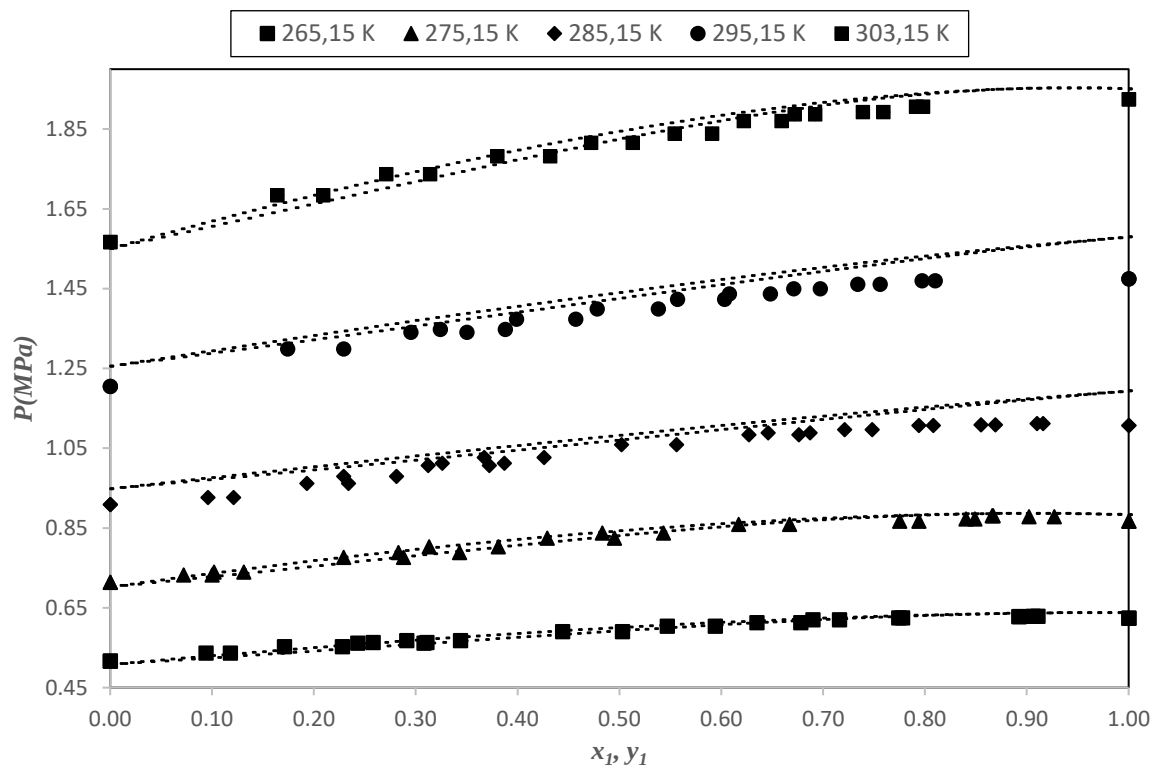


Figure IV.6. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R32 (1) + R125 (2).

Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT [58]

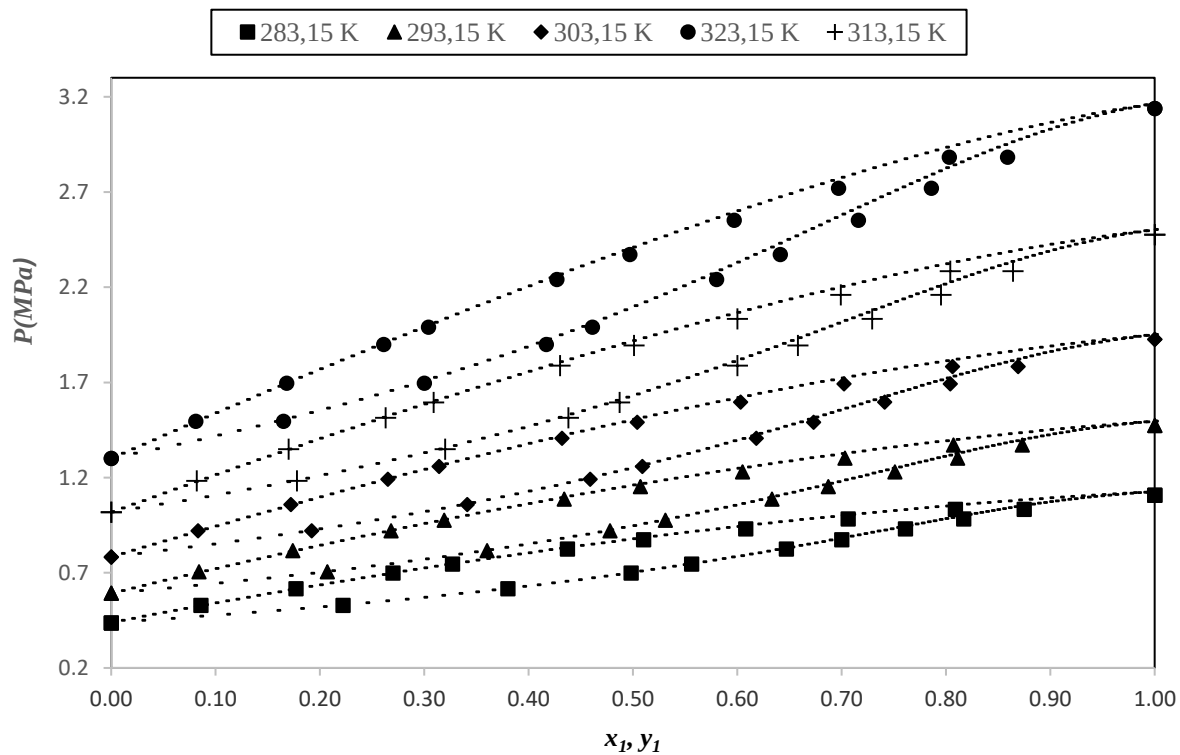


Figure IV.7. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R32 (1) + R1234yf (2).

Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT [58].

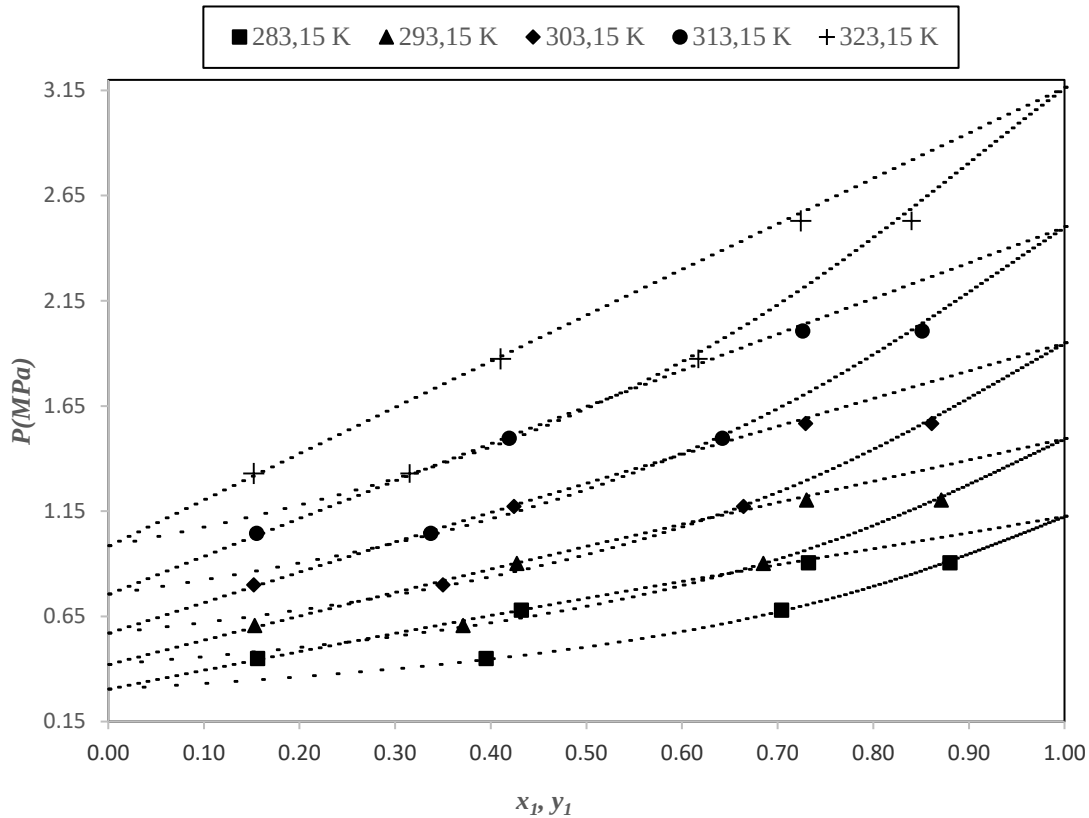


Figure IV.8. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R32 (1) + R1234ze(E) (2).
Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT [9].

On remarque, d'après les diagrammes tracés, que tous les mélanges étudiés ne présentent pas de comportement azéotropique, à l'exception du système (R32 + R125). Dans le diagramme de phase de ce dernier, la ligne du point de bulle est similaire à la ligne du point de rosée, avec une variation dans la température de vaporisation de 0,1 K. Ce qui signifie que ce binaire présente un comportement quasi-azéotropique pour toutes les compositions. Par contre, pour une composition comprise entre 0,8 et 0,9, le système (R32 + R125) présente un caractère azéotropique.

Dans le tableau IV.3 ci-dessus, nous avons représenté les erreurs relatives de tous les systèmes étudiés dans cette section. Selon les résultats obtenus, nous remarquons qu'il y a une très bonne concordance entre les valeurs expérimentales tirées de la littérature et les valeurs calculées par le modèle PC-SAFT. Les erreurs relatives sur la pression ne dépassant pas 8,19% pour le système (R32 + 134a) et l'erreur relative sur la composition de la phase vapeur ne dépassant pas 3,02% pour le même système. Pour le binaire (R32 + R152a), 0,69% est la valeur maximale de l'erreur relative sur la pression et 0,65% est le maximum de l'erreur relative sur la composition. Pour le mélange (R32 + R125), le maximum d'erreur sur la pression est de 3,87%

et le maximum d'erreur sur la composition de 2,7% ; tandis que pour les systèmes (R32 + R1234yf) et (R32 + R1234ze(E)), les erreurs relatives sont : (0,99% et 1,08%) sur la pression et (1,41% et 1,11%) sur la composition, respectivement.

Mélange	$T(K)$	$Bias(P)$ (%)	$MRD(P)$ (%)	$Bias(y)$ (%)	$MRD(y)$ (%)	k_{12}	F_{obj}
R32+134a	263,15	-0,64	1,48	-0,50	1,17	0,0040	0,0551
	273,15	-0,29	1,11	-0,66	0,66	0,0020	0,0269
	283,15	-0,58	8,19	0,71	3,02	-0,0237	1,3567
	293,15	-0,18	1,10	-1,21	1,21	0,0021	0,0468
	303,15	-0,13	1,01	-0,65	0,65	0,0030	0,0209
	313,15	0,12	0,83	-0,40	0,56	0,0037	0,0140
	323,15	0,02	0,60	-0,27	0,27	0,0046	0,0076
R32+R152a	283,15	-0,22	0,69	-0,65	0,65	0,0031	0,0127
	293,15	-0,29	0,54	-0,50	0,50	0,0042	0,0085
	303,15	-0,22	0,44	-0,42	0,42	0,0047	0,0057
	313,15	-0,11	0,38	-0,37	0,37	0,0051	0,0041
	323,15	-0,09	0,28	-0,26	0,26	0,0058	0,0023
R32+R125	265,15	-0,14	0,96	-0,10	1,50	0,0084	0,0614
	275,15	-0,37	0,81	0,43	1,28	0,0127	0,0373
	285,15	-3,87	3,87	1,91	2,32	0,0011	0,2706
	295,15	-3,19	3,19	2,26	2,70	0,0031	0,2983
	303,15	-0,64	1,16	0,55	0,90	0,0131	0,0436
R32+R1234yf	283,15	-0,98	1,06	0,32	0,59	0,0404	0,0281
	293,15	-0,91	0,99	0,50	0,53	0,0411	0,0261
	303,15	-0,92	0,95	0,70	0,70	0,0419	0,0259
	313,15	-0,91	0,93	1,01	1,01	0,0427	0,0312
	323,15	-0,96	0,96	1,41	1,41	0,0436	0,0430
R32+R1234ze(E)	283,15	-0,20	1,06	-0,32	0,41	0,0217	0,0171
	293,15	-0,24	1,08	-0,04	0,24	0,0231	0,0149
	303,15	-0,34	1,03	0,18	0,18	0,0242	0,0136
	313,15	-0,44	0,98	0,58	0,58	0,0254	0,0153
	323,15	-0,57	0,97	1,11	1,11	0,0268	0,0245

Tableau IV.3. Valeurs de MRD et Biais des systèmes étudiés.

IV. 2.1.3. Groupe de systèmes binaires à base de R134 et R134a :

Dans ce groupe, 5 mélanges binaires ont été étudiés : (R134 (1) + R161 (2)) [62], (R134(1) + R290 (2)) [63], (R134 (1) + R600a (2)) [63], (R134 (1) + R1234ze(E) (2)) [64] et (R134a (1) + R290 (2)) [65]. La caractérisation des réfrigérants composants ces systèmes est donnée dans le tableau IV.1.

Les résultats de l'étude de l'équilibre de phase des mélanges cités ci-dessus sont tracés sur des diagrammes représentant la pression en fonction de la composition pour plusieurs températures. Ces graphes sont donnés sur les figures IV.9 jusqu'à IV.13. Les courbes en lignes discontinues sur ces diagrammes représentent les valeurs expérimentales tirées de la littérature et les symboles représentent les résultats calculés par le modèle thermodynamique PC-SAFT, toujours en utilisant les paramètres proposés par le modèle.

Pour Les intervalles de température étudiées, ils correspondent à : 4 températures pour les quatre mélanges (R134 + R161), (R134 + R290), (R134 + R600a) et (R134a + R290) à savoir : (263,15-268,15-278,15-288,15) K, (263,15-268,15-273,15-278,15) K, (268,15-273,15-278,15-288,15) K et (255,0-265,0-275,0-285,0) K respectivement ; pour le mélange (R134 + R1234ze(E)), il a été étudié pour deux températures, à savoir : 278,15 K et 288,15 K.

Les valeurs calculées à partir du modèle choisi concordent bien avec les valeurs expérimentales, sur tout l'intervalle de composition, et pour toutes les températures étudiées. Ceci est bien clair sur les courbes tracées. Ce qui confirme, encore une fois de plus la validité du modèle choisi en utilisant les paramètres proposés par le modèle lui-même.

Nous remarquons aussi, pour tous les systèmes étudiés dans cette partie, la présence d'azéotrope, sauf pour le mélange (R134+R161). Ce qui correspond aussi aux résultats donnés par la littérature. Soit, un azéotrope se situant aux environs d'une composition de 0,3 pour les mélanges (R134+R290) et (R134+R1234ze(E)), une composition entre 0,3 et 0,4 pour le mélange (R134a+R290) et une composition aux environs de 0,6 pour le mélange (R134+R600a).

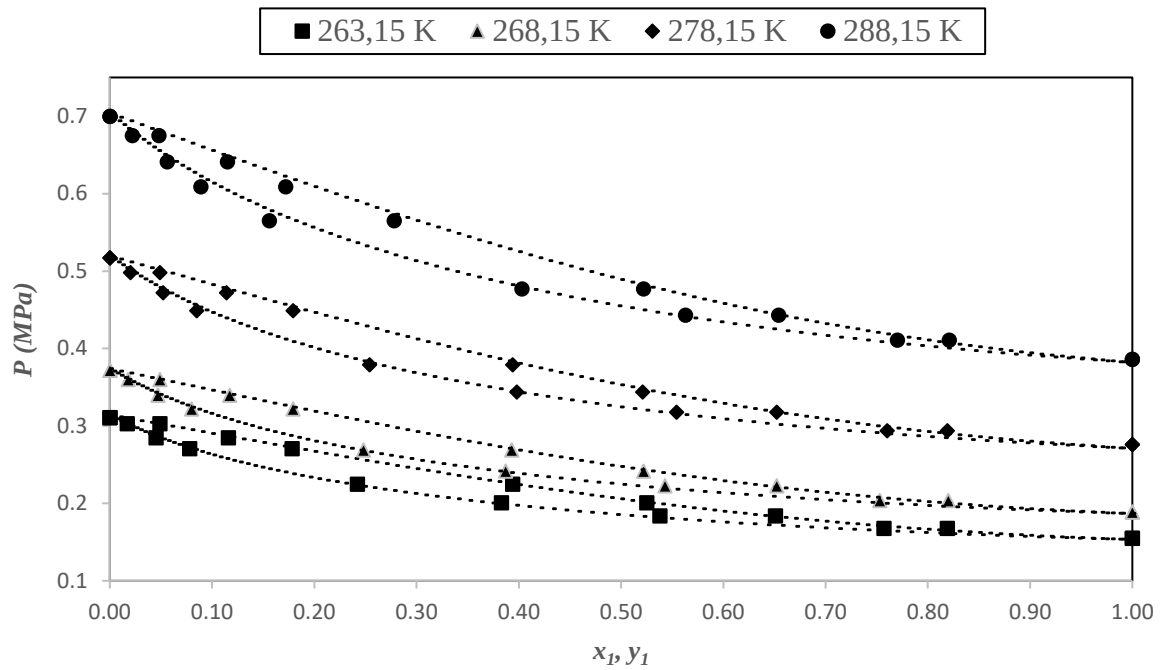


Figure IV.9. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R134 (1) + R161 (2).
Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT [10].

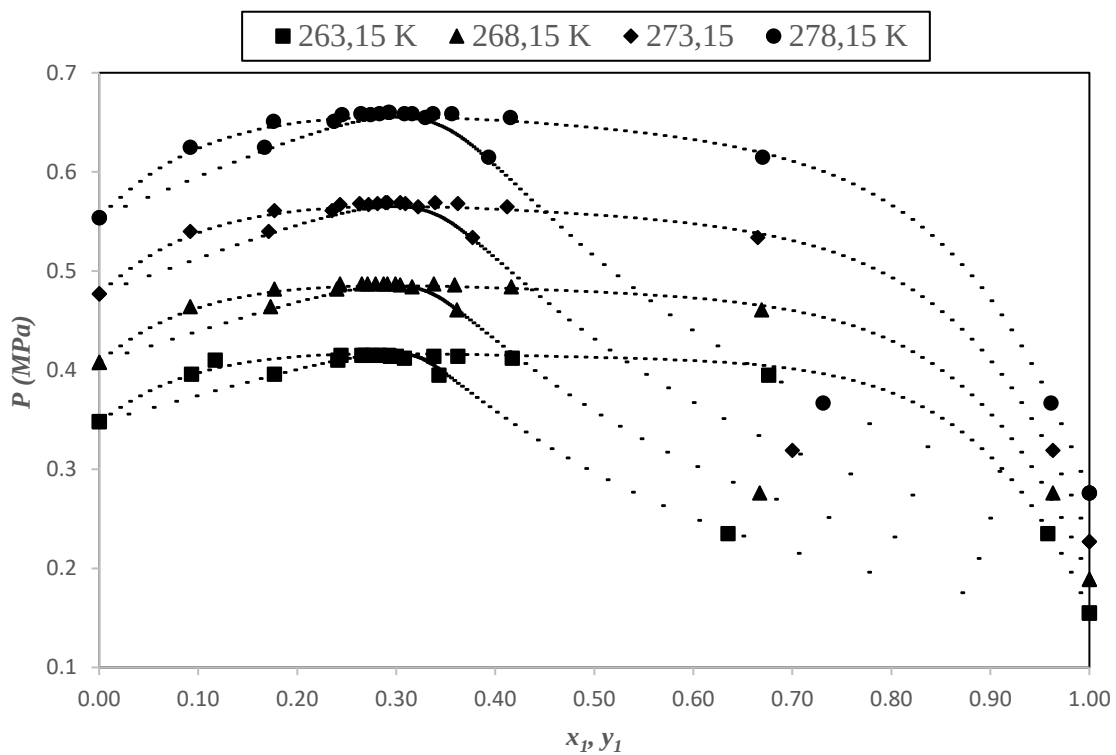


Figure IV.10. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R134 (1) + R290 (2).
Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT [11].

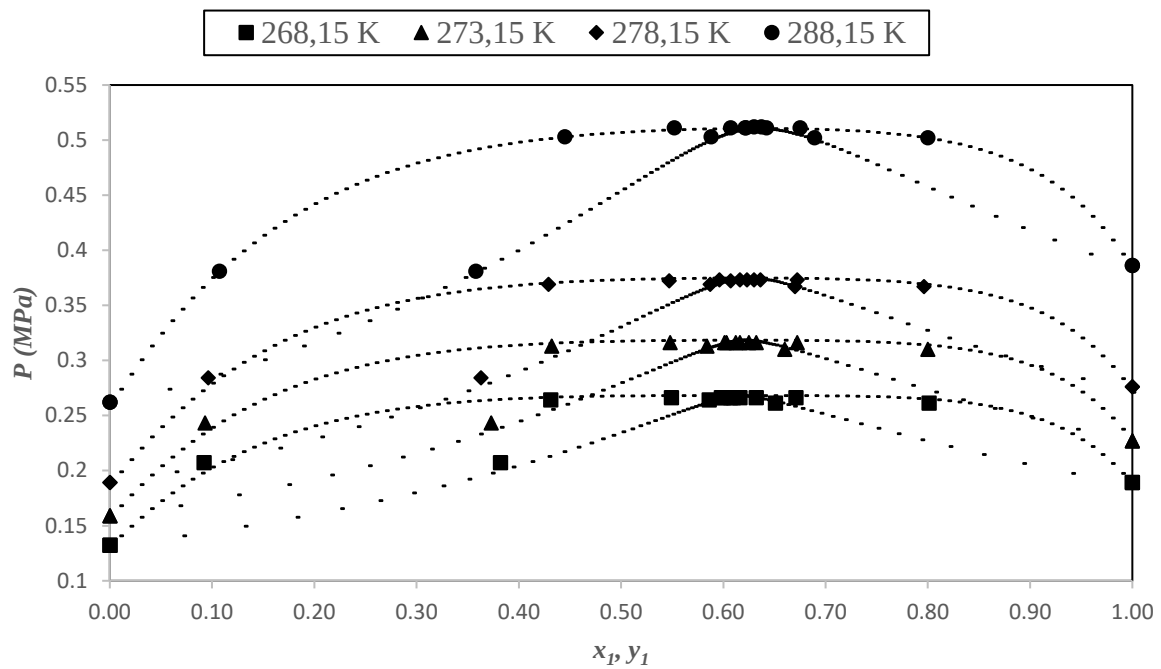


Figure IV.11. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R134 (1) + R600a (2).
Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT [11].

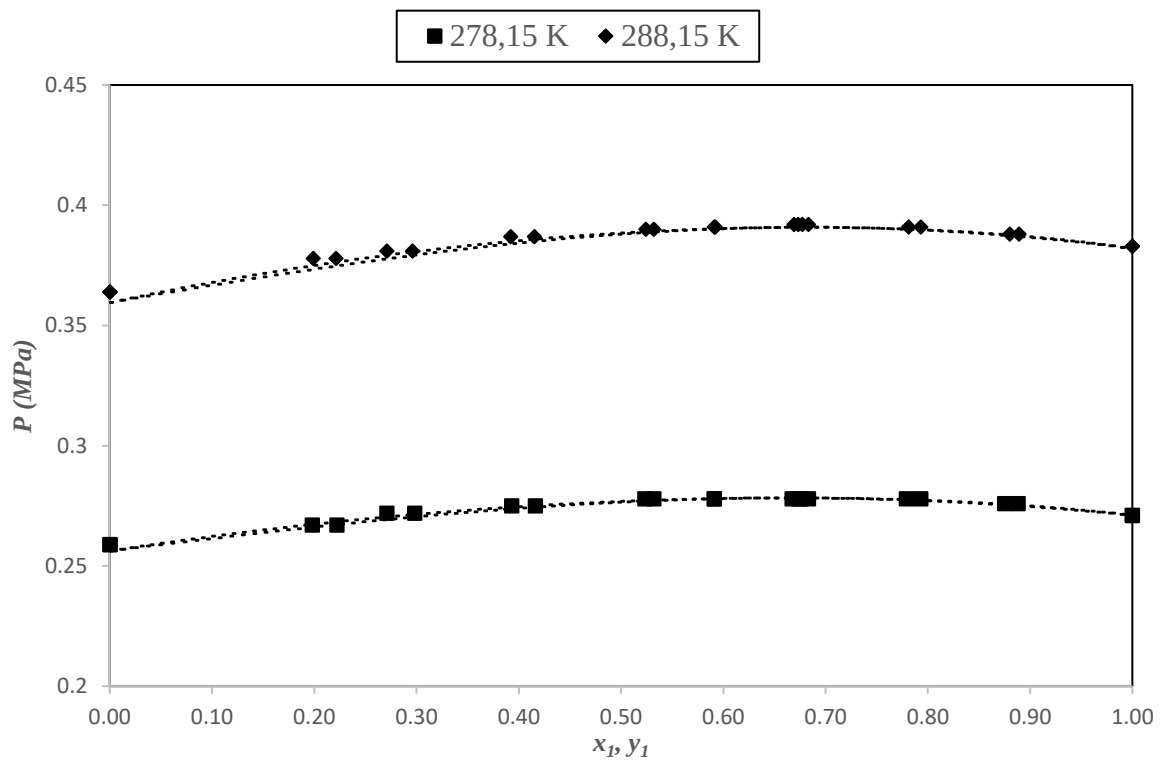


Figure IV.12. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R134 (1) + R1234ze(E) (2).
Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT [12].

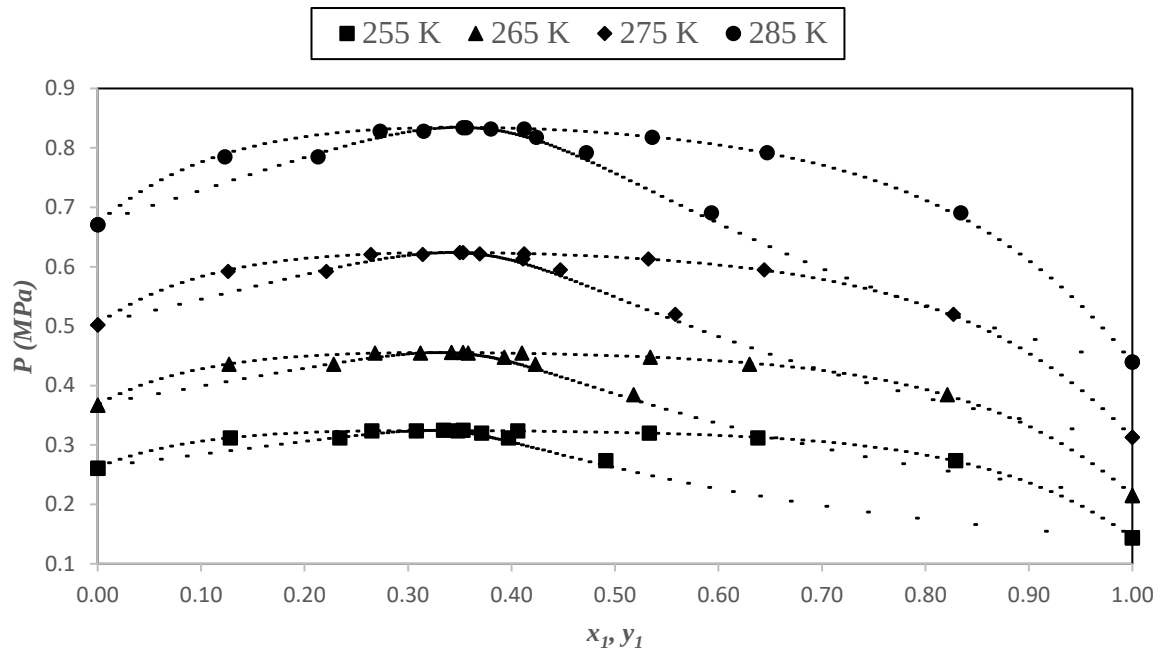


Figure IV.13. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R134a (1) + R290 (2).
Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT [13].

Mélange	$T(K)$	$Bias(P)$ (%)	$MRD(P)$ (%)	$Bias(y)$ (%)	$MRD(y)$ (%)	k_{12}	F_{obj}
R134+R161	263,15	0,17	0,68	1,18	1,50	-0,0238	0,0493
	268,15	0,13	0,75	0,97	1,41	-0,0239	0,0502
	278,15	-0,24	0,94	0,88	1,44	-0,0224	0,0503
	288,15	-0,60	1,04	0,33	1,45	-0,0214	0,0594
R134+R290	263,15	-0,14	0,69	-0,51	3,34	0,1137	0,2782
	268,15	0,70	0,89	-1,24	1,83	0,1109	0,0643
	273,15	0,66	0,82	-0,88	1,68	0,1099	0,0485
	278,15	0,57	0,71	-0,26	0,95	0,1092	0,0203
R134+R600a	268,15	0,07	1,20	-0,54	1,15	0,1158	0,0458
	273,15	0,05	1,05	-0,43	1,01	0,1153	0,0362
	278,15	0,32	0,90	-0,34	0,69	0,1144	0,0223
	288,15	0,38	0,38	-0,30	0,55	0,1129	0,0077
R134+R1234ze(E)	278,15	0,20	0,22	-0,53	0,53	0,0090	0,0057
	288,15	0,39	0,39	-0,59	0,59	0,0091	0,0084
R134a+R290	255,0	0,11	0,37	2,11	2,11	0,1034	0,0721
	265,0	0,07	0,39	1,93	1,93	0,1031	0,0659
	275,0	0,07	0,39	1,68	1,68	0,1029	0,0495
	285,0	0,07	0,51	1,23	1,31	0,1027	0,0354

Tableau IV.4. Valeurs de MRD et Biaises des systèmes étudiés.

Dans le tableau IV.4, Les valeurs des biais et des MRD de chaque isotherme des systèmes étudiés sont illustrées. L'erreur relative maximale enregistrée pour la pression est de 1,20% pour le système (R134 + R600a). Celle-ci est de 1,04% pour le système (R134 + R161), de 0,89% pour le système (R134 + R290), de 0,39% pour le système (R134 + R1234ze(E)) et de 0,51% pour le système (R134a + R290). Pour la composition de la phase vapeur, l'erreur relative maximale atteinte est de 3,34% pour le système (R134 + R290). Pour les systèmes (R134 + R161), (R134 + R600a), (R134 + R1234ze(E)) et (R134a + R290), les erreurs sur la composition de la phase vapeur sont : 1,50%, 1,15%, 0,59% et 2,11% respectivement.

Selon les résultats obtenus, nous remarquons que le modèle PC-SAFT choisi donne des résultats en parfait accord avec la littérature, ce qui confirme encore une fois la validité de ce modèle.

IV. 2.1.4. Groupe de systèmes binaires à base de R125 et à base de R161 :

Dans cette section, quatre mélanges vont être étudiés, à savoir : le (R125 (1) + R134a(2)) [66] et le (R125 (1) + RC270 (2)) [67], tous les deux sont étudiés à 3 valeurs de températures, le (R161 (1) + R134a (2)) [68], étudié à 4 valeurs de températures et le (R161 (1) + R1234yf(2)) [69], à 5 valeurs de températures. Les résultats de la modélisation de ces 4 systèmes sont représentés dans les figures IV.14 jusqu'à VI.17 données ci-dessous.

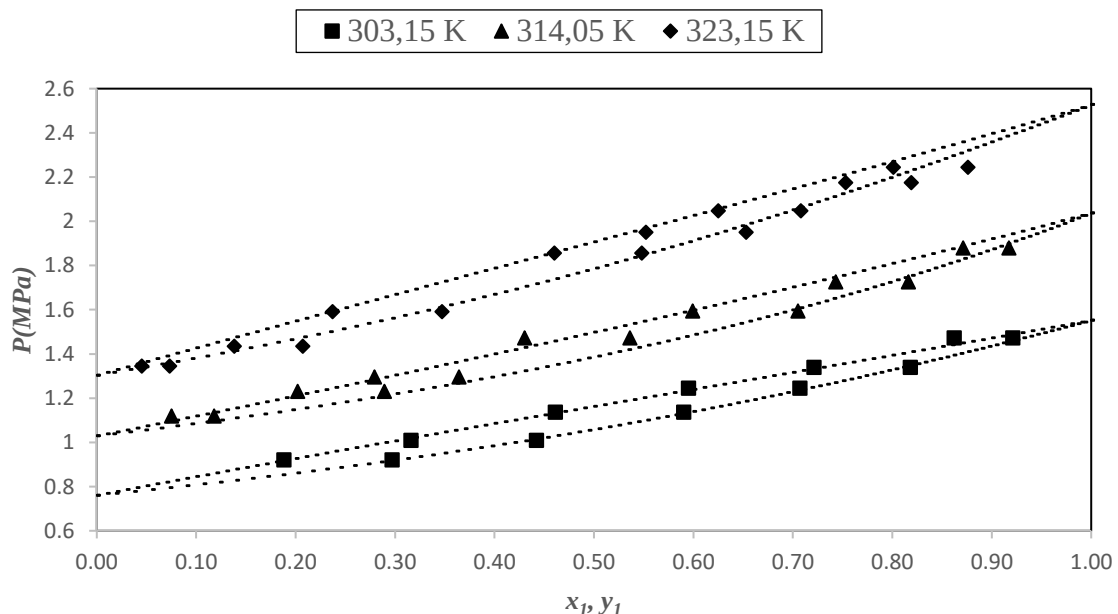


Figure IV.14. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R125 (1) + R134a (2).

Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT [14].

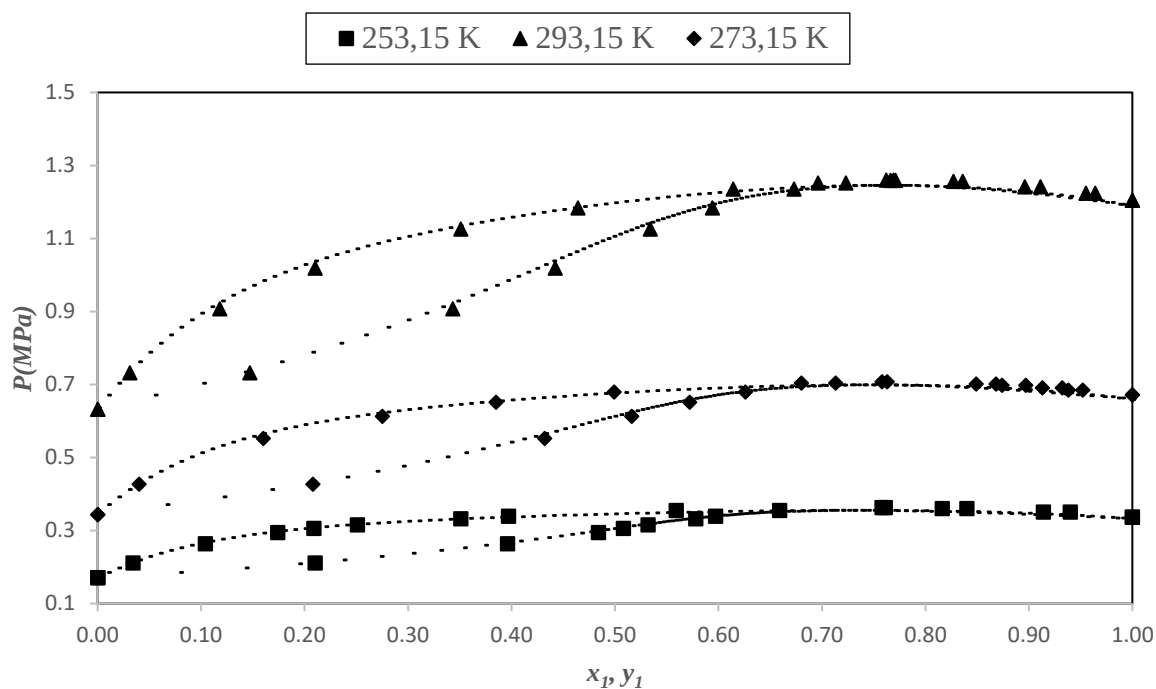


Figure IV.15. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R125 (1) + RC270 (2).
Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT [15].

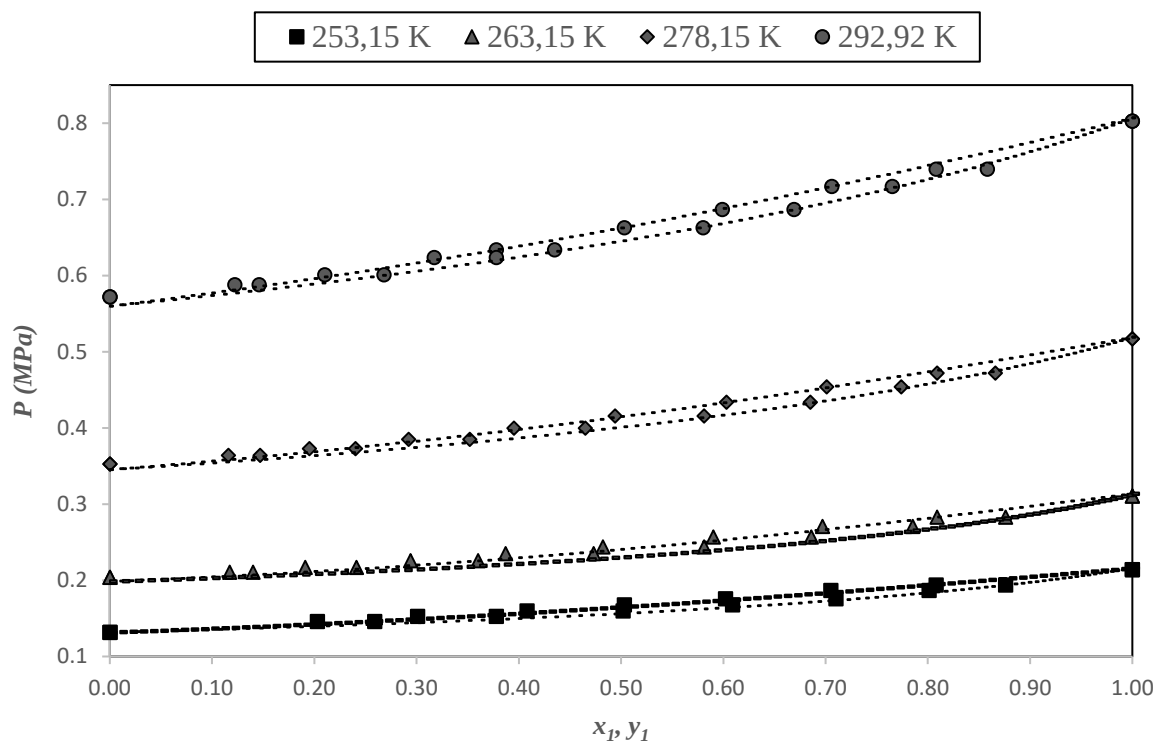


Figure IV.16. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R161 (1) + R134a (2).
Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT [16].

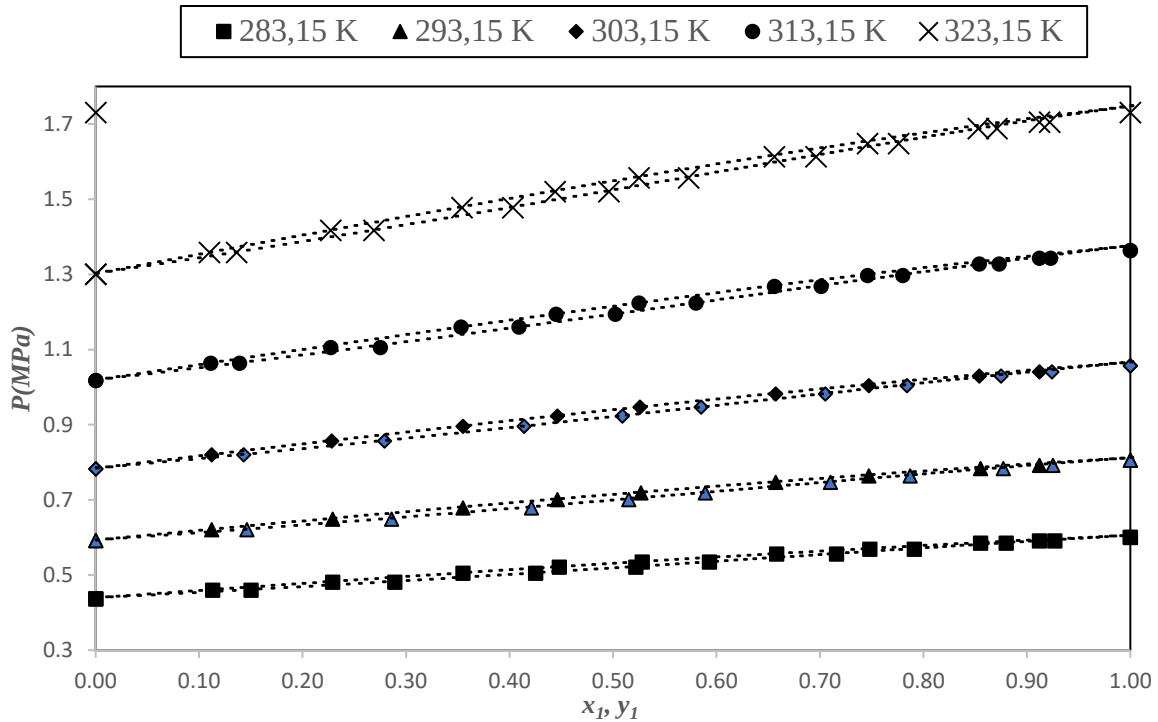


Figure IV.17. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R161 (1) + R1234yf (2).

Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT [17].

Les températures d'étude du système (R125 + R134a) sont : (303,15-314,05-323,15) K. Le système (R125 + RC270) est étudié aux températures (253,15-273,15-293,15) K. Les 4 températures d'étude du mélange (R161 + R134a) sont : (253,15-263,15-278,15-292,92) K. Enfin, pour le mélange (R161 + R1234yf), les températures sont : (283,15-293,15-303,15-313,15-323,15) K.

Selon les résultats obtenus, nous remarquons qu'il y a une très bonne concordance entre les valeurs modélisées (lignes discontinues) et les valeurs expérimentales données dans la littérature (symboles). Ceci est prévisible dans les courbes de bulle et de rosée de ces 4 systèmes binaires qui sont bien représentées par le modèle thermodynamique choisi, sur tout l'intervalle de composition et pour toutes les isothermes.

Les valeurs des Biais et des MRD, de chaque isotherme, des systèmes étudiés sont résumées dans le tableau IV.5. L'erreur relative maximale enregistrée pour la composition de la phase vapeur est de 1,45% pour le système (R125 + R134a) ; Celle-ci est de 0,79% pour le système (R125 + RC270), de 1,28% pour le système (R161 + R134a) et de 0,29% pour le système (R161 + R1234yf). Pour la pression, l'erreur relative maximale enregistrée est de 2,53% pour le système (R161 + R1234yf). Pour les systèmes (R125 + R134a), (R125 + RC270) et (R161 +

R134a), les erreurs relatives maximales sur la pression sont : 1,32%, 1,30% et 2,08% respectivement.

Mélange	$T(K)$	$Bias(P)$ (%)	$MRD(P)$ (%)	$Bias(y)$ (%)	$MRD(y)$ (%)	k_{12}	F_{obj}
R125+R134a	303,15	0,52	0,85	0,34	0,91	0,0040	0,0240
	314,15	0,77	1,32	-0,78	1,45	-0,0024	0,0750
	323,15	-1,07	1,07	1,49	2,00	0,0036	0,0811
R125+RC270	253,15	0,57	1,17	0,59	0,84	0,0694	0,0312
	273,15	0,38	1,30	0,61	0,66	0,0711	0,0290
	293,15	0,22	1,08	0,70	0,79	0,0717	0,0251
	253,15	1,00	1,35	-1,26	1,26	-0,0092	0,0525
R161+R134a	263,15	1,92	2,08	-1,04	1,28	-0,0116	0,0859
	278,15	0,61	0,86	-0,69	0,81	-0,0078	0,0235
	292,92	0,23	0,58	-0,21	1,22	-0,0060	0,0458
	283,15	-0,43	0,43	0,03	0,29	0,0024	0,0037
	293,15	-0,42	0,42	0,05	0,25	0,0031	0,0032
R161+R1234yf	303,15	-0,35	0,35	-0,04	0,25	0,0031	0,0029
	313,15	-0,35	0,35	0,01	0,19	0,0035	0,0027
	323,15	1,96	2,53	0,01	0,23	0,0041	0,5572

Tableau IV.5. Valeurs de MRD et Biais des systèmes étudiés.

Encore une fois, et selon les résultats obtenus, nous remarquons que le modèle thermodynamique PC-SAFT utilisé pour modéliser les équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires, choisi dans cette section, a donné des résultats en parfait accord avec la littérature, ce qui confirme encore la validité de ce modèle.

IV. 2.1.5. Groupe de systèmes binaires à base de R1234yf et R1234ze(E) :

Dans cette section, cinq mélanges binaires sont modélisés, à savoir : (R1234ze(E) (1) + R290 (2)) [70], (R1234ze(E) (1) + R600a (2)) [71], (R1234yf (1) + R152a (2)) [72], R1234yf (1) + R600a (2)) [73] et (R1234yf (1) + R290 (2)) [74]. Les deux premiers sont modélisés à 4 températures : (258,15-263,15-273,15-283,15) K et (258,15 K jusqu'à 288,15 K avec 10K de différences) respectivement. Pour les systèmes (R1234yf + R152a) et (R1234yf + R600a), l'intervalle de température d'étude est de 283,15 K jusqu'à 323,15 K avec une différence de 10K. Pour le système (R1234yf + R290), l'intervalle est aussi de 10 K, allant de 253,15 K jusqu'à 293,15 K.

Les résultats de la modélisation sont donnés dans les figures IV.18 jusqu'à IV.22. Les courbes en traits discontinues représentent les valeurs calculées par le modèle PC-SAFT, tandis que les symboles représentent les valeurs expérimentales.

Pour les courbes de bulle et de rosée de l'équilibre liquide-vapeur des systèmes étudiés dans cette section, nous remarquons qu'il y a une très bonne concordance entre les valeurs calculées et les résultats expérimentaux. Ceci, est vérifié par le calcul des erreurs, absolue et relative, représentés dans le tableau IV.6. Les erreurs relatives maximales sur la pression sont : (0,72 - 0,29 - 0,49 - 0,72 - 0,71) % respectivement pour les systèmes (R1234ze(E) + R290), (R1234ze(E) + R600a), (R1234yf + R152a), (R1234yf + R600a) et (R1234yf + R290). Respectivement pour les mêmes systèmes, Les erreurs relatives maximales sur la composition de la phase vapeur sont : (1,26 - 0,43 - 0,28 - 0,72 - 0,47) %.

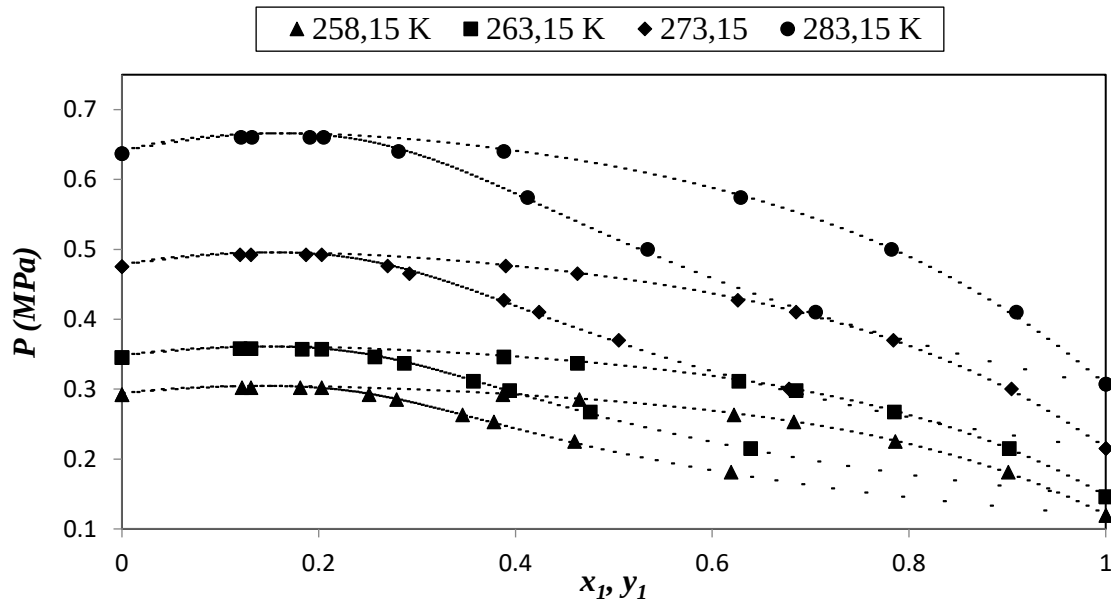


Figure IV.18. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R1234ze(E) (1) + R290 (2).
Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT [18].

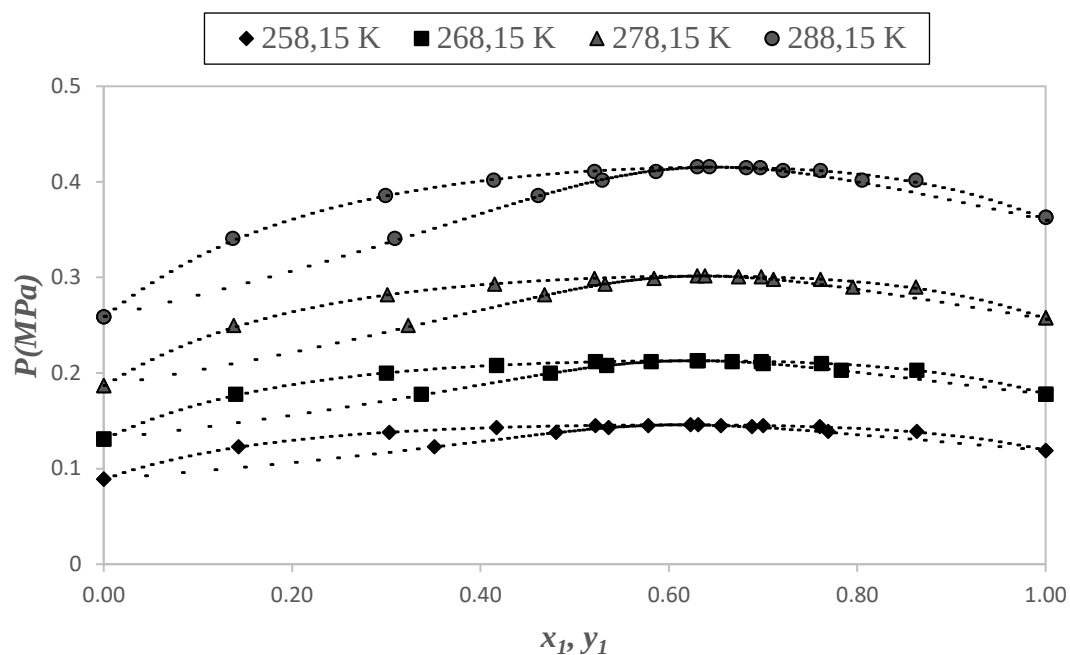


Figure IV.19. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R1234ze(E) (1) + R600a (2).
Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT [19].

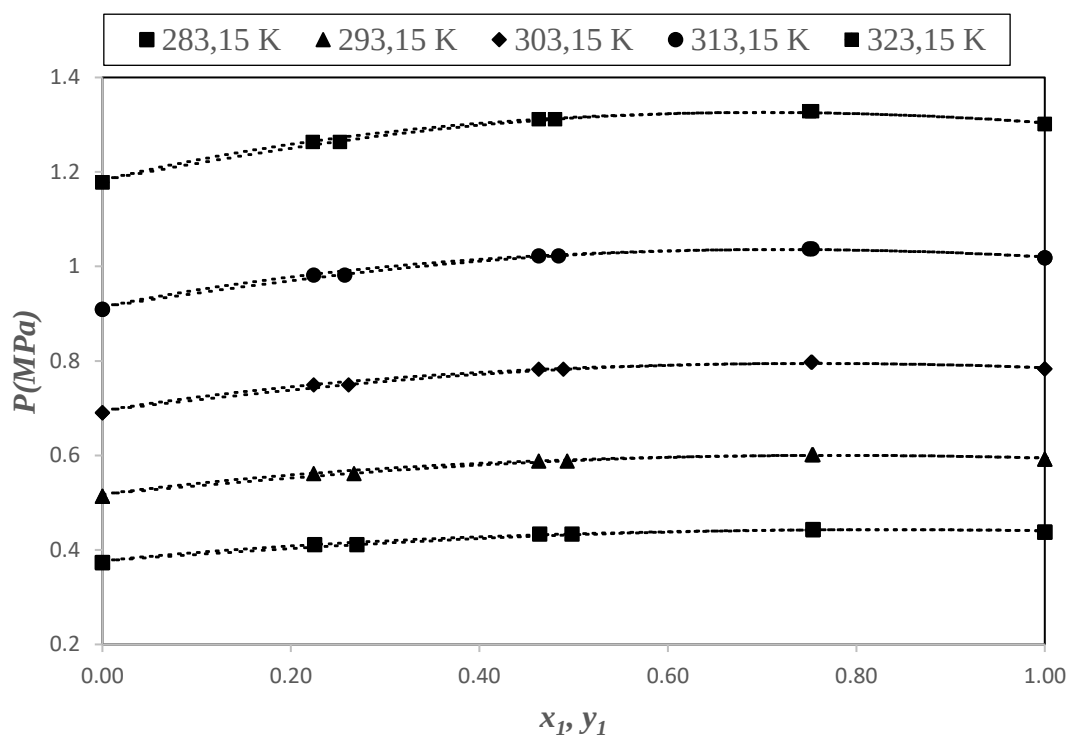


Figure IV.20. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R1234yf (1) + R152a (2).
Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT [20].

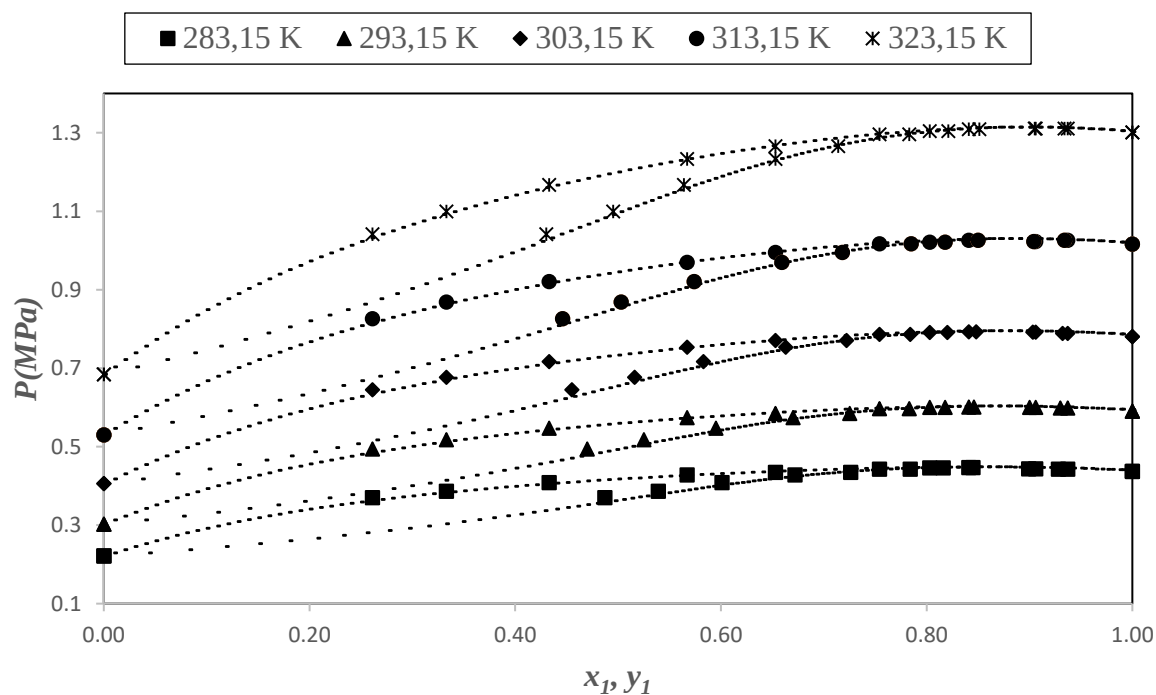


Figure IV.21. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R1234yf (1) + R600a (2).
Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT [21].

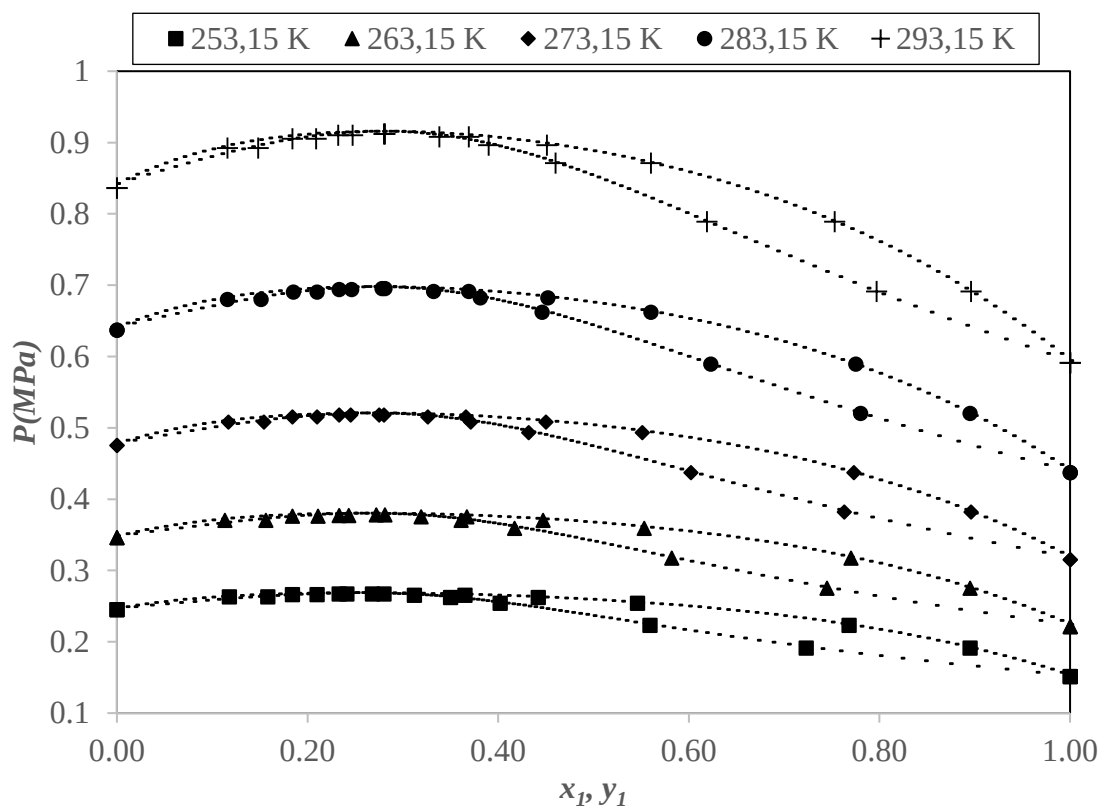


Figure IV.22. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R1234yf (1) + R290 (2).
Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT [22].

Nous remarquons que tous les mélanges étudiés présentent une région dans laquelle il y a un azéotropique ; tandis que le système (R1234yf + R152a) présente non seulement un comportement azéotropique mais également un comportement quasi-azéotropique avec un très faible glissement de température inférieur à 0,4 K [72]. Ceci est aussi vérifié par les résultats de calcul.

Pour la position des points d'azéotropes, la composition est entre 0,1 et 0,2 pour le système (R1234ze(E) + R290), dans les environs de 0,6 pour le système (R1234ze(E) + R600a), aux environs de 0,8 pour le système (R1234yf + R600a) et aux environs de 0,3 pour le système (R1234yf + R290). Ceci est aussi confirmé par les résultats expérimentaux donnés dans la littérature.

Mélange	$T(K)$	$Bias(P)$ (%)	$MRD(P)$ (%)	$Bias(y)$ (%)	$MRD(y)$ (%)	k_{12}	F_{obj}
R1234ze(E)+R290	258,15	-0,26	0,59	1,02	1,02	0,0690	0,0218
	263,15	-0,32	0,58	0,90	0,93	0,0689	0,0188
	273,15	-0,11	0,50	0,61	1,26	0,0680	0,0300
	283,15	-0,06	0,72	0,40	0,83	0,0678	0,0202
R1234ze(E)+R600a	258,15	0,10	0,24	0,12	0,32	0,0724	0,0027
	268,15	0,11	0,24	0,24	0,40	0,0723	0,0037
	278,15	0,15	0,25	0,30	0,43	0,0721	0,0039
	288,15	0,20	0,29	0,32	0,36	0,0716	0,0040
R1234yf+R152a	283,15	-0,13	0,49	-0,27	0,28	0,0116	0,0051
	293,15	-0,22	0,31	-0,08	0,10	0,0127	0,0020
	303,15	-0,12	0,30	-0,07	0,13	0,0127	0,0017
	313,15	-0,15	0,24	-0,03	0,04	0,0135	0,0009
R1234yf +R600a	323,15	-0,08	0,18	-0,04	0,05	0,0135	0,0005
	283,15	0,01	0,72	-0,63	0,63	0,0588	0,0182
	293,15	0,13	0,53	-0,58	0,72	0,0587	0,0166
	303,15	0,14	0,50	-0,50	0,58	0,0582	0,0137
R1234yf +R290	313,15	0,0	0,41	-0,34	0,42	0,0579	0,0074
	323,15	0,04	0,26	-0,17	0,31	0,0577	0,0034
	283,15	-0,60	0,60	0,03	0,31	0,0563	0,0067
	293,15	-0,71	0,71	0,08	0,47	0,0572	0,0133
R1234yf +R290	303,15	-0,49	0,49	0,06	0,24	0,0564	0,0044
	313,15	-0,38	0,40	0,0	0,18	0,0562	0,0030
	323,15	-0,35	0,35	0,17	0,20	0,0558	0,0024

Tableau IV.6. Valeurs de MRD et Biais des systèmes étudiés.

IV. 2.1.6. Autres Groupes de systèmes binaires :

Dans ce dernier groupe de mélanges binaires, nous allons présenter les résultats de l'étude de l'équilibre liquide-vapeur pour 3 autres systèmes, qui sont : le système (R1270 (1) + R134a(2)) [75], le système (RC270 (1) + R134a (2)) [67] et le système (R152a (1) + R1234ze(E) (2)) [76]. La caractérisation de chacun des réfrigérants est donnée dans le tableau IV.1.

Les intervalles de température étudiés sont : 5 températures (de 273,15 K jusqu'à 313,15 K, avec un intervalle de 10 K) pour le premier système ; 3 températures (de 253,15 K jusqu'à 293,15K, avec un intervalle de 20 K) pour le deuxième système et 4 températures (de 258,15 K jusqu'à 288,15 K, avec un intervalle de 10 K) pour le dernier système. Les résultats de l'étude de l'équilibre liquide-vapeur sont représentés dans les figures IV.23 jusqu'à IV.25. Les valeurs expérimentales sont représentées par des symboles, et les résultats obtenus par les calculs sont représentés par des traits discontinus.

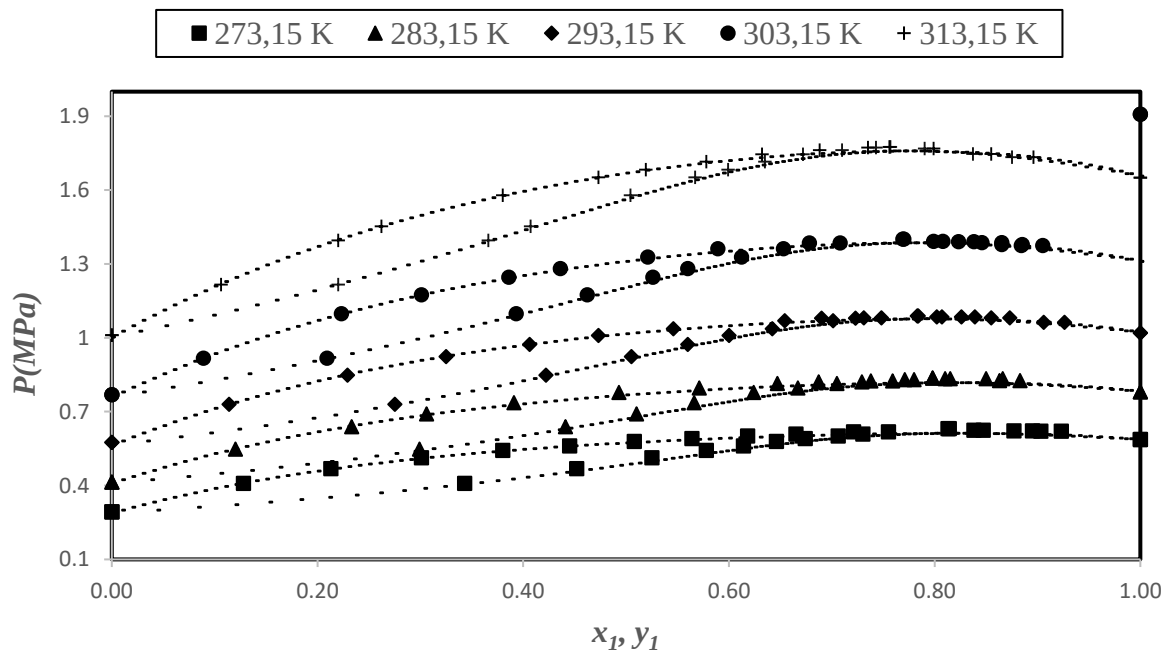


Figure IV.23. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R1270 (1) + R134a (2).
Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT [23].

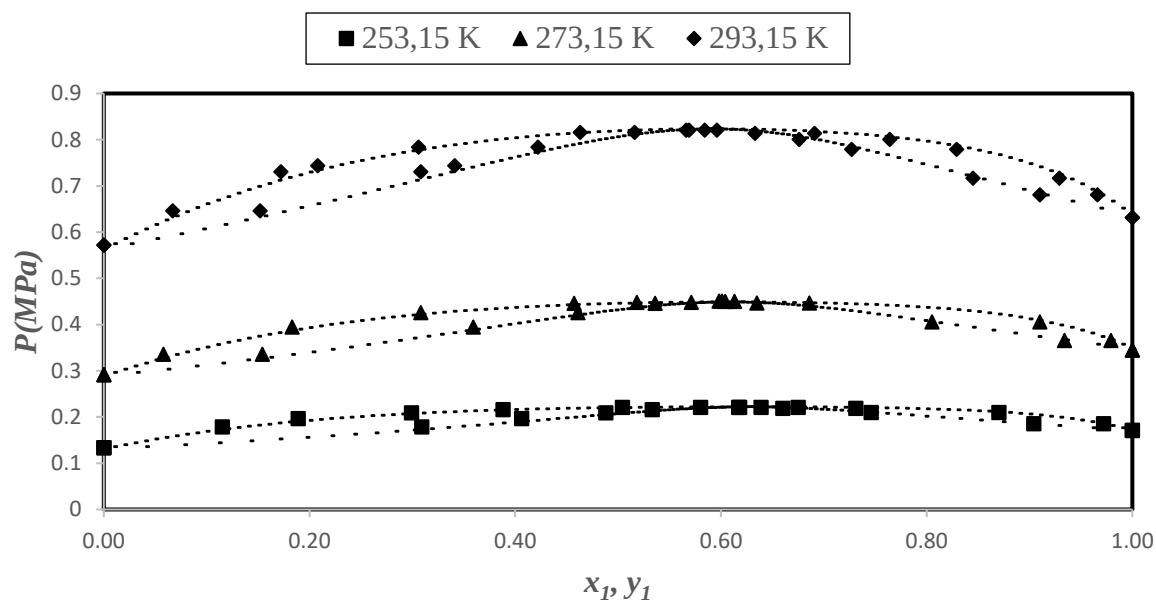


Figure IV.24. Equilibre liquide-vapeur du système binaire RC270 (1) + R134a (2).
Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT [15].

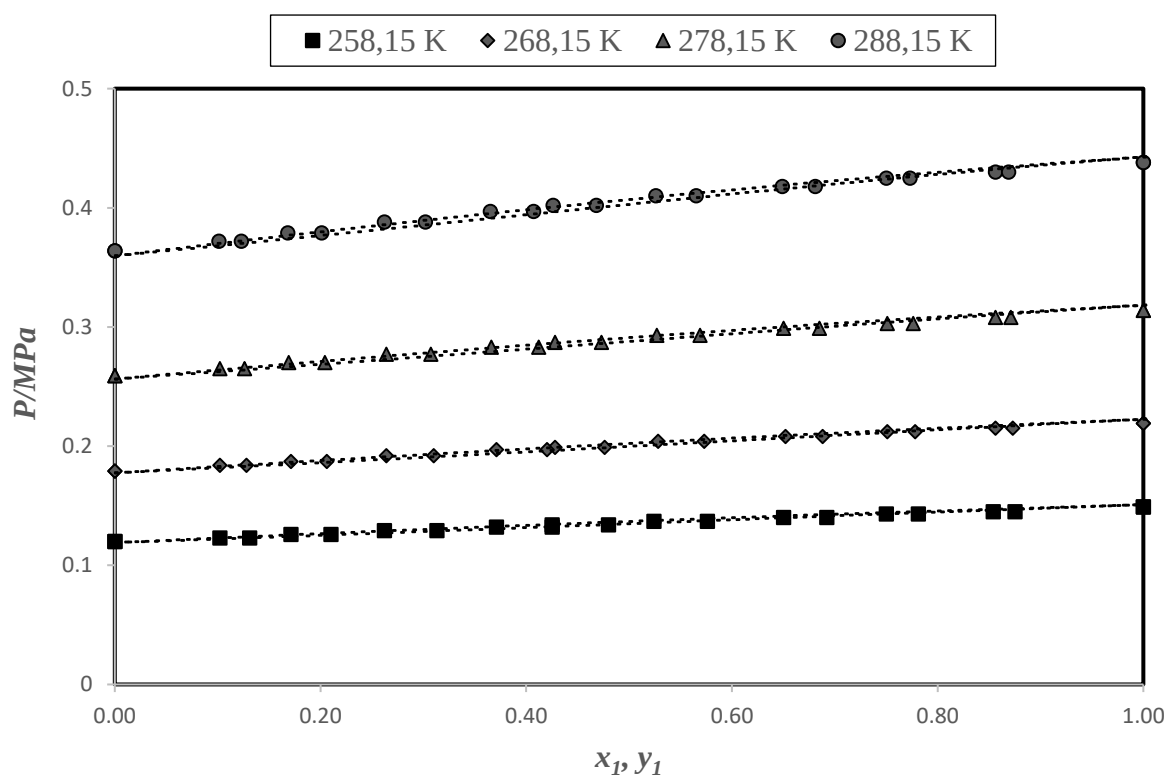


Figure IV.25. Equilibre liquide-vapeur du système binaire R152a (1) + R1234ze(E) (2).
Symbole : Données expérimentales ; (.....) : Equation PC-SAFT [24].

Les diagrammes de phase tracés montrent une très bonne concordance entre les courbes de bulles et de rosées expérimentales et celles calculées, sur tout le domaine de composition et

pour toutes les températures étudiées. Ceci peut être vérifié par le calcul des erreurs relatives. Ces erreurs, calculées pour la pression et pour la composition de la phase vapeur, sont données dans le tableau IV.7.

Les valeurs des erreurs relatives maximales sur la pression sont : (2,49 - 0,93 - 0,58) % respectivement pour les systèmes : (R1270 + R134a), (RC270 + R134a) et (R152a + 1234ze(E)). Les écarts relatifs sur la composition de la phase vapeur sont : (1,72 - 0,92 - 0,76)% respectivement pour les mêmes systèmes.

Les systèmes binaires contenant le R134a, c'est-à-dire (R1270 + R134a) et (RC270 + R134a), présentent un caractère azéotropique sur tout l'intervalle de composition étudié et pour toutes les températures. La composition de l'azéotrope est aux environs de 0,8 pour le premier binaire et aux environs de 0,6 pour le deuxième binaire. Nous avons trouvé que le troisième binaire, (R152a + 1234ze(E)) présente un caractère quasi-azéotropique sur tout l'intervalle de composition et pour toutes les températures, comme cité dans la littérature [77].

En conclusion, sur l'étude des 25 mélanges binaires étudiés, nous pouvant confirmer que le modèle thermodynamique PC-SAFT proposé a donné des résultats très satisfaisant relativement au calcul de l'équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires. Ce modèle a donné preuve de sa validité lorsqu'il est utilisé avec les paramètres proposés avec le modèle. Sur la prévision de la présence et de la composition d'un azéotrope pour un système binaire, le modèle PC-SAFT a aussi donné preuve de sa validité et sa précision.

Mélange	$T(K)$	$Bias(P)$ (%)	$MRD(P)$ (%)	$Bias(y)$ (%)	$MRD(y)$ (%)	k_{12}	F_{obj}
R1270+R134a	273,15	1,20	1,22	-1,64	1,64	0,0686	0,0691
	283,15	1,21	1,29	-1,26	1,72	0,0679	0,0688
	293,15	0,59	0,67	-0,92	0,92	0,0694	0,0214
	303,15	2,49	2,49	-0,94	0,94	0,0688	0,6310
	313,15	0,29	0,41	-0,82	0,82	0,0686	0,0126
RC270+R134a	253,15	0,56	0,87	-0,78	0,89	0,0784	0,0339
	273,15	0,43	0,79	-0,51	0,90	0,0777	0,0225
	293,15	0,21	0,93	-0,46	0,92	0,0785	0,0261
	258,15	-0,34	0,58	-0,25	0,53	0,0020	0,0109
R152a + R1234ze(E)	268,15	-0,06	0,57	-0,54	0,76	0,0016	0,0129
	278,15	-0,02	0,58	-0,51	0,63	0,0022	0,0106
	288,15	0,12	0,56	-0,57	0,61	0,0027	0,0103

Tableau IV.7. Valeurs de MRD et Biais des systèmes étudiés.

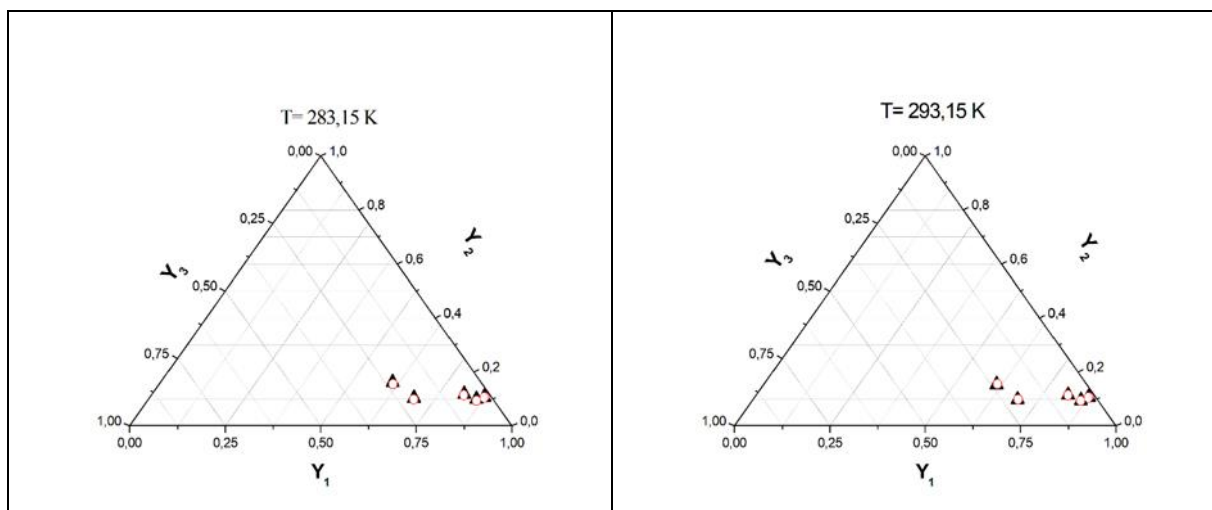
IV. 2.2. Illustration graphique de l'équilibre liquide vapeur pour les systèmes ternaires :

Tenant compte des résultats obtenus dans la section précédente, nous allons tester, l'équation d'état du PC-SAFT, pour les mélanges ternaires, toujours, en utilisant les paramètres proposés par le modèle thermodynamique ; nous allons également, essayer de vérifier, en utilisant le même modèle, la possibilité de prévoir le caractère azéotropique d'un système ternaire. Aussi, nous allons essayer de calculer la pression et la composition de l'azéotrope pour ce type de systèmes. Enfin, nous allons comparer les résultats de calculs obtenus aux résultats présents dans la littérature. Il est important de souligner que le nombre de mélanges ternaires étudiés expérimentalement, présents dans la littérature, reste très limité.

Dans cette section, nous allons commencer par le calcul de l'ELV des 6 mélanges ternaire suivants : le (R32 (1) + R152a (2) + R1234yf (3)) [78] ; le (R32 (1) + R161 (2) + R1234ze(E)(3)) [79] ; le (R600a (1) + R152a (2) + R134 (3)) [80]; le (R600a (1) + R1234ze(E) (2) + R131I (3)) [81] ; le (R134a (1) + R1234yf (2) + R600a (3)) [82]; le (R134a (1) + R1234yf (2) + DME (3)) [83].

IV.2.2.1. Système ternaire (R32 (1) + R152a (2) + R1234yf (3)) :

Ce mélange ternaire est étudié pour 5 températures : de 283,15 K jusqu'à 323,15 K avec un intervalle de 10 K. La figures IV.26 représente les diagrammes ternaires de ce système pour chacune des températures étudiées. Les points représentés par le triangle noir représentent la fraction molaire à l'état vapeur, obtenues de l'expérimental et les points représentés par le cercle rouge représentent la fraction molaire à l'état vapeur, calculés par le modèle thermodynamique PC-SAFT.



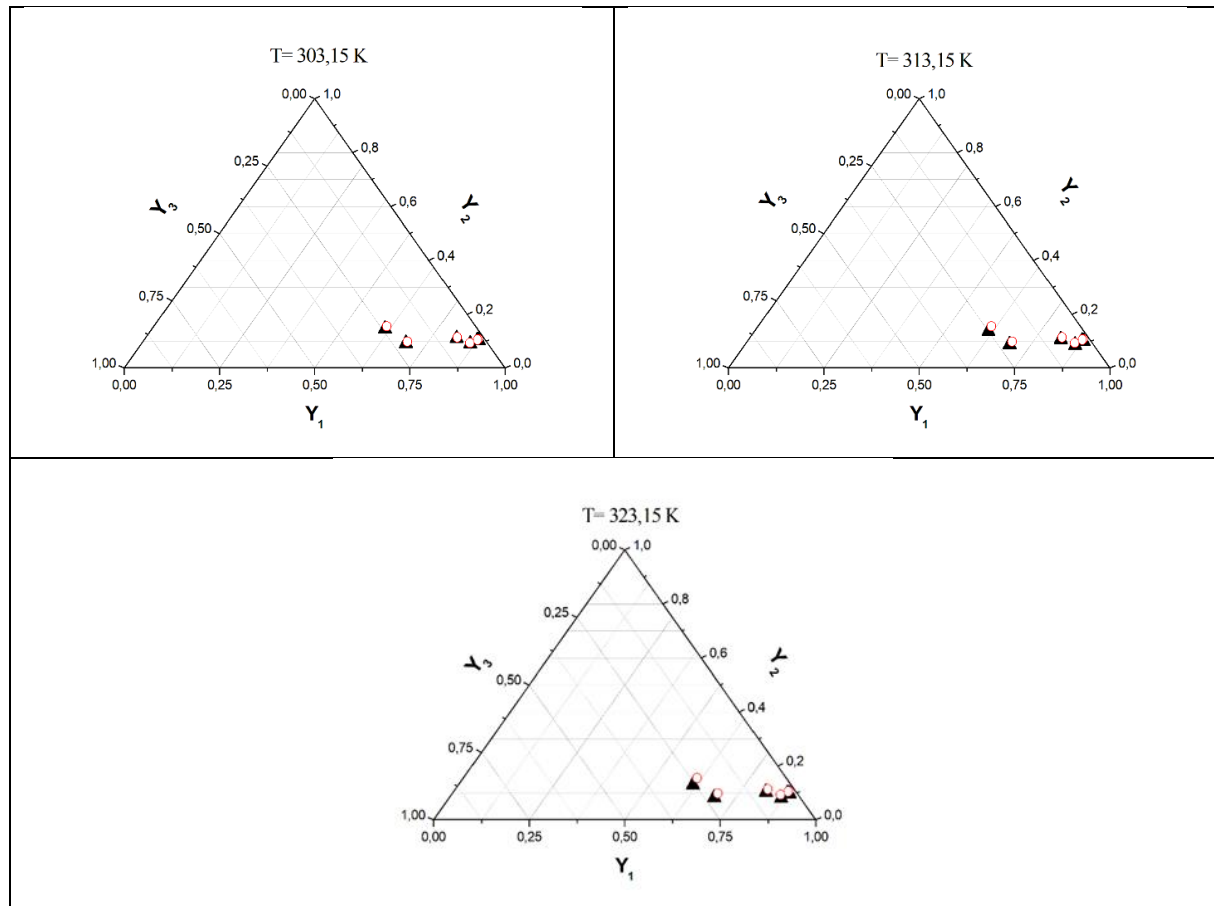


Figure IV.26. Diagrammes ternaires du système (R32 (1) + R152a (2) + R1234yf (3)) à différentes températures. (▲) données expérimentales de (283,15 - 323,15) K [78] ; (○) modèle thermodynamique.

Nous remarquons, pour toutes les températures étudiées, que le comportement thermodynamique du système ternaire (R32 (1) + R152a (2) + R1234yf (3)) se trouve très bien corrélé par le modèle PC-SAFT, toujours en utilisant les paramètres proposés par le modèle. Ceci est vérifié par le calcul des erreurs données dans le tableau IV.8 donné ci-dessous :

T (K)	Bias(P)	MRD(P)	Bias(y_1)	MRD(y_1)	Bias(y_2)	MRD(y_2)	k_{12}	k_{13}	k_{23}	F _{obj}
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)				
283,15	0,07	0,96	0,09	1,08	1,04	2,45	0,0086	0,0326	0,0154	0,1304
293,15	0,09	0,31	-0,06	0,69	0,58	1,09	0,0051	0,0376	0,0146	0,0227
303,15	0,08	0,26	-0,01	0,60	0,53	0,95	0,0045	0,0389	0,0148	0,0185
313,15	0,00	0,19	0,09	0,42	0,42	0,61	0,0051	0,0399	0,0146	0,0096
323,15	-0,13	0,32	0,16	0,83	0,17	0,32	0,0081	0,0402	0,0126	0,0133

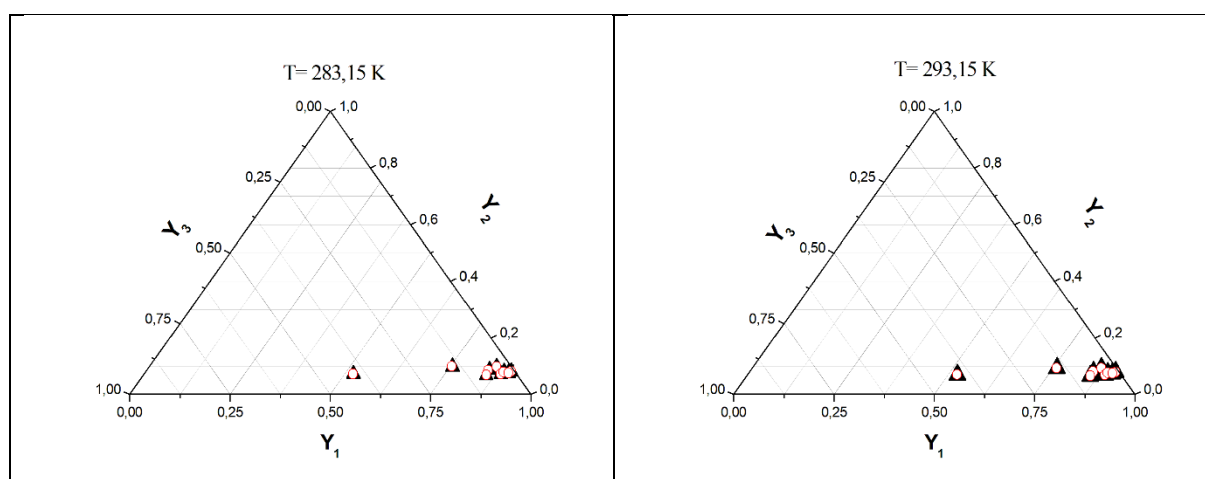
Tableau IV.8. Valeurs de MRD et Biais du système R32 (1) + R152a (2) + R1234yf (3)

La valeur de l'erreur relative maximale enregistrée sur le calcul de la pression est de 0,96 % ; pour la composition de la phase vapeur, l'erreur relative maximale est de 1,08 % pour le R32 et de 2,45 % pour le R152a. ces résultats confirment bien la validité du modèle thermodynamique PC-SAFT utilisé pour le calcul de l'équilibre liquide vapeur.

IV.2.2.2. Système ternaire (R32 (1) + R161 (2) + R1234ze(E) (3)) :

Le mélange ternaire étudié dans cette section est le système (R32 (1) + R161 (2) + R1234ze(E) (3)). Son ELV est modélisé à 5 températures allant de 283,15 K jusqu'à 323,15 K avec 10 K d'intervalle, par l'équation d'état du PC-SAFT. La figure IV.27, représente l'équilibres de phase du mélange ternaire considéré et donne la comparaison entre les valeurs calculées, par l'équation d'état, et les valeurs expérimentales, aux différentes températures. Les points représentés par le triangle noir représentent la fraction molaire à l'état vapeur, obtenues de l'expérimental et les points représentés par le cercle rouge représentent la fraction molaire à l'état vapeur, calculée par le modèle thermodynamique PC-SAFT.

Nous remarquons que le modèle thermodynamique PC-SAFT représente bien, encore une fois de plus, les propriétés du système ternaire cité ci-dessus, du point de vue équilibre de phase. Ceci est également vérifié, par le calcul des erreurs, donné dans le tableau IV.9.



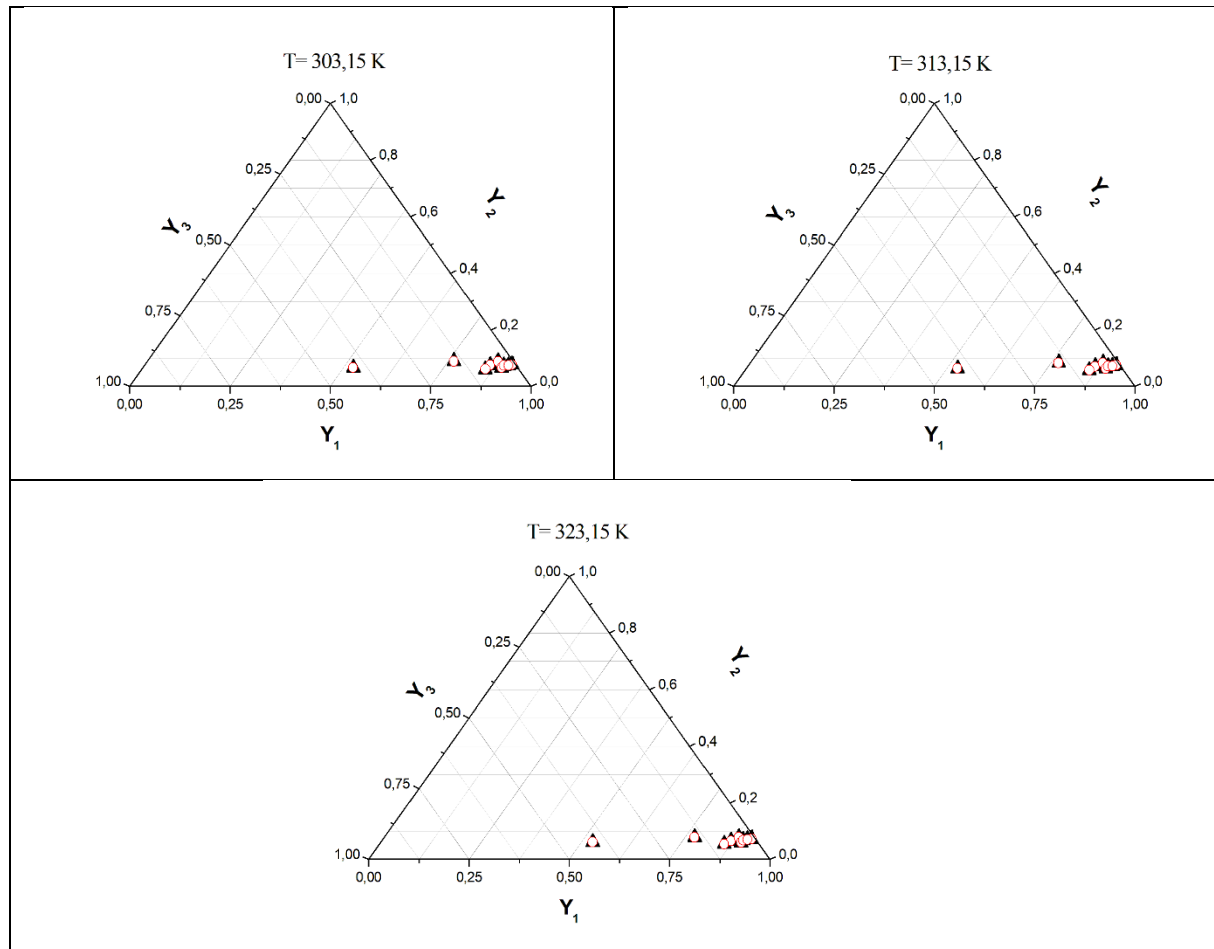


Figure IV.27. Diagrammes ternaires du système (R32 (1) + R161 (2) + R1234ze(E) (3)) à différentes températures. (▲) données expérimentales de (283,15-323,15) K [79] ; (○) modèle thermodynamique.

T (K)	$Bias(P)$ (%)	$MRD(P)$ (%)	$Bias(y_1)$ (%)	$MRD(y_1)$ (%)	$Bias(y_2)$ (%)	$MRD(y_2)$ (%)	k_{12}	k_{13}	k_{23}	F_{obj}
283,15	0,40	0,61	-1,05	1,08	-0,51	2,76	0,00727	0,02104	-0,0104	0,15238
293,15	0,10	0,46	-0,58	0,74	-0,20	1,23	0,00851	0,02179	-0,0077	0,02874
303,15	0,93	0,96	-0,85	0,88	0,84	1,02	0,00660	0,02183	-0,0099	0,04426
313,15	-0,06	0,52	-0,32	0,73	0,10	1,15	0,00936	0,02314	-0,0059	0,03056
323,15	-0,14	0,49	-0,04	0,43	0,03	0,71	0,01006	0,02406	-0,0054	0,01230

Tableau IV.9. Valeurs de MRD et Biases du système (R32 (1) + R161 (2) + R1234ze(E) (3)).

La valeur de l'erreur relative maximale de la pression est de 0,96 % ; pour la composition de la phase vapeur, l'erreur relative maximale est de 1,08 % pour le R32 et de 2,76% pour le R161. Ces valeurs sont exactement semblables à ceux obtenus pour le système (R32 + R152a + R1234yf) précédent, ce sont des résultats très satisfaisants. Les valeurs obtenues confirment bien la validité du modèle thermodynamique PC-SAFT utilisé.

IV.2.2.3. Système ternaire (R600a (1) + R152a (2) + R134 (3)):

Le système étudié dans cette section est le mélange ternaire (R600a + R152a + R134) ; l'étude est faite pour 3 températures : (253,15-263,15-273,15) K. les résultats de la modélisation sont représentés dans la figure IV.28 suivante, et le calcul des erreurs relatives, des paramètres d'interactions binaires et de la fonction objective, sont donnés dans le tableau IV.10 donné ci-après.

Sur la figure IV.28, Les points en triangle noir représentent les valeurs expérimentales de la fraction molaire à l'état vapeur et les points en cercle rouge représentent la fraction molaire à l'état vapeur calculée par le modèle thermodynamique PC-SAFT.

Les résultats obtenus par les calculs sont très cohérents, et les graphes obtenus représentent bien les valeurs expérimentales tirées de la littérature.

Pour le calcul des erreurs, et selon le tableau IV.10 donné ci-dessous, les valeurs sont assez satisfaisantes ; soit 2,78% d'erreur sur les valeurs de la pression, calculées par rapport aux valeurs expérimentales ; ceci pour toutes les températures étudiées. De même, pour l'erreur relative maximale sur la composition de la phase vapeur, elle est de 5,83 % pour le R600a et de 3,41 % pour le R152a.

T (K)	<i>Bias</i> (P)	<i>MRD</i> (P)	<i>Bias</i> (y ₁)	<i>MRD</i> (y ₁)	<i>Bias</i> (y ₂)	<i>MRD</i> (y ₂)	<i>k</i> ₁₂	<i>k</i> ₁₃	<i>k</i> ₂₃	F _{obj}
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)				
253,15	2,65	2,78	4,41	5,83	-1,89	3,41	0,09233	0,12320	-0,0319	0,90612
263,15	2,31	2,31	3,89	5,68	-1,75	3,15	0,09222	0,12312	-0,0308	0,73767
373,15	2,11	2,11	3,74	5,47	-1,65	2,87	0,09210	0,12258	-0,0294	0,63810

Tableau IV.10. Valeurs de MRD et Biais du système (R600a (1) + R152a (2) + R134 (3)).

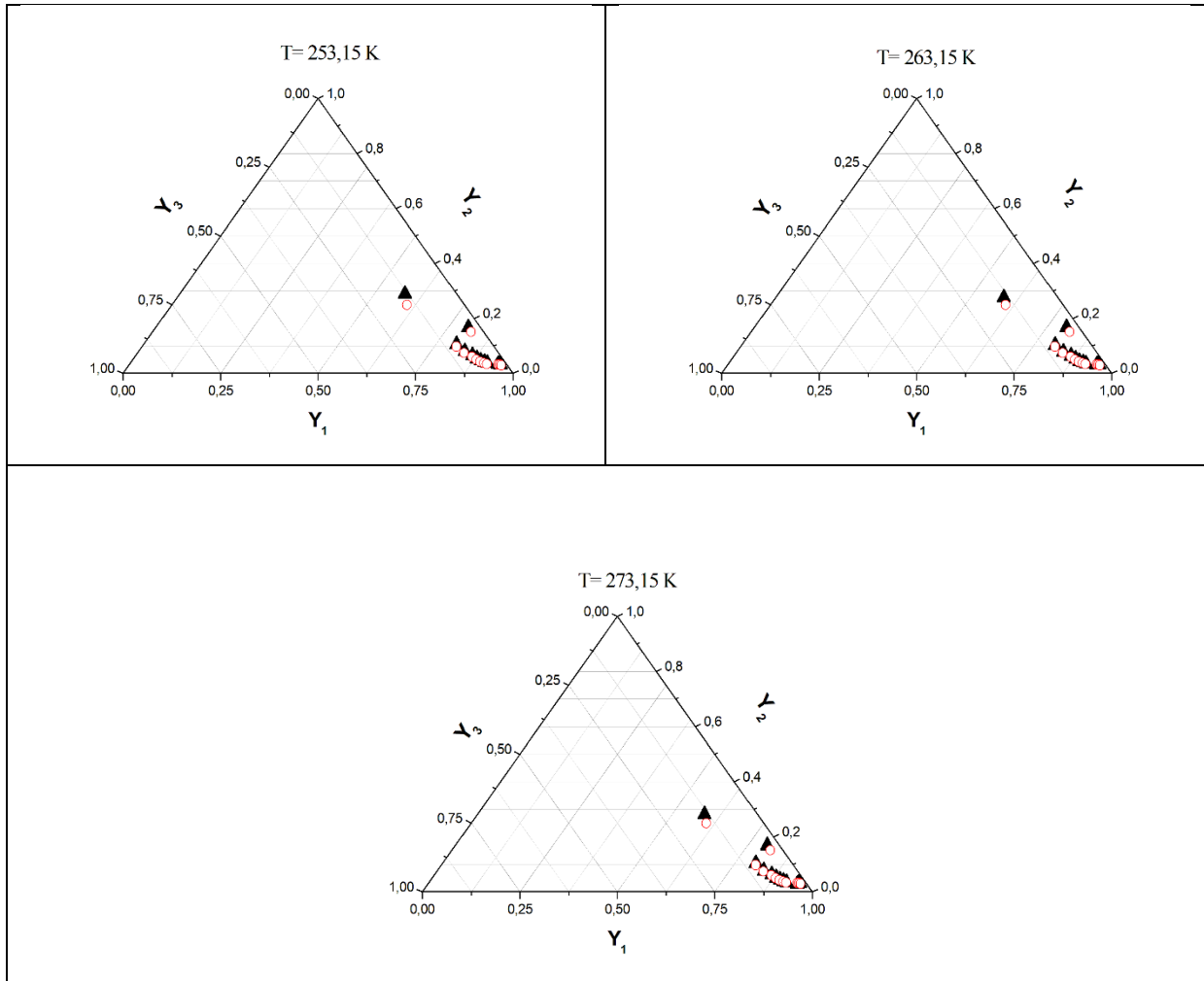


Figure IV.28. Diagrammes ternaires du système (R600a (1) + R152a (2) + R134 (3)) à différentes températures. ($\blacktriangle$) données expérimentales de (253,15-273,15) K [80] ; ($\circ$) modèle thermodynamique.

IV.2.2.4. Système ternaire (R600a (1) + R1234ze(E) (2) + R13I1 (3)):

Dans cette section, le système étudié est le mélange ternaire (R600a + R1234ze(E) + R13I1) ; l'étude est faite pour 3 températures : (243,15-263,15-283,15) K. les résultats de la modélisation sont représentés dans la figure IV.29 donnée ci-dessous. Les points en triangle noir représentent les valeurs expérimentales de la fraction molaire à l'état vapeur et les points en cercle rouge représentent la fraction molaire à l'état vapeur calculée par le modèle thermodynamique PC-SAFT.

Les valeurs des erreurs relatives, des paramètres d'interactions binaires et de la fonction objectif, sont données dans le tableau IV.11. Les résultats obtenus par les calculs sont très

cohérents, et les graphes obtenus représentent bien les valeurs expérimentales tirées de la littérature.

Pour le calcul d'erreur, et selon le tableau IV.11 donné ci-dessous, les valeurs sont très satisfaisantes ; soit 0,86% d'erreur sur les valeurs de la pression calculées par rapport aux valeurs expérimentales ; ceci à toutes les températures. De même, pour l'erreur relative maximale sur la composition de la phase vapeur, elle est de 3,76% pour le R600a et de 2,90% pour le R1234ze(E).

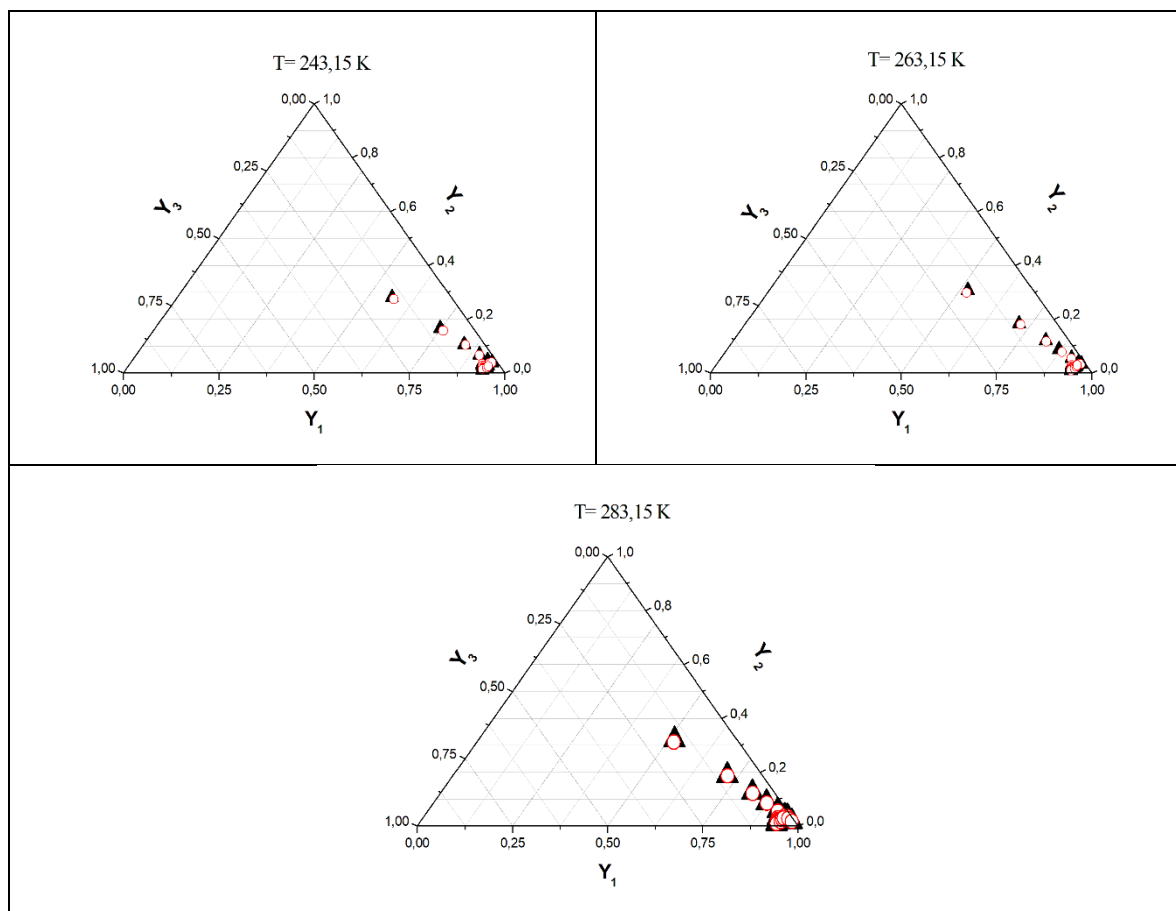


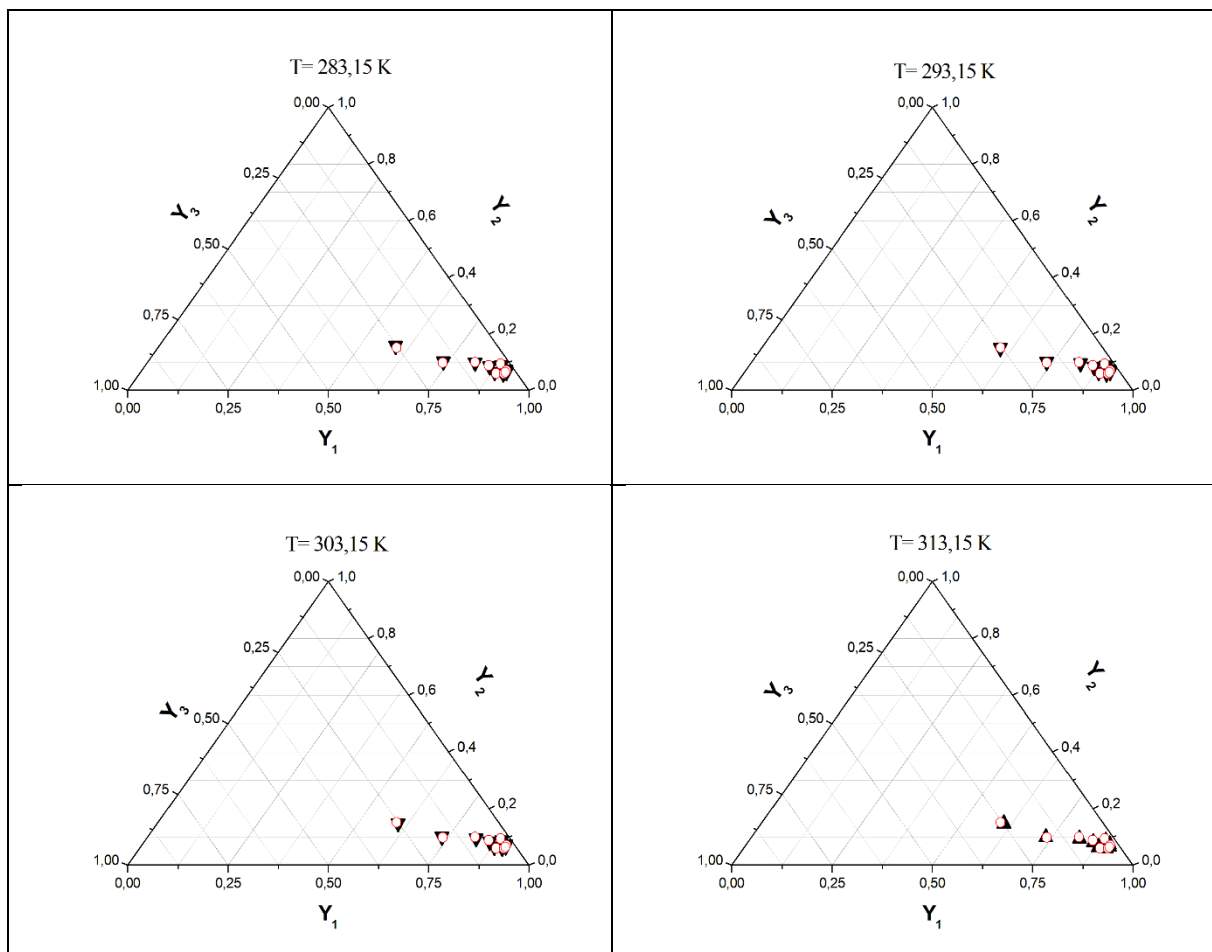
Figure IV.29. Diagrammes ternaires du système (R600a (1) + R1234ze(E) (2) + R13I1(3)) à différentes températures. (▲) données expérimentales de (243,15 - 83,15) K [81] ; (○) modèle thermodynamique.

T (K)	Bias(P) (%)	MRD(P) (%)	Bias(y ₁) (%)	MRD(y ₁) (%)	Bias(y ₂) (%)	MRD(y ₂) (%)	k ₁₂	k ₁₃	k ₂₃	F _{obj}
243,15	-0.18	0.82	2.36	3.76	1.74	2.86	0,07235	0,02131	0,03798	0,49045
263,15	0.08	0.53	2.53	3.28	0.82	2.90	0,07132	0,01999	0,03641	0,37321
283,15	0.76	0.86	0.65	1.72	0.20	1.41	0,06856	0,01744	0,03533	0,09772

Tableau IV.11. Valeurs de MRD et Biais du système (R600a (1) + R1234ze(E) (2) + R13I1(3)).

IV.2.2.5. Système ternaire (R134a (1) + R1234yf (2) + R600a (3)):

Dans cette section, nous allons représenter les résultats de l'étude de l'ELV du système (R134a + R1234yf + R600a), à 5 températures (de 283,15 K jusqu'à 323,15 K avec un intervalle de température de 10 K). Ces résultats sont représentés sur la figure IV.30 ci-dessous.



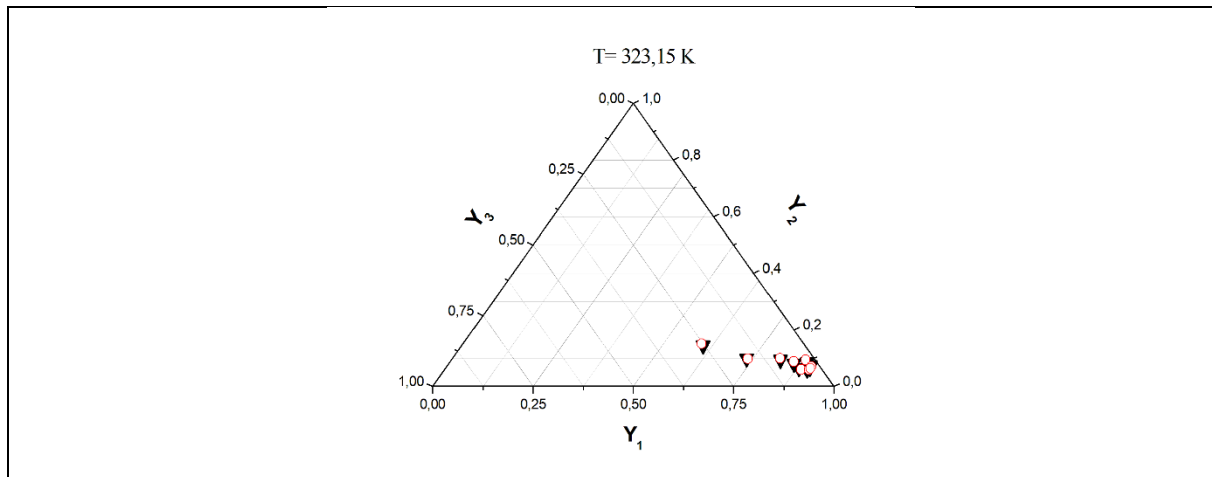


Figure IV.30. Diagrammes ternaires du système (R134a (1) + R1234yf (2) + R600a (3)) à différentes températures. (▲) données expérimentales de (283,15 - 323,15) K [82] ; (○) modèle thermodynamique.

Dans la figure IV.30, les points en triangle noir représentent les valeurs expérimentales de la fraction molaire à l'état vapeur et les points en cercle rouge représentent la fraction molaire à l'état vapeur calculée par le modèle thermodynamique PC-SAFT.

Les résultats obtenus par les calculs sont très cohérents, et les graphes obtenus représentent bien les valeurs expérimentales tirées de la littérature. Les valeurs des erreurs relatives, des paramètres d'interactions binaires et de la fonction objective, sont données dans le tableau IV.12 suivant :

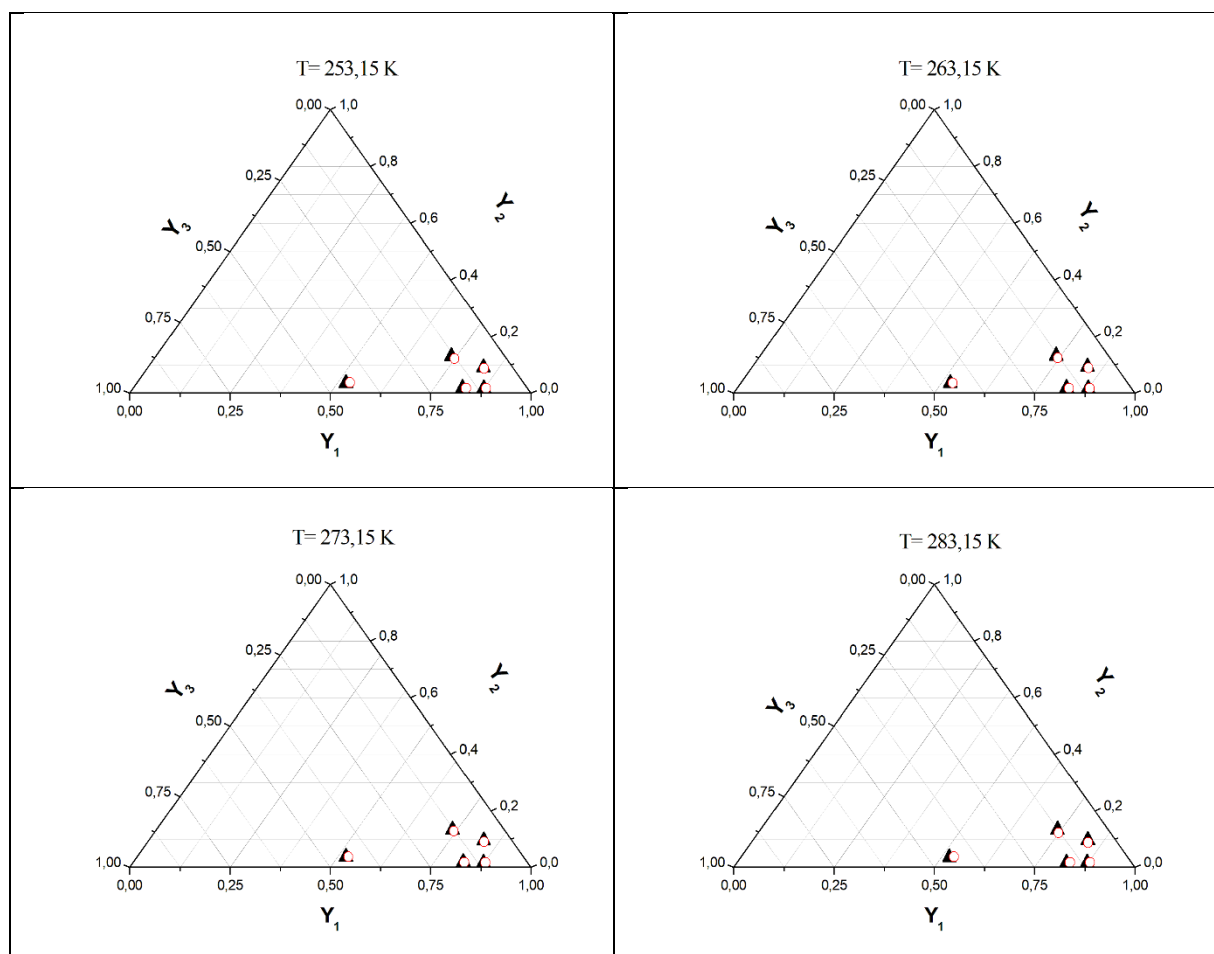
T (K)	<i>Bias</i> (<i>P</i>) (%)	<i>MRD</i> (<i>P</i>) (%)	<i>Bias</i> (<i>y</i> ₁) (%)	<i>MRD</i> (<i>y</i> ₁) (%)	<i>Bias</i> (<i>y</i> ₂) (%)	<i>MRD</i> (<i>y</i> ₂) (%)	<i>k</i> ₁₂	<i>k</i> ₁₃	<i>k</i> ₂₃	<i>F</i> _{obj}
283,15	0,83	1,15	0,94	3,45	-0,59	3,39	0,00349	0,11838	0,07477	0,46282
293,15	1,07	1,07	0,12	3,20	-0,63	3,36	0,00492	0,11511	0,07366	0,42899
303,15	0,97	1,10	0,49	2,45	-0,52	3,06	0,00980	0,11096	0,07272	0,31578
313,15	0,68	1,04	0,84	2,00	-0,01	2,98	0,01169	0,10852	0,07404	0,23295
323,15	0,63	1,08	1,36	2,07	0,66	3,42	0,01587	0,10432	0,07198	0,28224

Tableau IV.12. Valeurs de MRD et Biais du système (R134a (1) + R1234yf (2) + R600a (3)).

Pour le calcul d'erreur, et selon le tableau IV.12, les valeurs sont très satisfaisantes ; soit 1,15% d'erreur sur les valeurs de la pression calculées par rapport aux valeurs expérimentales ; ceci à toutes les températures. De même, pour l'erreur relative maximale sur la composition de la phase vapeur, elle est de 3,45 % pour le R134a et de 3,39 % pour le R1234yf.

IV.2.2.6. Système ternaire (R134a (1) + R1234yf (2) + DME (3)):

Dans cette section, le mélange ternaire (R134a + R1234yf + DME) est étudié, à 7 températures ; de 253,15 K jusqu'à 313,15 K avec un intervalle de température de 10 K. Les résultats de calculs, par le modèle thermodynamique PC-SAFT, sont représentés sur la figure IV.31 avec des valeurs expérimentales tirées de la littérature [82]. Sur la figure IV.31, Les points représentés par les symboles représentent la composition de la phase vapeur du mélange ternaire considéré. Les triangles noirs représentent les points expérimentaux, tandis que les cercles rouges représentent les points calculés.



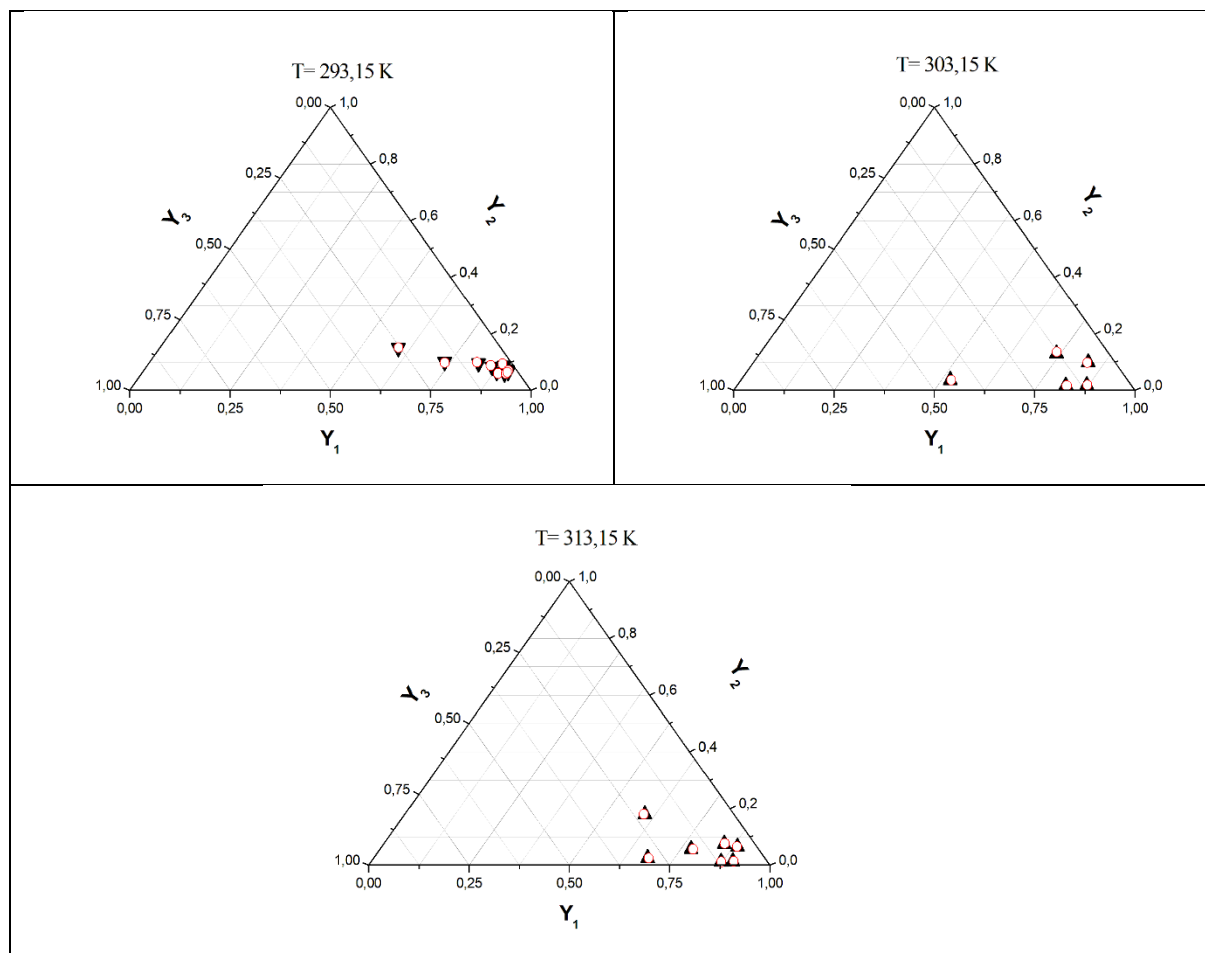


Figure IV.31. Diagrammes ternaires du système (R134a (1) + R1234yf (2) + DME (3)) à différentes températures. (▲) données expérimentales de (283,15-323,15) K [83] ; (○) modèle thermodynamique.

Dans le tableau IV.13 suivant, nous avons présenté les valeurs des erreurs relatives, des paramètres d'interactions binaires et de la fonction objectif du système ternaire étudié. Nous remarquons que les valeurs des erreurs maximales enregistrées sont très satisfaisantes. Soit une valeur de 4,26 % l'erreur maximale sur le calcul de la pression du mélange ternaire considéré, par rapport aux valeurs expérimentales et une valeur de 4,39 % sur la composition de la phase vapeur pour le R134a et de 4,40 % pour le R1234yf.

T (K)	Bias(P) (%)	MRD(P) (%)	Bias(y ₁) (%)	MRD(y ₁) (%)	Bias(y ₂) (%)	MRD(y ₂) (%)	k ₁₂	k ₁₃	k ₂₃	F _{obj}
253,15	3,78	4,26	1,69	3,27	4,40	4,40	0,01934	0,00091	0,01095	0,63646
263,15	2,72	3,05	1,36	2,67	3,09	3,09	0,01759	-0,0047	0,00574	0,34519
273,15	1,81	2,03	1,22	4,39	2,24	2,40	0,02000	-0,0105	0,00118	0,34904
283,15	1,58	1,67	0,91	1,88	2,34	2,34	0,01566	-0,01181	-0,0009	0,16384
293,15	1,13	1,39	0,60	1,29	2,23	2,23	0,01251	-0,0147	-0,0039	0,11679
303,15	-0,56	1,38	-0,58	2,92	0,63	2,03	0,01856	-0,0208	-0,0072	0,20068
313,15	0,13	1,51	-0,30	1,22	1,15	2,40	0,02484	-0,0397	-0,0086	0,11849

Tableau IV.13. Valeurs de MRD et Biais du système (R134a (1) + R1234yf (2) + DME (3)).

IV. 3. Détermination du point azéotropique pour les mélanges ternaires.

Vue les résultats très satisfaisants du modèle PC-SAFT utilisé pour la modélisation de l'équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires et ternaires, nous nous proposons, dans cette section de calculer la pression et la composition du point azéotropique, lorsqu'il existe, pour les mélanges ternaires étudiés dans la section précédente, à savoir : le (R32 (1) + R152a (2) + R1234yf (3)) [78] ; le (R32 (1) + R161 (2) + R1234ze(E) (3)) [79] ; le (R600a (1) + R152a (2) + R134 (3)) [80]; le (R600a (1) + R1234ze(E) (2) + R131I (3)) [81] ; le (R134a (1) + R1234yf (2) + R600a (3)) [82]; le (R134a (1) + R1234yf (2) + DME (3)) [83].

Pour décider de la présence ou non d'un azéotrope dans les mélanges ternaires, et en considérant les résultats obtenus sur l'étude des systèmes binaires déjà modélisés dans la section précédente, nous avons adopté l'hypothèse donnée par Zhao [15], qui formule que lorsque 2 systèmes binaires de réfrigérants présentent des propriétés azéotropiques, le système ternaire composé de ces mêmes systèmes binaires peut avoir un caractère azéotropique. Cette hypothèse a été vérifiée par nos calculs. Trois seulement des six mélanges ternaires étudiés ont présentés un caractère azéotropique ; ce sont les systèmes contenant le composé R600a ; soient les mélanges : (R600a + R152a + R134) [80]; (R600a + R1234ze(E) + R131I) [81] et (R134a + R1234yf + R600a) [82].

Pour la comparaison des résultats de calculs obtenus avec les données expérimentales de la littérature, les erreurs relatives, Δx_{az} (%) et ΔP_{az} (%) ont été déterminées par les équations suivantes :

$$\text{Pour la fraction molaire : } \Delta x_{az} = \frac{|x_{az}^{\text{exp}} - x_{az}^{\text{cal}}|}{x_{az}^{\text{exp}}} \times 100 \quad (\text{IV-3})$$

$$\text{Pour la pression : } \Delta P_{az} = \frac{|P_{az}^{\text{exp}} - P_{az}^{\text{cal}}|}{P_{az}^{\text{exp}}} \times 100 \quad (\text{IV-4})$$

IV. 3.1. Organigramme de calcul par le modèle PC-SAFT.

La méthode de calcul de la pression et de la composition du point azéotropique des mélanges ternaires est donnée sur l'organigramme donné dans la figure IV.32 ci-dessous. L'ajustement des paramètres d'interaction binaires (k_{ij}) est réalisé par minimisation de la fonction objective (F_{obj}) donnée par l'équation (IV.5) par la méthode du simplex en utilisant la méthode itérative de Newton-Raphson. La minimisation de la fonction objectif a été faite à l'aide de la méthode de dichotomie [52].

$$F_{obj} = \frac{100}{N} \left[\sum_1^N \left(\frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right)^2 + \sum_1^N \left(\frac{x_{exp} - x_{cal}}{x_{exp}} \right)^2 \right] \quad (\text{IV-5})$$

Les propriétés critiques (T_c et P_c), le facteur acentrique (ω) et les paramètres du PC-SAFT (m , σ et ε/k) des composés purs composants les mélanges ternaires étudiés, sont donnés dans le tableau IV.1.

IV.3.2. Calcul de la pression et de la composition de l'azéotrope pour les systèmes ternaires.

Dans cette section, les résultats du calcul de la position de l'azéotrope des systèmes (R600a + R152a + R134), (R600a + R1234ze(E) + R131I) et (R134a + R1234yf + R600a), en fonction de la température, sont présentés dans le Tableau IV.14. Les valeurs des erreurs relatives des fractions molaires (Δx_i , $i = 1-3$) et de la pression (ΔP_{az}) du point azéotropique, calculées par les équations (IV-3 et IV-4), par rapport aux données expérimentales publiées, sont aussi présentées dans le tableau IV.14.

D'après les résultats de calculs, nous remarquons que les valeurs obtenues sont satisfaisantes. Pour le système (R600a + R1234ze(E) + R131I), le maximum d'erreur relative ne dépassant pas ($\Delta x_1 = 5,26$ % et $\Delta x_2 = 6,56$ %) et 1,39 % pour la pression. D'une manière similaire, et pour

le système (R600a + R152a + R134), l'erreur relative sur la composition ne dépasse pas ($\Delta x_1 = 3,48 \%$ et $\Delta x_2 = 3,71 \%$) et sur la pression, l'erreur est inférieure à 4,20 %. Pour le dernier mélange, le (R134a + R1234yf + R600a), le maximum d'erreur relative est de ($\Delta x_1 = 3,44 \%$ et $\Delta x_2 = 1,97 \%$) pour la composition et de 0,98 % pour la pression. Ces valeurs sont très satisfaisantes, par rapports aux limites d'erreurs admissibles.

Comparés aux résultats obtenus par le travail de Y. Maalem [16], qui a utilisé 3 méthodes différentes pour prévoir la position du point azéotropique pour les mêmes mélanges ternaires (la méthode de la volatilité relative, le modèle de Wilson et le modèle NRTL), le modèle thermodynamique du PC-SAFT proposé reste très fiable, et donne des résultats très satisfaisants.

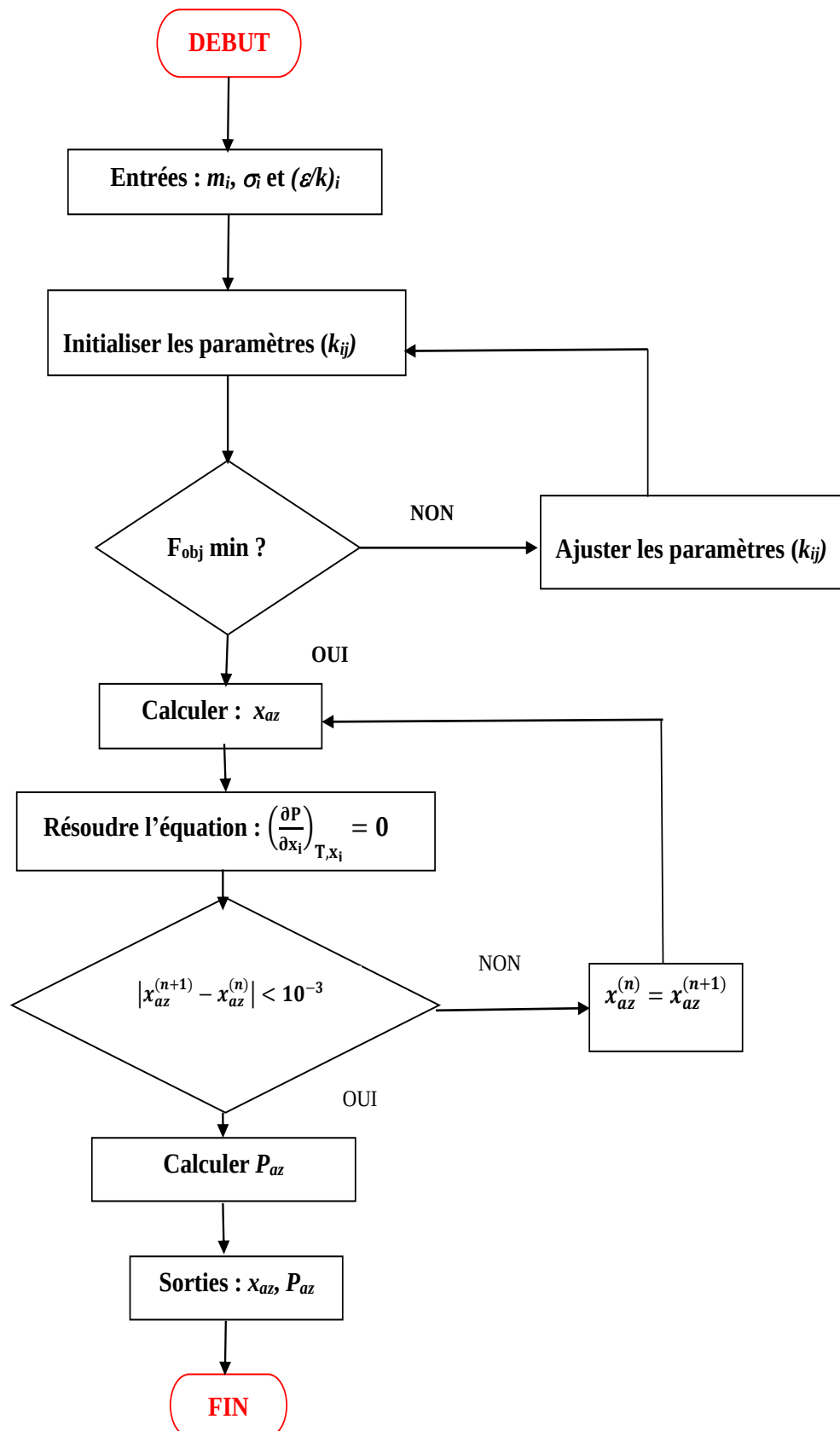


Figure IV.32. Organigramme de calcul des propriétés azéotropiques par le modèle PC-SAFT.

T(K)	x_1^{exp}	x_2^{exp}	x_3^{exp}	x_1^{cal}	x_2^{cal}	x_3^{cal}	$\Delta x_1(\%)$	$\Delta x_2(\%)$	P_{az}^{exp}	P_{az}^{cal}	$\Delta P_{az}(\%)$
R134a (1) + R1234yf (2) + R600a (3)											
313,15	0,669	0,203	0,028	0,646	0,199	0,155	3,438	1,970	1,120	1,109	0,982
323,15	0,669	0,203	0,028	0,652	0,203	0,145	2,541	0,000	1,436	1,427	0,627
R600a (1) + R152a (2) + R134 (3)											
253,15	0,365	0,410	0,225	0,369	0,417	0,214	1,096	1,707	0,143	0,137	4,196
263,15	0,374	0,404	0,222	0,361	0,419	0,220	3,476	3,713	0,211	0,203	3,791
273,15	0,365	0,418	0,217	0,353	0,433	0,214	3,288	3,589	0,300	0,292	2,667
R600a (1) + R1234ze(E) (2) + R13I1 (3)											
243,15	0,209	0,518	0,273	0,220	0,484	0,296	5,263	6,564	0,080	0,080	0,000
263,15	0,262	0,552	0,186	0,264	0,538	0,198	0,763	2,536	0,180	0,180	0,000
283,15	0,260	0,548	0,192	0,251	0,551	0,198	3,462	0,547	0,360	0,355	1,389

Tableau IV.14. Résultats de calculs de la position de l'azéotrope des systèmes ternaires par le modèle du PC-SAFT.

IV.4. Conclusion.

Dans cette partie du travail, nous nous sommes consacrés à la modélisation, à différentes températures, de systèmes binaires et ternaires de réfrigérants par un modèle thermodynamique utilisant l'équation d'état du PC-SAFT. Le modèle thermodynamique utilisé nécessite la connaissance des paramètres du PC-SAFT : le nombre de segments (m), le diamètre des segments (σ) et l'énergie d'association entre segments (ε/k). Cette modélisation était le calcul des équilibres liquide vapeur et l'estimation du point azéotropique, pour 25 mélanges binaires et 6 mélanges ternaires.

Les résultats obtenus étaient très satisfaisants, comparés aux résultats expérimentaux et à d'autres travaux de modélisation effectués avec d'autres modèles thermodynamiques.

Le modèle PC-SAFT utilisé a prouvé son efficacité pour l'étude de l'équilibre liquides vapeur de mélanges binaires et ternaires, dans un large domaine de température, et surtout dans le calcul de la position du point de l'azéotrope, lorsqu'il existe, pour les mélanges ternaires.

Bibliographie.

- [1] I. Anoune, Z. Mimoune, H. Madani, and A. Merzougui, "New modified PC-SAFT pure component parameters for accurate VLE and critical phenomena description," *Fluid Phase Equilib*, vol. 532, p. 112916, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.fluid.2020.112916.
- [2] H. madani, "Modélisation des Systèmes de Production de Froid," 2010.
- [3] X. Dong, M. Gong, and J. Wu, "Phase equilibrium for the binary azeotropic mixture of trifluoroiodomethane (R13I1)+1,1,2,2-tetrafluoroethane (R134) at temperatures from 258.150 to 283.150K," *Fluid Phase Equilib*, vol. 315, pp. 35–39, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.fluid.2011.11.013.
- [4] H. Guo, M. Gong, X. Dong, and J. Wu, "Measurements of (vapour+liquid) equilibrium data for {trifluoroiodomethane (R13I1)+isobutane (R600a)} at temperatures between (263.150 and 293.150)K," *J Chem Thermodyn*, vol. 58, pp. 428–431, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.jct.2012.10.003.
- [5] H. Guo, M. Gong, X. Dong, and J. Wu, "(Vapour+liquid) equilibrium data for the binary system of {trifluoroiodomethane (R13I1)+trans-1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene (R1234ze (E))} at various temperatures from (258.150 to 298.150)K," *J Chem Thermodyn*, vol. 47, pp. 397–401, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.jct.2011.11.024.
- [6] Eui-Yeop Chung and Min Soo Kim, "Vapor-Liquid Equilibria for the Difluoromethane (HFC-32) + 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (HFC-134a) System," *J. Chem. Eng. Data*, pp. 1126–1128, 1997.
- [7] T. Yang, X. Hu, X. Meng, and J. Wu, "Vapor–Liquid Equilibria for the Binary and Ternary Systems of Difluoromethane (R32), 1,1-Difluoroethane (R152a), and 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf)," *J Chem Eng Data*, vol. 63, no. 3, pp. 771–780, Mar. 2018, doi: 10.1021/acs.jced.7b00950.
- [8] X. Han, G. Chen, X. Cui, and Q. Wang, "Vapor–Liquid Equilibrium Data for the Binary Mixture Difluoroethane (HFC-32) + Pentafluoroethane (HFC-125) of an Alternative Refrigerant," *J Chem Eng Data*, vol. 52, no. 6, pp. 2112–2116, Nov. 2007, doi: 10.1021/je700011a.
- [9] X. Hu, T. Yang, X. Meng, S. Bi, and J. Wu, "Vapor liquid equilibrium measurements for difluoromethane (R32) + 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) and fluoroethane (R161) + 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf)," *Fluid Phase Equilib*, vol. 438, pp. 10–17, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.fluid.2017.01.024.
- [10] X. Dong, M. Gong, J. Liu, and J. Wu, "Vapor–Liquid Equilibria for 1,1,2,2-Tetrafluoroethane (R134) + Fluoroethane (R161) at Temperatures between (263.15 and 288.15) K," *J Chem Eng Data*, vol. 55, no. 9, pp. 3383–3386, Sep. 2010, doi: 10.1021/je100143k.

- [11] X. Dong, M. Gong, J. Liu, and J. Wu, "Isothermal (vapour+liquid) equilibrium for the binary {1,1,2,2-tetrafluoroethane (R134)+propane (R290)} and {1,1,2,2-tetrafluoroethane (R134)+isobutane (R600a)} systems," *J Chem Thermodyn*, vol. 42, no. 9, pp. 1152–1157, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.jct.2010.04.016.
- [12] X. Dong, H. Guo, M. Gong, Z. Yang, and J. Wu, "Measurements of isothermal (vapour+liquid) equilibria data for {1,1,2,2-Tetrafluoroethane (R134)+trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(E))} at T=(258.150 to 288.150)K," *J Chem Thermodyn*, vol. 60, pp. 25–28, May 2013, doi: 10.1016/j.jct.2012.12.026.
- [13] X. Dong, M. Gong, J. Liu, and J. Wu, "Experimental measurement of vapor pressures and (vapor+liquid) equilibrium for {1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a)+propane (R290)} by a recirculation apparatus with view windows," *J Chem Thermodyn*, vol. 43, no. 3, pp. 505–510, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.jct.2010.11.001.
- [14] R. Kato and H. Nishiumi, "Vapor–liquid equilibria and critical loci of binary and ternary systems composed of CH₂F₂, C₂H₅F and C₂H₂F₄," *Fluid Phase Equilib*, vol. 249, no. 1–2, pp. 140–146, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.fluid.2006.07.017.
- [15] L. Fedele, S. Bobbo, R. Camporese, and M. Scattolini, "Isothermal vapour+liquid equilibrium measurements and correlation for the pentafluoroethane+cyclopropane and the cyclopropane+1,1,1,2-tetrafluoroethane binary systems," *Fluid Phase Equilib*, vol. 251, no. 1, pp. 41–46, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.fluid.2006.10.023.
- [16] X. Dong, M. Gong, Y. Zhang, and J. Wu, "Vapor–Liquid Equilibria of the Fluoroethane (R161) + 1,1,1,2-Tetrafluoroethane (R134a) System at Various Temperatures from (253.15 to 292.92) K," *J Chem Eng Data*, vol. 53, no. 9, pp. 2193–2196, Sep. 2008, doi: 10.1021/je800505y.
- [17] X. Hu, T. Yang, X. Meng, S. Bi, and J. Wu, "Vapor liquid equilibrium measurements for difluoromethane (R32) + 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) and fluoroethane (R161) + 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf)," *Fluid Phase Equilib*, vol. 438, pp. 10–17, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.fluid.2017.01.024.
- [18] X. Dong, M. Gong, J. Shen, and J. Wu, "Experimental measurement of vapor–liquid equilibrium for (trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(E))+propane (R290))," *International Journal of Refrigeration*, vol. 34, no. 5, pp. 1238–1243, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2011.03.007.
- [19] X. Dong, M. Gong, J. Shen, and J. Wu, "Vapor–Liquid Equilibria of the *trans* - 1,3,3,3-Tetrafluoropropene (R1234ze(E)) + Isobutane (R600a) System at Various Temperatures from (258.150 to 288.150) K," *J Chem Eng Data*, vol. 57, no. 2, pp. 541–544, Feb. 2012, doi: 10.1021/je2011055.
- [20] P. Hu, L.-X. Chen, W.-B. Zhu, L. Jia, and Z.-S. Chen, "Isothermal VLE measurements for the binary mixture of 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (HFO-1234yf)+1,1-difluoroethane (HFC-152a)," *Fluid Phase Equilib*, vol. 373, pp. 80–83, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.fluid.2014.04.015.

- [21] P. Hu, L.-X. Chen, and 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*, vol. 365, pp. 1–4, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.fluid.2013.12.015.
- [22] Q. Zhong *et al.*, "Measurements of isothermal vapour–liquid equilibrium for the 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene + propane system at temperatures from 253.150 to 293.150 K," *International Journal of Refrigeration*, vol. 81, pp. 26–32, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2017.05.016.
- [23] Q. N. Ho, B. G. Lee, J.-Y. Park, J.-D. Kim, and J. S. Lim, "Measurement of vapor–liquid equilibria for the binary mixture of propylene (R-1270) + 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a)," *Fluid Phase Equilib*, vol. 225, pp. 125–132, Nov. 2004, doi: 10.1016/j.fluid.2004.08.028.
- [24] Z. Yang, M. Gong, H. Guo, X. Dong, and J. Wu, "Phase equilibrium for the binary mixture of {1,1-difluoroethane (R152a)+trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze (E))} at various temperatures from 258.150 to 288.150K," *Fluid Phase Equilib*, vol. 355, pp. 99–103, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.fluid.2013.06.017.
- [25] Z. Meng, H. Zhang, J. Qiu, and M. Lei, "Theoretical analysis of R1234ze(E), R152a, and R1234ze(E)/R152a mixtures as replacements of R134a in vapor compression system," *Advances in Mechanical Engineering*, vol. 8, no. 11, p. 168781401667694, Nov. 2016, doi: 10.1177/1687814016676945.
- [26] T. Yang, X. Hu, X. Meng, and J. Wu, "Vapor–Liquid Equilibria for the Binary and Ternary Systems of Difluoromethane (R32), 1,1-Difluoroethane (R152a), and 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf)," *J Chem Eng Data*, vol. 63, no. 3, pp. 771–780, Mar. 2018, doi: 10.1021/acs.jced.7b00950.
- [27] X. Hu, T. Yang, X. Meng, and J. Wu, "Isothermal vapor liquid equilibrium measurements for difluoromethane (R32) + fluoroethane (R161) + trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(E)) ternary mixtures," *International Journal of Refrigeration*, vol. 79, pp. 49–56, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2017.04.019.
- [28] Y. Zhao, M. Gong, X. Dong, H. Guo, and J. Wu, "The investigation on the vapor + liquid equilibrium for the ternary mixture isobutene (R600a) + 1,1-difluoroethane (R152a) + 1,1,2,2-tetrafluoroethane (R134) at temperatures from 253.150 to 273.150 K," *Fluid Phase Equilib*, vol. 408, pp. 72–78, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.fluid.2015.08.020.
- [29] Y. Zhao *et al.*, "Vapor Liquid Phase Equilibrium for Azeotropic Isobutane + trans -1,3,3,3-Tetrafluoropropene + Trifluoroiodomethane System at Temperatures from 243.150 to 283.150 K," *J Chem Eng Data*, vol. 63, no. 3, pp. 812–821, Mar. 2018, doi: 10.1021/acs.jced.7b00964.
- [30] P. Hu, W.-B. Zhu, L.-X. Chen, X.-D. Cai, and Z.-S. Chen, "Vapor–liquid equilibria measurements of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a)+2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (HFO-1234yf)+isobutane (HC-600a) ternary system," *Fluid Phase Equilib*, vol. 414, pp. 111–116, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.fluid.2016.01.028.

- [31] X. Han, Z. Gao, J. Lei, B. Yang, Y. Zhao, and G. Chen, “Isothermal Vapor–Liquid Equilibrium of the Ternary Mixture of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane + 2,3,3,3-Tetrafluoroprop-1-ene + Dimethyl Ether at Temperatures from 253.15 K to 323.15 K,” *J Chem Eng Data*, vol. 60, no. 8, pp. 2219–2225, Aug. 2015, doi: 10.1021/je501167d.
- [32] Y. Zhao, M. Gong, X. Dong, H. Zhang, H. Guo, and J. Wu, “Prediction of ternary azeotropic refrigerants with a simple method,” *Fluid Phase Equilib*, vol. 425, pp. 72–83, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.fluid.2016.05.010.
- [33] Y. Maalem, A. Zarfa, Y. Tamene, S. Fedali, and H. Madani, “Prediction of thermodynamic properties of the ternary azeotropic mixtures,” *Fluid Phase Equilib*, vol. 517, p. 112613, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.fluid.2020.112613.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail a été réalisé en équipe de recherche, et a abouti à un code de calcul des propriétés thermodynamiques et des équilibres liquide-vapeur des mélanges de fluides de réfrigération par le modèle du PC-SAFT, en utilisant une nouvelle approche. Le modèle proposé utilise comme paramètres d'entrées des valeurs estimées à partir des propriétés des équations d'état cubiques, qui sont la pression et la température critiques, ainsi que le facteur acentrique. Le but principal de cette approche, est la modélisation des équilibre liquide-vapeur de mélanges binaires et ternaires de fluides frigorigènes. Le modèle proposé a servi, également, à partir des isothermes ELV obtenues, de prévoir la position de l'azéotrope dans un mélange.

L'étude de la modélisation a porté sur le calcul de l'équilibre liquide-vapeur de 25 mélanges binaires et 6 mélanges ternaires, sur un assez large domaine de température. Les résultats obtenus, comparés aux valeurs expérimentales présents dans la littérature, ont donnés des résultats très satisfaisants comparés à d'autres travaux de calculs utilisant d'autres modèles thermodynamiques.

Dans le présent manuscrit, nous avons passé en revue une synthèse bibliographique sur les différents fluides utilisés dans le domaine du froid, depuis la création de la première machine frigorifique, jusqu'à l'ère actuelle. Nous avons, également, souligné l'impact de ces fluides réfrigérants sur l'environnement et sur la couche d'ozone. Aussi, nous avons mentionner les différents types de réglementation et les législations qui permettent d'autoriser ou de limiter l'utilisation de ce type de fluides. Nous avons, également, présenté les différentes équations d'état et les modèles thermodynamiques les plus utilisés dans le domaine de la modélisation des fluides frigorigènes. Nous avons été dans les détails du modèle SAFT, sa théorie et son équation de base. Le modèle du PC-SAFT original et ses équations de calcul ont, également, été présentées.

Des détails, sur la nouvelle approche proposée pour l'estimation des paramètres du modèle thermodynamique du PC-SAFT, sont également fournies dans ce manuscrit. L'objectif principal de l'approche proposée est l'amélioration significative de l'utilisation du modèle du PC-SAFT dans le calcul des équilibres de phases de fluides complexes.

Enfin, ce travail a fait l'objet d'une publication internationale. Comme perspectives pour la suite de ce travail, nous proposant d'élargir l'utilisation du modèle développé pour le calcul

d'autres propriétés thermodynamiques de mélanges binaires et ternaires de frigorigènes, éventuellement, l'enthalpie et les capacités calorifiques. Ceci, dans le but de sélectionner des fluides alternatifs et écoénergétiques pour la conception et l'optimisation de machines frigorifiques plus efficaces.

Annexes

Annexe (A)

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

La procédure de calcul des premières et secondes dérivées isothermes de la pression par rapport à la densité réduite sont disponibles dans la référence Privat et al.[84] et cité par I. Anoune [53]. Dans les équations données ci-dessous, ϵ est une valeur très petite.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Bibliographie

- [1] R. Privat, R. Gani, and J.-N. Jaubert, "Are safe results obtained when the PC-SAFT equation of state is applied to ordinary pure chemicals?" *Fluid Phase Equilib*, vol. 295, no. 1, pp. 76–92, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.fluid.2010.03.041.
- [2] ANOUNE Imad, "Développement d'un code de calcul en thermodynamique pour les fluides frigorigènes," université Mohammed khider. Biskra, 2024.

Annexe B : Publication dans le cadre de cette thèse

International Journal of Thermodynamics(IJOT)
ISSN 1301-9724 / e-ISSN 2146-1511
<https://dergipark.org.tr/en/pub/ijot>

Vol. 27 (No. 2), pp. 043-058, 2024
doi: 10.5541/ijot.1368434
Published online: June 1, 2024

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 (R1234yf); Isobutane (R600a) + 1,1-difluoroethane (R152a) + 1,1,2,2-tetrafluoroethane (R134); 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) + 2,3,3,3-tetrafluoropropane (R1234yf) + isobutane (R600a); 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) + 2,3,3,3-tetrafluoropropane (R1234yf) + dimethyl ether (DME); isobutane (R600a) + 1,3,3,3-tetrafluoropropene (R12345ze(E)) + trifluoroiodomethane (R1311); 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) + R1311) 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

Annexe C : Illustration du programme utilisé

