

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

Youcef MAALEM, Saida FEDALI, Hakim MADANI

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

h.madani@univ-batna2.dz

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

**Keywords**— R131I, R123ze, R600a, équation d'état, équilibre liquide-vapeur.

## I. INTRODUCTION

Les chlorofluorocarbures (CFC) et les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) ont un potentiel d'appauvrissement (ODP) élevé et les hydrofluorocarbures (HFC) sont des réfrigérants à potentiel de réchauffement global (PRP) élevé. Le trifluoroiodométhane, dont sa formule chimique est  $CF_3I$  est un nouveau réfrigérant, devait remplacer les réfrigérants classiques en raison de ses avantages pour l'environnement: l'impact sur le réchauffement climatique (faible PRG) et sur la couche d'ozone (ODP = 0), non toxique et aucune inflammabilité. Par conséquent, il est également considéré comme une alternative prometteuse, en particulier en tant que composant dans les mélanges, pour remplacer le CFC 12, [1]. Récemment, les hydrofluoro-oléfines (HFO), en particulier le 1,3,3,3-Tétrafluoropropène dont sa formule chimique est R1234ze ou HFO 1234ze est un nouveau gaz fluoré à faible pouvoir de réchauffement global (GWP) est égal à 4 et le potentiel de destruction de la couche d'ozone (ODP) est nul, [2]. L'isobutane (R600a) fait partie des réfrigérants naturels. D'après le tableau 1, il est bien clair que ce dernier est un réfrigérant qui respecte l'environnement (sans oublier qu'il est toxique et inflammable).

Au cours des dernières années, diverses propriétés thermo-physiques du R1234ze et du R131I telles que les propriétés critiques et les densités, ...etc [3-6] ont été activement étudiées.

Dans ce contexte, on propose une méthode simple pour prédire l'existence et la détermination d'azéotrope dans des mélanges binaires dont le but d'éviter le retard thermodynamique dans les cycles de réfrigération.

Les mélanges étudiés sont : R1234ze(E) + R600a [7], R131I + R1234ze (E) [8], R131I + R600a [9] et R600a + R1234ze + R131I[10].

TABLE I. DIFFÉRENTS CANDIDATS RÉFRIGÉRANTS [6],[10].

Formule Chimique	$C_4H_{10}$	$C_3H_2F_4$	$CF_3I$
Identifiant du réfrigérant	R600a	R1234ze	R131I
Température critique (K)	407,81	382,51	396,44
Pression critique (MPa)	3,629	3,635	3,953
GWP	3	6	0
ODP	0	0	0

## II. COMPORTEMENT DE PHASES DES MELANGES

La détermination de l'azéotrope est déterminée par deux méthodes décrites ci-dessous :

### II.1 Azéotrope

#### II.1.1 Méthode de volatilité relative

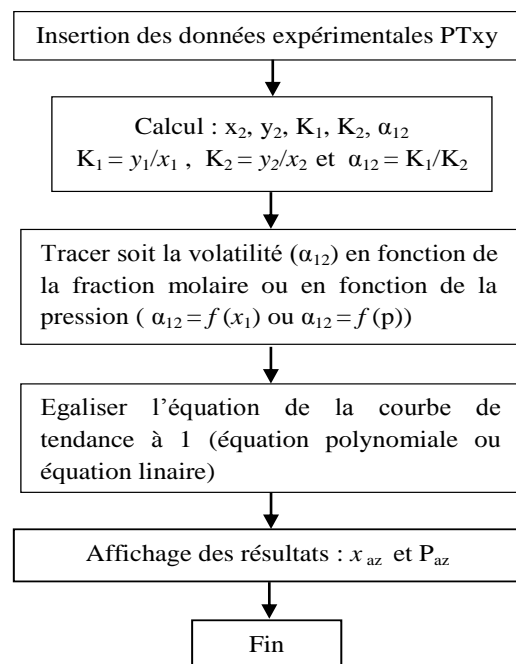


Fig.1 Méthode de calcul des propriétés azéotropique à partir de la méthode de la volatilité relative

La structure de calcul est comme suit :

- 1) Pour chaque isotherme, on trace soit la volatilité relative ( $\alpha_{ij}$ ) en fonction de la fraction molaire du corps pur le plus volatil  $x_1$  ou en fonction de la pression ;
- 2) A l'aide de l'Excel, on ajuste les points tracés soit à une courbe (courbe de tendance) d'un polynôme de second degré (ou linéaire) ;
- 3) Egalisant l'équation de la courbe de tendance à 1 ;
- 4) Résolution de l'équation obtenue, d'où on obtient les valeurs de  $x_{az}$  et  $p_{az}$ .

### II.2 Modèle thermodynamique

Le modèle thermodynamique utilisé est constitué d'une équation d'état de Peng-Robinson (1976) [11] associée à la fonction alpha de Mathias-Copeman [12], la règle de mélange de Wong-Sandler [13] avec NRTL [14].

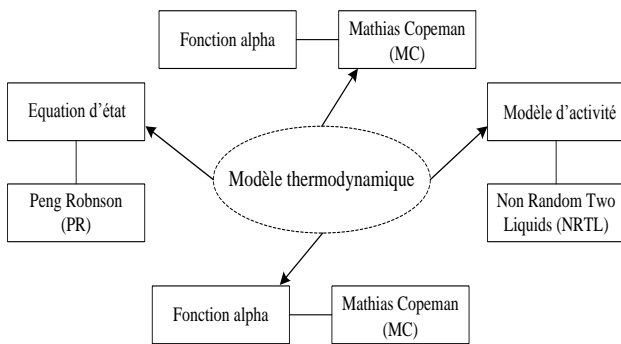


Fig.2 Méthode de calcul des propriétés azéotropique à partir d'un modèle thermodynamique.

### III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Notre objectif est d'appliquer la méthode de la volatilité relative pour différents mélanges binaires. Les données expérimentales ainsi que les données calculées ont été implantées dans les figures 3, 4 et 5. De plus, la présentation de comportement thermodynamique de phases des différents mélanges est illustrée dans la figure 7.

#### A. Systèmes binaires

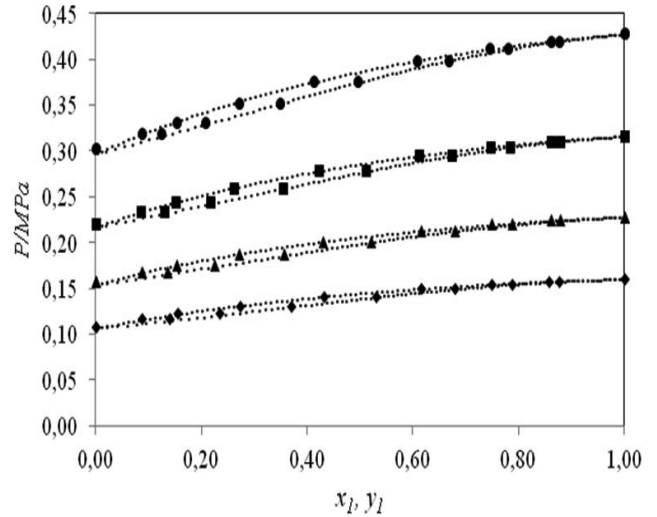


Fig.3 Diagramme PTxy de système R600a-R131I à différentes isothermes : (♦) 263,15 K ; (▲) 273,15 K ; (■) 283,15 K ; (●) 293,15 K. (.....) modèle thermodynamique.

La figure 3 montre l'évolution de la pression en fonction de la fraction molaire de corps pur le plus volatil pour R600a + R131I. On observe, que ce diagramme présente un quasi-azéotrope.

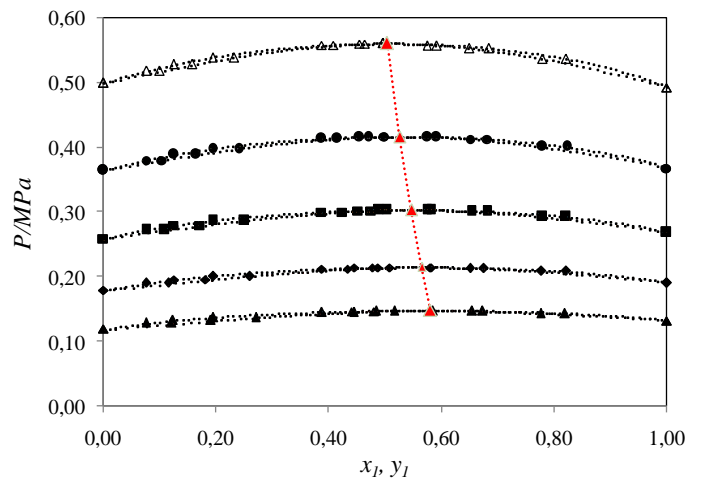


Fig.4 Diagramme PTxy de système 1234ze-R131I à différentes isothermes. (▲) 258,15 K ; (♦) 268,15 K ; (■) 278,15 K ; (●) 288,15 K ; (Δ) 298,15 K ; ..... : Ligne azéotropique., (.....) modèle thermodynamique.

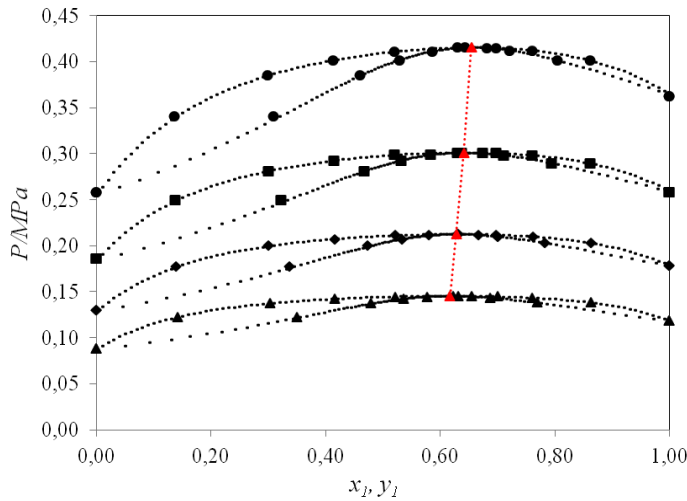


Fig.5 Diagramme PTxy de système 1234ze-R600a à différentes isothermes. (▲) 258,15 K ; (◆) 268,15 K ; (■) 278,15 K ; (●) 288,15 K ; (△) 298,15 K ; ..... Ligne azéotrope., (...) modèle thermodynamique.

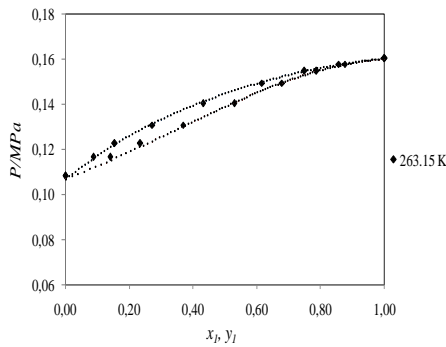


Fig.3.a. Diagramme PTxy de mélange R600a+R131I à T= 263,15K.

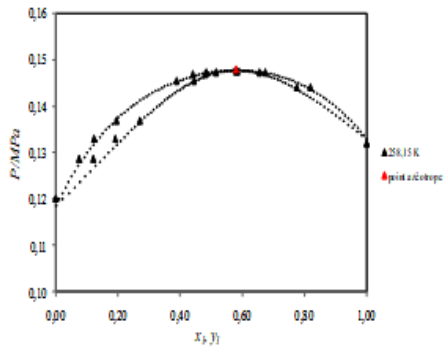


Fig.4.a. Diagramme PTxy de mélange R1234ze+R131I à T= 258,15K.

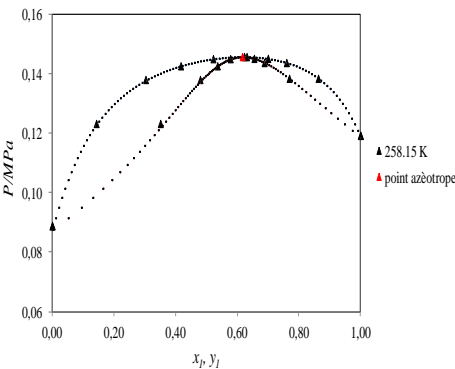


Fig.5.a. Diagramme PTxy de mélange R600a+R131I à T= 258,15K.

Les valeurs des données expérimentales, ainsi que les valeurs obtenues de la modélisation sont représentées sur les figures 4 et 5. De même, les lignes azéotropiques ont été aussi présentées pour les systèmes : 1234ze + R131I et 1234ze + R600a, où on n'observe que le phénomène d'azéotrope entre 0,4 à 0,7 dans le système 1234ze + R131I et entre 0,5 à 0,8 dans le système 1234ze + R600a. Il y a une concordance entre les résultats calculés et les données expérimentales.

Les valeurs maximales de MRD et BIAS de chaque isotherme sont présentées dans les Tableaux 2 - 4, où :

$$BIASU = (100/N) \sum ((U_{exp} - U_{cal}) / U_{exp}) \quad (1)$$

$$MRDU = (100/N) \sum |((U_{cal} - U_{exp}) / U_{exp})| \quad (2)$$

TABLE II. ECARTS RELATIFS ET ABSOLUS POUR LE SYSTÈME R131I+R600A.

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

TABLE III. ECARTS RELATIFS ET ABSOLUS POUR LE SYSTÈME R131I+R1234ZE.

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

TABLE IV. ECARTS RELATIFS ET ABSOLUS POUR LE SYSTÈME R1234ZE+R600A.

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

A partir des tableaux ci-dessus il peut être noté que la MRD et le BIAS sont en général inférieurs à 4,09% et à 2,42% respectivement pour les compositions en phase vapeur et la phase liquide.

### B. Système ternaires

Cette partie résume les résultats obtenus pour le mélange ternaire R600a-R1234ze-R131I.

Yanxing Zhao et al [10] ont mesuré 10 points de système R600a+R1234ze+R131I entre 243,015 K et 283,015 K. Le modèle PR-MC-WS-NRTL a été testé sur ce système. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 7..

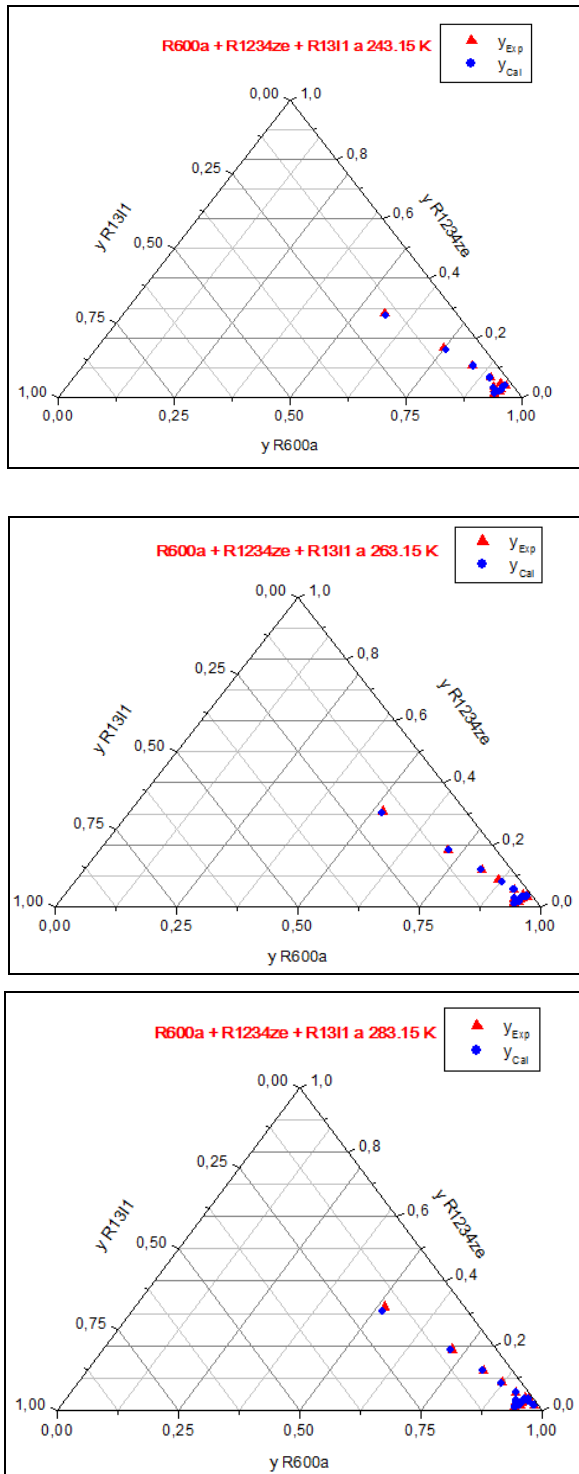


Fig.7 Diagramme PTy de mélange R600a + R1234ze + R131I.

Les erreurs obtenues entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées de différentes isothermes sont présentées dans le tableau 5. On a ainsi :

$${}^a\Delta y_1 = |y_{1,i}^{cal} - y_{1,i}^{exp}| \quad (3)$$

$${}^b\Delta y_2 = |y_{2,i}^{cal} - y_{2,i}^{exp}| \quad (4)$$

**TABLE V.** ECARTS ENTRE LES VALEURS EXPÉRIMENTALES ET CALCULÉES.

T/K	$\Delta y_1$	$\Delta y_2$
243,15	0,027	0,015
263,15	0,026	0,020
283,15	0,019	0,008

L'écart des valeurs de la fraction vapeur entre les points expérimentaux et le modèle thermodynamique proposé ne dépasse pas 0,019 pour le R600a et 0,0085 pour le R1234ze.

#### IV. CONCLUSION

Le modèle thermodynamique proposé, ainsi que la méthode de la volatilité relative présentés dans ce travail permet, de déterminer la position des points azéotropiques des mélanges binaires.

Le modèle thermodynamique est constitué de l'équation d'état de Peng-Robinson associée à la fonction alpha de Mathias-Copeman, la règle de mélange de Wong-Sandler avec le coefficient d'activité de NRTL a été choisie pour présenter le comportement de phases des systèmes binaires et ternaire.

Les résultats obtenus par le modèle appliqué ont été en très bons accord avec les résultats expérimentaux.

#### Nomenclature

$P$	Pression (MPa)
$K_1$	Coefficient de partage
$T$	Température (K)
$X$	Fraction molaire de la phase liquide
$Y$	Fraction molaire de la phase vapeur

#### Abréviations

BIASU	Biais
GWP	Potentiel de réchauffement d'un gaz
HFO	Hydro Fluoro Olefines
NRTL	Non random two liquids
MC	Fonction alpha de Mathias-Copeman
MRDU	Déviations relatives de valeurs absolues
ODP	Ozone depleting substances
PR	Equation de Peng-Robinson
WS	Règle de mélange de Wong-Sandler

#### Lettres Grecques

$A$	Fonction Alpha
-----	----------------

#### Indices

az	Propriété azéotrope
Exp	Propriété expérimentale

<i>i,j</i>	Espèces moléculaires
1	Substance pure plus volatile
2	Substance pure moins volatile

## REFERENCES

- [1] Yuan-Yuan Duan, Lin Shi, Q. Sun, Ming-Shan Zhu, Li-Zhong Han. Thermodynamic Properties of Trifluoriodomethane (CF<sub>3</sub> I). International Journal of Thermophysics 2000; Vol.21, No. 2..
- [2] Tanaka Katsuyuki. Measurements of Vapor Pressure and Saturated Liquid Density for HFO-1234ze(E) and HFO-1234ze(Z). J. Chem. Eng 2016; 61 (4), pp 1645-1648.
- [3] Yuan-Yuan Duan, Lin Shi, Ming-Shan Zhu, Li-Zhong Han. Critical parameters and saturated density of Trifluoriodomethane (CF<sub>3</sub>I). J. Chem. Eng 1999; 44: 501-504.
- [4] Tanaka, K. Takahashi, G. Higashi, Y. Measurements of the vapor pressures and ppT properties for trans-1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene (HFO-1234ze (E)). J. Chem. Eng 2010 ;55:2169-2172.
- [5] Higashi, Y.; Tanaka, K.; Ichikawa, T. Critical parameters and saturated densities in the critical region for trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO-1234ze (E)). J. Chem. Eng 2010; 55: 1594-1597.
- [6] L. Benussia, S. Bianco, D. Piccola, G. Savianob, S. Colafranceschic, J. Kj\_lbroc, A. Sharmac, D. Yangd, G. Chend, Y. Band, Q. Lid. Properties of potential eco-friendly gas replacements for particle detectors in high-energy physics. Journal of Instrumentation 2015 ;INFN-14-13/LNFCERN-OPEN--004.
- [7] Xueqiang Dong, Maoqiong Gong, Jun Shen, Jianfeng 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 2012;57:541-544.
- [8] Hao Guo, Maoqiong Gong, Xueqiang Dong, Jianfeng Wua. Measurements of (vapour + liquid) equilibrium data for {trifluoriodomethane (R131I) + isobutane (R600a)} at temperatures between (263.150 and 293.150) K. J. Chem. Thermodynamics 2013 58:428-431
- [9] Hao Guo, Maoqiong Gong, Xueqiang Dong, Jianfeng Wua. (Vapour + liquid) equilibrium data for the binary system of {trifluoriodomethane (R131I) + trans-1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene (R1234ze (E))} at various temperatures from (258.150 to 298.150) K. J. Chem. Thermodynamics 2012; 47:397-401.
- [10] Yanxing Zhao, Quan Zhong, Jingzhou Wang, Xueqiang Dong, Huiya Li, Bo Gao, Jun Shen, Maoqiong Gong. Vapor liquid phase equilibrium for azeotropic Isobutane +trans-1,3,3,3-Tetrafluoropropene + Trifluoriodomethane system at temperatures from 243.150 to 283.150 K. DOI: 10.1021/acs.jced.7b00964 J. Chem. Eng. Data
- [11] D.Y. Peng, D.B. Robinson. A new two-constant equation of state. Ind. Eng. Chem. Fundam 1976 ; 15 :59-64.
- [12] P.M. Mathias, T.W. Copeman. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: evaluation of various forms of the local composition concept. Fluid Phase Equilibria 1983 ;13 :91-108.
- [13] D.S.H. Wong, S.I. Sandler. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state, AIChE J 1992; 38 :671-680.
- [14] H. Renon, J.M. Prausnitz, Local composition in thermodynamic excess function for liquid mixtures. AIChE J 1968 ;14 : 135-144