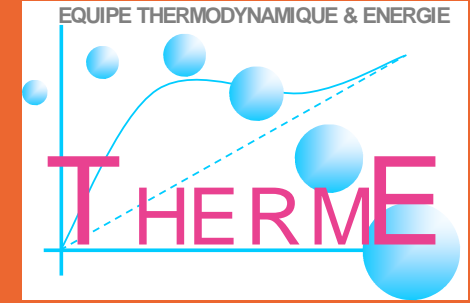




*Laboratoire LRGP*  
*Équipe ThermE*  
*(Thermodynamique & Énergie)*



**Extension de l'équation d'état prédictive  
E-PPR78 aux systèmes renfermant des fréons.**



*Jean-Noël JAUBERT*





Partie 1.



# Présentation du modèle prédictif *E-PPR78*





*E*-PPR78 = Enhanced Predictive Peng-Robinson 1978

Il repose sur l'équation d'état de Peng-Robinson (version de 1978)...

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

$$\begin{cases} a_i(T) \approx 0.4572 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \left[ 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} \right) \right]^2 \\ b_i \approx 0.0778 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \end{cases}$$

... couplée à des règles de mélange complexes (de type Huron-Vidal)

$$\begin{cases} \frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g_{res}^{E,\gamma}}{C_{EoS}} \\ b = \sum_i x_i b_i \end{cases}$$

Modèle de Van Laar à 1 paramètre

$$\frac{1}{2} \times \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j b_i b_j E_{ij}(T)}{\sum_j b_j x_j}$$



Afin de rendre le modèle prédictif, une méthode de contributions de groupes a été développée pour calculer le paramètre  $E_{ij}(T)$  du modèle de Van Laar :

CG

$$E_{ij}(T) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n_g} \sum_{l=1}^{n_g} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk})(\alpha_{il} - \alpha_{jl}) A_{kl} \cdot \left( \frac{298.15}{T} \right)^{\left( \frac{B_{kl}}{A_{kl}} - 1 \right)}$$

$T$  : température

$n_g$  : nombre de groupes différents définis dans le modèle

$\alpha_{ik}$  : fraction du groupe  $k$  dans la molécule  $i$

$A_{kl}$  &  $B_{kl}$  (où  $k$  et  $l$  sont deux groupes différents) : paramètres d'interactions de groupes qui ont été ajustés sur des données expérimentales.

## Avantage du modèle E-PPR78 :

Les coefficients d'interactions binaires ( $k_{ij}$ ) des règles de mélange classiques (de VdW) :

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij}(T)]$$

Sont reliés au paramètre  $E_{ij}(T)$  du modèle de  $g^E$  de Van Laar par :

$$k_{ij}(T) = \frac{E_{ij}(T) - (\delta_i - \delta_j)^2}{2\delta_i \delta_j} \quad \text{with} \quad \delta_i = \frac{\sqrt{a_i}}{b_i}$$

(en développant le modèle E-PPR78, nous avons également développé une méthode de CG permettant d'estimer en fonction de  $T$  les  $k_{ij}$ ).



En résumé

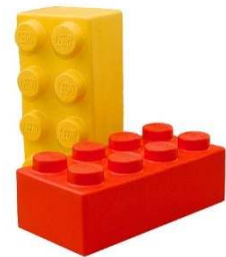
Connaissance d'un minimum d'information sur les corps purs :

$T_c, P_c, \omega$

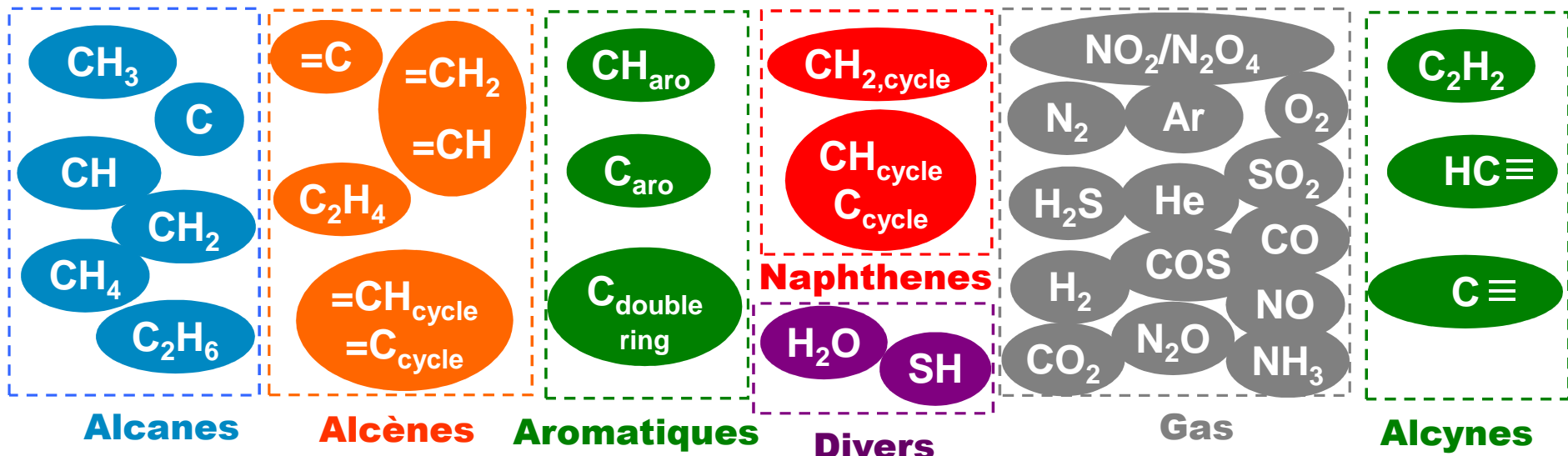
Structure chimique

***E-PPR78***

Prédiction du  $E_{ij}$  (Van Laar) ou  $k_{ij}(T)$  pour l'EoS de PR



Le modèle *E-PPR78* est capable de modéliser toutes les molécules qui peuvent être découpées selon les 34 groupes élémentaires suivants:

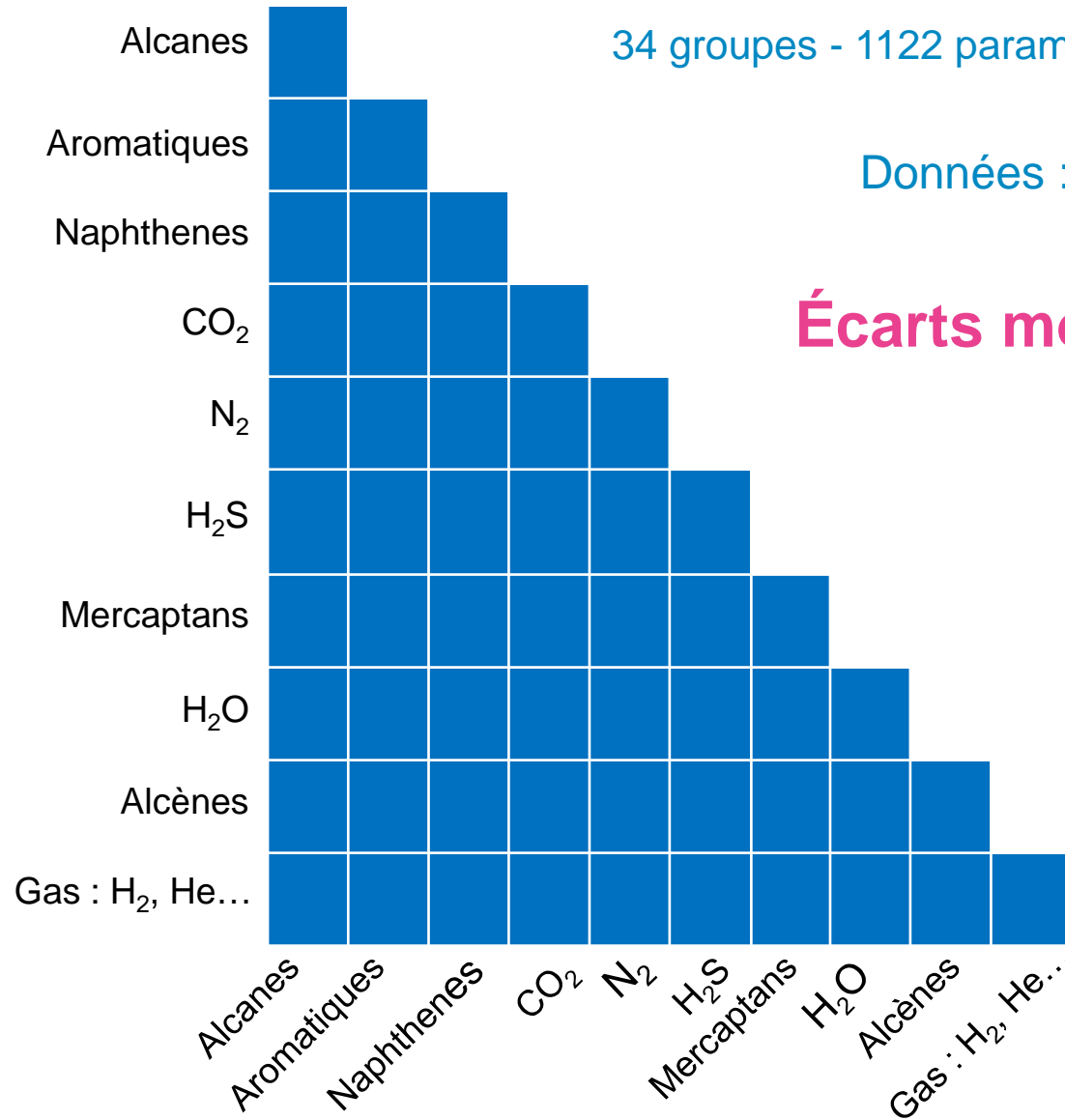




E-PPR78 = Enhanced Predictive Peng-Robinson 1978

34 groupes - 1122 paramètres (561  $A_{kl}$  + 561  $B_{kl}$ )

Données : > 100 000 VLE/LLE + 30 000  $h^M$



Écarts moyens globaux (VLE-LLE) :

$$\overline{\Delta x_1} = 0.019 \text{ (7.7 \%)}$$

$$\overline{\Delta y_1} = 0.014 \text{ (8.0 \%)}$$

$$\overline{\Delta x_{c,1}} = 0.02 \text{ (7.3 \%)}$$

Écart moyen global ( $h^M$ ):

$$\Delta T = \left| h_{cal}^M - h_{exp}^M \right| / c_p$$

$$\overline{\Delta T} = 0.60 \text{ K}$$



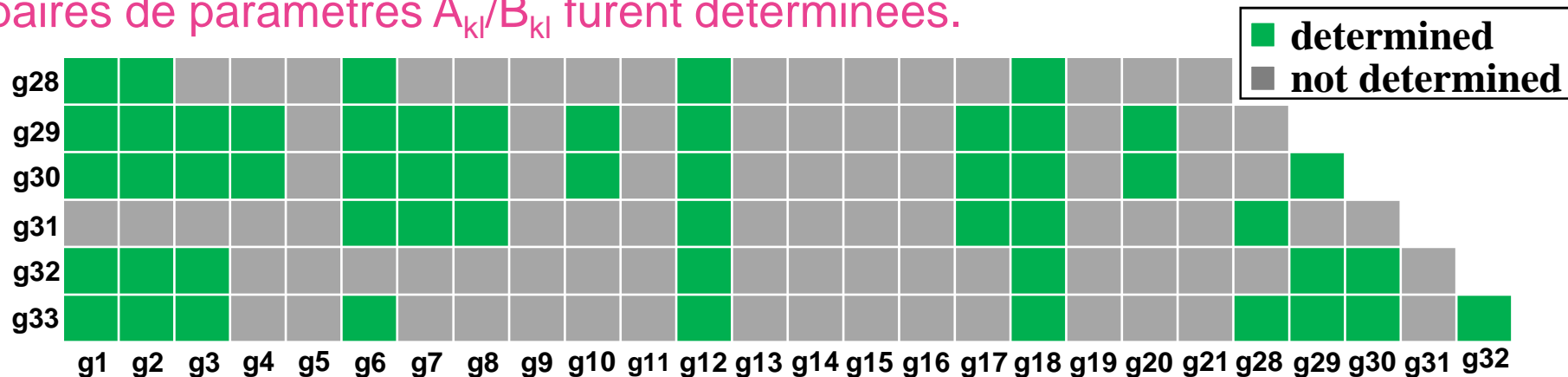
► Afin de prédire les équilibres de phases de systèmes renfermant des réfrigérants, 6 nouveaux groupes ont été ajoutés au modèle *E-PPR78*.

**$g_{35}$ :  $\text{CF}_3\text{-CF}_3$  (R116) ,  $g_{36}$ :  $-\text{CF}_3$  ,  $g_{37}$ :  $-\text{CF}_2$**

**$g_{38}$ :  $=\text{CF}_2 \Leftrightarrow =\text{CF}$  ,  $g_{39}$ :  $\text{CHF}_2\text{-CH}_3$  (R152a) ,  $g_{40}$ :  $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$  (R134a)**

► 4500 points expérimentaux (2400 points de bulle, 2000 points de rosée et 100 points critiques) appartenant à 71 systèmes binaires ont été recensés et collectés dans la littérature ouverte. De nombreux systèmes présentent un azéotrope.

► A cause de l'insuffisance des données expérimentales, seulement 54 paires de paramètres  $A_{kl}/B_{kl}$  furent déterminées.





► Les paramètres d'interactions de groupes ont été déterminés en minimisant la fonction objectif suivante :

$$F_{\text{obj}} = \frac{F_{\text{obj,bulle}} + F_{\text{obj,rosée}} + F_{\text{obj,comp. crit}} + F_{\text{obj,pression crit.}}}{n_{\text{bulle}} + n_{\text{rosée}} + n_{\text{crit}} + n_{\text{crit}}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{\text{obj,bulle}} = 100 \sum_{i=1}^{n_{\text{bulle}}} 0.5 \left( \frac{|\Delta x|}{x_{1,\text{exp}}} + \frac{|\Delta x|}{x_{2,\text{exp}}} \right)_i \\ F_{\text{obj,rosée}} = 100 \sum_{i=1}^{n_{\text{rosée}}} 0.5 \left( \frac{|\Delta y|}{y_{1,\text{exp}}} + \frac{|\Delta y|}{y_{2,\text{exp}}} \right)_i \\ F_{\text{obj,comp. crit}} = 100 \sum_{i=1}^{n_{\text{crit}}} 0.5 \left( \frac{|\Delta x_c|}{x_{c1,\text{exp}}} + \frac{|\Delta x_c|}{x_{c2,\text{exp}}} \right)_i \\ F_{\text{obj,pression crit}} = 100 \sum_{i=1}^{n_{\text{crit}}} \left( \frac{|P_{\text{cm,exp}} - P_{\text{cm,cal}}|}{P_{\text{cm,exp}}} \right)_i \end{array} \right.$$

**Écarts moyens globaux (VLE-LLE) :**

$$\overline{\Delta x_1} = 0.037$$

$$\overline{\Delta y_1} = 0.024$$

$$\overline{\Delta x_{c,1}} = 0.052$$

$$\overline{\Delta P_c} = 0.14 \text{ MPa}$$



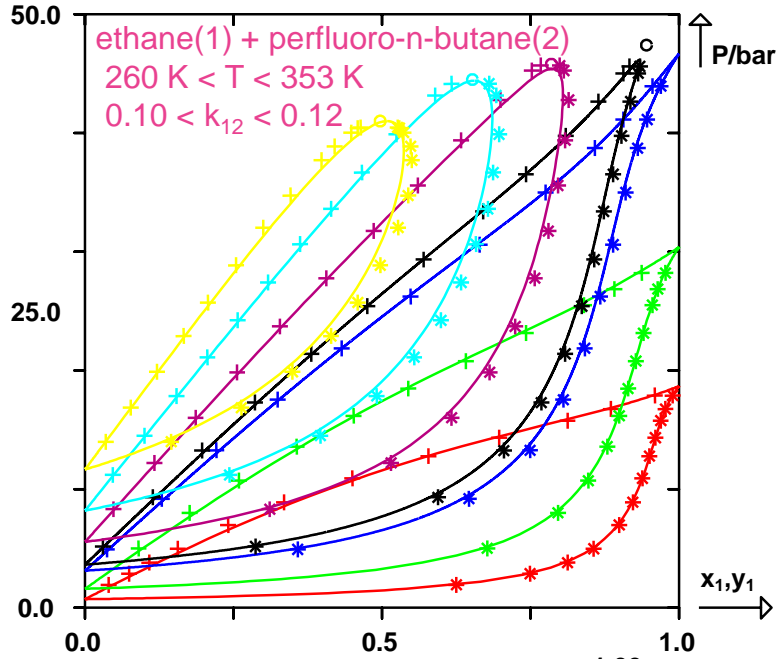


# Partie 2.



# Résultats

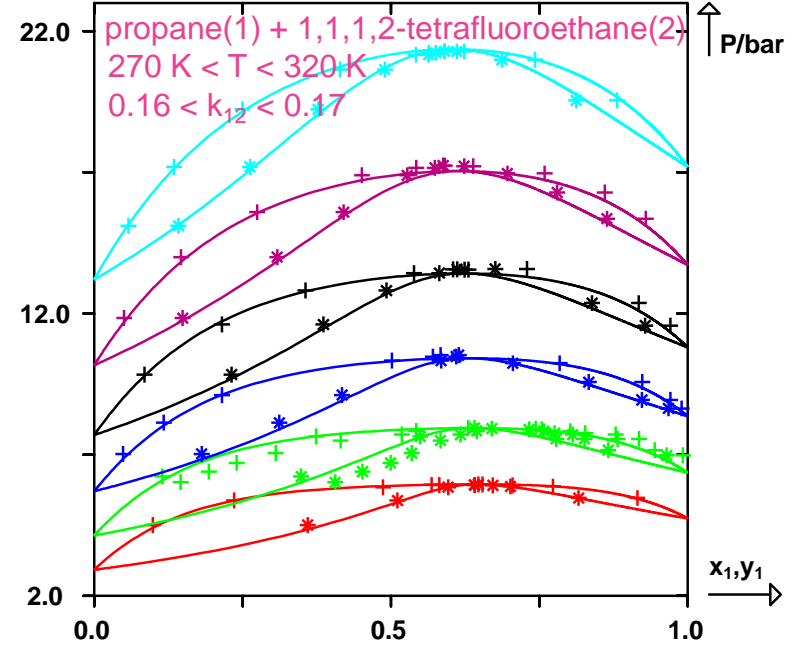




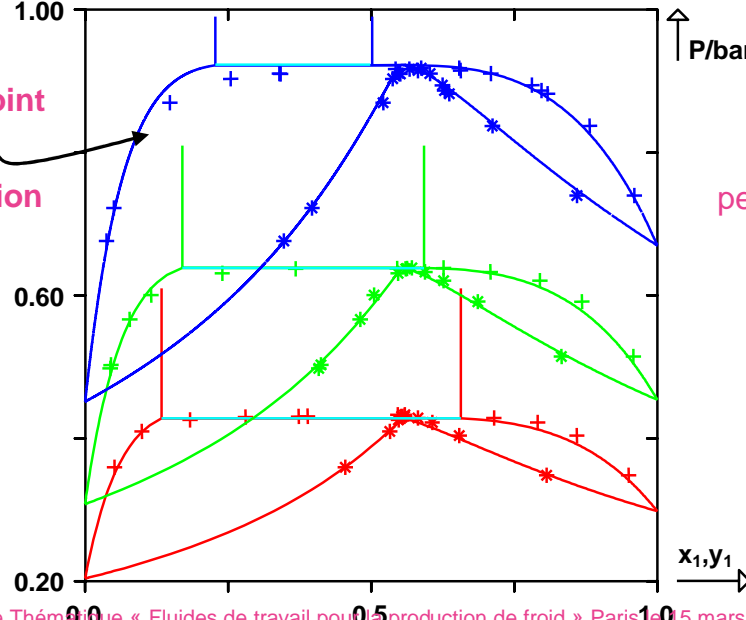
Prédiction fiable de la région critique

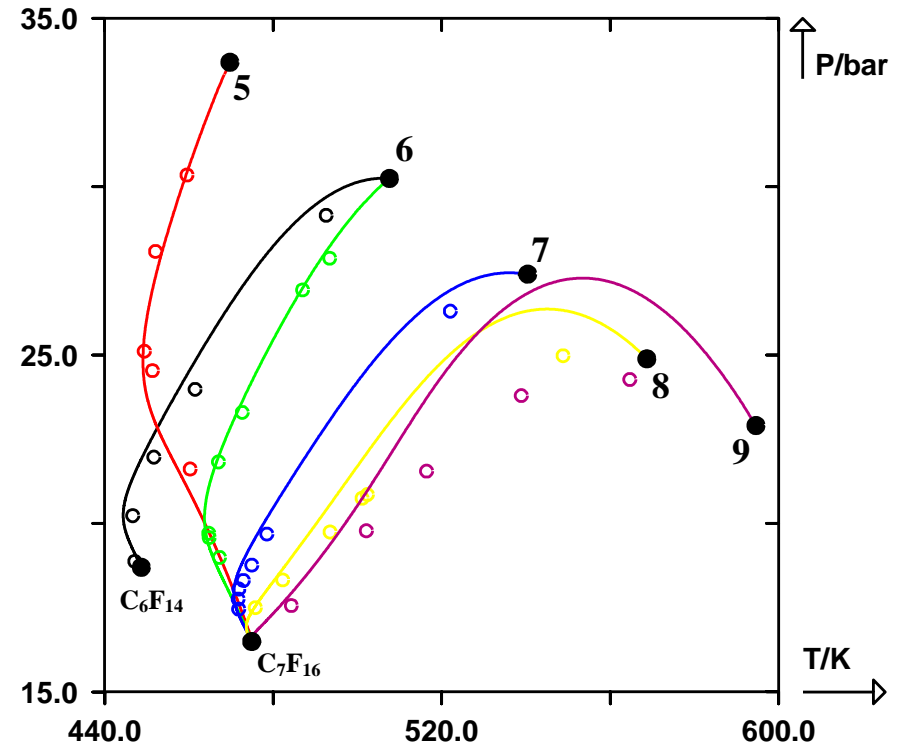
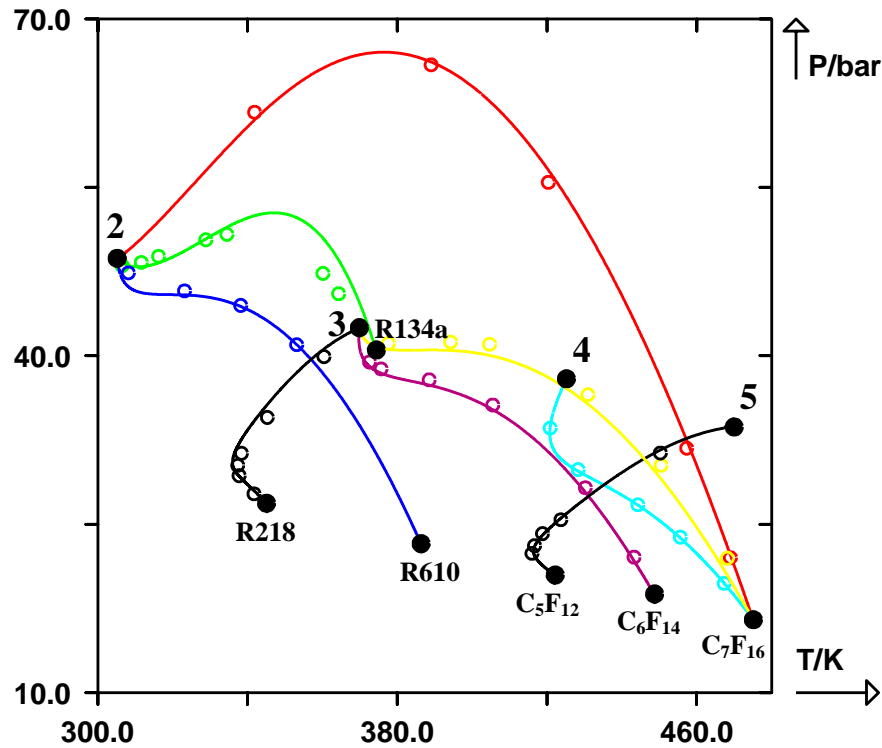
Surestimation de la température du point critique terminal (UCEP)

On ne devrait pas observer de démixtion

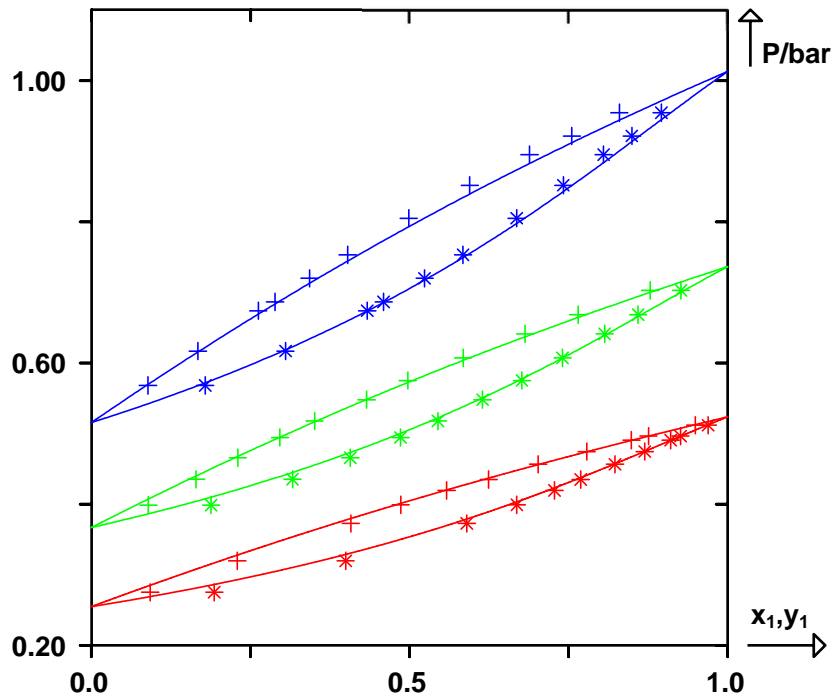
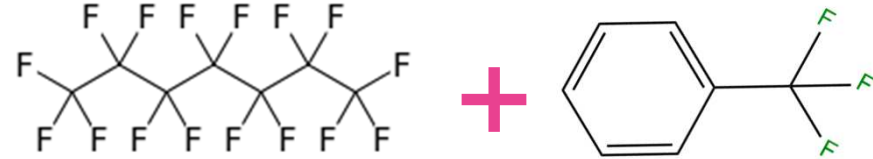
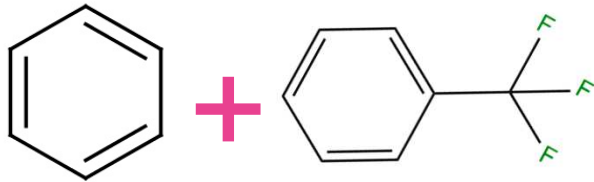


L'azéotrope homogène est parfaitement prédit



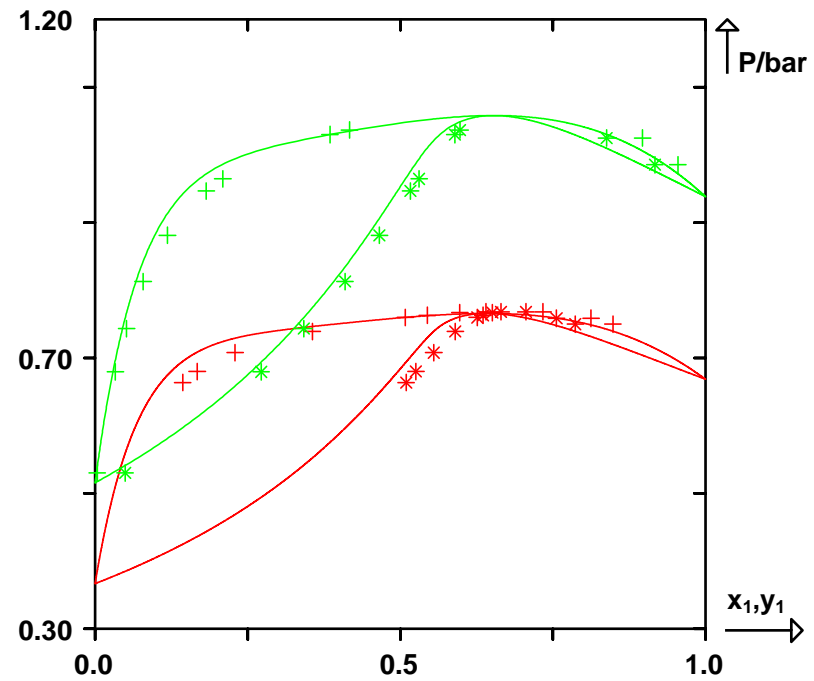


Parfaite prédiction des lignes critiques sauf pour les systèmes  
(C<sub>7</sub>F<sub>16</sub> + *n*-octane) et (C<sub>7</sub>F<sub>16</sub> + *n*-nonane)



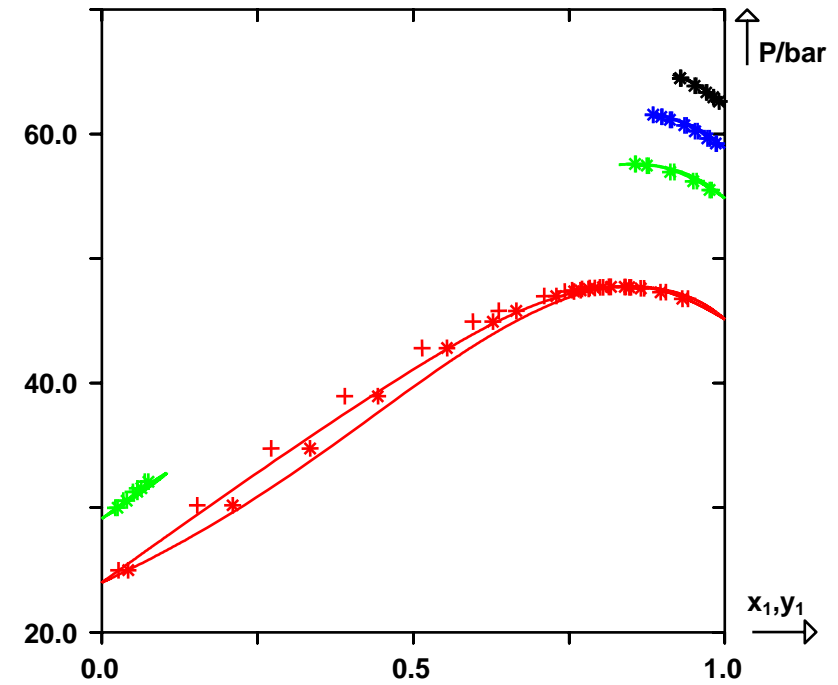
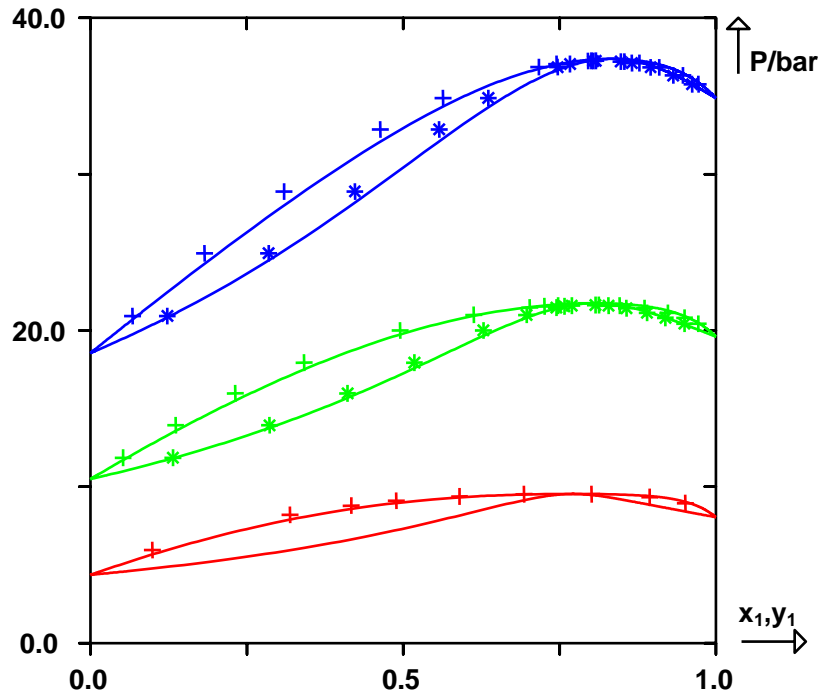
Déviation positives à l'idéalité mais  $k_{ij} = 0$

$T_1 = 333.15 \text{ K } k_{ij} = -0.0015$   
 $T_2 = 343.15 \text{ K } k_{ij} = -0.0009$   
 $T_3 = 353.15 \text{ K } k_{ij} = -0.0004$



Déviation positives à l'idéalité  
 $k_{ij} = 0.08$

$T_1 = 343.15 \text{ K } k_{ij} = 0.0818$   
 $T_2 = 353.15 \text{ K } k_{ij} = 0.0814$

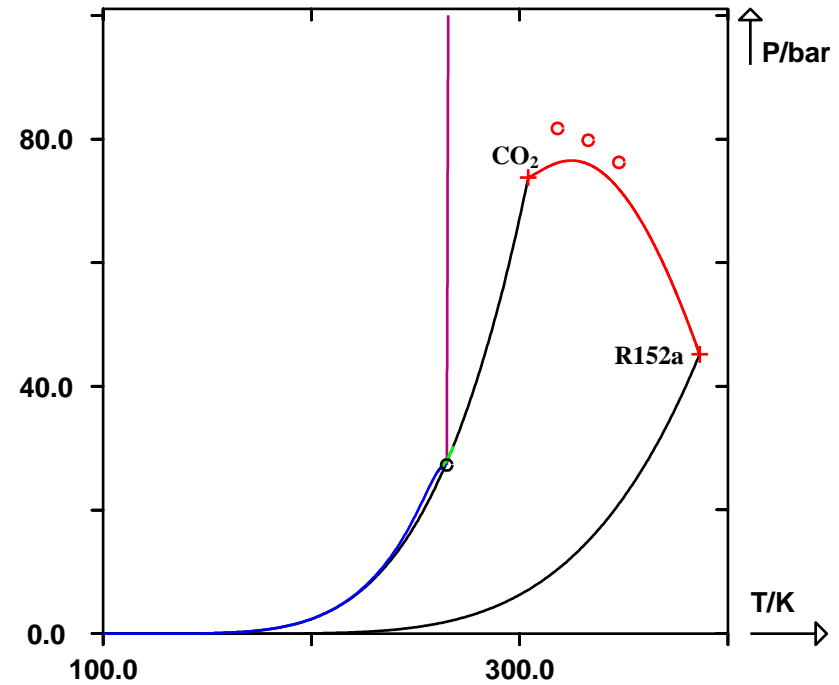
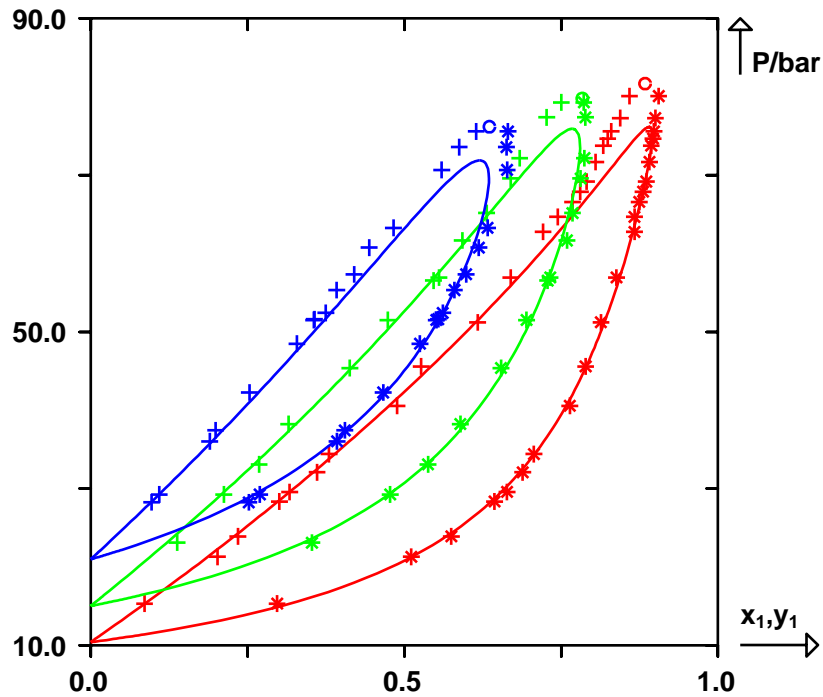


T<sub>1</sub> = 227.60 K k<sub>ij</sub> = 0.0870  
 T<sub>2</sub> = 253.29 K k<sub>ij</sub> = 0.0798  
 T<sub>3</sub> = 273.27 K k<sub>ij</sub> = 0.0753

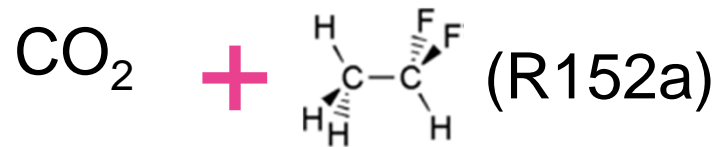
T<sub>1</sub> = 283.24 K k<sub>ij</sub> = 0.0734  
 T<sub>2</sub> = 291.22 K k<sub>ij</sub> = 0.0720  
 T<sub>3</sub> = 294.22 K k<sub>ij</sub> = 0.0715  
 T<sub>4</sub> = 296.72 K k<sub>ij</sub> = 0.0711

Comportement similaire au système CO<sub>2</sub> + éthane.

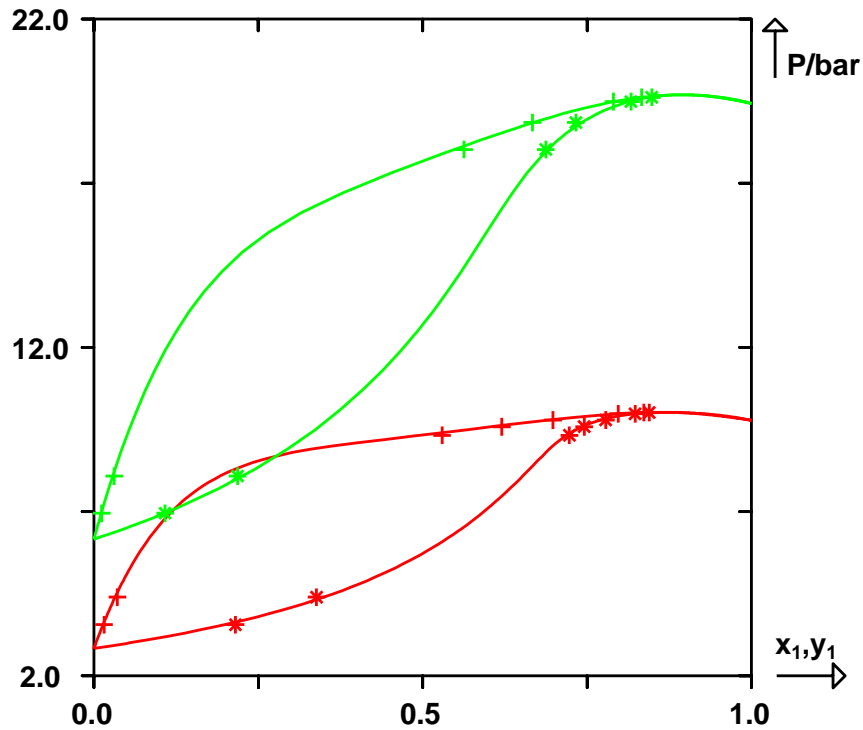
La position de l'azéotrope positif critique est correctement prédite.



$T_1 = 318.20 \text{ K } k_{ij} = 0.0080$   
 $T_2 = 333.00 \text{ K } k_{ij} = -0.0013$   
 $T_3 = 347.70 \text{ K } k_{ij} = -0.0060$



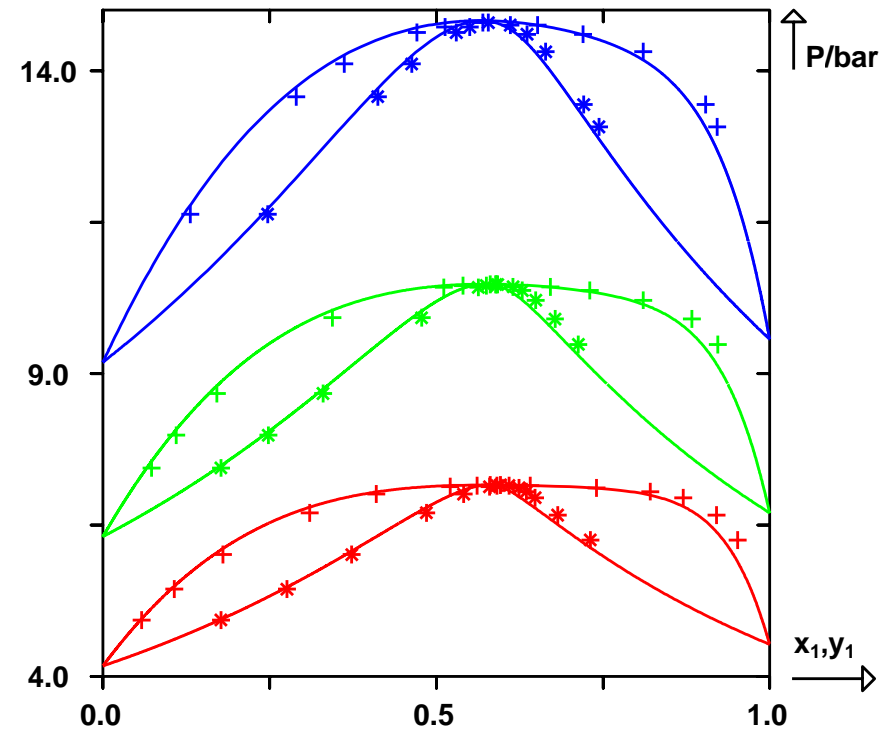
Les pressions critiques sont sous-estimées  
 Étonnamment,  $k_{ij} \approx 0$



**$C_2F_6 + Propene$**

$T_1 = 251.00 \text{ K } k_{ij} = 0.1577$

$T_2 = 275.00 \text{ K } k_{ij} = 0.1549$



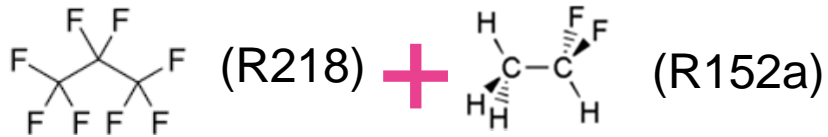
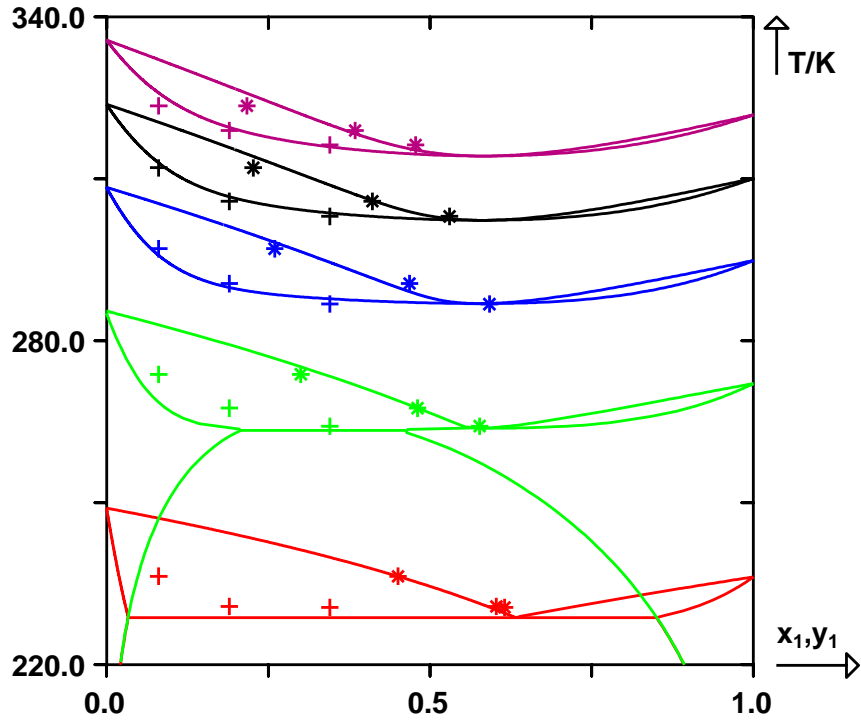
**$Butene + C_4F_{10}$**

$T_1 = 312.92 \text{ K } k_{ij} = 0.1826$

$T_2 = 327.93 \text{ K } k_{ij} = 0.1881$

$T_3 = 342.93 \text{ K } k_{ij} = 0.1936$

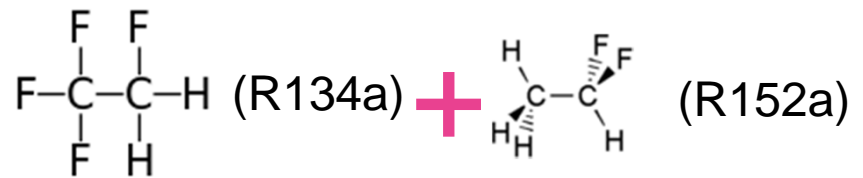
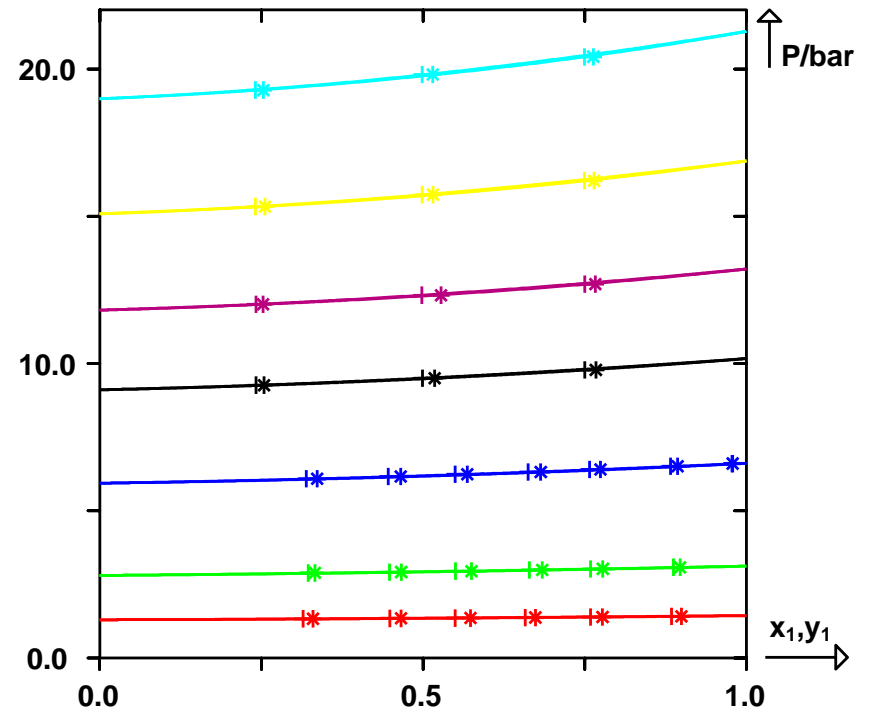
Résultats très précis.  
Les valeurs des  $k_{ij}$  sont grandes.



$P_1 = 1.00 \text{ bar}$   $P_2 = 4.00 \text{ bar}$   $P_3 = 8.00 \text{ bar}$   
 $P_4 = 12.00 \text{ bar}$   $P_5 = 16.00 \text{ bar}$

Surestimation de la température du point critique terminal (UCEP)

On ne devrait pas observer de démixtion LL à  $P_2 = 4 \text{ bar}$



$T_1 = 255.00 \text{ K}$   $k_{ij} = -0.0049$   $T_2 = 275.00 \text{ K}$   $k_{ij} = -0.0058$   
 $T_3 = 298.00 \text{ K}$   $k_{ij} = -0.0069$   $T_4 = 313.15 \text{ K}$   $k_{ij} = -0.0078$   
 $T_5 = 323.15 \text{ K}$   $k_{ij} = -0.0084$   $T_6 = 333.15 \text{ K}$   $k_{ij} = -0.0090$   
 $T_7 = 343.15 \text{ K}$   $k_{ij} = -0.0097$

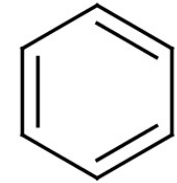
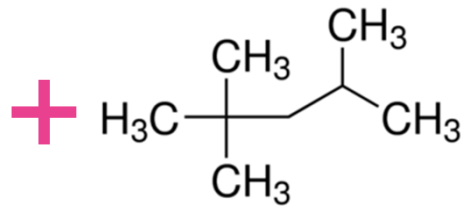
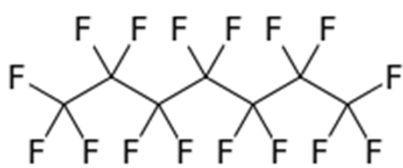
Les diagrammes sont très fins.

On observe de faibles déviations négatives à l'idéalité et des  $k_{ij}$  proches de zéro.

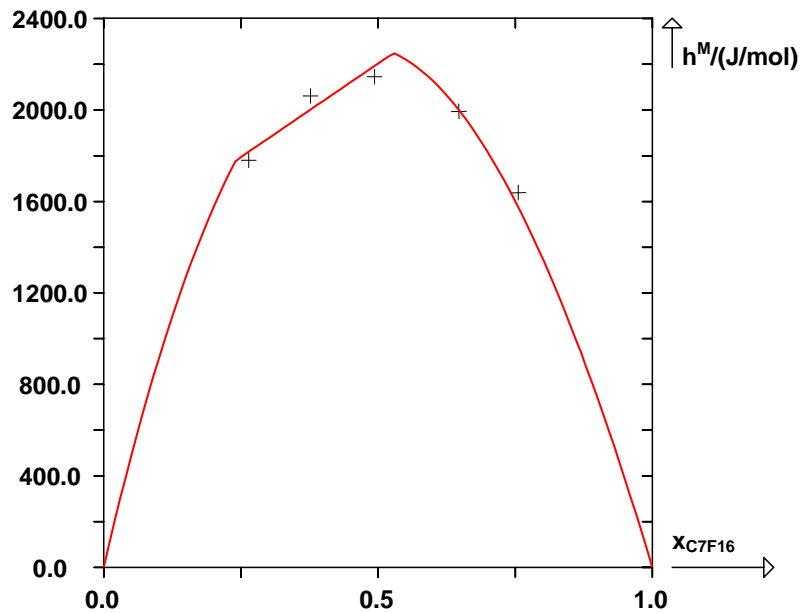
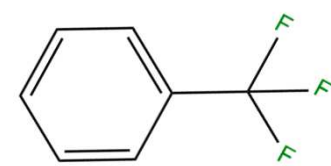




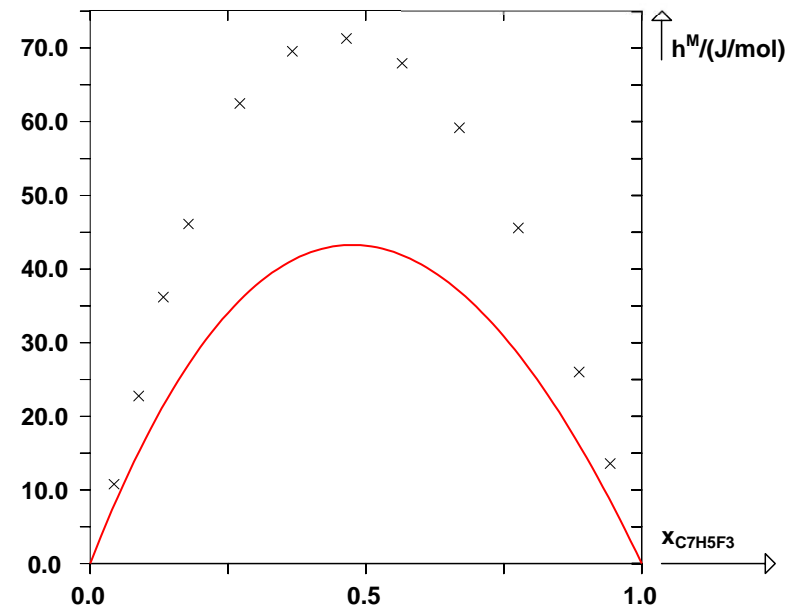
Très peu de données disponibles dans la littérature (< 100 données expérimentales) :



+



**T = 323.15 K**



**T = 313.15 K**

Résultats globalement corrects.



**Le modèle *E-PPR78* a été étendu aux systèmes renfermant des fréons**

**Globalement, ce modèle prédictif est capable de décrire de manière satisfaisante la plupart des systèmes renfermant des réfrigérants.**

**La température du point critique terminal (UCEP) est souvent surestimée de sorte que le modèle peut prédire des lacunes de miscibilité qui n'existent pas expérimentalement.**



# Merci pour votre attention