



## Modeling of thermodynamic properties of binary and ternary mixtures. Determination of phase diagrams

Modélisation des propriétés thermodynamiques de mélanges binaires et ternaire. Détermination des diagrammes de phases

**Youcef MAALEM, Saida FEDALI, Hakim MADANI\***

<sup>a</sup> *Laboratoire d'Étude des Systèmes Énergétiques Industriels, Département de Mécanique, Faculté de Technologie, Université Batna 2, Algérie.*

### ARTICLE INFO

#### Article history :

Received 28 May 19

Received in revised form 02 July 19

Accepted 07 July 19

#### Keywords:

R131I; R123ze; R600a; Equation of state; liquid-vapor equilibrium.

#### Mots clés:

R131I ; R123ze ; R600a ; Equation d'état ; Equilibre liquide-vapeur

### ABSTRACT

The prediction and the determination of the azeotropic point of the binary or ternary refrigerants are very important in refrigerating industry. In this task, a simple method is presented in order to predict and determine the azeotropic point. Our method employs experimental data and a thermodynamic model. trifluoroiodomethane (R131I) in the mixture presents the possibility of inventing the azeotropic properties. The mixtures studied in this work are: binary mixtures R600a + R1234ze, R600a + R131I, R1234ze + R131I and the ternary mixture R600a + R1234ze + R131I. The model consists of the Peng–Robinson equation of state (EoS), the Mathias–Copeman alpha function and the Wong–Sandler mixing rules involving the NRTL model. The results proved that there are a good agreement between the predicted values and the experimental data. The presented methods are able to predict the azeotropic positions in binary or ternary mixture.

### 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 des 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 composé de l'équation d'état de Peng-Robinson associée à la fonction alpha de Mathias-Copeman et de la règle de mélange de Wong-Sandler avec le coefficient d'activité de NRTL. Les résultats obtenus ont été en très bon accord avec l'expérimental.

## 1 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.

\* *Corresponding author. Tel.: +213 699662991.*

E-mail address: madani\_hakim@yahoo.fr

Le trifluoroiodométhane, dont la formule chimique est  $\text{CF}_3\text{I}$  est un nouveau réfrigérant, qui devait remplacer les réfrigérants classiques en raison de ses avantages pour l'environnement: impact sur le réchauffement climatique (faible PRG) et sur la couche d'ozone ( $\text{ODP} = 0$ ), 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)s, en particulier le 1,3,3,3 Tétrafluoropropène dont la 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]. Le 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.

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 le présent travail, on propose une méthode simple pour prédire le comportement azéotropique pour les mélanges binaires (R1234ze(E) + R600a [7], R131I + R600a [8] et R131I + R1234ze (E) [9]), ainsi que pour le mélange ternaire (ternaire R600a + R1234ze + R131I [10]) dont le but est d'éviter et éliminer le décalage de l'équilibre liquide-vapeur tels que la surchauffe ou le sous-refroidissement.

**Tableau 1- Différents candidats réfrigérants [6]**

Nom des molécules	Formule chimique	Identifiant du réfrigérant	Tc [K]	Pc [MPa]	GWP	ODP	CAS
Isobutane	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	R600a	408.80	3.63	3	0	75-28-5
1,3,3,3 Tétrafluoropropène	$\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$	R1234ze	382.52	3.63	6	0	29118-24-9
Trifluoroiodométhane	$\text{CF}_3\text{I}$	R131I	396.44	3.95	0	0	2314-97-8

## 2 Comportement de phases des mélanges binaires

L'objectif de cette partie est de calculer la position des points azéotropiques de mélanges binaires à partir de la méthode de la volatilité relative.

### 2.1 Azéotrope

#### 2.1.1. Méthode de la volatilité relative

##### ✓ *Algorithme de calcul*

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) À 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) On égalise l'équation de la courbe de tendance à 1 ;
- 4) Obtention des valeurs de  $x_{az}$  et  $P_{az}$  par la résolution de l'équation obtenue.

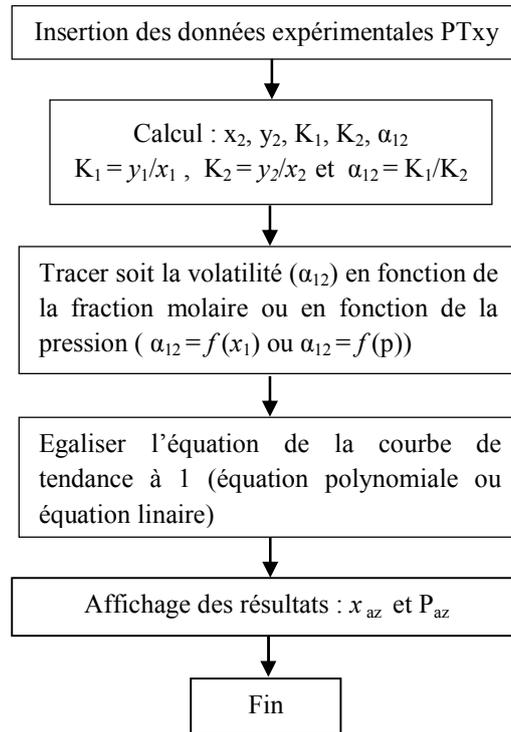


Fig. 1 – Méthode de calcul des propriétés azéotropiques à partir de la méthode de la volatilité relative.

### 3 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]. Pour une excellente représentation de l’équilibre vapeur-liquide, on a utilisé la règle de mélange de Wong-Sandler (WS) [13] avec le modèle d’excès énergie libre( $G^E$ ) NRTL [14].

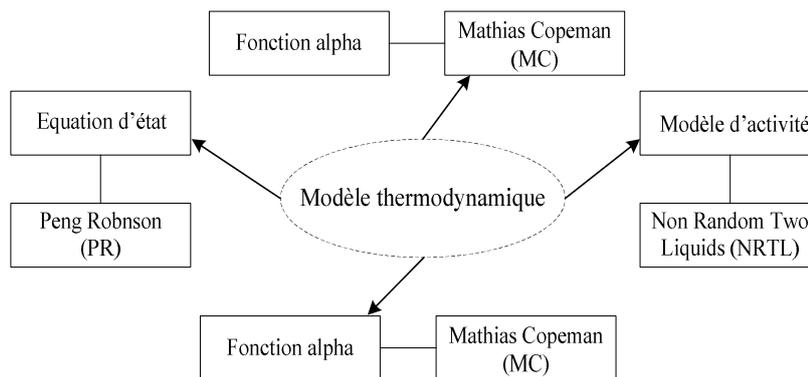


Fig. 2 – Méthode de calcul des propriétés azéotropiques à partir d’un modèle thermodynamique.

### 4 Résultats et discussion

La méthode de la volatilité relative a été appliquée pour déterminer la position de l’azéotrope pour différents mélanges binaires. Les données des systèmes binaires expérimentales ([7], [8] et [9]) et calculées sont représentées dans les figures 3,

4 et 5. De plus, le comportement de phases des mélanges binaires et le mélange ternaire ont été traités par le même modèle thermodynamiques. Le comportement de phase du mélange ternaire est représenté dans la figure 6.

4.1 Systèmes binaires

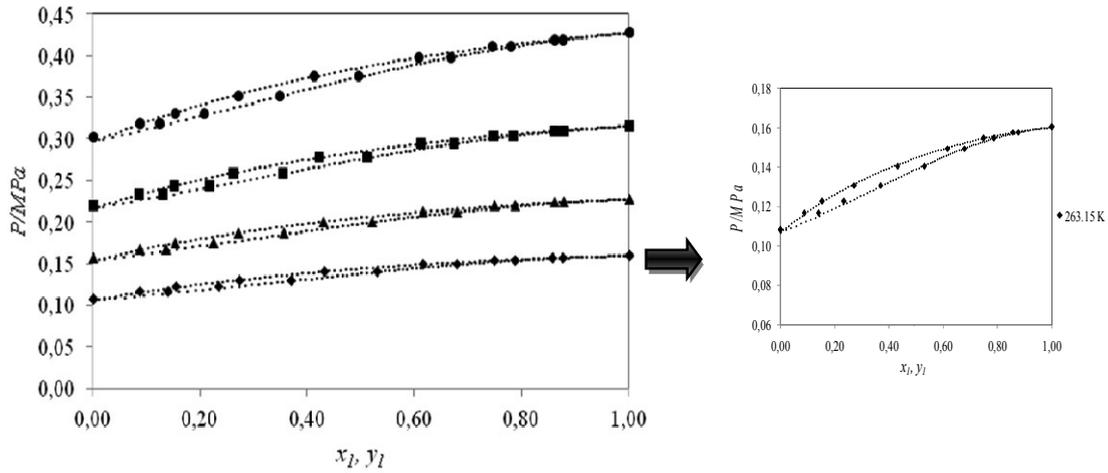


Fig. 3 – Isothermes d’équilibres “liquide-vapeur” du système R600a-R131I  
 (♦) 263,15 K ; (▲) 273,15 K ; (■) 283,15 K ; (●) 293,15 K  
 (.....) modélisation.

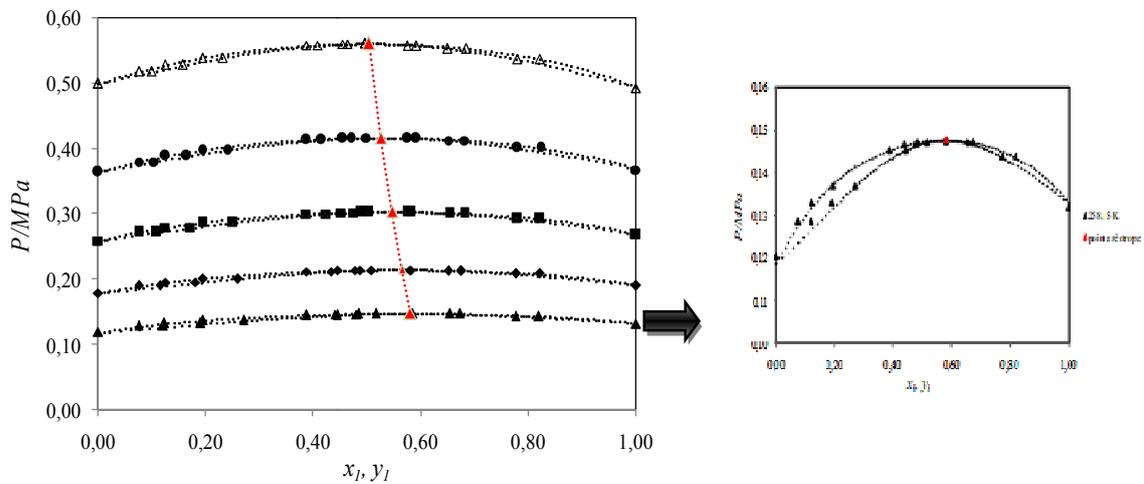


Fig. 4 – Isothermes d’équilibres “liquide-vapeur” du système 1234ze - R131I  
 (▲) 258,15 K ; (♦) 268,15 K ; (■) 278,15 K ; (●) 288,15 K ; (Δ) 298,15 K ;  
 (.....) modélisation ; (.....) ligne azéotrope.

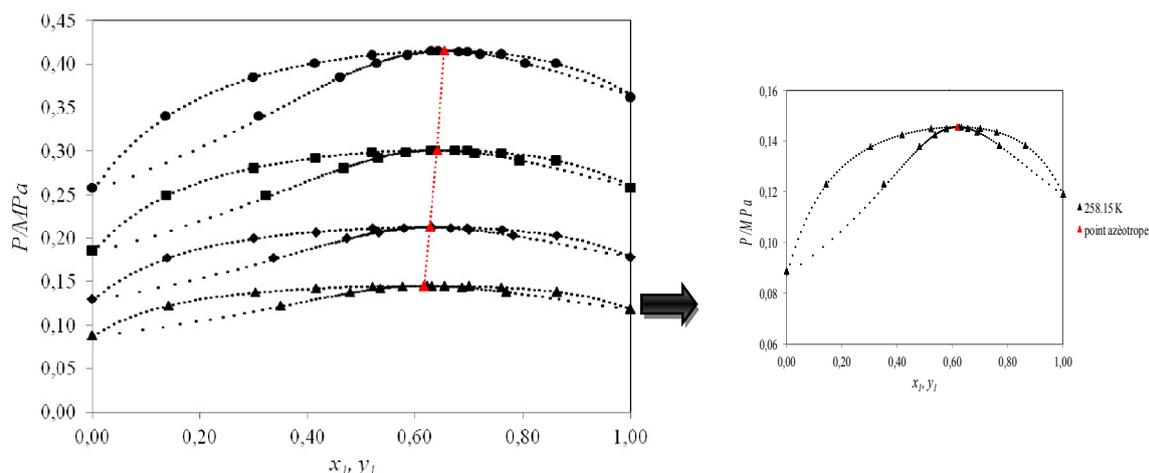


Fig. 5 – Isothermes d'équilibres "liquide vapeur" du système 1234ze-R600a  
 (▲) 258,15 K ; (◆) 268,15 K ; (■) 278,15 K ; (●) 288,15 K ; (△) 298,15 K ;  
 (.....) modélisation ; (.....) ligne azéotrope.

La figure 3 montre l'évolution de la pression en fonction de la fraction molaire de corps pur le plus volatil pour le système R600a + R131I. On observe, qu'il y a un azéotrope avec une forte attraction entre la courbe de bulle et celle de rosée ceci est due aux propriétés physico-chimiques assez proches.

Les données expérimentales [7], [9] ainsi que les valeurs obtenues de la modélisation sont représentées sur les figures 4 et 5. De même, nous avons représenté la ligne azéotrope. Les deux systèmes : 1234ze + R131I et 1234ze + R600a représentent un comportement azéotrope. 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 nos résultats et les données expérimentales.

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

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

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

**Tableau 2 - Ecart 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

**Tableau 3 - Ecart 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

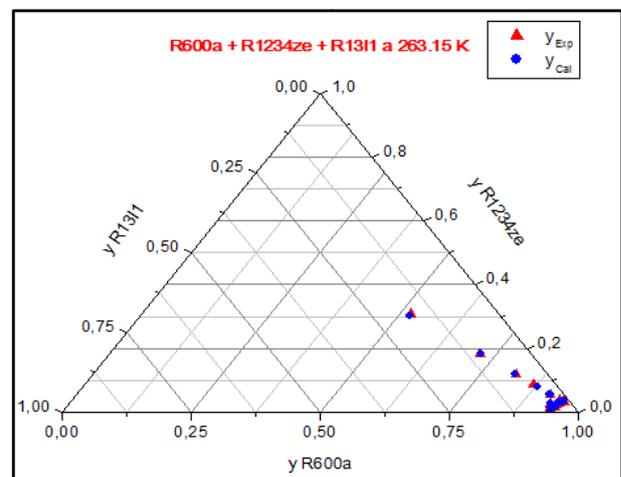
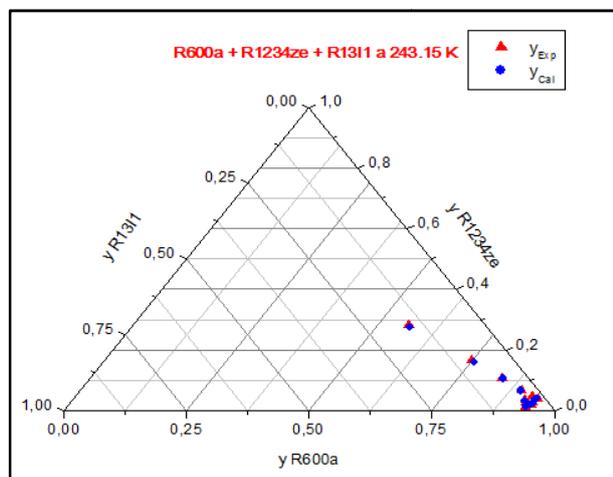
**Tableau 4 - Ecart relatifs et absolus pour le système R1234ze+R600a**

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

À partir des tableaux 2,3 et 4, 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 liquide.

#### 4.2 Système ternaire

Cette partie résume les résultats obtenus pour le mélange ternaire contenant R131I : R600a-R1234ze-R131I. Yanxing Zhao et al [10] ont étudié le système R600a+R1234ze+R131I à (243,150, 263.150, et 283.150) K. Ce système a été ajusté par le biais du modèle thermodynamique (PR-MC-WS-NRTL). La figure 4 ressemble les points expérimentaux ainsi que les résultats calculés.



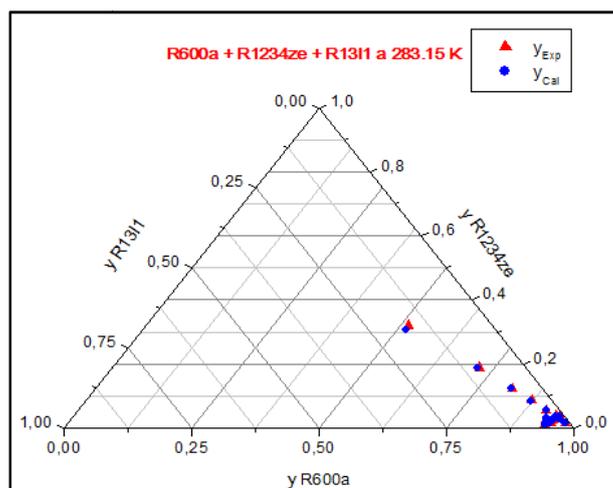
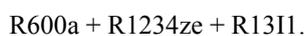


Fig. 6 – Points expérimentaux [10] et les valeurs de phase calculées par le modèle PR-MC-WS-NRTL du mélange



Les erreurs de différentes isothermes ont été dressées dans le tableau 5. Avec:

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

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

**Tableau 5. Ecart entre les valeurs expérimentales et calculées de la phase vapeur pour le système R600a + R1234ze + R131I**

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
243,15	0,027	0,015

L'écart moyen en pression entre les points expérimentaux et le modèle ne dépasse pas 0,019 pour  $\Delta y_1$  et 0,0085 pour  $\Delta y_2$ , d'où on a un bon accord entre le modèle utilisé et l'expérimental.

## 5 Conclusion

La détermination de la position d'azéotrope a été faite par deux approches : la première à partir de la volatilité relative, et la deuxième en se servant d'un modèle thermodynamique 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 NRTL pour les mélanges binaires (R1234ze(E)) + R600a, R131I + R600a et R131I + R1234ze (E)), et le mélange ternaire ( R600a + R1234ze + R131I). Les résultats obtenus sont très satisfaisants par rapport à l'expérimental, où la MRD et le BIAS sont en général inférieurs à 4,09% et à 2,42% respectivement pour les compositions en phase vapeur et liquide dans le cas des mélanges binaires.

L'écart moyen en pression entre les points expérimentaux et le modèle ne dépasse pas 0,019 pour  $\Delta y_1$  et 0,0085 pour  $\Delta y_2$  pour le mélange ternaire.

## 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
CAS	Chemical Abstracts Service
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
$i, j$	Espèces moléculaires
1	Substance pure plus volatile
2	Substance pure moins volatile

## RÉFÉRENCES

- [1] Y.Y. Duan, L.S.Q. Sun, M.S. Zhu, L.Z. Han, Thermodynamic Properties of Trifluoroiodomethane (CF<sub>3</sub>I), International Journal of Thermophysics, Vol.21 No. 2 (2000). L. E. Kinsler, A. R. Frey, A. B. Coppens, J. V. Sander, Fundamentals of Acoustics. John Wiley & Sons, Inc. Fourth Edition, 2000.
- [2] Tanaka Katsuyuki. Measurements of Vapor Pressure and Saturated Liquid Density for HFO-1234ze(E) and HFO-1234ze(Z). J. Chem. Eng, 61 (2016)1645-1648. R.S. Langley, The dynamic analysis on uncertain structures, in: Proceedings of the Seventh International Conference on Recent Advances in Structural Dynamics, Southampton, 2000, pp. 1-20.
- [3] Y.Y. Duan, L. Shi, M.S. Zhu, L.Z. Han, Critical Parameters and Saturated Density of Trifluoroiodomethane (CF<sub>3</sub>I). J. Chem. Eng, 44(1999)501-504.
- [4] K. Tanaka, G. Takahashi, Y. Higashi, Measurements of the vapor pressures and pρT properties for trans-1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene (HFO-1234ze (E)), J. Chem. Eng, 55(2010)2169-2172.
- [5] Y. Higashi, K. Tanaka, T. Ichikawa, Critical parameters and saturated densities in the critical region for trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO-1234ze (E)), J. Chem. Eng, 55(2010)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, INFN-14-13/LNFCERN-OPEN-2015-004.
- [7] X. Dong, M. Gong, J. Shen, 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, 57(2012) 541-544.
- [8] H. Guo, M. Gong, X. Dong, J. Wua, Measurements of (vapour + liquid) equilibrium data for {trifluoroiodomethane (R131I) + isobutane (R600a)} at temperatures between (263.150 and 293.150), K. J. Chem. Thermodynamics, 58 (2013) 428-431.
- [9] H. Guo, M. Gong, X. Dong, J. Wua, (Vapour + liquid) equilibrium data for the binary system of {trifluoroiodomethane (R131I) + trans-1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene (R1234ze (E))} at various temperatures from (258.150 to 298.150) K. J. Chem. Thermodynamics, 47 (2012) 397-401.
- [10] Y. Zhao, Q. Zhong, J. Wang, X. Dong, H. Li, B. Gao, J. Shen, M. Gong, 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 60 (12) (2015) pp.3745-3758
- [11] D.Y. Peng, D.B. Robinson, A new two-constant equation of state, Ind. Eng. Chem. Fundam, 15 (1976) 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, 13 (1983) 91-108.
- [13] D.S.H. Wong, S.I. Sandler, A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state, AIChE J, 38 (1992) 671-680.
- [14] H. Renon, J.M. Prausnitz, Local composition in thermodynamic excess function for liquid mixtures, AIChE J, 14 (1968) 135-144.