

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBES LAGHROUR-KHENCHELA
FACULTE DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE
Département de Génie des Procédés



جامعة عباس لغرور خنشلة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: هندسة الطرائق



Domaine : Science et Technique
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie des procédés/ environnement

Thèse

Présentée et soutenue publiquement le 07/01/2025

Par

ZERFA Abdenour

Pour obtenir le grade de Docteur en LMD de l'Université Abbes
Laghrou-Khenchela

Thème

Recherche de nouveaux réfrigérants : Modélisation et Applications

Soutenu devant la commission d'examen composée de :

Prof.	MAKHLOUF Azzedine	Université Khenchela	Président
Prof.	BAICHA Abdallah	Université Batna 2	Directeur de thèse
Prof.	MADANI Hakim	Université Batna 2	Co-Rapporteur
Prof.	ZOHIR Nedjar	Université Khenchela	Examineur
MCA.	BOULTIF Ayache	Université Oum El Bouaghi	Examineur
MCA.	TOUATI Amina	Université Khenchela	Examineur

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont tout premièrement à DIEU tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donnée durant ces longues années d'études afin que je puisse arriver à ce stade.

Tout d'abord, je remercie le Professeur Abdallah Beicha, pour son encadrement et assistant du projet, pour son rôle essentiel dans mes encouragements et ses précieuses recommandations qui ont été déterminantes pour mener à bien cette œuvre.

Je remercie sincèrement mon co-directeur de thèse, le Professeur MADANI Hakim, enseignant à l'Université de Batna 2, pour son soutien constant, ses conseils avisés et sa patience tout au long de ce parcours. Ses connaissances approfondies et sa passion pour le sujet ont été une source d'inspiration inestimable.

Je souhaite également remercier les membres du jury, [Noms des Membres du Jury], pour avoir accepté d'évaluer mon travail et pour leurs remarques constructives qui ont grandement enrichi cette recherche.

Un grand merci à mes collègues et amis du laboratoire [Nom du Laboratoire] pour leur aide précieuse, leurs discussions stimulantes et les moments de convivialité partagés. Leur soutien a été essentiel dans les moments les plus difficiles.

Je n'oublie pas ma famille, en particulier mes parents et [Autres Membres de la Famille], pour leur amour inconditionnel, leur compréhension et leurs encouragements constants. Leur présence à mes côtés m'a donné la force de mener à bien ce projet.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué à cette thèse et sans qui ce travail n'aurait pas été possible.

Merci à tous.

Table des matières

Remerciements	
Nomenclature	I
Liste des figures	VI
Liste des tableaux	VIII
Introduction générale	1
Chapitre I: Etat de l'art et bibliographie du frigorigène	
I.1. Introduction	4
I.2. Généralités	5
I.2.1. Fluides frigorigènes	5
I.2.2. Classification des fluides frigorigènes	7
I.3. Différents types de fluides frigorigènes	8
I.3.1. Fluides inorganiques purs	8
I.3.2. Fluides hydrocarbures	9
I.3.3. Fluides hydrocarbures halogènes	9
I.4. Séries des fluides frigorigènes	10
I.4.1. Série R400	10
I.4.2. Série R500	11
I.4.3. Série R600	12
I.4.4. Série R700	13
I.5. Critères de choix d'un fluide frigorigène	14
1.5.1. ODP (Ozone Depletion Potential)	14
1.5.2. GWP ou (PRG)	14
I.6. Impacts des fluides frigorigènes sur l'environnement	15
I.7. Protocole de Montréal	16
I.8. Protocole de Kyoto	17
I.9. Conclusion	18
Bibliographie	19
Chapitre II : Modélisation Des Equilibres Thermodynamiques	
II.1. Introduction	21
II.2. Équilibre de phase liquide-vapeur	21
II.2.1. Approche dissymétrique (γ - φ)	22
II.2.2. Approche symétrique (φ - φ)	22

II.3. Équations d'état	23
II.3.1. Équations d'états cubiques	24
II.3.1.a. Équation de van der Waals	24
II.3.1.b. Équation d'état de Redlich et Kwong (1949)	26
II.3.1.c. Équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (1972)	26
II.3.1.d. Équation d'état de Peng et Robinson (1976)	28
II.3.1.e. Équation d'état PC-SAFT	29
II.4. Fugacité et Coefficients de fugacité	30
II.5. Activité et coefficients d'activité	32
II.5.1. Modèles de coefficient d'activité de la phase liquide	34
II.5.1.a. Modèle de Wilson	34
II.5.1.b. Équation NRTL (Non Random Two Liquids)	34
II.5.1.c. Modèle de Margules	35
II.5.1.d. Modèle de van Laar	36
II.5.1.e. Modèle UNIQUAC (Universal Quasichemical Activity Coefficient)	37
II.6. Règles de mélange	38
II.7. Conclusion	40
Bibliographie	41

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction	43
III.2. Approche symétrique (ϕ - ϕ)	43
III.2.1. Système R600a + R1234z(E)	44
III.2.2. Système R744+R152a	48
III.2.3. Système R134a+R1336mzz	53
III.2.4. Système R600a +R1243zf	57
III.3. Approche dissymétrique (ϕ - γ)	61
III.3.1. Modèle NRTL	61
III.3.1.1. Système R600a + R1234z(E)	61
III.2.1.1.1 Paramètres d'interactions du modèle NRTL	61
III.3.1.3. Système R744+R152a	67
III.2.1.3.1 Paramètres d'interactions du modèle NRTL	67
III.3.1.4. Système R134a+ R1336mzz (E)	72
III.2.1.4.1 Paramètres d'interactions du modèle NRTL	72
III.3.1.2. Système R600a+R1243zf	77

III.2.1.2.1 Paramètres d'interactions du modèle NRTL	77
III.4.Théorie des fluides statistiques à chaînes perturbées. Modèle PC-SAFT	81
III.4.1.Système R134a + R290	82
III.4.2.Système R152a + R1234ze	86
III.4.3.Système R152a + R1243zf	89
III.4.4.Système R1243zf + R134a	93
III.5.Conclusion	96
Bibliographie	97
Conclusion générale	99
Résumés	

Nomenclature

Abréviation

CFC	Chlorofluorocarbures
EOS	Équation d'État
GWP	Potentiel de Réchauffement Global
HCFC	Hydrochlorofluorocarbures
HFC	Hydrofluorocarbures
HFO	Hydrofluorooléfines
NRTL	Modèle Non-Random Two Liquid
ODP	Potentiel de Destruction de l'Ozone
PR	Peng-Robinson
PRG	Potentiel de Réchauffement Global
RK	Redlich-Kwong
SRK	Soave-Redlich-Kwong
UNIFAC	Coefficient d'Activité de Groupe Quasi-Chimique Universel
UNIQUAC	Coefficient d'Activité Chimique Quasi-Universel
VLE	Équilibre Liquide-Vapeur
vdW	Équation de van der Waals
F_{obj}	objective function
MC	Mathias-Copeman
SAFT	Statistical Associating Fluid Theory
WS	van der Waals
WS	Wong-Sandler

Symbole

G^E	Énergie libre de Gibbs d'excès
f	Fugacité
$f_i^{idéal}$	Fugacité idéale
$f_i^{réel}$	Fugacité réelle
$g^*_{i,liq}$	Potentiel chimique du corps pur de la phase liquide
$g_{i,liq}$	Potentiel chimique
γ_i	Coefficient d'activité du constituant i
ϕ_i^{liq}	Coefficient de fugacité du constituant (i) en phase liquide

ϕ_i^{vap}	Coefficient de fugacité du constituant (i) en phase vapeur
θ_i	Fraction volumique du composant i dans le mélange
ω	Facteur acentrique
$\alpha(Tr)$	Terme correctif
a	Activité du composé
$a(T)$	Terme d'interaction
a_i	Paramètres spécifiques aux objets purs
A_{12}	Paramètres de van Laar
A_{21}	Paramètres de van Laar
b	Covolume molaire
b_i	Paramètres spécifiques aux objets purs
k_B	Constante de Boltzmann
M	Propriété molaire partielle
n	Nombre de moles
P	Pression [MPa]
P_c	Pression critique [MPa]
P_i^{sat}	Pression saturante du constituant i [MPa]
R	Constante des gaz parfaits [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
T	Température [K]
T_c	Température critique [K]
T_{eb}	Température d'ébullition
T_r	Température réduite donnée par la relation $T_r = T/T_c$
U_{ij}, U_{ji}	Énergie d'interaction moyenne pour une interaction i, j
V	Volume [m ³]
v	Volume molaire [m ³ .mol ⁻¹]
$V_{ij, si}$	Volume molaire liquide du composant i et j pur [m ³ .mol ⁻¹]
$\forall i$	Paramètres d'interaction de Wilson
x_i	Fraction molaire dans la phase liquide
y_i	Fraction molaire dans la phase vapeur
q	Paramètre de surface
r	Paramètre de volume
μ	Potentiel chimique du composé i

μ^0	Potentiel chimique à l'état standard
τ_{ij}	Paramètres d'interaction
u, w	Deux paramètres caractéristiques de l'équation cubique
z	Nombre de coordination (égal à 10)
\bar{a}	Reduced Helmholtz free energy
A	Parameter of the equation of state (energy parameter [$\text{J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$]).
B	Parameter of the equation of state (molar covolume parameter [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$])
C	Cubic term of the Helmholtz free energy equation.
D	segment diameter of component
G	Molar Gibbs energy [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$].
K	Constante de Boltzmann
k_{ij}	Paramètre d'interaction binaire
α	Fonction Alpha
σ	Diamètre de segment

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1.	Principaux axes de recherche.	5
Figure I.2.	Evolution à travers quatre générations des frigorigènes.	6

Chapitre III

Figure.III.1.a.	Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R600a+R1234ze (E) Données expérimentales [2] : (Δ) 303,15 K; (\square) 313,15 K; (\bullet) 323,15 K; (\blacksquare) 333,15 K ;(\blacktriangle) 343,15 K (\blacklozenge); 353.15 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle PR-vdW : (—).	46
Figure.III.1.b.	Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R600a+R1234ze (E) Données expérimentales [2] : (Δ) 303,15 K; (\square) 313,15 K; (\bullet) 323,15 K; (\blacksquare) 333,15 K ;(\blacktriangle) 343,15 K (\blacklozenge); 353.15 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle SRK -vdW : (----).	47
Figure. III.2.a.	Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R744+R152aDonnées expérimentales [4] : (Δ) 258,44 K; (\square) 278,25 K; (\bullet) 298,84 K; (\blacksquare) 308,37 K ;(\blacktriangle) 323,30 K (\blacklozenge); 343,20 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle PR-vdW : (—).	51
Figure. III.2.b.	Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R744+R152aDonnées expérimentales [4] : (Δ) 258,44 K; (\square) 278,25 K; (\bullet) 298,84 K; (\blacksquare) 308,37 K ;(\blacktriangle) 323,30 K (\blacklozenge); 343,20 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle SRK-vdW : (...).	52
Figure. III.3.a.	Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R134a+R1336mzz Données expérimentales [24] : (Δ) 313,24 K; (\square) 333,19 K; (\bullet) 353,12 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle PR-vdW : (—).	54
Figure. III.3.b.	Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R134a+R1336mzz Données expérimentales [24] : (Δ) 313,24 K; (\square) 333,19 K; (\bullet) 353,12 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle SRK-vdW: (...).	55
Figure. III.4.a.	Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R600a +R1243zfDonnées expérimentales [3] : (Δ) 253,15 K; (\square) 263,15 K; (\bullet) 273,15 K; (\blacksquare) 283,15 K;(\blacktriangle) 293,15 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle PR-vdW : (—).	59
Figure. III.4.b.	Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R600a +R1243zfDonnées expérimentales [3] : (Δ) 253,15 K; (\square) 263,15 K; (\bullet) 273,15 K; (\blacksquare) 283,15 K;(\blacktriangle) 293,15 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle PR-vdW : (...).	59

Figure. III.5.	Evolution des paramètres d'interaction τ_{12} et τ_{21} en fonction de la Température modèle thermodynamique NRTL .	62
Figure. III.6.a.	Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R600a+R1234ze (E) Données expérimentales [2] : (Δ) 303,15 K; (\square) 313,15 K; (\bullet) 323,15 K; (\blacksquare) 333,15 K ;(\blacktriangle) 343,15 K (\blacklozenge); 353,15 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle PR–vdW-NRTL: (—).	66
Figure. III.6.b.	Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R600a+R1234ze (E) Données expérimentales [2] : (Δ) 303,15 K; (\square) 313,15 K; (\bullet) 323,15 K; (\blacksquare) 333,15 K ;(\blacktriangle) 343,15 K (\blacklozenge); 353,15 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle SRK–vdW-NRTL: (---).	66
Figure. III.7.	Evolution des paramètres d'interaction τ_{12} et τ_{21} en fonction de la Température modèle thermodynamique NRTL .	66
Figure. III.8.a.	Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R744+R152a Données expérimentales [4] : (Δ) 258,44 K; (\square) 278,25 K; (\bullet) 298,84 K; (\blacksquare) 308,37 K ;(\blacktriangle) 323,30 K (\blacklozenge); 343,20 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle PR–vdW-NRTL: (—).	71
Figure III.8.b.	Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R744+R152a Données expérimentales [4] : (Δ) 258,44 K; (\square) 278,25 K; (\bullet) 298,84 K; (\blacksquare) 308,37 K ;(\blacktriangle) 323,30 K (\blacklozenge); 343,20 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle SRK–vdW-NRTL: (---).	71
Figure. III.9.	Evolution des paramètres d'interaction τ_{12} et τ_{21} en fonction de la Température modèle thermodynamique NRTL .	73
Figure. III.10.a.	Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R134a+R1336mzz Données expérimentales [1] : (Δ) 313,24 K; (\square) 333,19 K; (\bullet) 353,12 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle PR–vdW-NRTL: (—).	75
Figure. III.10.b.	Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R134a+R1336mzz Données expérimentales [1] : (Δ) 313,24 K; (\square) 333,19 K; (\bullet) 353,12 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle SRK–vdW-NRTL: (---).	75
Figure. III.11.	Evolution des paramètres d'interaction τ_{12} et τ_{21} en fonction de la Température modèle thermodynamique NRTL .	77
Figure. III.12.a.	Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R600a +R1243zf Données expérimentales [3] : (Δ) 253,15 K; (\square) 263,15 K; (\bullet) 273,15 K; (\blacksquare) 283,15 K; (\blacktriangle) 293,15 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle PR–vdW-NRTL: (—).	80
Figure. III.12.b.	Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système	80

R600a + R1243zf Données expérimentales [3] : (Δ) 253,15 K; (\square) 263,15 K; (\bullet) 273,15 K; (\blacksquare) 283,15 K; (\blacktriangle) 293,15 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle SRK–vdW–NRTL: (---).

Figure.III.13	VLE pour le système R134a + R290 [5] à différentes températures: (\blacktriangle) 253,15 K, (\blacklozenge) 273,15 K, (\bullet) 293,15 K;modèlePC-SAFT, modèle PR-MC-WS-NRTL,..... modèle PR-vdW- Wilson.	84
Figure.III.14	VLE pour le système R134a + R290[5]à (\blacktriangle) 273,15 K,modèlePC-SAFT, modèle PR-MC-WS-NRTL, modèle PR-vdW- Wilson.	84
Figure.III.15	VLE pour le système R152a + R1234ze [6] à différentes températures: (\blacktriangle) 273,15 K, (\blacklozenge) 293,15 K, (\bullet) 313,15 K;modèlePC-SAFT,modèle PR-MC-WS-NRTL, modèle PR-vdW- Wilson.	87
Figure.III.16.	VLE pour le système R152a + R1234ze [6]à (\blacktriangle) 273,15 K,modèlePC-SAFT,modèle PR-MC-WS-NRTL,..... modèle PR-vdW- Wilson.	87
Figure.III.17.	VLE pour le système R152a + R1243zf [7] à différentes températures: (\blacktriangle) 273,15 K, (\blacklozenge) 293,15 K, (\bullet) 313,15 K;modèlePC-SAFT,modèlePR-MC-WS-NRTL,modèle PR-vdW- Wilson.	91
Figure.III.18.	VLE pour le système R152a + R1243zf [7] à (\blacktriangle) 273,15 K, modèlePC-SAFT,modèlePR-MC-WS-NRTL,.....modèle PR-vdW- Wilson.	91
Figure.III.19.	VLE pour le système R1243zf + R134a[7] à différentes températures: (\blacktriangle) 243,15 K, (\blacklozenge) 263,15 K, (\bullet) 283,15 K;modèlePC-SAFT,modèlePR-MC-WS-NRTL,modèle PR-vdW- Wilson.	93
Figure.III.20.	VLE pour le système R1243zf + R134a[7] à (\blacktriangle) 273,15 K,modèlePC-SAFT,modèlePR-MC-WS-NRTL,modèle PR-vdW- Wilson.	93

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau II.1.	Expression des coefficients de fugacité pour différents EoS.	31
Tableau II.2.	Coefficients de l'équation utilisés pour le calcul de la plus grande racine du facteur de compressibilité pour différents EoS.	31

Chapitre III

Tableau III.1.	Numéro CAS, puretés des fractions molaires, paramètres critiques (T_c , P_c) et facteurs acentriques (ω) de la substance pure.	43
Tableau III.2	Equilibre liquide-vapeur pour le système R600a + R1234z(E) (Equation d'état de PR et SRK avec règle de mélange classique de vdW).	44
Tableau III.3.	Ci-dessous illustrent les valeurs des biais et des MRD pour chaque isotherme des systèmes binaires.	47
Tableau III.4.	Equilibre liquide-vapeur pour le système R744+R152a (Equation d'état de PR et SRK avec règle de mélange classique de vdW).	48
Tableau III.5.	Ci-dessous illustrent les valeurs des BIAS et des MRD pour chaque isotherme des systèmes binaires.	52
Tableau III.6.	Equilibre liquide-vapeur pour le système R134a+R1336mzz (Equation d'état de PR et SRK avec règle de mélange classique de vdW).	53
Tableau III.7.	Ci-dessous illustrent les valeurs des biais et des MRD pour chaque isotherme des systèmes binaires.	56
Tableau III.8.	Equilibre liquide-vapeur pour le système R600a +R1243zf (Equation d'état de PR et SRK avec règle de mélange classique de vdW).	57
Tableau III.9.	Ci-dessous illustrent les valeurs des biais et des MRD pour chaque isotherme des systèmes binaires.	60
Tableau III.10.	Paramètres d'interactions obtenus pour le modèle NRTL .	61
Tableau III.11.	Equilibre liquide-vapeur pour le système R600a + R1234z(E) (Equation d'état de PR avec les coefficients d'activité NRTL).	62
Tableau III.12.	Ci-dessous illustrent les valeurs des BIAS et des MRD pour chaque isotherme des systèmes binaires.	67
Tableau III.13.	Paramètres d'interactions obtenus pour le modèle NRTL .	67
Tableau III.14.	Equilibre liquide-vapeur pour le système R744+R152a (Equation d'état de PR avec les coefficients d'activité NRTL).	68
Tableau III.15.	Ci-dessous illustrent les valeurs des BIAS et des MRD pour chaque isotherme des systèmes binaires.	72
Tableau III.16.	Paramètres d'interactions obtenus pour le modèle NRTL .	72
Tableau III.17.	Equilibre liquide-vapeur pour le système R134a+ R1336mzz (E) (Equation d'état de PR avec les coefficients d'activité NRTL).	73
Tableau III.18.	Ci-dessous illustrent les valeurs des BIAS et des MRD pour chaque isotherme des systèmes binaires.	76

Tableau III.19.	Paramètres d'interactions obtenus pour le modèle NRTL .	77
Tableau III.20.	Equilibre liquide-vapeur pour le système R600a+R1243zf (Equation d'état de PR avec les coefficients d'activité NRTL).	78
Tableau III.21.	Ci-dessous illustrent les valeurs des BIAS et des MRD pour chaque isotherme des systèmes binaires.	81
Tableau III.22.	Numéro CAS, puretés des fractions molaires, paramètres critiques (T_c , P_c) et facteurs acentriques (ω) de la substance pure.	82
Tableau III.23	Pressions d'équilibre vapeur-liquide et compositions de phase pour le système (R134a + R290), Δx et ΔP sont les écarts dans les fractions molaires liquides et vapeur. Les valeurs calculées proviennent de PC-SAFT, PR-MC-WS-NRTL et PR-vdW-Wilson.	83
Tableau III.24.	Ci-dessous illustrent les valeurs des BIAS et des MRD pour chaque isotherme des systèmes binaires.	85
Tableau III.25.	Pressions d'équilibre vapeur-liquide et compositions de phase pour le système (R152a + R1234ze), Δx et ΔP sont les écarts dans les fractions molaires liquides et vapeur. Les valeurs calculées proviennent de PC-SAFT, PR-MC-WS-NRTL et PR-vdW-Wilson.	86
Tableau III.26.	Ci-dessous illustrent les valeurs des BIAS et des MRD pour chaque isotherme des systèmes binaires.	89
Tableau III.27.	Pressions d'équilibre vapeur-liquide et compositions de phase pour le système (R152a + R1243zf), Δx et ΔP sont les écarts dans les fractions molaires liquides et vapeur. Les valeurs calculées proviennent de PC-SAFT, PR-MC-WS-NRTL et PR-vdW-Wilson.	89
Tableau III.28.	Ci-dessous illustrent les valeurs des BIAS et des MRD pour chaque isotherme des systèmes binaires.	92
Tableau III.29.	Pressions d'équilibre vapeur-liquide et compositions de phase pour le système (R1243zf + R134a), Δx et ΔP sont les écarts dans les fractions molaires liquides et vapeur. Les valeurs calculées proviennent de PC-SAFT, PR-MC-WS-NRTL et PR-vdW-Wilson.	93
Tableau III.30.	Ci-dessous illustrent les valeurs des BIAS et des MRD pour chaque isotherme des systèmes binaires.	95

Introduction générale

Introduction Générale

La réfrigération et la climatisation sont essentielles dans les domaines industriels, commerciaux et domestiques, jouant un rôle crucial dans le confort et la conservation des ressources. Cependant, l'utilisation des fluides frigorigènes suscite des préoccupations environnementales majeures en raison de leur impact potentiel sur la couche d'ozone et le réchauffement climatique. La nécessité de trouver des solutions réfrigérantes efficaces et respectueuses de l'environnement est donc primordiale. Cette recherche s'inscrit dans cette démarche en explorant de nouveaux mélanges frigorigènes, plus sûrs et plus performants. L'objectif est d'analyser et de modéliser leur comportement thermodynamique pour contribuer au développement de systèmes réfrigérants durables.

Le premier chapitre présente un état de l'art approfondi sur les fluides frigorigènes, en abordant leur évolution depuis les premières générations jusqu'aux réfrigérants de dernière génération, conçus pour répondre aux exigences de durabilité environnementale. Cette partie examine également les différents types de réfrigérants, notamment les mélanges azéotropiques, qui se distinguent par leurs caractéristiques favorables en matière d'efficacité énergétique et de stabilité. Une classification des fluides frigorigènes est fournie, ainsi que les critères de choix en fonction des applications, de la sécurité et de la réglementation environnementale.

Le deuxième chapitre s'intéresse à la modélisation des équilibres thermodynamiques des mélanges frigorigènes. Deux approches thermodynamiques principales, les méthodes $(\gamma-\varphi)$ et $(\varphi-\varphi)$, sont utilisées pour analyser les interactions entre les phases liquides et vapeur. Ce chapitre explore également l'utilisation de plusieurs équations d'état, dont les modèles Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng-Robinson (PR) et PC-SAFT, pour prédire les propriétés thermodynamiques et l'équilibre de phases des systèmes étudiés. Cette analyse permet de mieux comprendre le comportement de ces mélanges sous diverses conditions de température et de pression.

Dans le troisième chapitre, les résultats de la modélisation thermodynamique des mélanges binaires de réfrigérants sont exposés et discutés. Les diagrammes de phases obtenus pour chaque mélange étudié sont comparés aux données expérimentales disponibles dans la

littérature. Les modèles thermodynamiques SRK et PR montrent une bonne concordance avec les données expérimentales, ce qui valide leur utilisation pour ces applications. Ce chapitre met en lumière les performances de chaque modèle et les écarts observés, tout en analysant les interactions moléculaires et les biais éventuels dans les prédictions.

Les résultats de cette étude confirment l'intérêt des mélanges frigorigènes, en particulier les azéotropiques, pour des applications de réfrigération et de climatisation plus durables. Les modèles thermodynamiques utilisés ont démontré une capacité satisfaisante à prédire les équilibres de phases et les propriétés critiques des mélanges, ce qui ouvre la voie à des applications industrielles. Les résultats montrent également que l'utilisation de modèles avancés, comme PR et SRK, combinés à une approche de modélisation rigoureuse, permet de réduire les biais dans les prédictions. Cette recherche contribue ainsi au développement de solutions énergétiques et environnementales prometteuses pour les industries du froid.

Chapitre I: Etat de l'art et bibliographie du frigorigène

Résumé

En résumé, la réfrigération repose sur l'utilisation des fluides frigorigènes pour transférer la chaleur d'un endroit vers un autre. Il existe une diversité de fluides réfrigérants, chacun ayant ses caractéristiques et ses implications environnementales. Les mélanges réfrigérants, en particulier les mélanges azéotropiques, suscitent un intérêt croissant dans la recherche. Le choix judicieux d'un réfrigérant et son application adaptée aux cycles de réfrigération sont essentiels pour répondre aux besoins de refroidissement tout en minimisant l'impact sur l'environnement.

I.1. Introduction

Au cours des dernières décennies, le développement des industries du froid a connu une évolution remarquable, en grande partie grâce à l'utilisation croissante des fluides frigorigènes et des équipements frigorifiques. L'une des principales préoccupations qui ont émergé au sein de cette industrie est la recherche et le développement de fluides frigorigènes innovants, basés sur des mélanges azéotropiques, afin de garantir à la fois une efficacité énergétique optimale et un faible impact environnemental.

Pour répondre à ces défis, la recherche s'est intensifiée pour trouver des alternatives plus respectueuses de l'environnement. Les mélanges azéotropiques, qui sont des combinaisons de fluides frigorigènes ayant des propriétés thermodynamiques spécifiques, se sont révélés être des candidats prometteurs dans cette quête. Ces mélanges azéotropiques offrent des avantages significatifs en termes d'énergie, de stabilité thermique et d'impact environnemental réduit.

Cette introduction met en lumière l'importance de la recherche scientifique dans le développement des industries du froid, en mettant particulièrement l'accent sur l'utilisation de nouveaux réfrigérants à base de mélanges azéotropiques pour atteindre des objectifs d'efficacité énergétique et d'impact environnementaux favorables.

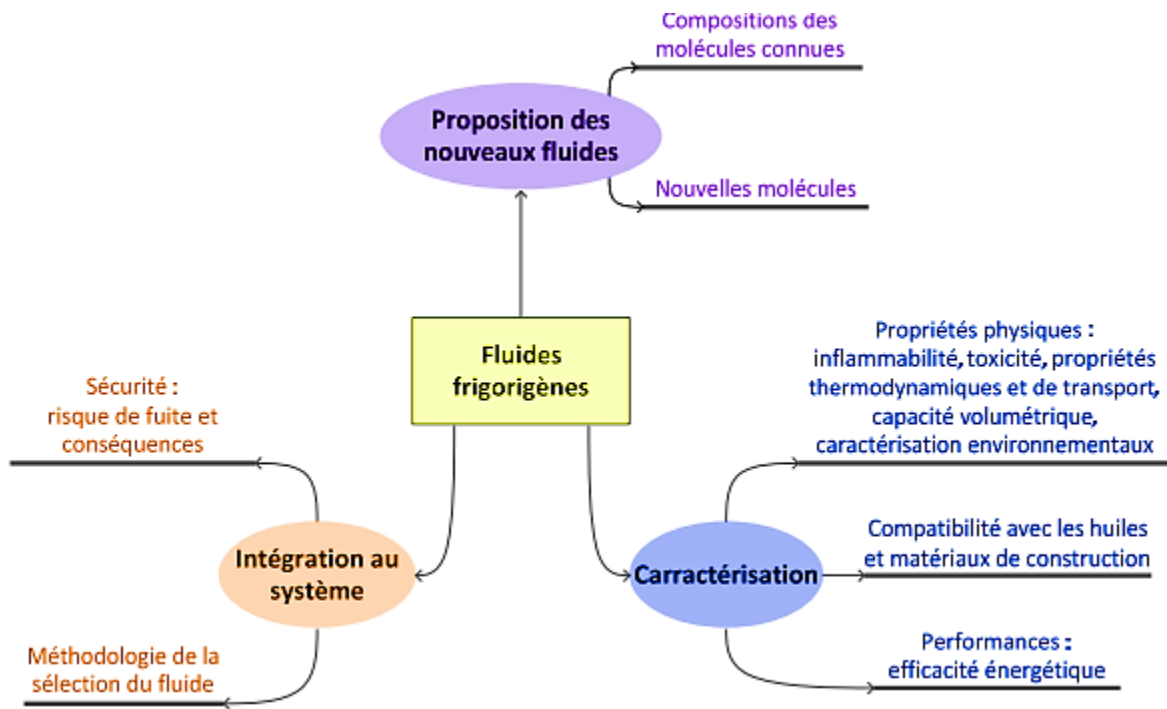


Figure I.1. Principaux axes de recherche [1].

En résumé, l'évolution des fluides frigorigènes est principalement motivée par des préoccupations environnementales, de sécurité et de performance. Les nouvelles alternatives sont conçues pour réduire l'impact sur la couche d'ozone et le réchauffement climatique tout en maintenant l'efficacité des systèmes de réfrigération.

I.2. Généralités

I.2.1. fluides frigorigènes

Le réfrigérant est un fluide spécialement conçu pour son utilisation dans des systèmes frigorifiques. Il joue un rôle essentiel dans ces systèmes en permettant le transfert efficace de la chaleur d'un endroit à un autre. Les systèmes frigorifiques, tels que les réfrigérateurs, les climatiseurs et les congélateurs, utilisent le réfrigérant pour maintenir des températures basses à l'intérieur d'un espace clos. Le processus de circulation du réfrigérant implique une série de phases, notamment la compression, la condensation, la détente et l'évaporation. Ce cycle répété permet au réfrigérant d'absorber la chaleur à basse température, de la transporter vers un endroit où elle peut être dissipée à haute température, puis de revenir au point de départ pour recommencer le processus.

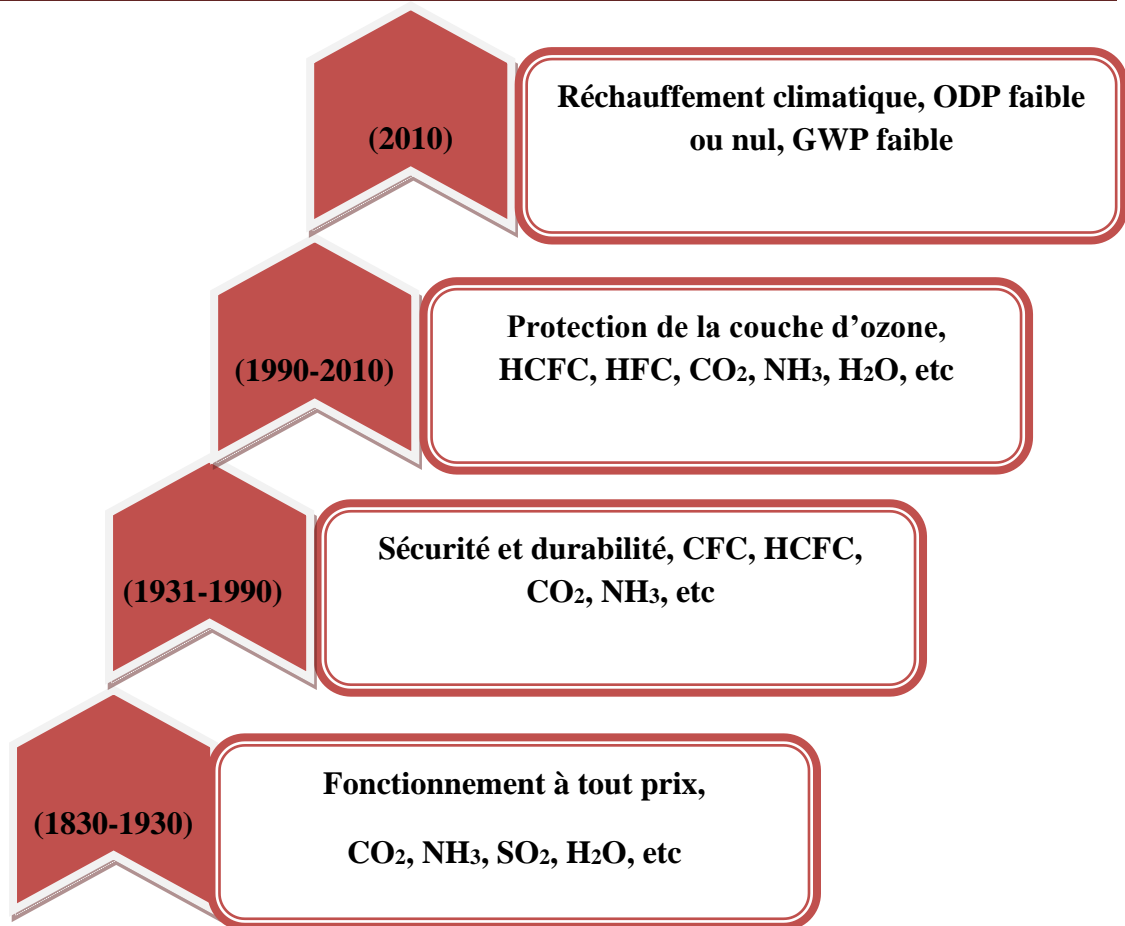


Figure 1.2. Evolution à travers quatre générations des frigorigènes [2].

Première génération (1830-1930) : La première génération de réfrigérants, qui s'est étendue de 1830 à 1930, a été marquée par l'utilisation de substances naturelles, principalement l'ammoniac (NH₃), le dioxyde de soufre (SO₂) et le chlorure de méthyle (CH₃Cl), pour la réfrigération. À cette époque, la compréhension des principes de la réfrigération était limitée, et les systèmes de réfrigération étaient relativement simples par rapport aux technologies modernes [1].

Deuxième génération (1931-1990) : La deuxième génération de réfrigérants, qui a été utilisée de 1931 à 1990, est caractérisée par le passage aux composés fluorés pour des raisons de sécurité et de durabilité. Les réfrigérants de cette génération étaient principalement des chlorofluorocarbures (CFC). Les CFC étaient largement utilisés en raison de leurs excellentes performances en tant que fluides frigorigènes, mais ils présentaient un inconvénient majeur : la présence de chlore dans leurs molécules [1].

Troisième génération (1990-2010) : La troisième génération de substances réfrigérantes, qui s'étend de 1990 à 2010, a effectivement été marquée par une prise de conscience accrue de la

nécessité de protéger la couche d'ozone de la Terre. Cette génération a été caractérisée par la transition progressive des chlorofluorocarbures (CFC) vers des alternatives plus respectueuses de l'environnement [1].

Quatrième génération (2010) : La quatrième génération de substances réfrigérantes, qui a émergé à partir de 2010, a été caractérisée par une focalisation sur l'utilisation et le développement de réfrigérants écologiques qui présentent une efficacité énergétique élevée. Cette période a été marquée par une prise de conscience croissante des défis liés au changement climatique, ainsi que par la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre provenant des systèmes de réfrigération [1].

Les fluides frigorigènes sont classifiés en différentes catégories en fonction de leurs propriétés et de leurs applications. La classification la plus couramment utilisée pour les fluides frigorigènes est basée sur leur composition chimique et leur impact sur l'environnement. Voici les principales catégories de classification des fluides frigorigènes :

I.2.2. Classification des fluides frigorigènes :

1- Classification basée sur la composition chimique :

- Hydrochlorofluorocarbures (HCFC)
- Hydrofluorocarbures (HFC)
- Hydrocarbures (HC)
- Ammoniac (NH₃)
- Dioxyde de carbone (CO₂)

2- Classification basée sur l'impact environnemental :

- Fluides frigorigènes à potentiel de destruction de l'ozone (ODP) faible : les fluides frigorigènes qui ont un impact moindre sur la couche d'ozone, comme les HFC et les HCFC.
- Fluides frigorigènes à potentiel de réchauffement global (GWP) faible : les fluides frigorigènes qui ont un potentiel de réchauffement global plus faible, tels que le dioxyde de carbone (CO₂) et l'ammoniac (NH₃).
- Fluides frigorigènes naturels : les fluides frigorigènes qui sont des gaz naturels ou des mélanges de gaz, comme l'ammoniac, le propane (R290) et le butane (R600).
- Fluides frigorigènes synthétiques à fort GWP : les fluides frigorigènes synthétiques qui ont un GWP élevé, comme certains HFC.

- 3- Classification basée sur la température d'évaporation :
 - Fluides frigorigènes basse température : utilisés pour les applications de refroidissement à basse température, comme la réfrigération commerciale.
 - Fluides frigorigènes moyenne température : utilisés pour les climatiseurs et les systèmes de réfrigération commerciale et industrielle.
 - Fluides frigorigènes haute température : utilisés pour les applications de climatisation à haute température et les systèmes de chauffage.
- 4- Classification A1, A2L, A2, A3 basée sur la toxicité et l'inflammabilité :
 - A1 : Non toxique et non inflammable.
 - A2L : Légèrement inflammable et non toxique.
 - A2 : Inflammable et non toxique.
 - A3 : Inflammable et légèrement toxique.

Il est essentiel de sélectionner le fluide frigorigène approprié en fonction de l'application, de l'efficacité énergétique, de l'impact environnemental et des considérations de sécurité. Les réglementations environnementales ont également un impact sur le choix des fluides frigorigènes, car de nombreux pays ont adopté des réglementations visant à réduire l'utilisation de fluides frigorigènes ayant un potentiel de réchauffement global élevé (GWP).

I.3. Différents types de fluides frigorigènes :

Les fluides peuvent être classés en quatre familles :

1.3.1 Fluides inorganiques purs :

Les fluides de cette famille sont principalement composés :

L'eau (H₂O) ou R718 : L'eau est également connue sous le nom de "R718" dans le contexte de la réfrigération et de la climatisation. R718 est le code de désignation de l'eau dans la classification des fluides frigorigènes utilisés dans les systèmes de climatisation et de réfrigération. L'eau est parfois utilisée comme fluide de travail dans les systèmes de réfrigération, en particulier dans les applications industrielles. Elle est respectueuse de l'environnement et a des propriétés thermodynamiques favorables pour le refroidissement.

L'ammoniac (NH₃) ou R717 : L'ammoniac, dont la formule chimique est NH₃, est un composé chimique constitué d'un atome d'azote (N) et de trois atomes d'hydrogène (H) liés par des

liaisons covalentes. Il est principalement connu pour son utilisation dans l'industrie chimique et comme réfrigérant.

Dans le contexte de la réfrigération et de la climatisation, l'ammoniac est désigné sous le code "R717". R717 est le code de désignation de l'ammoniac dans la classification des fluides frigorigènes. L'ammoniac est un fluide frigorigène naturel, respectueux de l'environnement, qui a des propriétés thermodynamiques favorables pour le refroidissement. Il est couramment utilisé dans les systèmes de réfrigération industriels, les systèmes de climatisation et d'autres applications de refroidissement.

L'ammoniac présente de nombreux avantages en tant que fluide frigorigène, notamment sa grande efficacité de refroidissement, son faible coût et son impact environnemental limité lorsqu'il est correctement géré. Cependant, il est également toxique et inflammable, ce qui nécessite des précautions particulières lors de sa manipulation et de son utilisation [3].

1.3.2 Fluides hydrocarbures :

Les fluides de cette famille peuvent être composés [4]:

- De butane
- D'isobutane
- De propane
- De cyclopropane
- Le propylène

1.3.3 Fluides hydrocarbures halogènes :

Les fluides hydrocarbures halogénés, également connus sous le nom de frigorigènes halogénés, sont des composés chimiques largement utilisés dans le passé pour diverses applications, notamment dans les systèmes de réfrigération, de climatisation et comme propulseurs d'aérosols. Cependant, en raison de leur impact négatif sur l'environnement, de nombreuses réglementations et interdictions ont été mises en place pour restreindre leur utilisation. Cette famille de fluides se divise effectivement en trois catégories principales, à savoir les CFC, les HCFC et les HFC :

Chlorofluorocarbones (CFC) : Les CFC sont des composés contenant du chlore, du fluor et du carbone. Le plus connu d'entre eux est le CFC-12, également appelé dichlorodifluorométhane, qui était largement utilisé comme réfrigérant dans les climatiseurs et

les réfrigérateurs. Les CFC ont été largement interdits en raison de leur contribution à la destruction de la couche d'ozone stratosphérique [4].

Hydrochlorofluorocarbones (HCFC) : Les HCFC sont une évolution des CFC, contenant également du chlore, du fluor et du carbone, mais avec une moindre capacité à détruire la couche d'ozone. Ils ont été utilisés comme substituts aux CFC dans de nombreuses applications. Cependant, en raison de leur potentiel de dégradation de la couche d'ozone, leur utilisation est en déclin et est progressivement remplacée par des alternatives plus respectueuses de l'environnement [4].

Hydrofluorocarbones (HFC) : Les HFC sont des composés contenant du fluor, du carbone et de l'hydrogène. Ils ont été largement utilisés comme alternatives aux CFC et aux HCFC en raison de leur absence d'impact sur la couche d'ozone. Cependant, les HFC ont un potentiel de réchauffement planétaire (PRP) élevé, ce qui signifie qu'ils contribuent au changement climatique s'ils sont rejetés dans l'atmosphère. Pour cette raison, de nombreuses réglementations visent à réduire progressivement leur utilisation et à encourager le développement de frigorigènes à faible potentiel de réchauffement planétaire [4].

En résumé, bien que les fluides hydrocarbures halogénés aient été largement utilisés dans le passé en raison de leurs propriétés thermiques avantageuses, leur impact environnemental a conduit à des restrictions et à des interdictions de leur utilisation. Les efforts se sont concentrés sur le remplacement de ces substances par des alternatives plus respectueuses de l'environnement pour réduire leur impact sur la couche d'ozone et le changement climatique.

1.4 Séries des fluides frigorigènes :

1.4.1 SERIE R400 :

La série des fluides frigorigènes R400 se compose principalement de mélanges d'hydrocarbures réfrigérants, et elle est utilisée dans certaines applications de réfrigération et de climatisation. Voici quelques exemples de fluides frigorigènes de la série R400 :

R-404A : Ce mélange d'hydrocarbures comprend principalement du difluorométhane (R-32), du pentafluoroéthane (R-125) et du 1,1,1-trifluoroéthane (R-143a). Il est couramment utilisé dans les systèmes de réfrigération commerciale, notamment dans les supermarchés et les entrepôts frigorifiques [3].

R-407C : Bien que R-407C soit principalement classé dans la série R-400, il est plus couramment associé à la série R-300 (HFC). C'est un mélange d'hydrocarbures contenant du propane, de l'isobutane et du R-134a. Il est utilisé dans les systèmes de climatisation et de réfrigération pour des applications moyennes et basses températures [3].

R-410A : Le R-410A est principalement un mélange d'hydrofluorocarbones (HFC), bien qu'il puisse également être associé à la série R-400. Il est composé de difluorométhane (R-32) et de pentafluoréthane (R-125). Le R-410A est couramment utilisé dans les systèmes de climatisation résidentiels et commerciaux en raison de son efficacité énergétique [3].

R-441A: Ce mélange d'hydrocarbures a été développé comme alternative à certains HCFC et HFC dans les systèmes de réfrigération commerciale et industrielle [3].

Il est important de noter que l'utilisation de ces fluides frigorigènes est soumise à des réglementations environnementales qui peuvent varier d'une région à l'autre. Les fabricants et les utilisateurs de systèmes de réfrigération et de climatisation doivent se conformer aux réglementations locales et internationales pour minimiser l'impact sur l'environnement. De plus, de nombreux efforts sont en cours pour développer des alternatives à faible potentiel de réchauffement planétaire afin de réduire l'impact climatique des systèmes de réfrigération.

1.4.2 SERIE R500 :

La série R-500 est une classification de fluides frigorigènes qui comprend des mélanges d'hydrocarbures utilisés dans les systèmes de réfrigération et de climatisation. Ces fluides sont principalement des hydrocarbures, et ils sont souvent utilisés dans des applications spécifiques. Voici quelques exemples de fluides frigorigènes de la série R-500 :

R-502 : Ce fluide frigorigène est un mélange d'hydrocarbures comprenant du chlorodifluorométhane (R-22) et du chloropentafluoroéthane (R-115). Il était couramment utilisé dans les systèmes de réfrigération commerciale et industrielle, mais son utilisation a été largement restreinte en raison de son impact sur la couche d'ozone [3].

R-503 : Le R-503 est un mélange d'hydrocarbures contenant du trifluorochlorométhane (R-13) et du chlorodifluorométhane (R-12). Il a été utilisé dans certaines applications de réfrigération à basse température [3].

R-508B : Ce fluide frigorigène est un mélange d'hydrocarbures comprenant du chlorodifluorométhane (R-13) et du difluorochlorométhane (R-23). Il a été utilisé dans des applications de réfrigération à très basse température [3].

La série R-500 est principalement composée de mélanges d'hydrocarbures, et ces fluides ont été utilisés dans des systèmes de réfrigération à différentes températures. Cependant, leur utilisation a été progressivement réduite en raison des préoccupations environnementales liées à la couche d'ozone et au potentiel de réchauffement planétaire. De nombreuses réglementations et accords internationaux, tels que le Protocole de Montréal, ont contribué à l'élimination progressive de ces fluides au profit de solutions plus respectueuses de l'environnement.

1.4.3 SERIE R600 :

La série des fluides frigorigènes R-600 comprend des hydrocarbures qui sont principalement utilisés comme réfrigérants dans diverses applications. Ces fluides sont des hydrocarbures purs, sans aucun ajout d'halogènes. Voici quelques exemples de fluides frigorigènes de la série R-600 :

R-600a (Isobutane) : Le R-600a est un hydrocarbure utilisé comme réfrigérant dans les systèmes de réfrigération domestique, tels que les réfrigérateurs et les congélateurs. Il est respectueux de l'environnement et est couramment utilisé comme alternative aux hydrochlorofluorocarbures (HCFC) et aux hydrofluorocarbones (HFC) dans ces applications [3].

R-600 (n-Butane) : Le R-600 est un hydrocarbure qui est parfois utilisé comme réfrigérant dans de petites applications de réfrigération et de climatisation. Cependant, il est moins courant que le R-600a [3].

Ces hydrocarbures de la série R-600 sont considérés comme des réfrigérants naturels en raison de leur faible impact environnemental, notamment en ce qui concerne le potentiel de réchauffement planétaire. Ils sont utilisés dans des systèmes de réfrigération et de climatisation qui nécessitent des réfrigérants à faible potentiel de réchauffement planétaire pour contribuer à la réduction des émissions de gaz à effet de serre.

Il convient de noter que l'utilisation de réfrigérants de la série R-600 est soumise à des normes de sécurité strictes en raison de leur inflammabilité. Des précautions

spécifiques doivent être prises lors de la manipulation et de l'installation de ces réfrigérants pour garantir la sécurité des personnes et des biens.

1.4.4 SERIE R700 :

Un numéro de la série 700 est attribué aux composés inorganiques : ammoniac, dioxyde de carbone. La série commence par le chiffre 7 et les deux derniers chiffres correspondent à la masse molaire du composé [3].

1.4. Critères de choix d'un fluide frigorigène :

Le choix d'un fluide frigorigène est une décision importante dans la conception et l'exploitation de systèmes de réfrigération et de climatisation. Plusieurs critères doivent être pris en compte pour choisir le fluide frigorigène le plus approprié pour une application spécifique. Voici quelques-uns des principaux critères à considérer[5] :

- **Capacité de réfrigération** : Le fluide frigorigène doit avoir une capacité de réfrigération adéquate pour maintenir la température souhaitée dans l'application. La capacité de réfrigération est généralement mesurée en unités thermiques britanniques (BTU) ou en watts.
- **Température de condensation** : La température de condensation du fluide frigorigène doit correspondre aux conditions de fonctionnement de l'application. Une température de condensation élevée peut entraîner une surchauffe excessive du compresseur, tandis qu'une température de condensation basse peut entraîner une baisse d'efficacité.
- **Température d'évaporation** : La température d'évaporation doit être adaptée aux besoins de refroidissement de l'application. Plus la température d'évaporation est basse, plus le fluide frigorigène peut être utilisé pour le refroidissement à basse température.
- **Pression de fonctionnement** : Les pressions de fonctionnement du fluide frigorigène doivent être compatibles avec les composants du système, tels que le compresseur, l'évaporateur et le condenseur. Des pressions trop élevées ou trop basses peuvent entraîner des problèmes de sécurité ou de performance.
- **Coefficient de performance (COP)** : Le COP est un indicateur de l'efficacité énergétique du système de réfrigération. Un fluide frigorigène avec un COP élevé permettra de réaliser des économies d'énergie.

- **Stabilité chimique** : Le fluide frigorigène doit être chimiquement stable dans les conditions de fonctionnement prévues, pour éviter la décomposition ou la formation de produits chimiques indésirables.
- **Impact environnemental** : Il est important de tenir compte de l'impact environnemental du fluide frigorigène. Les fluides frigorigènes sont classés en fonction de leur potentiel de réchauffement planétaire (PRP) et de leur ozone déplétion potentiel (ODP). Les fluides frigorigènes à faible PRP et ODP sont préférables pour réduire l'impact sur l'environnement.
- **Disponibilité et coût** : La disponibilité du fluide frigorigène sur le marché et son coût sont des considérations importantes. Certains fluides frigorigènes peuvent être coûteux ou difficiles à obtenir en raison de réglementations environnementales.
- **Réglementations et normes** : Il est essentiel de se conformer aux réglementations locales, nationales et internationales en matière de sécurité et d'environnement lors du choix d'un fluide frigorigène.
- **Compatibilité avec le système existant** : Si vous mettez à jour un système existant, assurez-vous que le fluide frigorigène choisi est compatible avec les composants existants du système.

En fin de compte, le choix d'un fluide frigorigène dépendra des besoins spécifiques de l'application, des considérations environnementales et économiques, ainsi que des réglementations en vigueur. Il est souvent recommandé de consulter un expert en réfrigération et en climatisation pour prendre la décision la plus éclairée possible.

1.5. Critères environnementaux (ODP, GWP) :

1.5.1. ODP (Ozone Depletion Potential) :

Cette valeur ODP est un indicateur essentiel de l'impact environnemental des substances chimiques utilisées dans les systèmes de réfrigération, de climatisation et d'autres applications. Elle est généralement exprimée par rapport à un fluide de référence, comme le trichlorofluorométhane (CFC-11), dont l'ODP est 1. Un ODP plus élevé indique un potentiel plus élevé d'appauvrissement de la couche d'ozone, ce qui est préoccupant car la destruction de la couche d'ozone peut entraîner des effets nocifs sur la vie sur Terre en permettant un excès d'ultraviolets (UV) du soleil d'atteindre la surface de la planète [3].

1.5.2 GWP ou (PRG) :

Le GWP, ou Potentiel de Réchauffement Global (PRG) en français, est un autre indicateur environnemental important utilisé pour évaluer l'impact des gaz à effet de serre (GES) sur le changement climatique. Le GWP mesure la capacité d'un gaz à emprisonner la chaleur dans l'atmosphère sur une période de temps donnée, généralement sur une échelle de 20, 100 ou 500 ans, par rapport au dioxyde de carbone (CO₂).

Lorsqu'on parle du GWP sur une période de 100 ans, par exemple, cela signifie que l'on évalue la capacité d'un gaz à retenir la chaleur par rapport au CO₂ sur une période de 100 ans. Certains gaz ont un GWP beaucoup plus élevé que le CO₂, ce qui signifie qu'ils ont un impact beaucoup plus important sur le réchauffement climatique lorsqu'ils sont présents dans l'atmosphère, même s'ils sont présents en quantités beaucoup plus faibles.

Le GWP est couramment utilisé pour comparer l'impact climatique relatif de différents GES, en particulier dans le cadre des discussions sur la réduction des émissions de gaz à effet de serre et des politiques visant à atténuer le changement climatique. Il permet de quantifier la contribution de divers GES au réchauffement de la planète et aide à évaluer les stratégies pour réduire ces émissions afin de limiter le changement climatique [4].

1.6. Impacts des fluides frigorigènes sur l'environnement :

Les fluides frigorigènes, utilisés dans les systèmes de réfrigération, de climatisation et de refroidissement, ont des impacts sur l'environnement, principalement en relation avec le changement climatique et la couche d'ozone. Ces impacts varient en fonction du type de fluide frigorigène utilisé.

- **Impact sur le changement climatique (Potentiel de Réchauffement Global - PRG/GWP) :** Les fluides frigorigènes peuvent avoir un impact significatif sur le changement climatique en raison de leur potentiel de réchauffement global (PRG ou GWP). Les fluides frigorigènes sont classés en fonction de leur GWP, qui mesure leur capacité à emprisonner la chaleur dans l'atmosphère par rapport au dioxyde de carbone (CO₂), qui a un GWP de 1 par définition. Certains fluides frigorigènes ont un GWP beaucoup plus élevé que le CO₂, ce qui signifie qu'ils ont un potentiel considérable pour contribuer au réchauffement climatique. C'est pourquoi il y a un effort croissant pour remplacer les fluides frigorigènes à fort GWP par des alternatives plus

respectueuses de l'environnement, comme les hydrofluorooléfines (HFO) à faible GWP.

- **Impact sur la couche d'ozone (Ozone Depletion Potential - ODP) :** Certains fluides frigorigènes, tels que les chlorofluorocarbones (CFC) et les halons, ont un fort Ozone Depletion Potential (ODP). Cela signifie qu'ils peuvent détruire la couche d'ozone stratosphérique lorsqu'ils sont libérés dans l'atmosphère. L'amincissement de la couche d'ozone permet aux rayons ultraviolets (UV) nocifs du soleil d'atteindre la surface de la Terre, ce qui a des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement.
- **Émissions directes et fuites :** Les fuites de fluides frigorigènes peuvent se produire à partir des systèmes de climatisation et de réfrigération, contribuant ainsi aux émissions de gaz à effet de serre. Les émissions directes de fluides frigorigènes dans l'atmosphère ont un impact immédiat sur le climat. Par conséquent, la gestion et la prévention des fuites sont essentielles pour minimiser cet impact.
- **Énergie et efficacité :** Les systèmes de climatisation et de réfrigération qui utilisent des fluides frigorigènes moins efficaces peuvent consommer plus d'énergie, ce qui peut également avoir un impact sur l'environnement en augmentant les émissions de CO₂ liées à la production d'électricité.

Pour atténuer ces impacts environnementaux, il y a un mouvement vers l'utilisation de fluides frigorigènes à faible GWP, l'amélioration de la gestion des fluides frigorigènes pour réduire les fuites, et l'adoption de technologies de refroidissement plus écoénergétiques. De plus, les réglementations internationales, telles que le Protocole de Montréal et ses amendements, visent à éliminer progressivement les fluides frigorigènes à fort ODP et GWP.

1.7. Protocole de Montréal

Le Protocole de Montréal est un accord international qui vise à protéger la couche d'ozone stratosphérique en régulant la production et la consommation de substances appauvrissant la couche d'ozone (SAO). Il a été signé le 16 septembre 1987 à Montréal, au Canada, d'où son nom. L'un des objectifs principaux du Protocole de Montréal est de progressivement éliminer les SAO qui sont responsables de la destruction de la couche d'ozone.

Les fluides frigorigènes, tels que les chlorofluorocarbures (CFC), les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) et les hydrofluorocarbures (HFC), sont des substances couramment utilisées dans les systèmes de climatisation, les réfrigérateurs et d'autres

équipements de refroidissement. Cependant, de nombreux fluides frigorigènes contiennent des SAO, qui peuvent contribuer à la destruction de la couche d'ozone.

Le Protocole de Montréal a établi un calendrier pour la réduction progressive de la production et de la consommation de ces substances, en particulier les CFC et les HCFC, qui sont les plus dommageables pour la couche d'ozone. Il prévoit également des mesures pour encourager la recherche et le développement de technologies de remplacement plus respectueuses de l'environnement, telles que les hydrofluorooléfines (HFO) et d'autres alternatives.

Au fil des années, le Protocole de Montréal a été renforcé et amendé pour accélérer la phase-out des SAO et pour tenir compte des développements scientifiques et technologiques. L'accord a été largement salué pour son succès dans la préservation de la couche d'ozone, qui est essentielle pour protéger la Terre des rayonnements ultraviolets nocifs du soleil. En conséquence, il a eu un impact significatif sur la réduction des risques pour la santé humaine et l'environnement.

1.8. Protocole de Kyoto :

Le Protocole de Kyoto est un accord international visant à lutter contre le changement climatique en réduisant les émissions de gaz à effet de serre (GES) produits par les activités humaines. Il a été adopté le 11 décembre 1997 à Kyoto, au Japon, lors de la troisième Conférence des Parties (COP) à la Convention-cadre des Nations unies sur les changements climatiques (CCNUCC).

Voici quelques points clés concernant le Protocole de Kyoto :

Objectif : L'objectif principal du Protocole de Kyoto était de fixer des engagements de réduction des émissions de GES pour les pays industrialisés (les pays développés et en transition vers une économie de marché) afin de limiter leur contribution au changement climatique. Ces engagements étaient basés sur une réduction par rapport aux niveaux d'émissions de 1990.

Engagements chiffrés : Les pays industrialisés signataires du Protocole de Kyoto se sont engagés à réduire leurs émissions de GES collectivement d'au moins 5,2 % par rapport aux niveaux de 1990 pour la période de 2008 à 2012.

Mécanismes de flexibilité : Le Protocole de Kyoto a introduit plusieurs mécanismes de flexibilité, notamment le Mécanisme de Développement Propre (MDP) et le Mécanisme de Mise en Œuvre Conjointe (JIT), qui permettaient aux pays de réaliser des réductions d'émissions en dehors de leurs frontières nationales ou de coopérer avec d'autres pays pour atteindre leurs objectifs.

Ratification : Pour entrer en vigueur, le Protocole de Kyoto nécessitait la ratification d'un certain nombre de pays responsables d'une part importante des émissions de GES mondiales. Il est finalement entré en vigueur le 16 février 2005.

Périodes d'engagement : Le Protocole de Kyoto prévoyait des périodes d'engagement distinctes. La première période d'engagement allait de 2008 à 2012, et la deuxième période d'engagement a été négociée pour la période 2013-2020 lors de la COP18 à Doha en 2012.

Remplacement par l'Accord de Paris : L'Accord de Paris, adopté en 2015 lors de la COP21, a élargi la portée de l'action climatique en engageant tous les pays, pas seulement les pays industrialisés. Il a remplacé le Protocole de Kyoto en tant que principal instrument international pour la lutte contre le changement climatique. L'Accord de Paris vise à limiter le réchauffement climatique bien en dessous de 2 degrés Celsius par rapport aux niveaux préindustriels, avec des efforts pour le limiter à 1,5 degré Celsius.

En résumé, le Protocole de Kyoto a été un jalon important dans les efforts internationaux pour lutter contre le changement climatique en engageant les pays industrialisés à réduire leurs émissions de GES. Cependant, il a été remplacé par l'Accord de Paris, qui est plus inclusif et engage tous les pays dans la lutte contre le changement climatique.

1.9. Conclusion

En résumé, la recherche de nouveaux fluides frigorigènes est une étape cruciale pour répondre aux défis environnementaux tout en maintenant l'efficacité des systèmes de refroidissement. Il est important de mener cette recherche de manière responsable, en tenant compte des considérations environnementales et des engagements internationaux tels que le Protocole de Kyoto et le Protocole de Montréal.

Bibliographie

- [1].Y. Maalem. Etude Thermodynamique Des systèmes Ternaires : Application Sur Les Cycles Frigorifiques, Thèse de Doctorat, Université de Batna, 2021.
- [2].S. Fedali. Recherche de Nouveaux Réfrigérants : Modélisation et Expérimentation, Thèse de Doctorat, Université de Batna, 2016.
- [3].H.Madani. Modélisation des Systèmes de Production de Froid, Thèse de Doctorat, Université de Batna, 2010.
- [4].C. Coquelet. Etude des fluides frigorigènes, mesures et modélisation. Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2003.
- [5].Z. Mimoune. Etude et Modélisation des Fluides Frigorifiques. Mémoire Magister, Université de Batna, 2015.

Chapitre II :
Modélisation Des Equilibres
Thermodynamiques

Résumé

En somme, la modélisation de l'équilibre thermodynamique représente un instrument puissant dans les domaines du génie chimique et énergétique. Elle offre la possibilité de prédire et d'appréhender le fonctionnement des systèmes complexes dans diverses conditions, ce qui s'avère crucial pour l'optimisation des procédés et la conception de solutions plus efficaces et durables.

Ensuite, nous exposerons le modèle thermodynamique (PR-vdW et SRK-vdW) qui sera utilisé pour analyser le comportement des mélanges frigorigènes binaires.

II.1. Introduction :

Le champ de la thermodynamique appliquée est essentiel dans les domaines du génie chimique et du génie énergétique, exigeant une connaissance approfondie des propriétés thermodynamiques et des diagrammes de phases des fluides de travail, qu'ils soient des substances pures ou des mélanges. Ces connaissances revêtent une importance capitale pour la conception et le bon fonctionnement des machines thermodynamiques, en particulier dans les secteurs de la production d'énergie, du refroidissement, de la climatisation, et diverses autres applications associées. Cependant, l'acquisition de ces données dépend principalement d'expérimentations qui, malheureusement, sont fréquemment peu accessibles, ce qui pose un défi important pour les thermodynamiciens lorsqu'ils élaborent des modèles mathématiques prédictifs.

Les caractéristiques azéotropiques des systèmes binaires figurent parmi les propriétés d'équilibre de phases des fluides frigorigènes qui ont été relativement négligées dans la littérature scientifique. Ce chapitre vise à approfondir la compréhension du phénomène d'azéotropie des fluides frigorigènes. Afin d'atteindre cet objectif, une approche novatrice sera exposée pour optimiser les paramètres d'interaction binaire (k_{ij}) dans de tels mélanges, accompagnée d'un modèle thermodynamique précis pour décrire le comportement thermodynamique des phases d'équilibre.

II.2.Équilibre de phase liquide- vapeur :

Deux méthodes sont fréquemment employées pour évaluer l'équilibre entre les phases liquide et vapeur, en se concentrant sur le potentiel chimique respectif de chaque phase. On désigne couramment ces deux méthodes par les termes de méthodes dissymétriques (γ - ϕ) et symétriques (ϕ - ϕ). Ces équations sont basées sur l'expression du potentiel chimique dans chaque phase à l'état d'équilibre.

II.2.1. Approche dissymétrique (γ - ϕ) :

L'approche dissymétrique (γ - ϕ) est une méthode thermodynamique employée afin de déterminer l'équilibre entre les phases liquide et vapeur, également connu sous le nom d'équilibre liquide-vapeur (ELV). Elle est fréquemment utilisée dans les calculs d'équilibre de phases impliquant des mélanges non idéaux. Cette approche est fondée sur l'idée que l'équilibre thermodynamique entre les différentes phases est établi dès lors que le potentiel chimique de chaque constituant est équivalent dans toutes les phases [1] :

$$f_i^{vap}(T, P, y) = f_i^{liq}(T, P, x) \quad (\text{II.1})$$

L'équilibre liquide-vapeur est établi lorsque les potentiels chimiques de tous les composants dans la phase liquide sont égaux à ceux dans la phase vapeur. Ce concept est formulé en utilisant le concept de fugacité, une grandeur qui s'avère utile pour l'étude des systèmes non idéaux. Le modèle (γ - ϕ) permet de traiter chaque phase de manière indépendante.

- La phase liquide est caractérisée par l'utilisation d'un coefficient d'activité (γ) qui rend compte des écarts entre le comportement réel du mélange et son comportement idéal.
- La phase vapeur est caractérisée par un coefficient de fugacité (ϕ) qui corrige les pressions partielles dans la phase gazeuse afin de prendre en compte les interactions entre les molécules dans le gaz.

À l'équilibre, la condition s'écrit pour chaque composant i :

$$y_i P \phi_i^{vap}(T, P, y) = x_i \gamma_i(T, P, x) f_{i,liq}^*(T, P) \quad (\text{II.2})$$

Où (y) et (x) sont les fractions molaires du composant (i) dans les phases gazeuse et liquide, respectivement. En suite, on peut avoir la relation d'équilibre entre les phases [2]:

(γ_i) : Le coefficient d'activité du constituant (i) en phase liquide.

($f_{i,liq}^*(T, P)$) : La fugacité du constituant (i) supposé liquide à la température (T) et sous la pression (P).

(ϕ_i^{vap}) : Le coefficient de fugacité du constituant (i) en phase vapeur.

II.2.2. Approche symétrique (ϕ - ϕ) :

Il s'agit d'une méthode employée en thermodynamique pour caractériser l'équilibre liquide-vapeur d'un système. Elle est aussi désignée sous le terme de méthode des équations

d'état et est fréquemment employée dans la modélisation et la simulation des systèmes en phase liquide-vapeur.

Pour caractériser l'équilibre liquide-vapeur, l'approche symétrique vise à équilibrer les potentiels chimiques de chaque constituant dans les deux phases. Le potentiel chimique représente l'énergie libre d'un composant dans un système et doit être équilibré entre la phase liquide et vapeur. Les équations d'état, qui expriment les liens entre les grandeurs thermodynamiques telles que la pression, la température et la composition, sont employées afin d'établir l'équilibre des potentiels chimiques.

En pratique, cela implique que l'approche symétrique est utilisée pour caractériser les propriétés de l'équilibre liquide-vapeur, telles que les pressions de vapeur, les compositions des phases et les transitions de phase, en se basant sur les fonctions de distribution (ϕ - ϕ) et les équations d'état adaptées.

L'approche symétrique est d'une grande utilité dans la modélisation des équilibres de phase et trouve une large application dans l'industrie chimique et la conception des procédés. Elle est particulièrement employée pour prédire les propriétés de mélange, concevoir des unités de séparation, ainsi que pour d'autres applications relevant de la thermodynamique des fluides. Elle facilite la compréhension et la prédiction du comportement des mélanges de gaz et de liquides sous diverses conditions de température et de pression, ce qui revêt une importance cruciale dans de multiples secteurs de l'ingénierie chimique et des sciences des matériaux.

Selon la méthode (ϕ - ϕ), l'équilibre liquide-vapeur est atteint lorsque la fugacité de chaque composant est identique dans les deux phases, c'est-à-dire que pour chaque composant [1]:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (\text{II.3})$$

$$y_i \phi_i^V = x_i \phi_i^L \quad (\text{II.4})$$

Où :

y_i : est la fraction molaire du composant i dans la phase vapeur.

x_i : est la fraction molaire du composant i dans la phase liquide.

ϕ_i^V : est le coefficient de fugacité du composant i dans la phase vapeur.

ϕ_i^L : est le coefficient de fugacité du composant i dans la phase liquide,

II-3- Equations d'état :

Les équations d'état sont des outils essentiels permettant de décrire de manière précise le comportement thermodynamique des phases fluides, qu'elles soient sous forme de gaz ou de liquides. Ces équations permettent d'établir la relation entre les variables P, V et T selon la forme suivante : $f(P;T;V;N) = 0$.

La principale utilité de ce genre d'équation réside dans sa capacité à permettre le calcul des diverses propriétés thermodynamiques et des équilibres de phases, en intégrant une équation d'état thermique de type $T = f(U)$.

L'équation d'état la plus célèbre est sans doute la loi des gaz parfaits, donnée par :

$$PV = NRT. \quad (\text{II.5})$$

Cette équation modélise le comportement d'un gaz idéal en considérant les molécules comme étant de taille négligeable et en supposant l'absence totale d'interactions entre elles. Cette équation peut être interprétée comme incarnant une idéalité absolue, en contraste avec une idéalité relative à une référence (comme observé dans les modèles d'excès). Ainsi, il est inapproprié d'utiliser l'équation d'état des gaz parfaits pour représenter les mélanges non idéaux. Toutefois, la littérature propose des équations relativement simples, présentant une forme similaire, pour remédier à cette limitation.

Ensuite, il y a plusieurs types d'équations d'état permettant de prendre en compte le comportement réel de composés purs ou des mélanges :

- Les équations cubiques.
- Les équations de type PC-SAFT.

II-3-1- Equations d'état cubiques :**II-3-1-a-Equation de van der Waals :**

L'équation de van der Waals revêt une importance capitale dans l'analyse du comportement des fluides en thermodynamique. vander Waals a été récompensé du prix Nobel en 1910 pour cette contribution. Même si cette équation n'est plus largement préconisée ni utilisée de nos jours, elle est brièvement exposée ci-dessous. La forme la plus traditionnelle pour une substance pure est décrite de la manière suivante [3] :

$$\left(P + \frac{an^2}{v^2}\right)(P - nb) = nRT \quad (\text{II.6})$$

- ❖ P est la pression de la substance [MPa].
- ❖ V est le volume de la substance [m^3].
- ❖ n est le nombre de moles de la substance.
- ❖ T est la température de la substance [K ou °C].

❖ a et b sont des paramètres spécifiques au fluide.

Les valeurs des paramètres (a) et (b) de l'équation d'état de van der Waals pour une substance pure sont déterminées en calculant respectivement la première et la deuxième dérivée de la pression par rapport au volume aux conditions critiques. L'état critique est défini par un ensemble de paramètres thermodynamiques, tels que la température critique (T_c), la pression critique (P_c) et le volume critique (V_c), à partir desquels une substance subit une transition de phase de liquide à gazeux, sans qu'il soit possible de distinguer nettement les deux phases. Les paramètres (a) et (b) sont déterminés selon la méthode décrite dans la référence [3].

Paramètre (a) : Il est lié aux forces d'attraction intermoléculaires. Il est calculé à partir de la pression critique et du facteur acentrique (ω) de l'espèce. L'équation est la suivante :

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad (\text{II.7})$$

Paramètre (b) : Il est lié au volume occupé par les molécules elles-mêmes et est calculé à partir du volume critique. L'équation est la suivante :

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

Où R est la constante des gaz parfaits et T_c et P_c sont les températures et la pression critiques respectivement.

La théorie de van der Waals constitue une approche simplifiée visant à intégrer les interactions intermoléculaires (a) ainsi que le volume moléculaire (b) afin de fournir une description plus précise du comportement des fluides réels à des températures et des pressions élevées.

D'autres équations d'état, telles que l'équation de Redlich-Kwong (RK), l'équation de Soave-Redlich-Kwong (SRK) et l'équation de Peng-Robinson (PR), sont également disponibles. Ces équations, plus précises et complexes, sont employées pour modéliser le comportement des substances réelles dans des conditions proches de la région critique, notamment dans les équilibres liquide-vapeur et d'autres équilibres de phase.

Les équations d'état revêtent une importance capitale dans les calculs de thermodynamique et d'équilibre de phase, permettant aux ingénieurs et aux scientifiques de mieux appréhender et anticiper le comportement des substances dans des contextes variés.

Leur utilité s'avère cruciale dans divers secteurs industriels tels que le génie chimique, la pétrochimie et la science des matériaux.

II-3-1-b-Equation d'état de Redlich et Kwong (1949) :

L'équation d'état de Redlich-Kwong (RK), formulée en 1949 par Redlich et Kwong, est une relation thermodynamique couramment employée pour décrire le comportement des gaz réels. Elle se présente sous la forme suivante. [4]:

$$\left(P + \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)}\right)(v - b) = RT \quad (\text{II.9})$$

Avec :

$$a = 0,427480 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{II.10})$$

$$b = 0,086640 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{II.11})$$

La forme cubique de l'équation Redlich-Kwong est la suivante [1] :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (\text{II.12})$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (\text{II.13})$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{II.14})$$

Les coefficients A et B sont déterminés par les équations (II.13) et (II.14) respectivement.

Les résultats concernant le calcul des masses volumiques sont nettement améliorés, notamment pour la phase vapeur, grâce à une estimation plus précise du facteur de compressibilité critique ($Z_c=0,333$). Cependant, les prévisions de la densité des liquides et des pressions de vapeur demeurent peu fiables.

La formulation de Redlich-Kwong constitue une amélioration par rapport au modèle des gaz parfaits, offrant une description plus précise du comportement des gaz réels, notamment à des pressions élevées et à des températures proches du point de condensation. Toutefois, cette méthode exige la maîtrise des paramètres a et b propres à chaque substance, ce qui restreint son application pratique à certains systèmes. Diverses équations d'état, telles que l'équation de van der Waals ou l'équation de Soave-Redlich-Kwong (SRK), ont été

élaborées afin d'améliorer la précision de la représentation du comportement des gaz réels dans des conditions diverses.

II-3-1-c-Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (1972) :

La Modification de Soave, ou Modification de Soave-Redlich-Kwong (SRK), représente une équation d'état fréquemment employée en thermodynamique afin de décrire le comportement des gaz et des liquides dans divers contextes, notamment en chimie et en génie chimique. En 1972, Raul F. Soave a formulé cette équation en tant qu'amélioration de l'équation d'état de Redlich-Kwong (RK) qui avait été avancée auparavant.

L'équation de Soave améliore la précision de la prédiction des propriétés thermodynamiques par rapport à l'équation de Redlich-Kwong initiale, en particulier pour les composés avec des interactions moléculaires plus intenses. Elle prend en considération la dimension des molécules ainsi que leurs interactions intermoléculaires. L'équation de Soave s'avère être un outil précieux pour la représentation des phases gazeuses et liquides dans les systèmes caractérisés par des interactions intermoléculaires marquées, tels que les systèmes opérant à des pressions élevées et à des températures élevées.

L'équation de Soave est fréquemment employée dans le calcul des coefficients de fugacité, des équilibres de phase, des propriétés thermodynamiques des mélanges de gaz et de liquides, ainsi que d'autres paramètres essentiels pour la conception et l'analyse des procédés chimiques et des systèmes énergétiques. Elle est également incorporée dans divers logiciels de simulation et de conception de procédés afin de résoudre des problèmes pratiques en génie chimique.

L'équation de Soave est exprimée mathématiquement comme suit [1]:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (\text{II.15})$$

$$a = 0,42748 \frac{\alpha(T_r)(RT_c)^2}{P_c} \quad (\text{II.16})$$

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (\text{II.17})$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{II.18})$$

$$m = 0,479794 + 1,57588 \omega - 0,19207\omega^2 + 0,02461\omega^3 \quad (\text{II.19})$$

Avec :

m : une fonction du facteur acentrique

$\alpha(T_r)$: terme correctif

T_r : est la température réduite donnée par la relation suivante

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (\text{II.20})$$

La forme cubique de l'équation SRK est [1]:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (\text{II.21})$$

L'équation de Soave a été fréquemment employée et constitue un instrument précieux dans le domaine de la thermodynamique appliquée et de la modélisation des fluides. Il est à souligner que d'autres équations d'état, comme l'équation de Peng-Robinson (PR), sont fréquemment employées pour des applications similaires et peuvent offrir des avantages spécifiques selon les cas.

II-3-1-d- Equation d'état de Peng et Robinson (1976) :

L'équation d'état de Peng-Robinson est un modèle thermodynamique largement employé en chimie et en thermodynamique pour décrire le comportement des fluides, notamment des gaz et des liquides, soumis à différentes pressions et températures. En 1976, les chimistes Ding-Yu Peng et Donald B. Robinson ont formulé cette équation. Son utilisation est répandue dans la prédiction du comportement des gaz et des liquides, en particulier dans les domaines du génie chimique et de l'industrie pétrolière.

L'équation d'état de Peng-Robinson est assez complexe et s'exprime généralement sous la forme suivante :

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{(V^2+b*V+c)} \quad (\text{II.22})$$

Les paramètres $a = a(T)$ et b sont donnés par :

$$a = a(T) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} (1 + m(1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad (\text{II.23})$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{II.24})$$

T_r est la température réduite définie par l'expression $\frac{T}{T_c}$ et tous les autres paramètres sauf m ont la même signification que dans la section précédente. Le paramètre m est une formule appropriée du facteur acentrique ω de la substance :

$$m = 0,37464 + 1,5422 \omega - 0,26992 \omega^2 \quad ; \quad \omega \leq 0,49 \quad (\text{II.25})$$

$$m = 0,379462 + 1,485030 \omega - 0,164423 \omega^2 + 0,016666 \omega^3 \quad ; \quad \omega > 0.49 \quad (\text{II.26})$$

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

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{II.27})$$

II-3-1-e- Equation d'état PC-SAFT:

Le modèle PC-SAFT [9], pour Perturbed -Chain for Statistical Associating Fluid Theory, est un modèle thermodynamique qui se base sur l'équation d'état SAFT.

Si l'équation de base est relativement la même, l'originalité de PC-SAFT est de considérer comme terme de référence une chaîne de sphères dures. Pour un système donné, l'énergie libre résiduelle de Helmholtz \tilde{a}^{res} est exprimée comme une somme de deux termes qui sont la contribution de référence de chaîne dure \tilde{a}^{hc} et le terme de contribution de dispersion \tilde{a}^{disp} [5]:

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp}$$

La contribution de référence de la chaîne dure exprimée comme :

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m} \tilde{a}^{hc} - \sum_{i=1}^{n_c} x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(\delta_{ii}) \quad (\text{II.28})$$

Où

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i m_i \quad (\text{II.29})$$

m_i est le paramètre du numéro de segment, \bar{m} est le numéro moyen de segment dans le mélange, x_i la fraction molaire du composant i et \tilde{a}^{hc} le terme de sphère dure défini comme suit :

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\xi_0} \left[\frac{3\xi_1 \xi_2}{(1-\xi_3)} + \frac{\xi_2^3}{\xi_3(1-\xi_3)^2} + \left(\frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} + \xi_0 \right) \ln(1 - \xi_3) \right] \quad (\text{II.30})$$

La distribution radiale g_{ij}^{hs} peut être calculée par l'équation suivante :

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1-\xi_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\xi_2}{(1-\xi_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{3\xi_2^2}{(1-\xi_3)} \quad (\text{II.31})$$

Les coefficients ξ_2 sont calculés à travers la relation suivante :

$$\xi_n = \frac{\pi}{6} \tilde{\rho} \sum_{i=1}^{n_c} x_i m_i d_i^n \quad , \quad n \in \{0,1,2,3\} \quad (\text{II.32})$$

Où

$$\tilde{\rho} = \frac{\pi}{6} \eta \left(\sum_{i=1}^{n_c} x_i m_i d_i^3 \right)^{-1} \quad (\text{II.33})$$

Ici, $\tilde{\rho}$ est la densité totale du nombre de molécules, η est la densité réduite qui est égale à ξ_3 et le diamètre du segment dépendant de la température d est exprimé comme suit :

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp \left(-3 \frac{\varepsilon_i}{TK} \right) \right] \quad (\text{II.34})$$

Où k désigne la constante de Boltzmann, T représente la température, σ_i est le diamètre du segment et ε_i est la profondeur du potentiel de paire.

Le terme de contribution de dispersion \tilde{a}^{disp} est le suivant :

$$\tilde{a}^{disp} = -2\pi\tilde{\rho}I_1(\eta, \bar{m})\overline{m^2\varepsilon\sigma^3} - \pi\tilde{\rho}\bar{m}C_1C_2I_2(\eta, \bar{m})\overline{m^2\varepsilon^2\sigma^3} \quad (\text{II.35})$$

Où

$$\overline{m^2\varepsilon\sigma^3} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{TK} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (\text{II.36})$$

$$\overline{m^2\varepsilon^2\sigma^3} = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{TK} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (\text{II.37})$$

$$C_1 = \left[1 - \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1 - \bar{m}) \frac{2\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 4\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)^2]} \right]^{-1} \quad (\text{II.38})$$

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \eta^i \quad (\text{II.39})$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \eta^i \quad (\text{II.40})$$

Les coefficients $a_i(\bar{m})$ et $b_i(\bar{m})$ sont calculés comme suit :

$$a_i(\bar{m}) = a_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} a_{2i} \quad (\text{II.41})$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} b_{2i} \quad (\text{II.42})$$

Les paramètres σ_{ij} et ε_{ij} sont déterminés en combinant des règles pour une paire de segments différents :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (\text{II.43})$$

$$\varepsilon_{ij} = (1 - K_{ij})\sqrt{\varepsilon_i\varepsilon_j} \quad (\text{II.44})$$

II-4- Fugacité et Coefficients de fugacité :

L'apport de Gilbert N. Lewis a permis d'introduire la notion de fugacité dans le cadre du développement des concepts fondamentaux tels que l'énergie de Gibbs et le potentiel chimique en thermodynamique chimique. Ces concepts jouent un rôle essentiel dans la compréhension des équilibres chimiques, des réactions chimiques et du comportement des substances dans différentes conditions thermodynamiques. En effet, Lewis a introduit l'énergie de Gibbs en se basant sur une propriété auxiliaire liée à la fugacité. Le produit du logarithme de la concentration par la constante de Boltzmann est équivalent au potentiel chimique. [1] :

$$\mu = k_B T \log f \quad (\text{II.45})$$

μ : Fugacité.

k_B : Constante de Boltzmann.

T : Température [K ou °C].

f : Fugacité [MPa].

Autrement dit, la fugacité est :

$$f = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad (\text{II.46})$$

En réalité, le coefficient de fugacité est une grandeur relativement abstraite qui remplace la fugacité pour une substance pure. En thermodynamique, la fugacité d'un fluide réel est l'équivalent de la pression pour un gaz parfait en ce qui concerne l'énergie de Gibbs. Cela indique que lorsqu'un système tend vers l'état de gaz parfait.

$$\frac{f}{P} \rightarrow 1 \text{ si } P \rightarrow 0 \quad (\text{II.47})$$

Ainsi la fugacité est égale à la pression effective qui est utile pour conserver les expressions du gaz parfait lorsqu'il se substitue à la pression.

Tableau II.1 : Expression des coefficients de fugacité pour différents EoS [1]:

EoS	$\log \phi$
vdW	$Z - 1 - \ln \left\{ Z \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right\} - \frac{a}{RTV}$
RK	$Z - 1 - \ln \left\{ Z \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right\} - \frac{a}{aRT} \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right)$
SRK	$Z - 1 - \log (Z - B) + \frac{a}{bRT} \ln \left(\frac{Z}{Z + B} \right)$
PR	$Z - 1 - \log (Z - B) + \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left(\frac{Z - 0.414B}{Z + 2.414B} \right)$

Les coefficients A et B sont données respectivement par les équations (II.12) et (II.13).

Tableau II.2 : Représente les coefficients de l'équation, $Z^3 + a_2 Z^2 + a_1 Z + a_0 = 0$ utilisés pour le calcul de la plus grande racine du facteur de compressibilité Z pour différents EOS [1] :

EoS	$Z^3 + a_2 Z^2 + a_1 Z + a_0 = 0$		
vdW	$a_2 = B - 1$	$a_1 = -A$	$a_0 = -AB$

SRK	$a_2 = -1$	$a_1 = A - B - B^2$	$a_0 = -1$
PR	$a_2 = B - 1$	$a_1 = A - 2B - 3B^2$	$a_0 = B^3 + B^2 - AB$

II-5-Activité et coefficients d'activité :

Les modèles de coefficient d'activité (γ) reposent sur le calcul des grandeurs d'excès, telles que le potentiel chimique. La principale caractéristique de ces modèles réside dans leur capacité à intégrer les diverses interactions, telles que les liaisons hydrogène, les forces de van der Waals et les interactions ioniques, entre les molécules. Il est crucial de souligner l'importance des modèles thermodynamiques, qui reposent sur la connaissance des données thermodynamiques des corps purs, telles que les enthalpies, pour chaque composé.

$$a = \frac{f(T,P,x)}{f^0(T,P^0,x^0)} \quad (\text{II.48})$$

L'activité d'une molécule peut être interprétée comme un indicateur de sa réactivité par rapport à son état de référence. Cette notion peut être exprimée de manière mathématique à l'aide de l'équation suivante, qui quantifie l'activité en fonction de la différence de potentiel chimique isotherme à une température spécifique [2]:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (\text{II.49})$$

Dans le cas de d'un mélange idéal, on considérera toute espèce i :

$$a_i = x_i \quad (\text{II.50})$$

Dans le cas d'un mélange réel, l'équation précédente serait corrigée d'un facteur appelé coefficient d'activité :

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (\text{II.51})$$

Pour décrire les écarts par rapport aux valeurs idéales dans le cadre de l'excès, la fonction thermodynamique importante est le coefficient d'activité, défini comme :

$$\gamma_i = \frac{f_i^{\text{réel}}}{f_i^{\text{idéal}}} = \frac{a_i}{x_i} \quad (\text{II.52})$$

Le concept de coefficient d'activité γ est basé sur la comparaison des différences entre le comportement théorique et le comportement expérimental des composés, en particulier en ce qui concerne le potentiel chimique. Ce modèle doit prendre en considération une diversité

d'interactions et de forces moléculaires variées, telles que les liaisons hydrogène, les interactions dipôle-dipôle, les forces de van der Waals et les interactions ioniques. Il convient de souligner que ces modèles ne prennent en compte que les phases denses caractérisées par des interactions prédominantes. Il est important de noter que ces méthodes requièrent la maîtrise des données thermodynamiques spécifiques à chaque substance pure, telles que les enthalpies et les entropies de transition de phase, et les équations d'état sont fréquemment appliquées de manière réciproque. Ensuite, le modèle de coefficient d'activité est habituellement analysé en deux parties distinctes : l'une représentant la contribution idéale et l'autre la contribution non idéale. [1].

- Contribution enthalpique (ou résiduelle).
- Contribution d'entropie (ou combinée).

Les modèles semi-prédictifs sont des méthodes qui intègrent les coefficients d'activité en tant que paramètres, en fusionnant des données expérimentales et des principes théoriques afin de prédire ces coefficients dans les solutions. Ces modèles sont conçus pour prédire les coefficients d'activité en se basant sur des variables telles que la composition de la solution, la température, la pression, etc., à l'aide de formulations mathématiques. Divers modèles semi-prédictifs sont couramment employés en chimie, notamment le modèle de Wilson, le modèle de NRTL (Non-Random Two-Liquid) et le modèle UNIFAC (Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficient). Ces modèles revêtent une importance capitale dans l'analyse et la prédiction du comportement des solutions dans un large éventail d'applications en chimie et en industrie, notamment en ce qui concerne la conception des procédés, l'élaboration de produits chimiques, la purification des substances, entre autres. Ils contribuent à améliorer les paramètres de réaction et à réduire les dépenses, tout en préservant la sûreté et l'efficacité des procédés chimiques.

Les modèles prédictifs sont élaborés afin d'estimer les coefficients d'activité sans recourir à des données expérimentales directes, mais en se basant sur des modèles théoriques et des calculs. En général, ces modèles sont basés sur des théories moléculaires ou des méthodes statistiques. Diverses approches largement reconnues dans le domaine sont utilisées pour estimer les coefficients d'activité dans les modèles prédictifs.

Le modèle UNIFAC (Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficient) repose sur une analyse statistique des groupes fonctionnels contenus dans les molécules afin de prédire les coefficients d'activité.

Ces modèles de prédiction s'avèrent précieux pour évaluer les coefficients d'activité dans des situations où les données expérimentales font défaut ou sont difficiles à acquérir en raison de leur coût élevé. Toutefois, la précision de ces résultats est conditionnée par la qualité des modèles théoriques utilisés et par l'exactitude des paramètres associés. Ils sont fréquemment employés en ingénierie des procédés chimiques, en modélisation thermodynamique, en élaboration de formulations de produits chimiques, ainsi que dans d'autres secteurs de la chimie industrielle et de la recherche fondamentale.

II-5-1-Modèles de coefficient d'activité de la phase liquide :

II-5-1.a-Modèle de Wilson : est une approche employée en thermodynamique et en chimie afin de prédire les coefficients d'activité des espèces chimiques présentes dans une solution non idéale. Il permet de considérer les interactions moléculaires dans la solution, ce qui s'avère précieux lors de la manipulation de mélanges de composés chimiques complexes.

La formule générale pour calculer le coefficient d'activité d'un composant i dans une solution en utilisant le modèle de Wilson est la suivante [6]:

$$\frac{G_m^E}{RT} = -\sum_{j=1}^n x_j \ln[\sum_{j=1}^n A_{ji} x_j] \quad (\text{II.53})$$

$$A_{ij} = \frac{V_j^l}{V_i^l} \exp \left[-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right] \text{ et } A_{ii} = 1 \forall i \quad (\text{II.54})$$

V_j^l Représente le volume molaire liquide du composant i pur.

$(\lambda_{ij} - \lambda_{ji})$ est un terme d'énergie déterminé empiriquement et au premier ordre, indépendant de la température, $(\lambda_{ij} = \lambda_{ji} \text{ et } \lambda_{ij} < 0)$. On obtient ainsi le coefficient d'activité :

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln[\sum_{j=1}^n x_j A_{ij}] - \sum_{k=1}^n \left[\frac{x_k A_{ki}}{\sum_{j=1}^n x_j A_{kj}} \right] \quad (\text{II.55})$$

L'écart du paramètre A_{ji} par rapport à 1 indique la non-idéalité de la solution :

à $A_{12} = A_{21} = 1$, la solution est idéale. Si $A_{12} \text{ et } A_{21}$ est supérieur à 1, la solution a un biais négatif de $(G_m^E < 0)$. Si $A_{12} \text{ et } A_{21}$ est inférieur à 1, la différence est de $(G_m^E > 0)$. Pour les mélanges binaires, le coefficient d'activité peut être calculé par :

$$\ln \gamma_j = -\ln(x_j + A_{ji} x_j) + x_j \left[\frac{A_{ij}}{x_i + A_{ij} x_j} - \frac{A_{ji}}{A_{ji} x_i + x_j} \right] \quad (\text{II.56})$$

Avec: $i \neq j$ et $i = 1$ ou 2 .

Le modèle de Wilson ne peut être utilisé que pour les liquides partiellement miscibles ajoutez un troisième paramètre. De plus, contrairement aux mélanges, il n'est pas possible d'obtenir un maximum ou un minimum du coefficient d'activité [7].

II-5-1-b-Equation NRTL (Non Random Two Liquids) : Le modèle thermodynamique Non-Random Two Liquids (NRTL) [7] est couramment employé pour modéliser le comportement de l'équilibre de phase des mélanges liquides binaires. Cette équation revêt une utilité particulière dans les systèmes où les composants interagissent de manière non idéale avec une forte influence mutuelle. L'équation NRTL permet de calculer les coefficients d'activité des différents composants présents dans le mélange. [7].

$$\ln \gamma_j = \frac{\sum_i \tau_{ji} G_{ij} X_j}{\sum_i G_{ij} X_i} + \sum_j \frac{X_j G_{ij}}{\sum_i G_{ij} X_i} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_r X_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_i G_{ij} X_i} \right] \quad (\text{II.57})$$

$$T_{ij} = \left(\frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \right) \text{ et } g_{ji} = g_{ij}, T_{ij} \neq T_{ji} \quad (\text{II.58})$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \cdot \tau_{ji}) \text{ et } \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (\text{II.59})$$

Dans ces équations :

γ_1 et γ_2 : Coefficients d'activité du composant 1 et du composant 2, respectivement,

τ_{12} et τ_{21} : Paramètres d'interaction binaire entre le composant 1 et le composant 2. Ces paramètres sont généralement déterminés à partir de données expérimentales.

T : Température en [K].

G_1 et G_2 : Paramètres d'énergie en phase liquide pour le composant 1 et le composant 2, respectivement.

G_{12} et G_{21} sont les paramètres d'énergie croisée entre le composant 1 et le composant 2.

L'équation NRTL prend en compte à la fois les paramètres d'interaction binaire (τ_{12} et τ_{21}) et les paramètres d'énergie (G_1 , G_2 , G_{12} , G_{21}) pour décrire le comportement non idéal du mélange. Il est important de noter que ces paramètres doivent être déterminés pour un système spécifique soit par des mesures expérimentales, soit par ajustement à des données expérimentales.

La méthode NRTL est employée afin de déterminer les coefficients d'activité, lesquels jouent un rôle crucial dans la prédiction des équilibres de phase au sein des mélanges liquides non idéaux. Cette équation offre une explication plus détaillée du phénomène de phase observé dans les systèmes non idéaux par rapport aux modèles idéaux comme la loi de Raoult,

laquelle postule un comportement idéal et peut s'avérer inadaptée pour les mélanges présentant une non-idéalité marquée.

II-5-1-c- Modèle de Margules :

Le modèle Margules[1], également connu sous le nom de modèle de Margules ou modèle à deux paramètres de Margules, est une expression mathématique utilisée en thermodynamique pour décrire le comportement des mélanges non idéaux. Il a été développé par le chimiste allemand George Friedrich Ernst Eduard Vogel, qui a utilisé le pseudonyme George Friedrich Eduard Margules [8].

L'expression mathématique de l'énergie de Gibbs en excès pour un système binaire est la suivante :

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 (A_{21} x_1 + A_{12} x_2) \quad (\text{II.60})$$

A_{12} et A_{21} sont deux paramètres d'équation.

Les coefficients d'activité des composants sont donnés par :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 (A_{12} + 2(A_{21} - A_{12}) \cdot x_1) \quad (\text{II.61})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 (A_{21} + 2(A_{12} - A_{21}) \cdot x_2) \quad (\text{II.62})$$

Il est nécessaire de déterminer expérimentalement les valeurs des paramètres A_{12} et A_{21} pour chaque système de mélange spécifique. Le modèle Margules, bien qu'efficace dans certaines circonstances, peut s'avérer moins précis que des modèles plus élaborés pour décrire le comportement des mélanges non idéaux. Ainsi, il est couramment employé en cas de données expérimentales restreintes ou lorsque des modèles plus simples sont adéquats pour l'application en question.

II-5-1-d- Modèle de van Laar :

Le modèle de van Laar[8] est une équation empirique utilisée en thermodynamique pour décrire le comportement des mélanges binaires liquides. Il a été développé par le chimiste néerlandais Antonie van Laar au début du XX^e siècle. Ce modèle est principalement utilisé pour prédire les propriétés de mélange, telles que la pression de vapeur, l'enthalpie de mélange et le volume molaire de mélanges liquides.

L'équation de van Laar est généralement formulée comme suit pour la pression de vapeur d'un composant dans un mélange binaire [8]:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{A_{12}x_1x_2}{x_1\left(\frac{A_{12}}{A_{21}}\right)+x_2} \quad (\text{II.63})$$

$$\ln\gamma_1 = \frac{A_{12}x_2^2}{\left(\frac{A_{12}}{A_{21}}x_1+x_2\right)^2} \quad (\text{II.64})$$

$$\ln\gamma_2 = \frac{A_{21}x_1^2}{\left(\frac{A_{12}}{A_{21}}x_2+x_1\right)^2} \quad (\text{II.65})$$

x_1 et x_2 sont les fractions molaires respectives du composant 1 et 2 dans le mélange.

A_{12} et A_{21} sont les coefficients d'interaction binaires entre les composants 1 et 2. Ces coefficients sont déterminés empiriquement à partir de données expérimentales.

Le modèle de van Laar, de par sa simplicité, peut être employé afin de prédire le comportement des mélanges binaires liquides sur une plage de compositions variée. Toutefois, ce modèle repose sur des paramètres empiriques, impliquant ainsi que les coefficients A_{12} et A_{21} doivent être établis expérimentalement pour chaque combinaison de composants du mélange.

II-5-1-e-Modèle UNIQUAC (Universsal Quasi chemicalactivity Coefficient) :

Le modèle UNIQUAC (Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficient) [9] est une équation empirique couramment employée en thermodynamique afin de décrire le comportement des mélanges liquides, notamment des mélanges non idéaux. Il a été conçu pour tenir compte des interactions moléculaires complexes observées dans les mélanges chimiques.

Le modèle UNIQUAC repose sur le concept de groupes fonctionnels, qui sont des ensembles spécifiques d'atomes ayant des comportements similaires au sein de diverses molécules. Il considère les interactions à la fois au sein des molécules d'un même composant (intra-moléculaires) et entre les molécules de composants différents (inter-moléculaires). Le concept sous-jacent à ce modèle consiste à segmenter chaque molécule en fonction de ses groupes fonctionnels et à analyser leurs interactions mutuelles au sein du mélange. La formulation UNIQUAC utilisée pour estimer l'activité d'un constituant dans un mélange est de nature complexe, et elle est conditionnée par divers paramètres empiriques. Voici une version simplifiée de l'équation [9] :

$$\frac{G^{ex}}{RT} = \frac{G^{ex}(\text{combinatoire})}{RT} + \frac{G^{ex}(\text{résiduelle})}{RT} \quad (\text{II.66})$$

Le premier terme représente les différences de taille et de forme moléculaires, et le second terme représente en grande partie les différences d'énergie. Ces termes, sous forme multi composante, sont donnés par :

$$\frac{G^{ex}}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (\text{II.67})$$

Et

$$\frac{G^{ex}}{RT} = - \sum_i q_i x_i \ln (\sum_i \theta_j \tau_{ji}) \quad (\text{II.68})$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{II.69})$$

$$\theta_j = \frac{q_j x_j}{\sum_j q_j x_j} \quad (\text{II.70})$$

L'effet de la température est intégrée dans les τ_{ji} paramètres d'interaction est décrit comme :
[23]

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{U_{ji} - U_{ji}^0}{RT}\right) \quad (\text{II.71})$$

U_{ji} Étant l'énergie d'interaction moyenne pour une interaction espèce, j et z étant le nombre de coordination moyen, c'est-à-dire le nombre de molécules autour d'une molécule centrale, généralement pris égal à 10. Combinaison des équations (II.53), (II.54) et (II.55) donnent :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i (\text{combinatoire}) + \ln \gamma_i (\text{résiduelle}) \quad (\text{II.72})$$

$$\ln \gamma_i (\text{combinatoire}) = \ln \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{II.73})$$

$$\ln \gamma_i (\text{résiduelle}) = q_i \left[1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (\text{II.74})$$

Avec :

$$l_i = (r_i - q_i)z/2 - (r_i - 1) \quad (\text{II.75})$$

II-6-Règles de mélange :

Les règles de mélange [1] sont des relations empiriques utilisées pour calculer les paramètres d'une équation d'état d'un mélange en fonction des paramètres des constituants purs. Ces paramètres sont habituellement des constantes qui définissent les interactions entre les molécules du mélange, ainsi que le volume spécifique de ces molécules.

Les règles de mélange de van der Waals sont des directives empiriques fréquemment employées en thermodynamique afin de décrire le comportement des gaz réels lorsqu'ils sont combinés. Ces formules permettent de déterminer les valeurs des paramètres a (représentant l'interaction entre les molécules) et b (correspondant au volume occupé par les molécules) de l'équation d'état de van der Waals pour un gaz mixte en fonction des paramètres a et b des gaz individuels, ainsi que des fractions molaires des différents constituants du mélange.

Dans le cadre de cette étude, les règles de mélange sont claires et précises, et peuvent être appliquées indépendamment de la densité. Pour un mélange composé de n éléments, ces directives devront être suivies. S'expriment comme suit [1]:

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (\text{II.76})$$

$$b_m = \sum_i y_i b_i \quad (\text{II.77})$$

$a_i b_i$ Sont des paramètres spécifiques aux objets purs, a , b sont des paramètres liés au mélange de composition y_i , et k_{ij} est un paramètre d'interaction binaire qui accepte ($k_{ii} = k_{jj}$).

Trois approches principales sont disponibles pour estimer les paramètres d'interactions binaires k_{ij} : ils peuvent être ajustés pour concorder avec les données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur (ELV), considérée généralement comme la méthode la plus fiable, estimés à l'aide de diverses corrélations, ou prédits par des méthodes basées sur les contributions de groupes.

Analysons à présent quelques-unes des corrélations suggérées dans la littérature pour le paramètre k_{ij} . La majorité de ces corrélations sont basées sur des observations empiriques, ce qui implique qu'elles s'appliquent uniquement à des contextes particuliers et ne peuvent pas être généralisées. À titre d'illustration :

- Chueh et Prausnitz (1967)[10] ont établi une corrélation pour les mélanges de paraffines qui repose uniquement sur les volumes molaires critiques des substances pures, ce qui la rend facile à appliquer.

$$k_{ij} = 1 - \left(\frac{2 \sqrt{v_{c,i}^{1/3} v_{c,j}^{1/3}}}{v_{c,i}^{1/3} + v_{c,j}^{1/3}} \right)^n \quad (\text{II.78})$$

- Stryjek (1990) [11] a développé une fonction de température ($k_{ij}(T)$) adaptée à l'intégration dans l'équation d'état SRK, dans le but de caractériser les mélanges d'alcanes. Cette fonction est définie de la manière suivante :

$$k_{ij} = k_{ij}^0 + k_{ij}^T [(T/K) - 273.15] \quad (\text{II.79})$$

Depuis 2017, nos travaux de recherche se sont concentrés sur le développement d'une approche novatrice et simplifiée pour déterminer les paramètres d'interaction binaire k_{ij} . Après des efforts considérables, nous avons réussi à identifier la méthode décrite dans le schéma (Annexe 1), en vue de confirmer la validité de ses résultats. Cette méthode a été confrontée aux données expérimentales et a été mise en œuvre dans différentes conditions d'équilibre liquide-vapeur.

II-7-Conclusion :

Tout à fait, l'utilisation de modèles thermodynamiques est une approche courante et utile pour prédire le comportement des systèmes liquide-vapeur, en particulier lorsque la réalisation d'expériences est coûteuse, difficile ou impossible en raison de contraintes techniques ou économiques. Les modèles thermodynamiques sont basés sur des principes fondamentaux de la thermodynamique et peuvent être utilisés pour estimer les propriétés thermodynamiques des substances et prédire leur comportement dans différentes conditions.

Bibliographie

- [1].A. Zerfa, M.Nessah.Approche ($\phi - \gamma$) pour la détermination d'équilibre Liquide-vapeur, Mémoire Master, Université de Batna, 2023.
- [2].H.Madani. Modélisation des Systèmes de Production de Froid, Thèse de Doctorat, Université de Batna, 2010.
- [3].K.S.FATEEN, M.M.KHALIL, O.AHMED. Semi-empirical correlation for binary interaction parameters of the Peng–Robinson equation of state with the van der Waals mixing rules for the prediction of high-pressure vapor–liquid equilibrium. *Journal of Advanced Research*.(2013) 4, 137–145.
- [4].M.ELENA, Z. KNEZ. Redliche Kwong equation of state for modelling the solubility of methane in water over a wide range of pressures and temperatures. *Fluid Phase Equilibria*.408 (2016) .108-114.
- [5].M.G.Wilson, "Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 86, 1964, pp. 127-130.
- [6].H.Renon, J. M. Prausnitz, (1968). Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE Journal*, 14(1), 135–144.
- [7].D.-Y. Peng, (2010). Extending the Van Laar Model to Multicomponent Systems. *The Open Thermodynamics Journal*, 4, 129–140.
- [8].D. S.Abrams, J. M.Prausnitz, (1975). Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE Journal*, 21(1), 116–128.
- [9].**P.L.Chueh, J.M.Prausnitz**, (1967). Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures: Calculation of Partial Molar Volumes in Nonpolar Liquid Mixtures. *AIChE Journal*, 13(6), 1107-1112.
- [10]. R.Stryjek, J.H.Vera, (1986). *PRSV*: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64(2), 323-333.
- [11]. Stryjek, R. (1993). Critical properties of the N₂, CH₄, and C₂H₆+ n-alkane mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 87, 99–114. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(93\)85020-M](https://doi.org/10.1016/0378-3812(93)85020-M)

Chapitre III :

Résultats et discussion

Résumé

Dans ce chapitre, nous avons récapitulé les résultats de notre étude thermodynamique sur les mélanges de réfrigérants à base de systèmes binaires. Dans un premier temps, nous avons exposé et analysé les résultats théoriques obtenus à partir de diverses méthodes telles que les coefficients d'activité, les équations d'état et les règles de mélange classiques. Dans un second temps, nous avons tracé les diagrammes de phases des mélanges en utilisant le modèle thermodynamique de Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng-Robenson (PR) et PC-SAFT, puis comparé les résultats de la modélisation du comportement thermodynamique avec les données expérimentales disponibles dans la littérature.

III.1. Introduction

Dans notre étude, nous avons adopté une approche (φ - γ) et (φ - φ) pour le calcul des fractions molaires x dans la phase liquide et y dans la phase vapeur. Cette démarche a été soutenue par l'utilisation d'équation d'état, à savoir SRK, PR et PC-SAFT, conjointement avec la règle de mélange classique de van der Waals. Le présent chapitre se focalise sur l'exposition du comportement thermodynamique des mélanges binaires (R134a+ R1336mzz (E))[1], (R600a+R1234ze (Z))[2], (R600a+R1243zf)[3], (R744+R152a)[4], R134a [5]+ R290, R152a + R1234ze[6], R152a + R1243zf[6], et R1243zf + R134a[7]. Tels qu'elles sont évoqués dans la littérature. Ces conclusions ont été consignées sous forme de tableaux et de schémas. Afin d'évaluer nos méthodologies et le modèle thermodynamique que nous avons développés, une compilation de données expérimentales provenant de différentes études disponibles dans la littérature a été utilisée pour confronter les résultats obtenus.

III.2.Approche symétrique (φ - φ) :

Le tableau ci-dessous résume les différentes propriétés thermodynamiques utilisées dans le calcul. Il inclut les propriétés critiques (T_c et P_c). Les valeurs de facteur acentrique (ω).

Tableau III.1. Numéro CAS, puretés des fractions molaires, paramètres critiques (T_c , P_c) et facteurs acentriques (ω) de la substance pure.

Composé	CAS No.	Pureté des fractions molaires	T_c /K	P_c /MPa	ω
R600a	75-28-5	0,995	407,81	3,6290	0,184
R1234ze(Z)	29118-25-0	0,995	423,27	3,5330	0,327
R1243zf	677-21-4	0,998	376,93	3,5182	0,261
R134a	811-97-2	0,995	374,21	4,0593	0,327
R1336mzz(E)	66711-86-2	0,999	403,37	2,7664	0,405
R744	124-38-9	0,998	304,20	7,3770	0,225
R152a	75-37-6	0,995	386,35	4,4990	0,226

III.2.1. Système R600a + R1234z(E):

Les valeurs PTxy calculées par l'équation d'état de PR et SRK associée avec la règle de mélange classique de vdW sont dressées dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.2: Equilibre liquide-vapeur pour le système **R600a + R1234z(E)**
(Equation d'état de PR et SRK avec règle de mélange classique de vdW).

Expérimentales			Calculées avec le modèle PR–vdW				Calculées avec le modèle SRK–vdW			
P _{exp} /MPa	x _{1exp}	y _{1exp}	P _{cal} /MPa	y _{1cal}	ΔP/ MPa	Δy ₁	P _{cal} /MPa	y _{1cal}	ΔP/MPa	Δy ₁
R600a + R1234z(E) [2]										
T=353,15K										
0,8592	0,0000	0,0000	0,8625	0,0000	-0,0033	0,0000	0,8744	0,0000	-0,0152	0,0000
0,9739	0,0510	0,1320	0,9890	0,1437	-0,0151	-0,0117	0,9906	0,1437	-0,0167	-0,0075
1,1664	0,1530	0,3020	1,1806	0,3169	-0,0142	-0,0149	1,1693	0,3169	-0,0029	-0,0101
1,3054	0,2550	0,4150	1,3113	0,4209	-0,0059	-0,0059	1,2943	0,4209	0,0111	-0,0078
1,4402	0,4080	0,5300	1,4341	0,5267	0,0061	0,0033	1,4150	0,5267	0,0252	-0,0028
1,5260	0,6460	0,6670	1,5162	0,6629	0,0098	0,0041	1,5006	0,6629	0,0254	0,0041
1,5267	0,6710	0,6710	1,5185	0,6896	0,0082	-0,0186	1,5032	0,6896	0,0235	-0,0067
1,5289	0,7300	0,7250	1,5166	0,7167	0,0123	0,0083	1,5039	0,7167	0,0250	0,0059
1,5139	0,7980	0,7710	1,5029	0,7670	0,0110	0,0040	1,4938	0,7670	0,0201	0,0067
1,4405	0,9210	0,8850	1,4335	0,8868	0,0070	-0,0018	1,4360	0,8868	0,0045	0,0054
1,3434	1,0000	1,0000	1,3446	1,0000	-0,0012	0,0000	1,3606	1,0000	-0,0172	0,0000
T =343,15 K										
0,6713	0,0000	0,0000	0,6734	0,0000	-0,0021	0,0000	0,6824	0,0000	-0,0111	0,0000
0,9498	0,1580	0,3400	0,9631	0,3503	-0,0133	-0,0103	0,9553	0,3410	-0,0055	-0,0010
1,0626	0,2660	0,4500	1,0764	0,4548	-0,0138	-0,0048	1,0653	0,4480	-0,0027	0,0020
1,1651	0,4110	0,5510	1,1678	0,5460	-0,0027	0,0050	1,1565	0,5436	0,0086	0,0074
1,2311	0,6210	0,6680	1,2285	0,6531	0,0026	0,0149	1,2198	0,6563	0,0113	0,0117
1,2321	0,6400	0,6820	1,2306	0,6633	0,0015	0,0187	1,2222	0,6669	0,0099	0,0151
1,2344	0,6820	0,6950	1,2331	0,6867	0,0013	0,0083	1,2256	0,6913	0,0088	0,0037
1,2371	0,7300	0,7290	1,2319	0,7159	0,0052	0,0131	1,2256	0,7213	0,0115	0,0077
1,2270	0,7970	0,7710	1,2214	0,7625	0,0056	0,0085	1,2174	0,7688	0,0096	0,0022
1,1702	0,9200	0,8800	1,1643	0,8803	0,0059	-0,0003	1,1680	0,8856	0,0022	-0,0056
1,0874	1,0000	1,0000	1,0865	1,0000	0,0009	0,0000	1,0999	1,0000	-0,0125	0,0000
T =333,15 K										
0,5174	0,0000	0,0000	0,5176	0,0000	-0,0002	0,0000	0,5240	0,0000	-0,0066	0,0000
0,6846	0,0970	0,2880	0,6876	0,2812	-0,0030	0,0068	0,6903	0,2768	-0,0057	0,0112

0,7594	0,1590	0,3760	0,7641	0,3751	-0,0047	0,0009	0,7656	0,3709	-0,0062	0,0051
0,8525	0,2690	0,4770	0,8574	0,4788	-0,0049	-0,0018	0,8584	0,4759	-0,0059	0,0011
0,9313	0,4110	0,5680	0,9277	0,5625	0,0036	0,0055	0,9292	0,5616	0,0021	0,0064
0,9798	0,6220	0,6790	0,9756	0,6608	0,0042	0,0182	0,9785	0,6625	0,0013	0,0165
0,9824	0,6520	0,6940	0,9782	0,6756	0,0042	0,0184	0,9814	0,6777	0,0010	0,0163
0,9849	0,6780	0,7010	0,9796	0,6891	0,0053	0,0119	0,9829	0,6914	0,0020	0,0096
0,9891	0,7300	0,7300	0,9794	0,7184	0,0097	0,0116	0,9832	0,7212	0,0059	0,0088
0,9805	0,7960	0,7710	0,9725	0,7619	0,0080	0,0091	0,9771	0,7651	0,0034	0,0059
0,9390	0,9180	0,8750	0,9303	0,8757	0,0087	-0,0007	0,9374	0,8784	0,0016	-0,0034
0,8690	1,0000	1,0000	0,8671	1,0000	0,0019	0,0000	0,8776	1,0000	-0,0086	0,0000

T =323,15 K

0,3918	0,0000	0,0000	0,3909	0,0000	0,0009	0,0000	0,3951	0,0000	-0,0033	0,0000
0,5373	0,0930	0,3090	0,5372	0,3049	0,0001	0,0041	0,5363	0,2983	0,0010	0,0107
0,5765	0,1420	0,3780	0,5916	0,3858	-0,0151	-0,0078	0,5894	0,3794	-0,0129	-0,0014
0,6804	0,2690	0,5100	0,6842	0,5068	-0,0038	0,0032	0,6811	0,5026	-0,0007	0,0074
0,7339	0,4130	0,5850	0,7391	0,5832	-0,0052	0,0018	0,7367	0,5810	-0,0028	0,0040
0,7750	0,6310	0,6820	0,7748	0,6699	0,0002	0,0121	0,7742	0,6725	0,0008	0,0095
0,7775	0,6790	0,7100	0,7772	0,6915	0,0003	0,0185	0,7769	0,6949	0,0006	0,0151
0,7811	0,7290	0,7340	0,7772	0,7168	0,0039	0,0172	0,7773	0,7209	0,0038	0,0131
0,7786	0,7730	0,7610	0,7744	0,7426	0,0042	0,0184	0,7751	0,7471	0,0035	0,0139
0,7750	0,7960	0,7720	0,7718	0,7577	0,0032	0,0143	0,7727	0,7624	0,0023	0,0096
0,7427	0,9170	0,8710	0,7375	0,8682	0,0052	0,0028	0,7412	0,8723	0,0015	-0,0013
0,6846	1,0000	1,0000	0,6824	1,0000	0,0022	0,0000	0,6902	1,0000	-0,0056	0,0000

T =313,15 K

0,2895	0,0000	0,0000	0,2907	0,0000	-0,0012	0,0000	0,2919	0,0000	-0,0024	0,0000
0,4630	0,1660	0,4360	0,4724	0,4417	-0,0094	-0,0057	0,4705	0,4368	-0,0075	-0,0008
0,5195	0,2610	0,5240	0,5245	0,5243	-0,0050	-0,0003	0,5224	0,5210	-0,0029	0,0030
0,5325	0,2820	0,5420	0,5329	0,5375	-0,0004	0,0045	0,5309	0,5346	0,0016	0,0074
0,5688	0,4160	0,6040	0,5702	0,6006	-0,0014	0,0034	0,5689	0,5999	-0,0001	0,0041
0,5957	0,6220	0,6890	0,5961	0,6747	-0,0004	0,0143	0,5900	0,6770	0,0057	0,0120
0,5972	0,6510	0,7020	0,5977	0,6861	-0,0005	0,0159	0,5977	0,6888	-0,0005	0,0132
0,5988	0,6810	0,7150	0,5988	0,6987	0,0000	0,0163	0,5989	0,7018	-0,0001	0,0132
0,6021	0,7300	0,7390	0,5991	0,7217	0,0030	0,0173	0,5995	0,7253	0,0026	0,0137
0,6002	0,7730	0,7600	0,5975	0,7453	0,0027	0,0147	0,5982	0,7493	0,0020	0,0107
0,5760	0,9160	0,8680	0,5713	0,8659	0,0047	0,0021	0,5740	0,8695	0,0020	-0,0015
0,5288	1,0000	1,0000	0,5309	1,0000	-0,0021	0,0000	0,5342	1,0000	-0,0054	0,0000

T =303.15 K

0,2106	0,0000	0,0000	0,2097	0,0000	0,0009	0,0000	0,2108	0,0000	-0,0002	0,0000
0,3187	0,1000	0,3670	0,3181	0,3774	0,0006	-0,0104	0,3085	0,3487	0,0102	0,0183
0,4029	0,2800	0,5550	0,4094	0,5637	-0,0065	-0,0087	0,3889	0,5473	0,0140	0,0077
0,4325	0,4140	0,6040	0,4369	0,6192	-0,0044	-0,0152	0,4183	0,6136	0,0142	-0,0096
0,4545	0,6210	0,6910	0,4553	0,6817	-0,0008	0,0093	0,4404	0,6905	0,0141	0,0005
0,4553	0,6540	0,7030	0,4567	0,6929	-0,0014	0,0101	0,4423	0,7037	0,0130	-0,0007
0,4555	0,6820	0,7150	0,4574	0,7033	-0,0019	0,0117	0,4435	0,7156	0,0120	-0,0006
0,4591	0,7570	0,7530	0,4573	0,7364	0,0018	0,0166	0,4447	0,7525	0,0144	0,0005
0,4577	0,7920	0,7700	0,4558	0,7558	0,0019	0,0142	0,4440	0,7731	0,0137	-0,0031
0,4418	0,9150	0,8640	0,4372	0,8603	0,0046	0,0037	0,4311	0,8760	0,0107	-0,0120
0,4045	1,0000	1,0000	0,4027	1,0000	0,0018	0,0000	0,4060	1,0000	-0,0015	0,0000

Les résultats obtenus pour le système R600a + R1234z(E) sont présentés comme suit :

➤ Cas de l'équation d'état de PR :

Les résultats ont été implantés dans les Figures III.1 ci-dessous :

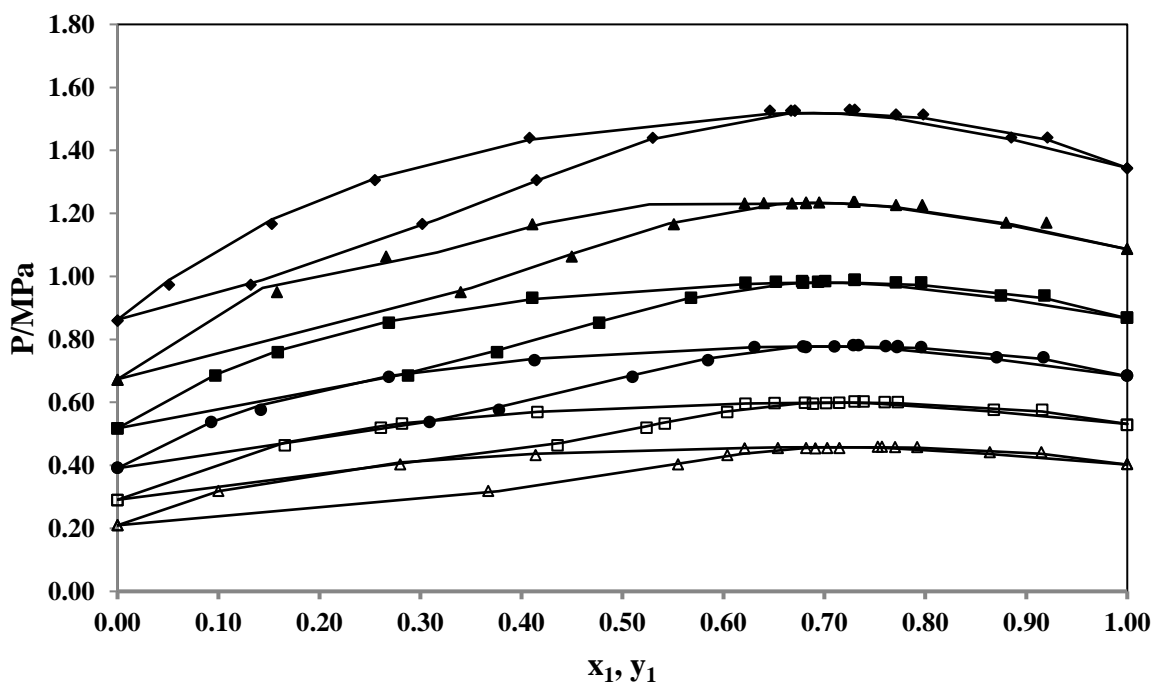


Fig. III.1.a. Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R600a+R1234ze (E) Données expérimentales [2] : (Δ) 303,15 K; (\square) 313,15 K; (\bullet) 323,15 K; (\blacksquare) 333,15 K; (\blacktriangle) 343,15 K (\blacklozenge); 353,15 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle PR-vdW : (—).

➤ Cas de l'équation d'état de SRK :

Les résultats ont été implantés dans les Figures III.2 ci-dessous :

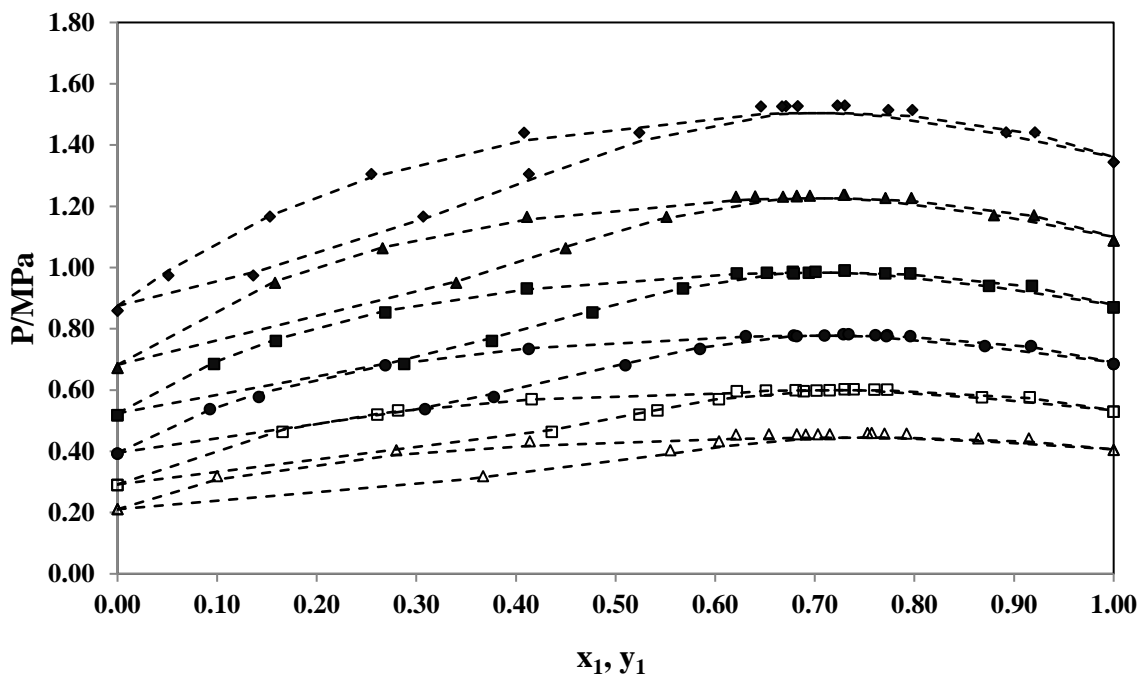


Fig. III.1.b. Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R600a+R1234ze (E) Données expérimentales [2] : (Δ) 303,15 K; (\square) 313,15 K; (\bullet) 323,15 K; (\blacksquare) 333,15 K; (\blacktriangle) 343,15 K (\blacklozenge); 353,15 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle SRK -vdW : (----).

Les graphiques montrent les données expérimentales de l'équilibre vapeur-liquide pour le mélange binaire R600a + R1234ze(E) aux différentes températures (303,15 à 353,15) K. Les températures sont identifiées par des symboles spécifiques : Δ (303,15 K), \square (313,15 K), \bullet (323,15 K), \blacksquare (333,15 K), \blacktriangle (343,15 K) et \blacklozenge (353,15 K).

Les courbes obtenues via les modèles PR-vdW et SRK-vdW sont tracées respectivement en traits pleins et en pointillés.

Les deux modèles thermodynamiques (PR-vdW et SRK-vdW) montrent une bonne concordance avec les données expérimentales. Les tendances pour les courbes d'ébullition et de rosée sont respectées, ce qui démontre la capacité des modèles à reproduire les propriétés d'équilibre du mélange.

Cependant, de légères différences sont observées, notamment à certaines compositions ou températures, dues aux approximations faites par ces modèles cubiques. Les interactions moléculaires complexes ne sont pas toujours complètement capturées, ce qui peut expliquer ces écarts.

Tableau III.3. Ci-dessous illustrent les valeurs des biais et des MRD pour chaque isotherme des systèmes binaires.

T/K	PR–vdW				SRK–vdW			
	MRDP	MRD _{y₁}	BIASP	BIAS _{y₁}	MRDP	MRD _{y₁}	BIASP	BIAS _{y₁}
R600a + R1234ze(E)[2]								
353,15 K	0,66	2,34	-0,01	-1,70	1,28	1,68	0,37	-1,03
343,15 K	0,47	1,57	-0,12	0,65	0,79	0,95	0,13	0,74
333,15 K	0,53	1,38	0,25	1,29	0,53	1,51	-0,24	1,43
323,15 K	0,56	1,56	-0,09	1,15	0,52	1,45	-0,22	1,35
313,15 K	0,50	1,39	-0,21	1,12	0,54	1,17	-0,15	1,10
303,15 K	0,59	1,76	-0,06	0,22	2,51	1,12	2,42	0,33

Les modèles PR–vdW et SRK–vdW prédisent avec précision les équilibres vapeur-liquide du mélange R600a + R1234ze(E). Pour PR–vdW, les MRD varient de (0,47 à 0,66) % pour la pression et atteignent 2,34 % pour la fraction molaire vapeur. Les BIAS vont de -0,21 à 0,25 pour la pression et de (-0,21 à 1,29)% pour la fraction molaire. Pour SRK–vdW, les MRD vont de (0,52 à 2,51) % pour la pression et jusqu'à 1,68 % pour la fraction molaire, avec des BIAS de (-0,24 à 2,42)% pour la pression et de (-1,03 à 1,43)% pour la fraction molaire. Ces valeurs confirment la fiabilité des modèles pour des applications industrielles.

III.2.2.Système R744+R152a:

Les valeurs PTxy calculées par l'équation d'état de PR et SRK associée avec la règle de mélange classique de vdW sont dressées dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.4: Equilibre liquide-vapeur pour le système **R744+R152a**
(Equation d'état de PR et SRK avec règle de mélange classique de vdW).

Expérimentales			Calculées avec le modèle PR–vdW				Calculées avec le modèle SRK–vdW			
P _{exp} /MPa	x _{1exp}	y _{1exp}	P _{cal} /MPa	y _{1cal}	ΔP/MPa	Δy ₁	P _{cal} /MPa	y _{1cal}	ΔP/MPa	Δy ₁
R744+R152a [4]										
T =258,44 K										
0,1440	0,0000	0,0000	0,1708	0,0000	-0,0268	0,0000	0,1704	0,0000	-0,0264	0,0000
0,3926	0,1241	0,6622	0,4121	0,6120	-0,0195	0,0502	0,4047	0,6072	-0,0121	0,0550
0,5887	0,2249	0,7794	0,6106	0,7555	-0,0219	0,0239	0,5995	0,7532	-0,0108	0,0262
0,8605	0,3586	0,8658	0,8775	0,8482	-0,0170	0,0176	0,8650	0,8481	-0,0045	0,0177
1,1022	0,4748	0,9105	1,1135	0,8947	-0,0113	0,0158	1,1028	0,8957	-0,0006	0,0148
1,3363	0,5860	0,9378	1,3436	0,9257	-0,0073	0,0121	1,3378	0,9273	-0,0015	0,0105
1,5068	0,6603	0,9516	1,5006	0,9422	0,0062	0,0094	1,4997	0,9440	0,0071	0,0076

1,7806	0,7793	0,9690	1,7599	0,9645	0,0207	0,0045	1,7690	0,9662	0,0116	0,0028
1,9646	0,8586	0,9800	1,9405	0,9777	0,0241	0,0023	1,9574	0,9790	0,0072	0,0010
2,2940	1,0000	1,0000	2,2907	1,0000	0,0033	0,0000	2,3192	1,0000	-0,0252	0,0000

T=278,25 K

0,3117	0,0000	0,0000	0,3475	0,0000	-0,0358	0,0000	0,3498	0,0000	-0,0381	0,0000
0,7628	0,1424	0,6021	0,7897	0,5809	-0,0269	0,0212	0,7742	0,5727	-0,0114	0,0294
1,0818	0,2416	0,7411	1,1052	0,7105	-0,0234	0,0306	1,0813	0,7103	0,0005	0,0308
1,4434	0,3541	0,8209	1,4714	0,8008	-0,0280	0,0201	1,4424	0,7991	0,0010	0,0218
1,8158	0,4641	0,8724	1,8395	0,8546	-0,0237	0,0178	1,8108	0,8550	0,0050	0,0174
2,4169	0,6298	0,9217	2,4193	0,9099	-0,0024	0,0118	2,4014	0,9120	0,0155	0,0097
2,7766	0,7241	0,9423	2,7690	0,9345	0,0076	0,0078	2,7626	0,9369	0,0140	0,0054
3,3002	0,8516	0,9682	3,2791	0,9644	0,0211	0,0038	3,2928	0,9665	0,0074	0,0017
3,6193	0,9245	0,9829	3,6003	0,9827	0,0190	0,0002	3,6266	0,9827	-0,0073	0,0002
3,9770	1,0000	1,0000	3,9678	1,0000	0,0092	0,0000	4,0070	1,0000	-0,0300	0,0000

T =298,84 K

0,6044	0,0000	0,0000	0,6533	0,0000	-0,0489	0,0000	0,6607	0,0000	-0,0563	0,0000
0,8566	0,0539	0,2811	0,8933	0,2711	-0,0367	0,0100	0,8961	0,2669	-0,0395	0,0142
1,2006	0,1285	0,5036	1,2322	0,4783	-0,0316	0,0253	1,2294	0,4740	-0,0288	0,0296
1,5657	0,2044	0,6306	1,5855	0,6023	-0,0198	0,0283	1,5781	0,5993	-0,0124	0,0313
2,2241	0,3370	0,7570	2,2261	0,7300	-0,0020	0,0270	2,2137	0,7293	0,0104	0,0277
2,9121	0,4707	0,8291	2,9083	0,8077	0,0038	0,0214	2,8952	0,8086	0,0169	0,0205
3,4703	0,5736	0,8673	3,4656	0,8510	0,0047	0,0163	3,4550	0,8527	0,0153	0,0146
4,2183	0,6928	0,9063	4,1607	0,8922	0,0576	0,0141	4,1560	0,8943	0,0623	0,0120
4,8098	0,7863	0,9313	4,7607	0,9215	0,0491	0,0098	4,7619	0,9236	0,0479	0,0077
5,2691	0,8537	0,9490	5,2387	0,9427	0,0304	0,0063	5,2443	0,9445	0,0248	0,0045
5,9322	0,9354	0,9741	5,9006	0,9711	0,0316	0,0030	5,9111	0,9721	0,0211	0,0020
6,5026	1,0000	1,0000	6,5403	1,0000	-0,0377	0,0000	6,5574	1,0000	-0,0548	0,0000

T =308,37 K

0,8125	0,0000	0,0000	0,8491	0,0000	-0,0366	0,0000	0,8597	0,0000	-0,0472	0,0000
1,1916	0,0722	0,3157	1,2182	0,3027	-0,0266	0,0130	1,2258	0,3002	-0,0342	0,0155
1,5738	0,1420	0,4969	1,5847	0,4677	-0,0109	0,0292	1,5897	0,4653	-0,0159	0,0316
1,9863	0,2148	0,6097	1,9781	0,5788	0,0082	0,0309	1,9808	0,5773	0,0055	0,0324
2,4474	0,2950	0,6937	2,4258	0,6630	0,0216	0,0307	2,4266	0,6625	0,0208	0,0312
3,2039	0,4194	0,7783	3,1549	0,7516	0,0490	0,0267	3,1538	0,7523	0,0501	0,0260
3,8496	0,5197	0,8239	3,7802	0,8026	0,0694	0,0213	3,7786	0,8040	0,0710	0,0199
4,5178	0,6201	0,8621	4,4498	0,8437	0,0680	0,0184	4,4482	0,8455	0,0696	0,0166
5,2406	0,7176	0,8922	5,1568	0,8782	0,0838	0,0140	5,1553	0,8803	0,0853	0,0119
5,9377	0,7994	0,9179	5,8123	0,9056	0,1254	0,0123	5,8097	0,9076	0,1280	0,0103

6,5836	0,8755	0,9387	6,5002	0,9318	0,0834	0,0069	6,4948	0,9335	0,0888	0,0052
6,9820	0,9152	0,9507	6,9042	0,9468	0,0778	0,0039	6,8964	0,9482	0,0856	0,0025
7,2005	0,9355	0,9594	7,1272	0,9550	0,0733	0,0044	7,1180	0,9563	0,0825	0,0031

T=323,30 K

1,1855	0,0000	0,0000	1,2403	0,0000	-0,0548	0,0000	1,2565	0,0000	-0,0710	0,0000
1,6868	0,0743	0,2788	1,7103	0,2659	-0,0235	0,0129	1,7221	0,2636	-0,0353	0,0152
2,2083	0,1497	0,4515	2,2020	0,4269	0,0063	0,0246	2,2095	0,4288	-0,0012	0,0227
2,5545	0,1999	0,5295	2,5382	0,5024	0,0163	0,0271	2,5429	0,5009	0,0116	0,0286
3,2220	0,2908	0,6352	3,1668	0,6022	0,0552	0,0330	3,1665	0,6019	0,0555	0,0333
3,7500	0,3615	0,6909	3,6751	0,6590	0,0749	0,0319	3,6712	0,6595	0,0788	0,0314
4,4350	0,4516	0,7417	4,3512	0,7150	0,0838	0,0267	4,3427	0,7165	0,0923	0,0252
5,1337	0,5398	0,7808	5,0486	0,7681	0,0851	0,0127	5,0357	0,7605	0,0980	0,0203
6,0221	0,6320	0,8206	5,8221	0,7947	0,2000	0,0259	5,8046	0,7978	0,2175	0,0228
6,9335	0,7319	0,8482	6,7158	0,8262	0,2177	0,0220	6,6949	0,8305	0,2386	0,0177
7,3614	0,7760	0,8546	7,1185	0,8362	0,2429	0,0184	7,0998	0,8413	0,2616	0,0133
7,6482	0,8088	0,8522	7,3944	0,8387	0,2538	0,0135	7,3867	0,8457	0,2615	0,0065

T =343,20 K

1,8917	0,0000	0,0000	1,9534	0,0000	-0,0617	0,0000	1,9762	0,0000	-0,0845	0,0000
2,6048	0,0826	0,2400	2,6627	0,2368	-0,0579	0,0032	2,6532	0,2313	-0,0484	0,0087
3,3138	0,1628	0,3915	3,3641	0,3767	-0,0503	0,0148	3,3264	0,3721	-0,0126	0,0194
3,9365	0,2310	0,4847	3,9698	0,4587	-0,0333	0,0260	3,9111	0,4562	0,0254	0,0285
4,6958	0,3117	0,5657	4,6956	0,5288	0,0002	0,0369	4,6166	0,5295	0,0792	0,0362
5,2202	0,3651	0,6012	5,1793	0,5638	0,0409	0,0374	5,0905	0,5669	0,1297	0,0343
6,0298	0,4491	0,6467	5,9370	0,6046	0,0928	0,0421	5,8410	0,6174	0,1888	0,0293
6,5459	0,5001	0,6640	6,3837	0,6210	0,1622	0,0430	6,2918	0,6313	0,2541	0,0327
7,1663	0,5650	0,6794	6,8961	0,6288	0,2702	0,0506	6,8332	0,6456	0,3331	0,0338
7,4117	0,5941	0,6710	7,0642	0,6226	0,3475	0,0484	7,0409	0,6455	0,3708	0,0255

Les résultats obtenus pour le système R744+R152a sont présentés comme suit :

➤ Cas de l'équation d'état de PR :

Les résultats ont été implantés dans les Figures III.3 ci-dessous :

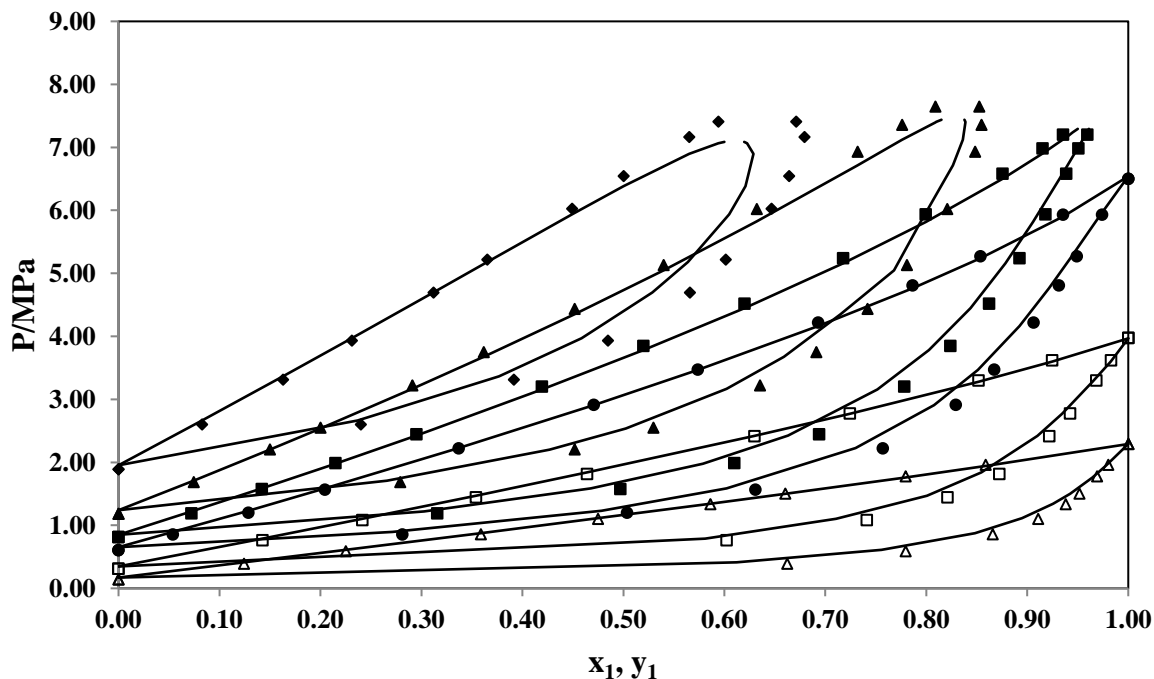


Fig. III.2.a. Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R744+R152a. Données expérimentales [4] : (Δ) 258,44 K; (\square) 278,25 K; (\bullet) 298,84 K; (\blacksquare) 308,37 K; (\blacktriangle) 323,30 K (\blacklozenge); 343,20 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle PR-vdW : (—). Les résultats obtenus pour le système R744+R152a sont présentés comme suit :

➤ Cas de l'équation d'état de SRK :

Les résultats ont été implantés dans les Figures III.4 ci-dessous :

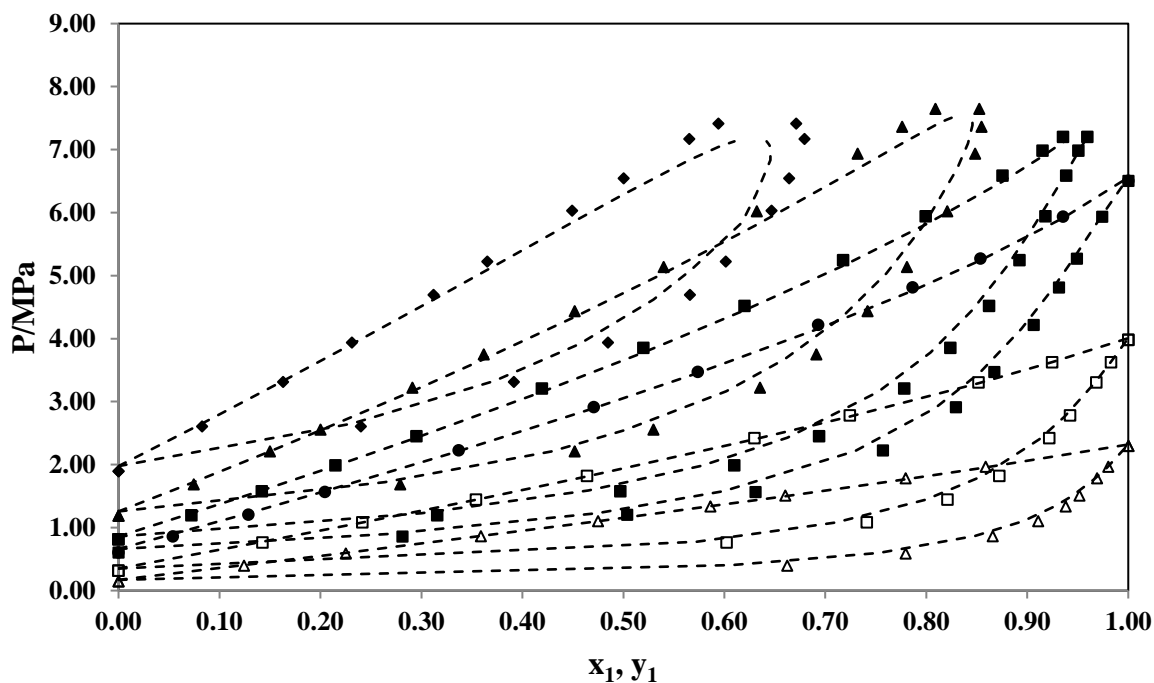


Fig. III.2.b. Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système

R744+R152a Données expérimentales [4] : (Δ) 258,44 K; (\square) 278,25 K; (\bullet) 298,84 K; (\blacksquare) 308,37 K; (\blacktriangle) 323,30 K (\blacklozenge); 343,20 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle SRK-vdW : (...).

Les courbes expérimentales pour chaque température (symboles : Δ , \square , \bullet , etc.) sont comparées aux valeurs calculées par les modèles PR-vdW (Peng-Robinson avec règle de mélange de van der Waals) et SRK-vdW (Soave-Redlich-Kwong avec règle de mélange de van der Waals).

Les modèles PR-vdW et SRK-vdW reproduisent efficacement les courbes d'ébullition et de rosée, indiquant une bonne concordance avec les données expérimentales.

La pression augmente avec la fraction molaire de CO_2 , reflétant sa volatilité plus élevée comparée au R152a.

Cette tendance est bien capturée par les deux modèles thermodynamiques, confirmant leur capacité à prédire l'équilibre du mélange R744 + R152a.

De petites divergences peuvent apparaître pour certaines compositions ou à certaines pressions, dues aux limites des modèles cubiques dans la modélisation des interactions moléculaires complexes.

Ces écarts restent mineurs et n'affectent pas la précision globale des modèles pour des applications comme la réfrigération.

Tableau III.5. Ci-dessous illustrent les valeurs des BIAS et des MRD pour chaque isotherme des systèmes binaires.

T/K	PR-vdW				SR-vdW			
	MRDP	MRD y_1	BIASP	BIAS y_1	MRDP	MRD y_1	BIASP	BIAS y_1
R744+R152a [4]								
258,44 K	3,38	2,17	-2,79	2,17	2,65	2,21	-2,35	2,21
278,25 K	2,22	1,83	-1,88	1,83	1,64	1,94	-1,21	1,94
298,84 K	1,73	2,47	-1,10	2,47	1,90	2,65	-1,10	2,65
308,37 K	1,59	2,68	0,45	2,68	1,79	2,70	0,30	2,70
323,30 K	2,27	3,61	1,27	3,61	2,54	3,53	1,18	3,53
343,20 K	1,76	5,09	0,45	5,09	2,35	4,48	1,23	4,48

Les calculs montrent que les différences relatives pour les phases liquide et vapeur sont globalement inférieures à (3,38 et 5,09) % pour le modèle PR-vdW, et inférieures à (2,65 et 4,48) % pour le modèle SRK-vdW.

III.2.3. Système R134a+R1336mzz:

Les valeurs PTxy calculées par l'équation d'état de PR et SRK associée avec la règle de mélange classique de vdW sont dressées dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.6: Equilibre liquide-vapeur pour le système **R134a+R1336mzz**
(Equation d'état de PR et SRK avec règle de mélange classique de vdW).

Données Expérimentales			Calculées avec le modèle PR–vdW				Calculées avec le modèle SRK–vdW			
P_{exp}/MPa	x_{1exp}	y_{1exp}	P_{cal}/MPa	y_{1cal}	$\Delta P/\text{MPa}$	Δy_1	P_{cal}/MPa	y_{1cal}	$\Delta P/\text{MPa}$	Δy_1
R134a+R1336mzz[1]										
T = 313,24 K										
0,3209	0,0000	0,0000	0,3209	0,0000	0,0000	0,0000	0,3241	0,0000	0,0000	0,0000
0,4306	0,1290	0,3080	0,4279	0,3190	0,0027	-0,0110	0,4399	0,3288	-0,0093	-0,0208
0,5288	0,2520	0,5000	0,5245	0,5025	0,0043	-0,0025	0,5394	0,5077	-0,0106	-0,0077
0,6327	0,4030	0,6490	0,6360	0,6531	-0,0033	-0,0041	0,6477	0,6504	-0,0150	-0,0014
0,7222	0,5340	0,7480	0,7270	0,7488	-0,0048	-0,0008	0,7305	0,7403	-0,0083	0,0077
0,8337	0,6950	0,8480	0,8322	0,8431	0,0015	0,0049	0,8201	0,8306	0,0136	0,0174
0,8985	0,8050	0,9040	0,9010	0,9001	-0,0025	0,0039	0,8749	0,9001	0,0236	0,0039
1,0197	1,0000	1,0000	1,0197	1,0000	0,0000	0,0000	0,9607	1,0000	0,0000	0,0000
T = 333,19 K										
0,5732	0,0000	0,0000	0,5732	0,0000	0,0000	0,0000	0,5807	0,0000	-0,0075	0,0000
0,7358	0,1250	0,2700	0,7310	0,2760	0,0048	-0,0060	0,7431	0,2781	-0,0073	-0,0081
0,9109	0,2710	0,4770	0,9078	0,4820	0,0031	-0,0050	0,9207	0,4819	-0,0098	-0,0049
1,1194	0,4580	0,6590	1,1230	0,6591	-0,0036	-0,0001	1,1299	0,6555	-0,0105	0,0035
1,3115	0,6330	0,7890	1,3141	0,7832	-0,0026	0,0058	1,3087	0,7766	0,0028	0,0124
1,5086	0,8240	0,9040	1,5133	0,8965	-0,0047	0,0075	1,4869	0,8912	0,0217	0,0128
1,6903	1,0000	1,0000	1,6903	1,0000	0,0000	0,0000	1,6903	1,0000	0,0000	0,0000
T = 353,12 K										
0,9546	0,0000	0,0000	0,9546	0,0000	0,0000	0,0000	0,9670	0,0000	0,0000	0,0000
1,2292	0,1510	0,2780	1,2176	0,2783	0,0116	-0,0003	1,2288	0,2771	0,0004	0,0009
1,4885	0,3030	0,4710	1,4785	0,4692	0,0100	0,0018	1,4866	0,4676	0,0019	0,0034
1,8177	0,5040	0,6570	1,8188	0,6535	-0,0011	0,0035	1,8199	0,6519	-0,0022	0,0051
2,0626	0,6550	0,7720	2,0724	0,7660	-0,0098	0,0060	2,0659	0,7647	-0,0033	0,0073
2,3279	0,8170	0,8730	2,3136	0,8762	0,0143	-0,0032	2,3261	0,8753	0,0018	-0,0023
2,6483	1,0000	1,0000	2,6483	1,0000	0,0000	0,0000	2,6133	1,0000	0,0000	0,0000

Les résultats obtenus pour le système R134a+R1336mzz sont présentés comme suit :

➤ Cas de l'équation d'état de PR :

Les résultats ont été implantés dans les Figures III.3.a ci-dessous :

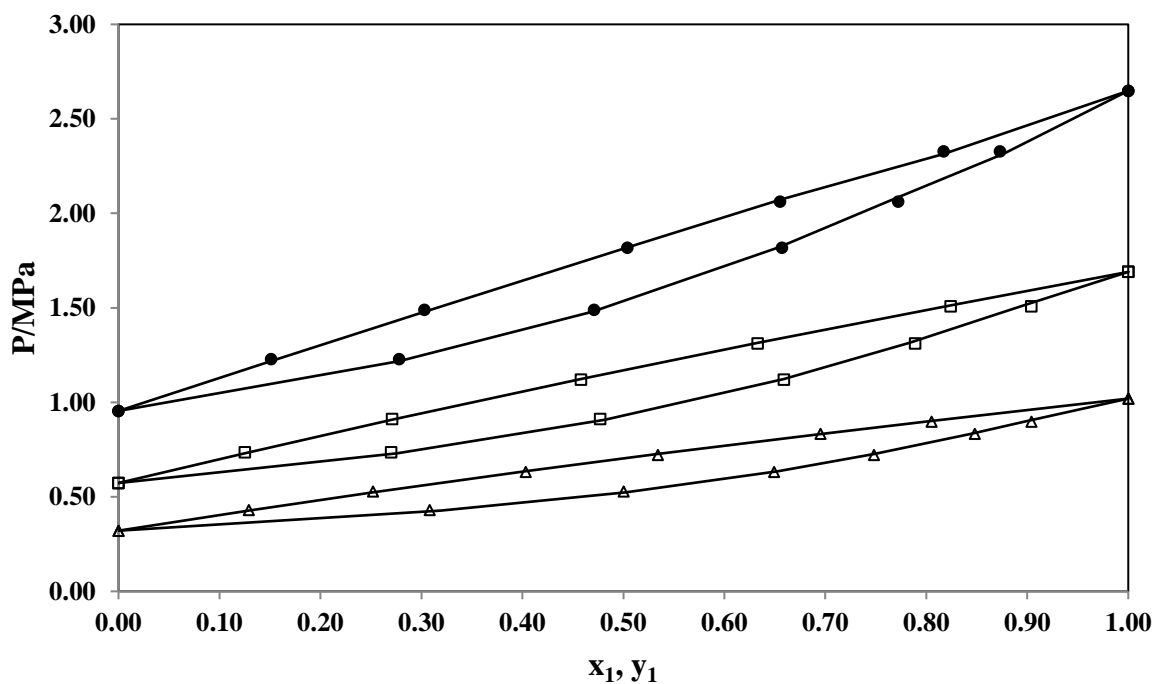


Fig. III.3.a. Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R134a+R1336mzz
Données expérimentales [24] : (Δ) 313.24 K; (\square) 333.19 K; (\bullet) 353.12 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle PR-vdW : (—).

Les résultats obtenus pour le système R134a+R1336mzz sont présentés comme suit :

- Cas de l'équation d'état de SRK :

Les résultats ont été implantés dans les Figures III.3.b ci-dessous :

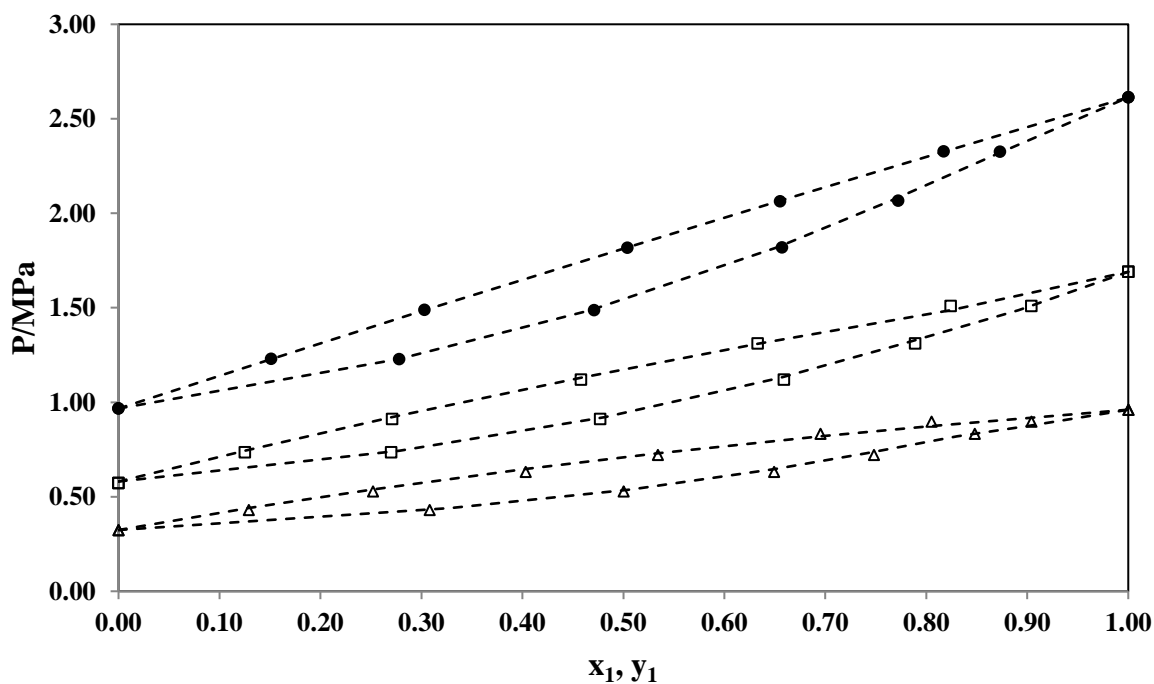


Fig. III.3.b. Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R134a+R1336mzz. Données expérimentales [24] : (Δ) 313,24 K; (\square) 333,19 K; (\bullet) 353,12 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle SRK-vdW: (...).

Les figures comparent les courbes de l'équilibre vapeur-liquide (EVL) du système binaire R134a + R1336mzz à trois températures isothermes (313,24 – 333,19 et 353,12) K. Les courbes expérimentales, représentées par des symboles (Δ , \square , \bullet), sont comparées aux résultats théoriques calculés à l'aide des modèles PR-vdW (Peng-Robinson avec règle de mélange de van der Waals) et SRK-vdW (Soave-Redlich-Kwong).

Les résultats montrent une bonne concordance entre les courbes expérimentales et calculées à chaque température. Les modèles thermodynamiques PR-vdW et SRK-vdW prédisent correctement les courbes d'ébullition et de rosée du mélange pour une large gamme de compositions.

À mesure que la fraction molaire du composé le plus volatil (R134a) augmente, la pression augmente également à température constante, ce qui est attendu pour un mélange réfrigérant où un composant est plus volatil que l'autre.

Les deux modèles, PR-vdW et SRK-vdW, fournissent des résultats similaires qui s'ajustent bien aux données expérimentales, bien que de légères différences puissent apparaître dans certaines plages de compositions ou de températures élevées.

Le modèle PR-vdW est efficace pour prédire l'équilibre thermodynamique dans des systèmes de fluides non idéaux, et les résultats montrent que ce modèle est particulièrement bien adapté aux mélanges comme le R134a et le R1336mzz.

Le modèle SRK-vdW, souvent utilisé pour les systèmes à hydrocarbures, montre également une bonne capacité à reproduire les courbes d'équilibre pour ce mélange réfrigérant.

Les résultats montrent une corrélation convaincante entre les données expérimentales et les calculs théoriques, validant ainsi l'utilisation des modèles PR-vdW et SRK-vdW pour le système R134a + R1336mzz. Ces modèles sont adaptés pour modéliser et optimiser des processus impliquant des mélanges réfrigérants, offrant une base fiable pour la conception et l'analyse de systèmes thermodynamiques.

Tableau III.7. Ci-dessous illustrent les valeurs des biais et des MRD pour chaque isotherme des systèmes binaires.

T/K	PR-vdW				SRK-vdW			
	MRDP	MRD _{y₁}	BIASP	BIAS _{y₁}	MRDP	MRD _{y₁}	BIASP	BIAS _{y₁}
R134a + R1336mzz[1]								

313,24 K	0,51	0,97	0,03	-0,63	1,99	2,00	-0,57	-0,83
333,19 K	0,37	0,97	0,03	-0,34	0,93	1,51	-0,27	-0,10
353,15 K	0,55	0,43	0,34	0,24	0,10	0,61	-0,01	0,50

Les résultats des calculs montrent des différences entre les modèles PR–vdW et SRK–vdW en termes de précision pour la prédiction des propriétés des phases liquide et vapeur.

Pour le modèle PR–vdW, les valeurs des MRD pour la phase liquide varient entre 0,37 % (à 333,19 K) et 0,55 % (à 353,15 K), tandis que pour la phase vapeur, elles atteignent un maximum de 0,97 % aux températures de (313,24 et 333,19) K. Les biais observés vont de – (0,63 à 0,34)%, indiquant des variations positives et négatives selon la température et la phase considérée.

Le modèle SRK–vdW présente des MRD légèrement plus élevés pour la phase liquide, allant de 0,10 % (à 353,15 K) à 1,99 % (à 313,24 K). Pour la phase vapeur, les MRD se situent entre 0,61 % (à 353,15 K) et 2,00 % (à 313,24 K). Les biais varient entre (-0,83 et 0,50)%, ce qui démontre une certaine stabilité dans les prévisions des phases malgré des valeurs plus élevées que le modèle PR–vdW.

Ainsi, bien que le modèle PR–vdW offre une meilleure précision pour la phase liquide à certaines températures, comme à 333,19 K avec un MRDP de 0,37 %, le modèle SRK–vdW se distingue par une cohérence générale, notamment avec des MRD relativement constants pour la phase vapeur, culminant à 2,00 % à 313,24 K.

III.2.4. Système R600a +R1243zf:

Les valeurs PTxy calculées par l'équation d'état de PR et SRK associée avec la règle de mélange classique de vdW sont dressées dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.8: Equilibre liquide-vapeur pour le système **R600a +R1243zf**
(Equation d'état de PR et SRK avec règle de mélange classique de vdW).

Données Expérimentales			Calculées avec le modèle PR–vdW				Calculées avec le modèle SRK–vdW			
P_{exp}/MPa	x_{1exp}	y_{1exp}	P_{cal}/MPa	y_{1cal}	$\Delta P/\text{MPa}$	Δy_1	P_{cal}/MPa	y_{1cal}	$\Delta P/\text{MPa}$	Δy_1
R600a +R1243zf [3]										
T =253,15 K										
0,1262	0,0000	0,0000	0,1265	0,0000	-0,0003	0,0000	0,1263	0,0000	-0,0001	0,0000
0,1314	0,1425	0,1628	0,1321	0,1605	-0,0007	0,0023	0,1321	0,1615	-0,0007	0,0013
0,1322	0,2153	0,2201	0,1327	0,2153	-0,0005	0,0048	0,1327	0,2159	-0,0005	0,0042
0,1323	0,2549	0,2473	0,1325	0,2408	-0,0002	0,0065	0,1326	0,2410	-0,0003	0,0063
0,1323	0,2937	0,2719	0,1322	0,2637	0,0001	0,0082	0,1322	0,2634	0,0001	0,0085

0,1316	0,3278	0,2943	0,1317	0,2825	-0,0001	0,0118	0,1317	0,2818	-0,0001	0,0125
0,1279	0,4666	0,3699	0,1282	0,3523	-0,0003	0,0176	0,1283	0,3498	-0,0004	0,0201
0,1224	0,6093	0,4419	0,1221	0,4266	0,0003	0,0153	0,1222	0,4219	0,0002	0,0200
0,1037	0,8452	0,6256	0,1014	0,6277	0,0023	-0,0021	0,1012	0,6201	0,0025	0,0055
0,0725	1,0000	1,0000	0,0728	1,0000	-0,0003	0,0000	0,0717	1,0000	0,0008	0,0000

T= 263,15 K

0,1870	0,0000	0,0000	0,1871	0,0000	-0,0001	0,0000	0,1877	0,0000	-0,0007	0,0000
0,1942	0,1408	0,1579	0,1950	0,1576	-0,0008	0,0003	0,1953	0,1563	-0,0011	0,0016
0,1950	0,2151	0,2170	0,1958	0,2143	-0,0008	0,0027	0,1959	0,2126	-0,0009	0,0044
0,1950	0,2558	0,2467	0,1955	0,2410	-0,0005	0,0057	0,1956	0,2392	-0,0006	0,0075
0,1950	0,2942	0,2704	0,1949	0,2641	0,0001	0,0063	0,1950	0,2618	0,0000	0,0086
0,1938	0,3303	0,2940	0,1941	0,2846	-0,0003	0,0094	0,1942	0,2825	-0,0004	0,0115
0,1884	0,4809	0,3762	0,1883	0,3628	0,0001	0,0134	0,1881	0,3603	0,0003	0,0159
0,1801	0,6169	0,4492	0,1791	0,4370	0,0010	0,0122	0,1789	0,4341	0,0012	0,0151
0,1506	0,8513	0,6473	0,1482	0,6452	0,0024	0,0021	0,1477	0,6423	0,0029	0,0050
0,1085	1,0000	1,0000	0,1085	1,0000	0,0000	0,0000	0,1076	1,0000	0,0009	0,0000

T =273,15 K

0,2681	0,0000	0,0000	0,2682	0,0000	-0,0001	0,0000	0,2700	0,0000	-0,0019	0,0000
0,2778	0,1411	0,1565	0,2786	0,1558	-0,0008	0,0007	0,2794	0,1529	-0,0016	0,0036
0,2786	0,2152	0,2149	0,2796	0,2130	-0,0010	0,0019	0,2800	0,2097	-0,0014	0,0052
0,2785	0,2557	0,2464	0,2792	0,2401	-0,0007	0,0063	0,2794	0,2368	-0,0009	0,0096
0,2776	0,2939	0,2697	0,2783	0,2638	-0,0007	0,0059	0,2784	0,2606	-0,0008	0,0091
0,2761	0,3315	0,2928	0,2770	0,2858	-0,0009	0,0070	0,2770	0,2826	-0,0009	0,0102
0,2683	0,4822	0,3804	0,2683	0,3672	0,0000	0,0132	0,2679	0,3649	0,0004	0,0155
0,2560	0,6174	0,4593	0,2550	0,4441	0,0010	0,0152	0,2543	0,4428	0,0017	0,0165
0,2093	0,8757	0,6819	0,2054	0,6857	0,0039	-0,0038	0,2045	0,6864	0,0048	-0,0045
0,1570	1,0000	1,0000	0,1566	1,0000	0,0004	0,0000	0,1562	1,0000	0,0008	0,0000

T= 283,15 K

0,3735	0,0000	0,0000	0,3738	0,0000	-0,0003	0,0000	0,3775	0,0000	-0,0040	0,0000
0,3856	0,1398	0,1510	0,3870	0,1522	-0,0014	-0,0012	0,3884	0,1481	-0,0028	0,0029
0,3864	0,2156	0,2117	0,3879	0,2114	-0,0015	0,0003	0,3886	0,2070	-0,0022	0,0047
0,3857	0,2553	0,2458	0,3873	0,2386	-0,0016	0,0072	0,3876	0,2343	-0,0019	0,0115
0,3849	0,2948	0,2696	0,3859	0,2639	-0,0010	0,0057	0,3860	0,2598	-0,0011	0,0098
0,3828	0,3336	0,2933	0,3839	0,2873	-0,0011	0,0060	0,3838	0,2835	-0,0010	0,0098
0,3714	0,4822	0,3869	0,3714	0,3712	0,0000	0,0157	0,3705	0,3691	0,0009	0,0178
0,3538	0,6177	0,4636	0,3525	0,4518	0,0013	0,0118	0,3510	0,4517	0,0028	0,0119
0,2888	0,8760	0,7001	0,2827	0,7038	0,0061	-0,0037	0,2815	0,7072	0,0073	-0,0071

0,2207	1,0000	1,0000	0,2197	1,0000	0,0010	0,0000	0,2201	1,0000	0,0006	0,0000
T=293.15 K										
0.5072	0.0000	0.0000	0.5085	0.0000	-0.0013	0.0000	0.5145	0.0000	-0.0073	0.0000
0.5221	0.1400	0.1487	0.5244	0.1497	-0.0023	-0.0010	0.5267	0.1450	-0.0046	0.0037
0.5226	0.2213	0.2168	0.5251	0.2136	-0.0025	0.0032	0.5261	0.2086	-0.0035	0.0082
0.5216	0.2573	0.2425	0.5240	0.2387	-0.0024	0.0038	0.5245	0.2339	-0.0029	0.0086
0.5195	0.2956	0.2699	0.5220	0.2639	-0.0025	0.0060	0.5220	0.2594	-0.0025	0.0105
0.5179	0.3358	0.2923	0.5190	0.2891	-0.0011	0.0032	0.5186	0.2850	-0.0007	0.0073
0.5013	0.4869	0.3877	0.5007	0.3784	0.0006	0.0093	0.4991	0.3766	0.0022	0.0111
0.4776	0.6169	0.4783	0.4754	0.4594	0.0022	0.0189	0.4731	0.4602	0.0045	0.0181
0.3891	0.8796	0.7079	0.3800	0.7213	0.0091	-0.0134	0.3786	0.7265	0.0105	-0.0186
0.3022	1.0000	1.0000	0.3007	1.0000	0.0015	0.0000	0.3024	1.0000	-0.0002	0.0000

Les résultats obtenus pour le système R600a +R1243zf sont présentés comme suit :

➤ Cas de l'équation d'état de PR :

Les résultats ont été implantés dans les Figures III.7 ci-dessous :

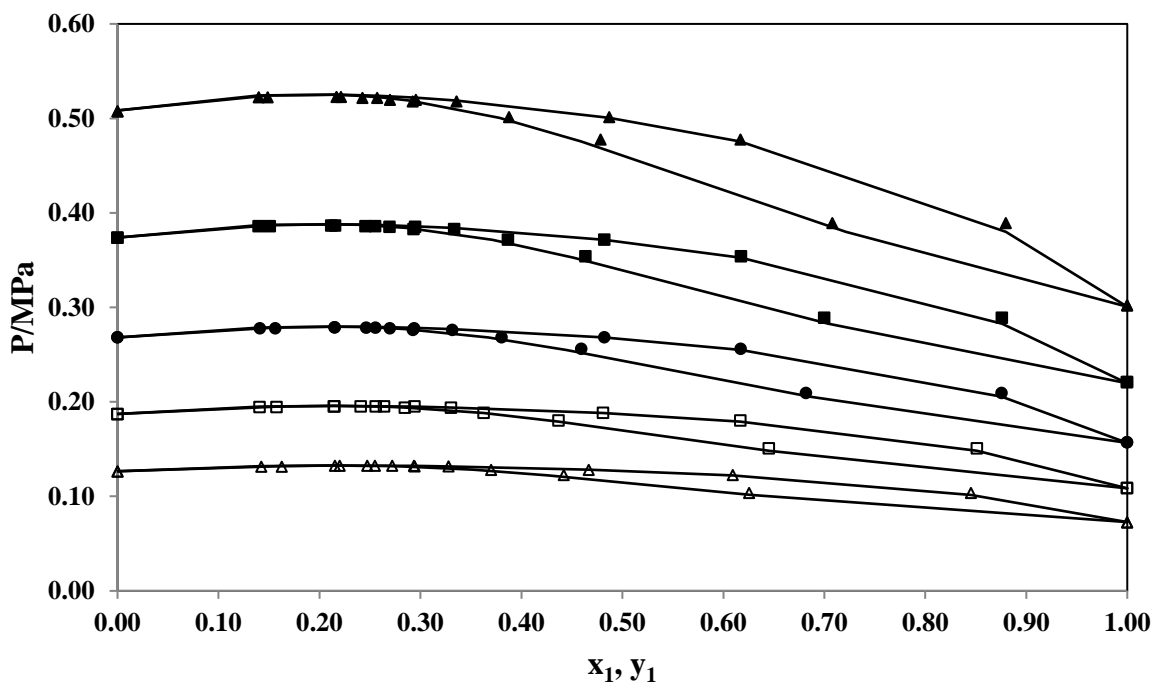


Fig. III.4.a. Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R600a +R1243zf Données expérimentales [3] : Δ) 253,15 K; (\square) 263,15 K; (\bullet) 273,15 K; (\blacksquare) 283,15 K; (\blacktriangle) 293,15 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle PR-vdW : (—).

Les résultats obtenus pour le système R600a +R1243zf sont présentés comme suit :

- Cas de l'équation d'état de SRK :

Les résultats ont été implantés dans les Figures III.8 ci-dessous :

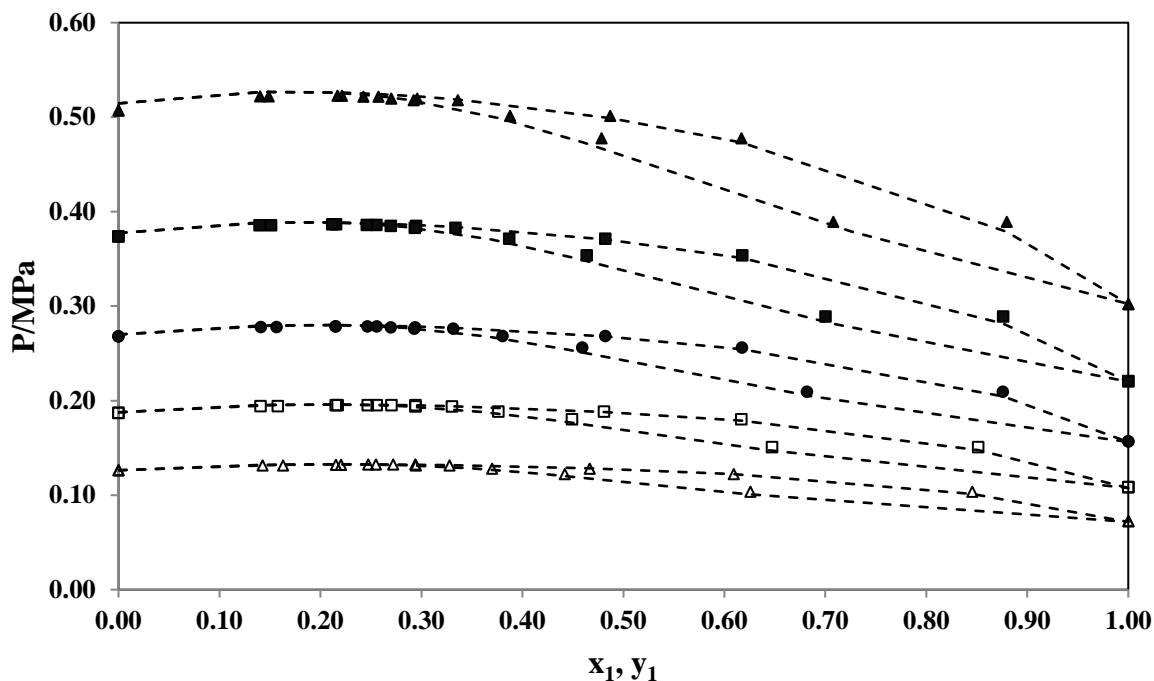


Fig. III.4.b. Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R600a +R1243zf. Données expérimentales [3] : (Δ) 253,15 K; (\square) 263,15 K; (\bullet) 273,15 K; (\blacksquare) 283,15 K; (\blacktriangle) 293,15 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle PR-vdW : (...).

Les résultats de l'analyse de l'équilibre vapeur-liquide du système binaire R600a + R1243zf, utilisant les modèles thermodynamiques PR-vdW (Peng-Robinson avec la règle de mélange de van der Waals) et SRK-vdW (Soave-Redlich-Kwong avec la même règle de mélange), montrent une bonne concordance avec les données expérimentales disponibles. Les diagrammes P-x-y, qui représentent la pression en fonction de la fraction molaire du composant le plus volatil à différentes températures (de 253,15 à 293,15) K, illustrent clairement la correspondance entre les courbes calculées et les valeurs expérimentales. Les points expérimentaux, marqués par des symboles, coïncident de manière satisfaisante avec les courbes d'ébullition et de rosée obtenues grâce aux modèles PR-vdW et SRK-vdW, sur toute la gamme des compositions étudiées. Cette bonne corrélation souligne la précision des modèles dans la représentation du comportement thermodynamique du mélange R600a + R1243zf, ce qui est crucial pour des applications industrielles, telles que la réfrigération, où la connaissance des propriétés d'équilibre est essentielle pour l'optimisation des processus.

Tableau III.9. Ci-dessous illustrent les valeurs des biais et des MRD pour chaque isotherme des systèmes binaires.

T/K	PR–vdW				SRK–vdW			
	MRDP	MRD _{y1}	BIASP	BIAS _{y1}	MRDP	MRD _{y1}	BIASP	BIAS _{y1}
R600a + R1234zf[3]								
253,15 K	0,46	2,73	0,05	2,64	0,54	2,93	0,21	2,93
263,15 K	0,35	1,98	0,10	1,98	0,55	2,69	0,17	2,69
273,15 K	0,40	1,98	0,10	1,84	0,63	2,98	0,09	2,81
283,15 K	0,47	1,98	0,11	1,56	0,72	3,00	0,04	2,74
293,15 K	0,57	1,91	0,11	1,27	0,83	3,18	-0,01	2,53

Les données montrent que les modèles PR–vdW et SRK–vdW offrent des résultats comparables aux observations expérimentales pour une large gamme de températures. En particulier, le modèle PR–vdW semble offrir une précision supérieure pour les phases liquides avec des MRD inférieurs, comme à 263,15 K avec un MRDP de 0,35 %. En revanche, le modèle SRK–vdW présente des MRD légèrement plus élevés pour les phases liquides, mais reste cohérent pour la phase vapeur, atteignant un MRD_{y1} maximal de 3,18 % à 293,15 K. Ces résultats confirment l'utilité des deux modèles pour des prédictions fiables dans des conditions variées de température et de pression.

III.3.Approche dissymétrique (ϕ - γ) :

Le calcul du bilan liquide-vapeur en utilisant des modèles d'équilibre liquide-vapeur basés sur des coefficients d'activité tels que NRTL (Non-RandomTwoLiquid) ou Wilson est un concept important en génie chimique, particulièrement pour la conception et l'optimisation des procédés de séparation. Ces modèles sont utilisés pour prédire le comportement des mélanges liquides-vapeurs, en prenant en compte les interactions non idéales entre les composants.

La méthode (ϕ - γ) est une approche plus générale qui peut être utilisée pour modéliser les phénomènes de phase dans les mélanges liquides-vapeurs, en prenant en compte les effets d'asymétrie et de non-idéalité. Les modèles tels que NRTL et Wilson peuvent être utilisés dans ce cadre pour estimer les coefficients d'activité, qui reflètent les interactions entre les différents composants du mélange.

III.3.1.Modèle NRTL

III.3.1.1.Système R600a + R1234z(E):

III.2.1.1.1 Paramètres d'interactions du modèle NRTL :

Tableau III.10: Paramètres d'interactions obtenus pour le modèle NRTL.

	T(K)	τ_{12}	τ_{21}
NRTL	353,15	401,25	359,15
	343,15	385,83	322,40
	333,15	358,41	297,80
	323,15	338,08	260,20
	313,15	319,57	233,60
	303,15	308,15	209,22

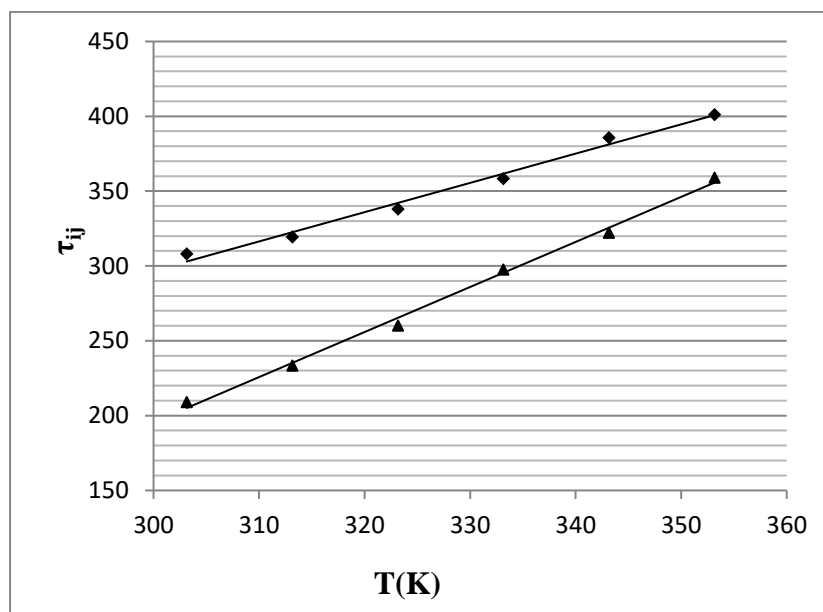


Fig. III.5. Evolution des paramètres d'interaction τ_{12} (\blacktriangle) et τ_{21} (\blacklozenge) en fonction de la Température modèle thermodynamique NRTL.

La Figure III.5 illustre la variation des paramètres d'interaction τ_{ij} en relation avec la température. Il est notable que :

- Dans la plage de **303,15 à 353,15 K**, une corrélation significative des paramètres est observée. Aucune disparité significative de qualité n'a été constatée entre les deux ensembles de données.
- Les équations qui décrivent la dépendance en température des paramètres d'interaction binaires sont formulées comme suit :

$$\tau_{12} = 1,956 T - 289,9$$

$$\tau_{21} = 3,010 T - 707,4$$

Les valeurs **PTxy** calculées par l'équation d'état de **PR** associée avec la règle de mélange classique de **vdW**. Les coefficients d'activité sont obtenus par le modèle **NRTL** dans la phase liquide sont dressés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.11: Equilibre liquide-vapeur pour le système **R600a + R1234z(E)** (Equation d'état de **PR** avec les coefficients d'activité **NRTL**).

Expérimentales			Calculées Avec le modèle PR–vdW–NRTL				Calculées avec le modèle SRK–vdW–NRTL				
P_{exp}/MPa	x_{1exp}	y_{1exp}	P_{cal}/MPa	y_{1cal}	$\Delta P/\text{MPa}$	Δy_1	P_{cal}/MPa	y_{1cal}	$\Delta P/\text{MPa}$	Δy_1	
R600a + R1234z(E)[2]											
$T=353,15\text{K}$											
0,8592	0,0000	0,0000	0,8692	0,0000	-0,0100	0,0000	0,8591	0,0000	0,0001	0,0000	
0,9739	0,0510	0,1320	0,9751	0,1316	-0,0012	0,0004	0,9742	0,1349	-0,0003	-0,0029	
1,1664	0,1530	0,3020	1,1651	0,3012	0,0013	0,0008	1,1648	0,3080	0,0016	-0,0060	
1,3054	0,2550	0,4150	1,3071	0,4150	-0,0017	0,0000	1,3081	0,4129	-0,0027	0,0021	
1,4402	0,4080	0,5300	1,4400	0,5312	0,0002	-0,0012	1,4384	0,5233	0,0018	0,0067	
1,5260	0,6460	0,6670	1,5258	0,6651	0,0002	0,0019	1,5255	0,6679	0,0005	-0,0009	
1,5267	0,6710	0,6710	1,5252	0,6721	0,0015	-0,0011	1,5280	0,6834	-0,0013	-0,0124	
1,5289	0,7300	0,7250	1,5277	0,7222	0,0012	0,0028	1,5279	0,7221	0,0010	0,0029	
1,5139	0,7980	0,7710	1,5152	0,7700	-0,0013	0,0010	1,5149	0,7726	-0,0010	-0,0016	
1,4405	0,9210	0,8850	1,4419	0,8814	-0,0014	0,0036	1,4401	0,8930	0,0004	-0,0080	
1,3434	1,0000	1,0000	1,3434	1,0000	0,0000	0,0000	1,3435	1,0000	-0,0001	0,0000	
$T = 343,15 \text{ K}$											
0,6713	0,0000	0,0000	0,6713	0,0000	0,0000	0,0000	0,6713	0,0000	0,0000	0,0000	
0,9498	0,1580	0,3400	0,9477	0,3399	0,0021	0,0001	0,9497	0,3397	0,0001	0,3399	
1,0626	0,2660	0,4500	1,0633	0,4523	-0,0007	-0,0023	1,0632	0,4505	-0,0006	0,4506	
1,1651	0,4110	0,5510	1,1641	0,5551	0,0010	-0,0041	1,1640	0,5507	0,0011	0,5499	
1,2311	0,6210	0,6680	1,2300	0,6669	0,0011	0,0011	1,2308	0,6683	0,0003	0,6677	
1,2321	0,6400	0,6820	1,2301	0,6799	0,0020	0,0021	1,2337	0,6784	-0,0016	0,6836	

1,2344	0,6820	0,6950	1,2312	0,7019	0,0032	-0,0069	1,2354	0,7008	-0,0010	0,6960
1,2371	0,7300	0,7290	1,2323	0,7263	0,0048	0,0027	1,2354	0,7275	0,0017	0,7273
1,2270	0,7970	0,7710	1,2256	0,7771	0,0014	-0,0061	1,2268	0,7695	0,0002	0,7708
1,1702	0,9200	0,8800	1,1699	0,8813	0,0003	-0,0013	1,1704	0,8808	-0,0002	0,8802
1,0874	1,0000	1,0000	1,0875	1,0000	-0,0001	0,0000	1,0874	1,0000	0,0000	1,0000

T =333,15 K

0,5174	0,0000	0,0000	0,5174	0,0000	0,0000	0,0000	0,5174	0,0000	0,0000	0,0000
0,6846	0,0970	0,2880	0,6832	0,2866	0,0014	0,0014	0,6848	0,2853	-0,0002	0,0027
0,7594	0,1590	0,3760	0,7581	0,3745	0,0013	0,0015	0,7587	0,3790	0,0007	-0,0030
0,8525	0,2690	0,4770	0,8500	0,4760	0,0025	0,0010	0,8541	0,4768	-0,0016	0,0002
0,9313	0,4110	0,5680	0,9277	0,5655	0,0036	0,0025	0,9292	0,5667	0,0021	0,0013
0,9798	0,6220	0,6790	0,9801	0,6764	-0,0003	0,0026	0,9813	0,6791	-0,0015	-0,0001
0,9824	0,6520	0,6940	0,9869	0,6921	-0,0045	0,0019	0,9841	0,6930	-0,0017	0,0010
0,9849	0,6780	0,7010	0,9831	0,7030	0,0018	-0,0020	0,9850	0,7049	-0,0001	-0,0039
0,9891	0,7300	0,7300	0,9836	0,7281	0,0055	0,0019	0,9862	0,7299	0,0029	0,0001
0,9805	0,7960	0,7710	0,9800	0,7698	0,0005	0,0012	0,9811	0,7673	-0,0006	0,0037
0,9390	0,9180	0,8750	0,9373	0,8780	0,0017	-0,0030	0,9391	0,8771	-0,0001	-0,0021
0,8690	1,0000	1,0000	0,8690	1,0000	0,0000	0,0000	0,8690	1,0000	0,0000	0,0000

T =323,15 K

0,3918	0,0000	0,0000	0,3918	0,0000	0,0000	0,0000	0,3918	0,0000	0,0000	0,0000
0,5373	0,0930	0,3090	0,5361	0,2991	0,0012	0,0099	0,5372	0,3002	0,0001	0,0088
0,5765	0,1420	0,3780	0,5750	0,3801	0,0015	-0,0021	0,5766	0,3878	-0,0001	-0,0098
0,6804	0,2690	0,5100	0,6778	0,5089	0,0026	0,0011	0,6803	0,5082	0,0001	0,0018
0,7339	0,4130	0,5850	0,7344	0,5777	-0,0005	0,0073	0,7339	0,5828	0,0000	0,0022
0,7750	0,6310	0,6820	0,7763	0,6789	-0,0013	0,0031	0,7748	0,6867	0,0002	-0,0047
0,7775	0,6790	0,7100	0,7787	0,7077	-0,0012	0,0023	0,7790	0,7094	-0,0015	0,0006

0,7811	0,7290	0,7340	0,7851	0,7291	-0,0040	0,0049	0,7798	0,7340	0,0013	0,0000
0,7786	0,7730	0,7610	0,7677	0,7593	0,0109	0,0017	0,7777	0,7576	0,0009	0,0034
0,7750	0,7960	0,7720	0,7769	0,7701	-0,0019	0,0019	0,7760	0,7712	-0,0010	0,0008
0,7427	0,9170	0,8710	0,7439	0,8679	-0,0012	0,0031	0,7427	0,8736	0,0000	-0,0026
0,6846	1,0000	1,0000	0,6845	1,0000	0,0001	0,0000	0,6846	1,0000	0,0000	0,0000

T =313,15 K

0,2895	0,0000	0,0000	0,2895	0,0000	0,0000	0,0000	0,2895	0,0000	0,0000	0,0000
0,4630	0,1660	0,4360	0,4621	0,4372	0,0009	-0,0012	0,4629	0,4353	0,0001	0,0007
0,5195	0,2610	0,5240	0,5203	0,5189	-0,0008	0,0051	0,5205	0,5268	-0,0010	-0,0028
0,5325	0,2820	0,5420	0,5313	0,5434	0,0012	-0,0014	0,5321	0,5402	0,0004	0,0018
0,5688	0,4160	0,6040	0,5643	0,6089	0,0045	-0,0049	0,5674	0,6033	0,0014	0,0007
0,5957	0,6220	0,6890	0,5912	0,6803	0,0045	0,0087	0,5963	0,6895	-0,0006	-0,0005
0,5972	0,6510	0,7020	0,5951	0,7050	0,0021	-0,0030	0,5983	0,7022	-0,0011	-0,0002
0,5988	0,6810	0,7150	0,5900	0,7190	0,0388	-0,0040	0,5997	0,7156	-0,0009	-0,0006
0,6021	0,7300	0,7390	0,6001	0,7356	0,0020	0,0034	0,6006	0,7381	0,0015	0,0009
0,6002	0,7730	0,7600	0,6000	0,7599	0,0002	0,0001	0,5997	0,7596	0,0005	0,0004
0,5760	0,9160	0,8680	0,5744	0,8660	0,0016	0,0020	0,5762	0,8684	-0,0002	-0,0004
0,5288	1,0000	1,0000	0,5301	1,0000	-0,0013	0,0000	0,5288	1,0000	0,0000	0,0000
0,2895	0,0000	0,0000	0,2895	0,0000	0,0000	0,0000	0,2895	0,0000	0,0000	0,0000

T =303,15 K

0,2106	0,0000	0,0000	0,2106	0,0000	0,0000	0,0000	0,2106	0,0000	0,0000	0,0000
0,3187	0,1000	0,3670	0,3180	0,3661	0,0007	0,0009	0,3186	0,3667	0,0001	0,0003
0,4029	0,2800	0,5550	0,4079	0,5534	-0,0050	0,0016	0,4045	0,5559	-0,0016	-0,0009
0,4325	0,4140	0,6040	0,4285	0,6015	0,0040	0,0025	0,4295	0,6029	0,0030	0,0011
0,4545	0,6210	0,6910	0,4556	0,6899	-0,0011	0,0011	0,4551	0,6898	-0,0006	0,0012
0,4553	0,6540	0,7030	0,4543	0,7000	0,0010	0,0030	0,4565	0,7045	-0,0012	-0,0015

0,4555	0,6820	0,7150	0,4513	0,7147	0,0042	0,0003	0,4575	0,7170	-0,0020	-0,0020
0,4591	0,7570	0,7530	0,4556	0,7508	0,0035	0,0022	0,4576	0,7513	0,0015	0,0017
0,4577	0,7920	0,7700	0,4563	0,7679	0,0014	0,0021	0,4564	0,7692	0,0013	0,0008
0,4418	0,9150	0,8640	0,4400	0,8559	0,0018	0,0081	0,4423	0,8649	-0,0005	-0,0009
0,4045	1,0000	1,0000	0,4040	1,0000	0,0005	0,0000	0,4060	1,0000	-0,0015	0,0000

Les résultats obtenus pour le système **R600a + R1234z(E)** sont présentés comme suit :

➤ Cas de l'équation d'état de **PR-vdW-NRTL** :

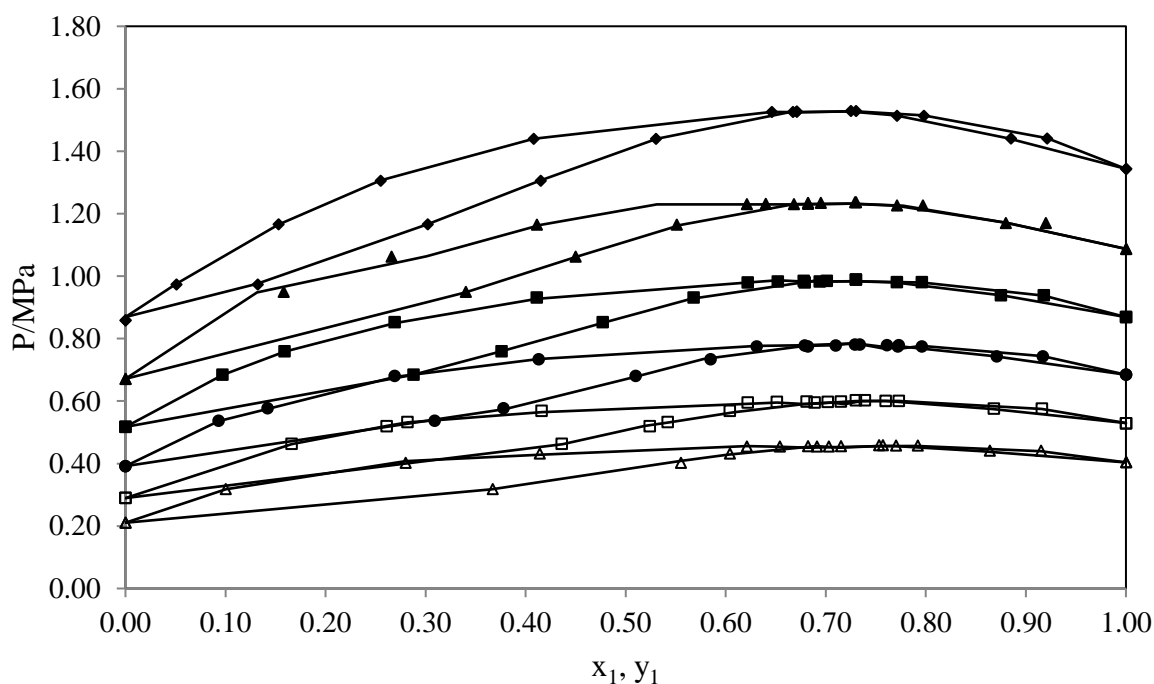


Fig. III.6.a. Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R600a+R1234ze (E) Données expérimentales [2] : (Δ) 303,15 K; (\square) 313,15 K; (\bullet) 323,15 K; (\blacksquare) 333,15 K ;(\blacktriangle) 343,15 K (\blacklozenge); 353,15 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle PR-vdW-NRTL: (—).

➤ Cas de l'équation d'état de **SRK-vdW-NRTL** :

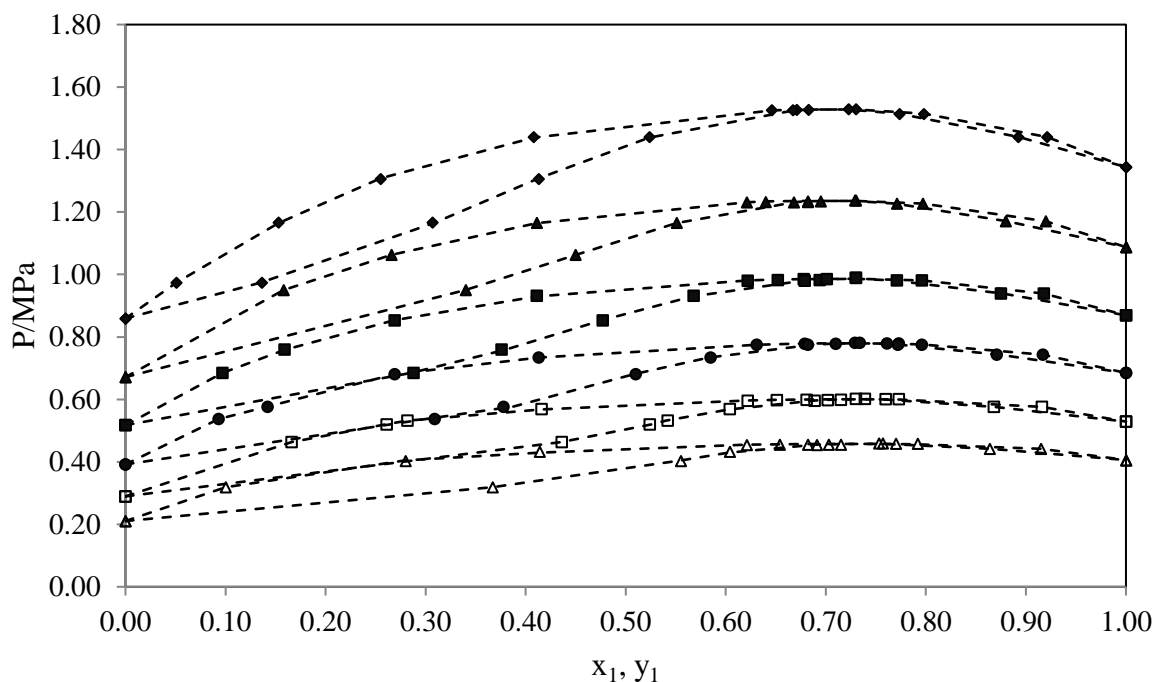


Fig. III.6.b. Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R600a+R1234ze (E) Données expérimentales [2] : (Δ) 303,15 K; (\square) 313,15 K; (\bullet) 323,15 K; (\blacksquare) 333,15 K; (\blacktriangle) 343,15 K (\blacklozenge); 353,15 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle SRK–vdW-NRTL: (---).

Les résultats pour le système binaire R600a + R1234ze(E), utilisant les modèles thermodynamiques PR-vdW-NRTL et SRK-vdW-NRTL, montrent une bonne concordance avec les données expérimentales. Les diagrammes P-x-y représentent la pression en fonction de la fraction molaire du composant le plus volatil à différentes températures, variant de (303,15 à 353,15) K. Les courbes calculées, tracées selon les modèles PR-vdW-NRTL et SRK-vdW-NRTL, sont en adéquation avec les valeurs expérimentales marquées par des symboles, couvrant toute la gamme des compositions. Les résultats indiquent que les modèles utilisés reproduisent de manière satisfaisante les courbes d'ébullition et de rosée pour ce système, soulignant leur précision dans la modélisation du comportement thermodynamique du mélange R600a + R1234ze(E), essentiel pour des applications industrielles nécessitant une compréhension précise des propriétés d'équilibre.

Tableau III.12. Ci-dessous illustrent les valeurs des **BIAS** et des **MRD** pour chaque isotherme des systèmes binaires.

T/K	PR–vdW-NRTL				SRK–vdW-NRTL			
	MRDP	MRD _{y₁}	BIASP	BIAS _{y₁}	MRDP	MRD _{y₁}	BIASP	BIAS _{y₁}
R600a + R1234ze(E)[2]								
353,15 K	0,17	0,24	-0,12	0,15	0,07	0,22	0,00	0,07

343,15 K	0,13	0,45	0,12	-0,26	0,05	0,24	0,00	0,00
333,15 K	0,21	0,32	0,13	0,20	0,10	0,35	0,00	0,02
323,15 K	0,30	0,75	0,08	0,64	0,06	0,78	0,00	0,06
313,15 K	0,40	0,53	0,34	0,06	0,11	0,15	0,00	0,00
303,15 K	0,49	0,34	0,22	0,34	0,28	0,17	-0,03	0,00

En général, les écarts relatifs pour la phase liquide et la phase vapeur sont respectivement inférieurs à (0,49 et 0,75) % pour PR–vdW-NRTL, comme pour SRK–vdW-NRTL inférieurs à (0,28et 0,78) %.

III.3.1.3.Système R744+R152a

III.2.1.3.1 Paramètres d’interactions du modèle NRTL :

Tableau III.13:Paramètres d’interactions obtenus pour le modèle NRTL.

	T(K)	τ_{12}	τ_{21}
NRTL	258,44	5000	-2000
	278,25	2000	-2500
	298,84	-2000	3200
	308,37	-2500	4000
	323,30	-2300	3300
	343.20	500	-500

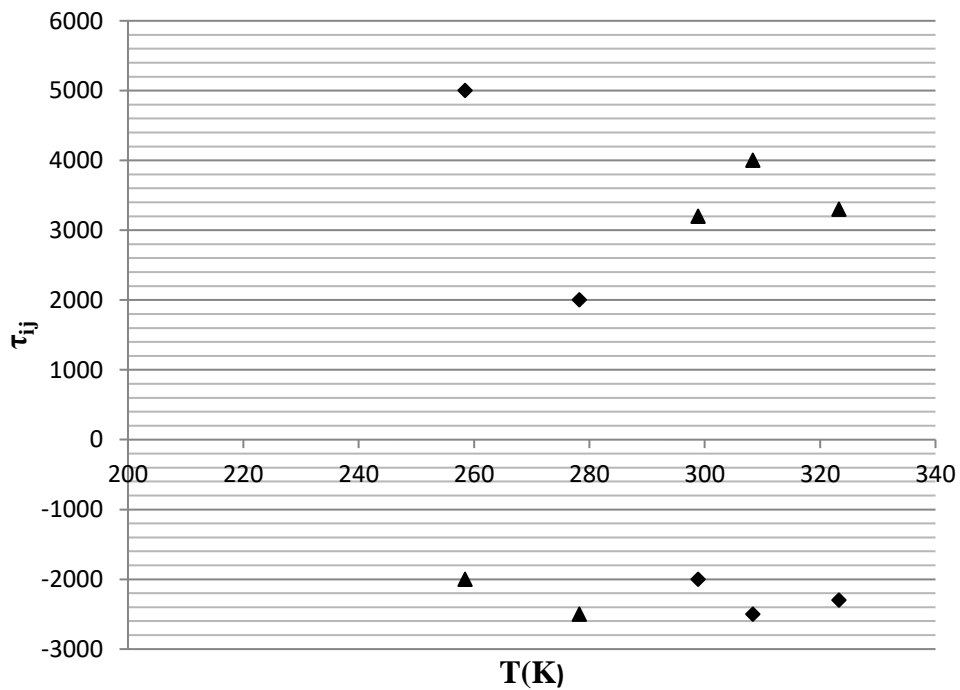


Fig. III .7. Evolution des paramètres d'interaction τ_{12} (\blacktriangle) et τ_{21} (\blacklozenge) en fonction de la Température modèle thermodynamique NRTL.

La Figure III.7 montre l'évolution des paramètres d'interaction τ_{ij} , en fonction de la température. On remarque que :

Selon les résultats, nous avons observé qu'il n'y avait aucune corrélation entre ces paramètres dans la plage de température de (258,44 à 343,20) K.

Tableau III.14: Equilibre liquide-vapeur pour le système **R744+R152a** (Equation d'état de **PR** avec les coefficients d'activité **NRTL**).

Expérimentales			Calculées Avec Le Modèle PR–vdW				Calculées Avec Le Modèle SRK–vdW			
P_{exp}/MPa	x_{1exp}	y_{1exp}	P_{cal}/MPa	y_{1cal}	$\Delta P/\text{MPa}$	Δy_1	P_{cal}/MPa	y_{1cal}	$\Delta P/\text{MPa}$	Δy_1
R744+R152a [4]										
T =258,44 K										
0,1440	0,0000	0,0000	0,1425	0,0000	0,0015	0,0000	0,1440	0,0000	0,0000	0,0000
0,3926	0,1241	0,6622	0,3915	0,6412	0,0011	0,0210	0,3904	0,5998	0,0022	0,0624
0,5887	0,2249	0,7794	0,5901	0,8063	-0,0014	-0,0269	0,6016	0,8129	-0,0129	-0,0335
0,8605	0,3586	0,8658	0,8500	0,8628	0,0105	0,0030	0,8306	0,9018	0,0299	-0,0360
1,1022	0,4748	0,9105	1,1066	0,8949	-0,0044	0,0156	1,1058	0,9098	-0,0036	0,0007
1,3363	0,5860	0,9378	1,3490	0,9373	-0,0127	0,0005	1,3629	0,9325	-0,0266	0,0053
1,5068	0,6603	0,9516	1,5187	0,9623	-0,0119	-0,0107	1,5152	0,9392	-0,0084	0,0124
1,7806	0,7793	0,9690	1,7722	0,9764	0,0084	-0,0074	1,7752	0,9764	0,0054	-0,0074
1,9646	0,8586	0,9800	1,9506	0,9688	0,0140	0,0112	1,9594	0,9779	0,0052	0,0021
2,2940	1,0000	1,0000	2,2923	1,0000	0,0017	0,0000	2,3051	1,0000	-0,0111	0,0000
T=278,25 K										
0,3117	0,0000	0,0000	0,3117	0,0000	0,0000	0,0000	0,3117	0,0000	0,0000	0,0000
0,7628	0,1424	0,6021	0,7620	0,5953	0,0008	0,0068	0,7642	0,5719	-0,0014	0,0302
1,0818	0,2416	0,7411	1,0863	0,7463	-0,0045	-0,0052	1,0799	0,7538	0,0019	-0,0127
1,4434	0,3541	0,8209	1,4555	0,8240	-0,0121	-0,0031	1,4477	0,8426	-0,0043	-0,0217
1,8158	0,4641	0,8724	1,8223	0,8670	-0,0065	0,0054	1,8266	0,8725	-0,0108	-0,0001
2,4169	0,6298	0,9217	2,4154	0,9210	0,0015	0,0007	2,4108	0,9029	0,0061	0,0188
2,7766	0,7241	0,9423	2,7703	0,9451	0,0063	-0,0028	2,7723	0,9330	0,0043	0,0093
3,3002	0,8516	0,9682	3,2793	0,9677	0,0209	0,0005	3,2977	0,9709	0,0025	-0,0027
3,6193	0,9245	0,9829	3,5988	0,9797	0,0205	0,0032	3,5921	0,9872	0,0272	-0,0043
3,9770	1,0000	1,0000	4,0021	1,0000	-0,0251	0,0000	4,0126	1,0000	-0,0356	0,0000
T =298,84 K										
0,6044	0,0000	0,0000	0,6048	0,0000	-0,0489	0,0000	0,6038	0,0000	0,0006	0,0000
0,8566	0,0539	0,2811	0,8496	0,2763	-0,0367	0,0100	0,8577	0,2555	-0,0011	0,0256
1,2006	0,1285	0,5036	1,2400	0,5029	-0,0316	0,0253	1,2201	0,4887	-0,0195	0,0149

1,5657	0,2044	0,6306	1,5103	0,6319	-0,0198	0,0283	1,5156	0,6421	0,0501	-0,0115
2,2241	0,3370	0,7570	2,1995	0,7523	-0,0020	0,0270	2,2160	0,7775	0,0081	-0,0205
2,9121	0,4707	0,8291	2,9044	0,8284	0,0038	0,0214	2,9746	0,8292	-0,0625	-0,0001
3,4703	0,5736	0,8673	3,3987	0,8698	0,0047	0,0163	3,5305	0,8549	-0,0602	0,0124
4,2183	0,6928	0,9063	4,2206	0,9100	0,0576	0,0141	4,2334	0,8933	-0,0151	0,0130
4,8098	0,7863	0,9313	4,7930	0,9321	0,0491	0,0098	4,7660	0,9322	0,0438	-0,0009
5,2691	0,8537	0,9490	5,1979	0,9459	0,0304	0,0063	5,1858	0,9605	0,0833	-0,0115
5,9322	0,9354	0,9741	5,8951	0,9691	0,0316	0,0030	5,8466	0,9856	0,0856	-0,0115
6,5026	1,0000	1,0000	6,5959	1,0000	-0,0377	0,0000	6,6157	1,0000	-0,1131	0,0000

T = 308,37 K

0,8125	0,0000	0,0000	0,8200	0,0000	-0,0075	0,0000	0,8140	0,0000	-0,0015	0,0000
1,1916	0,0722	0,3157	1,1897	0,2943	0,0019	0,0214	1,1723	0,2976	0,0193	0,0181
1,5738	0,1420	0,4969	1,5881	0,4700	-0,0143	0,0269	1,6308	0,4878	-0,0570	0,0091
1,9863	0,2148	0,6097	1,9787	0,5842	0,0076	0,0255	1,9619	0,6189	0,0244	-0,0092
2,4474	0,2950	0,6937	2,4364	0,6640	0,0110	0,0297	2,4020	0,7078	0,0454	-0,0141
3,2039	0,4194	0,7783	3,1873	0,7466	0,0166	0,0317	3,2014	0,7804	0,0025	-0,0021
3,8496	0,5197	0,8239	3,8501	0,8004	-0,0005	0,0235	3,8583	0,8163	-0,0087	0,0076
4,5178	0,6201	0,8621	4,5039	0,8467	0,0139	0,0154	4,5692	0,8521	-0,0514	0,0100
5,2406	0,7176	0,8922	5,2381	0,8816	0,0025	0,0106	5,2514	0,8920	-0,0108	0,0002
5,9377	0,7994	0,9179	5,9276	0,9045	0,0101	0,0134	5,9306	0,9252	0,0071	-0,0073
6,5836	0,8755	0,9387	6,5550	0,9280	0,0286	0,0107	6,5523	0,9473	0,0313	-0,0086
6,9820	0,9152	0,9507	6,9703	0,9459	0,0117	0,0048	6,9425	0,9514	0,0395	-0,0007
7,2005	0,9355	0,9594	7,2111	0,9579	-0,0106	0,0015	7,2405	0,9507	-0,0400	0,0087

T = 323,30 K

1,1855	0,0000	0,0000	1,1853	0,0000	0,0002	0,0000	1,1898	0,0000	-0,0043	0,0000
1,6868	0,0743	0,2788	1,6900	0,2763	-0,0032	0,0025	1,6438	0,2704	0,0430	0,0084
2,2083	0,1497	0,4515	2,1881	0,4507	0,0202	0,0008	2,3058	0,4515	-0,0975	0,0000
2,5545	0,1999	0,5295	2,5302	0,5303	0,0243	-0,0008	2,5677	0,5355	-0,0132	-0,0060
3,2220	0,2908	0,6352	3,2307	0,6369	-0,0087	-0,0017	3,1326	0,6375	0,0894	-0,0023
3,7500	0,3615	0,6909	3,7389	0,6877	0,0111	0,0032	3,6719	0,6892	0,0781	0,0017
4,4350	0,4516	0,7417	4,3991	0,7401	0,0359	0,0016	4,4117	0,7387	0,0233	0,0030
5,1337	0,5398	0,7808	5,1089	0,7814	0,0248	-0,0006	5,1977	0,7806	-0,0640	0,0002
6,0221	0,6320	0,8206	6,1097	0,8236	-0,0876	-0,0030	6,2411	0,8207	-0,2190	-0,0001
6,9335	0,7319	0,8482	7,0004	0,8466	-0,0669	0,0016	7,1356	0,8510	-0,2021	-0,0028
7,3614	0,7760	0,8546	7,2880	0,8530	0,0734	0,0016	7,3653	0,8545	-0,0039	0,0001
7,6482	0,8088	0,8522	7,4452	0,8540	0,2030	-0,0018	7,2781	0,8507	0,3701	0,0015

T = 343,20 K

1,8917	0,0000	0,0000	1,8915	0,0000	0,0002	0,0000	1,8936	0,0000	-0,0019	0,0000
2,6048	0,0826	0,2400	2,6055	0,2352	-0,0007	0,0048	2,5821	0,2386	0,0227	0,0014

3,3138	0,1628	0,3915	3,2998	0,3935	0,0140	-0,0020	3,3938	0,3934	-0,0800	-0,0019
3,9365	0,2310	0,4847	3,9700	0,4900	-0,0335	-0,0053	3,8696	0,4851	0,0669	-0,0004
4,6958	0,3117	0,5657	4,6702	0,5687	0,0256	-0,0030	4,6392	0,5630	0,0566	0,0027
5,2202	0,3651	0,6012	5,1786	0,6023	0,0416	-0,0011	5,2038	0,6019	0,0164	-0,0007
6,0298	0,4491	0,6467	6,1655	0,6386	-0,1357	0,0081	6,2406	0,6476	-0,2108	-0,0009
6,5459	0,5001	0,6640	6,6001	0,6513	-0,0542	0,0127	6,7502	0,6657	-0,2043	-0,0017
7,1663	0,5650	0,6794	7,2287	0,6781	-0,0624	0,0013	7,2664	0,6753	-0,1001	0,0041
7,4117	0,5941	0,6710	7,6899	0,6886	-0,2782	-0,0176	7,0409	0,6733	-0,0637	-0,0023

Les résultats obtenus pour le système **R744+R152a** sont présentés comme suit :

➤ Cas de l'équation d'état de **PR-vdW-NRTL** :

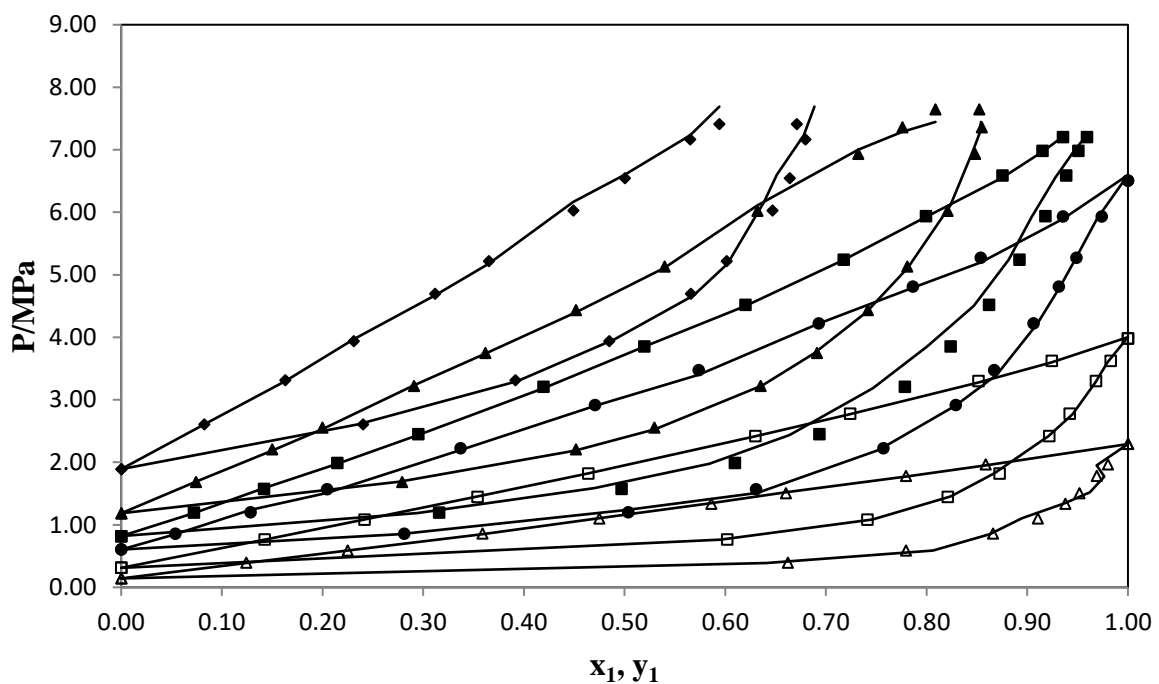


Fig. III.8.a. Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R744+R152a Données expérimentales [4] : (Δ) 258,44 K; (\square) 278,25 K; (\bullet) 298,84 K; (\blacksquare) 308,37 K; (\blacktriangle) 323,30 K (\blacklozenge); 343,20 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle PR-vdW-NRTL: (—).

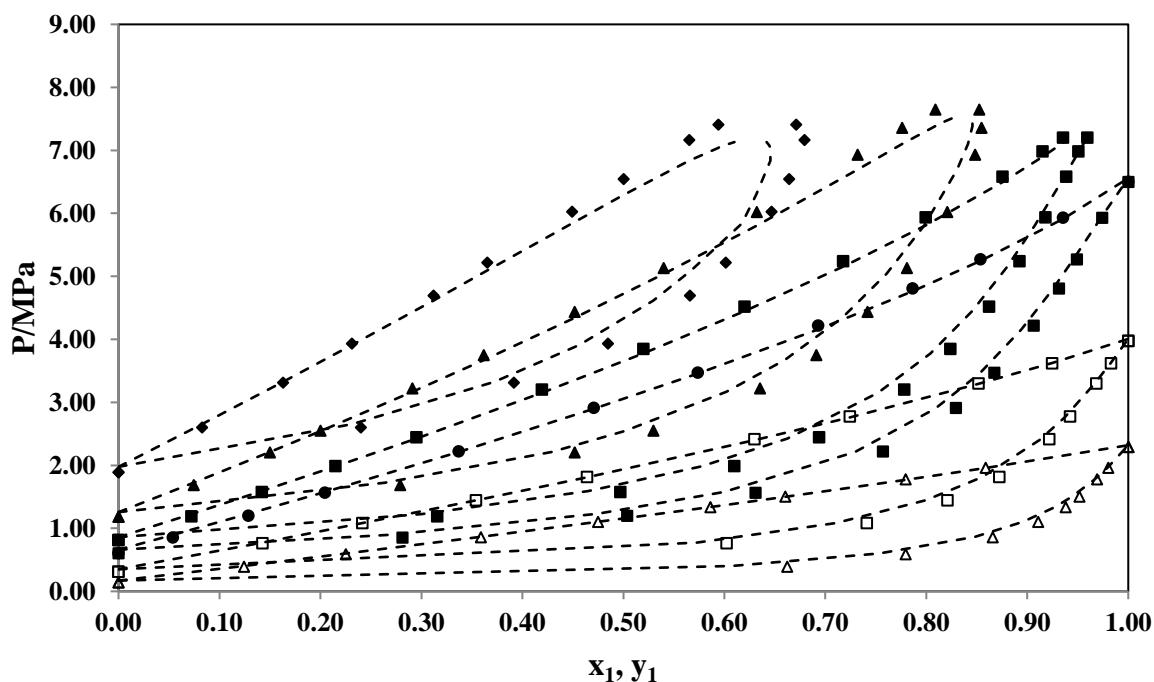


Fig. III.8.b. Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R744+R152a. Données expérimentales [4] : (Δ) 258,44 K; (\square) 278,25 K; (\bullet) 298,84 K; (\blacksquare) 308,37 K; (\blacktriangle) 323,30 K (\blacklozenge); 343,20 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle SRK–vdW-NRTL: (---).

Les graphiques **III.8.a** et **III.8.b** illustrent la variation de la pression en fonction de la fraction molaire du composant le plus volatil dans le système binaire R744 + R152a à différentes températures. Les symboles sur les courbes indiquent les valeurs expérimentales issues de la littérature, tandis que les lignes continues et discontinues représentent les résultats calculés selon les modèles thermodynamiques **PR-vdW-NRTL** et **SRK-vdW-NRTL**. L'étude de l'équilibre liquide-vapeur PTxy pour ce système a été réalisée à six isothermes distinctes : (258,44 - 278,25 - 298,84 - 308,37 - 323,30 et 343,20) K. Les modèles **PR-vdW-NRTL** et **SRK-vdW-NRTL** ont réussi à reproduire de manière satisfaisante les courbes d'ébullition et de rosée sur toute la gamme des compositions. La concordance observée entre les points calculés et les données expérimentales confirme la fiabilité des modèles pour décrire le comportement thermodynamique du mélange R744 + R152a.

Tableau III.15. Ci-dessous illustrent les valeurs des **BIAS** et des **MRD** pour chaque isotherme des systèmes binaires.

T/K	PR–vdW-NRTL				SRK-vdW-NRTL			
	MRDP	MRD _{y1}	BIASP	BIAS _{y1}	MRDP	MRD _{y1}	BIASP	BIAS _{y1}
R600a +R1243zf[3]								

258,44 K	0,62	1,47	0,14	0,14	1,02	2,60	-0,09	0,30
278,25K	0,38	0,45	-0,06	0,10	0,34	1,64	-0,06	0,37
298,84 K	1,25	0,44	0,44	0,24	1,28	2,20	-0,01	0,79
308,37 K	0,36	2,82	0,05	2,82	0,91	1,35	0,00	0,41
323,30K	0,83	0,29	0,35	0,10	2,16	0,52	-0,03	0,19
343,20 K	0,86	1,03	-0,57	0,04	1,29	0,31	-0,61	0,02

Les résultats montrent que pour le modèle PR–vdW-NRTL, les MRD pour la phase liquide ne dépassent pas 1,25 %, et pour la phase vapeur, ils restent inférieurs à 2,82 %. Le modèle SRK-vdW-NRTL, quant à lui, présente des MRD légèrement plus élevés pour la phase liquide, culminant à 2,16 % à 323,30 K, tandis que pour la phase vapeur, ils atteignent un maximum de 2,60 % à 258,44 K.

Ces observations démontrent que les deux modèles sont efficaces pour prédire les propriétés des mélanges binaires R600a + R1243zf, offrant une bonne précision sur une large gamme de températures, avec des avantages spécifiques pour chaque modèle selon la phase analysée.

III.3.1.4. Système R134a+ R1336mzz (E)

III.2.1.4.1 Paramètres d'interactions du modèle NRTL :

Tableau III.16: Paramètres d'interactions obtenus pour le modèle NRTL.

	T(K)	τ_{12}	τ_{21}
NRTL	313,24	141,56	166,33
	333,19	161,26	188,73
	353,12	164,94	193,12

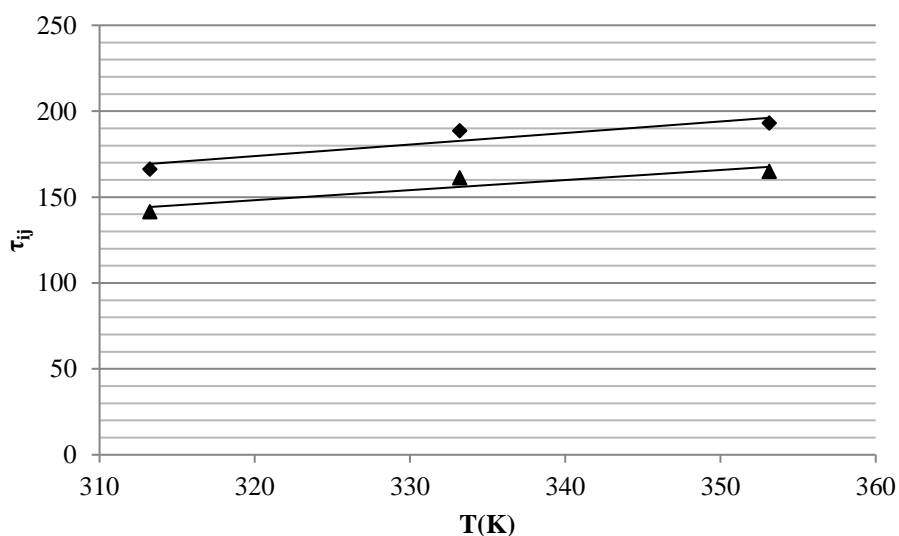


Fig. III .9. Evolution des paramètres d'interaction τ_{12} (\blacktriangle) et τ_{21} (\blacklozenge) en fonction de la Température modèle thermodynamique NRTL.

La Figure III.9 illustre la variation des paramètres d'interaction τ_{ij} en relation avec la température. Il est notable que :

- Dans la plage de **313,24 à 353,12 K**, une corrélation significative des paramètres est observée. Aucune disparité significative de qualité n'a été constatée entre les deux ensembles de données.
- Les équations qui décrivent la dépendance en température des paramètres d'interaction binaires sont formulées comme suit :

$$\tau_{12} = 0,586 T - 39,43$$

$$\tau_{21} = 0,671 T - 41,11$$

Tableau III.17: Equilibre liquide-vapeur pour le système **R134a+ R1336mzz (E)** (Equation d'état de **PR** avec les coefficients d'activité **NRTL**).

Données Expérimentales			Données calculées avec le modèle PR-vdW				Données calculées avec le modèle SRK-vdW			
P_{exp}/MPa	x_{1exp}	y_{1exp}	P_{cal}/MPa	y_{1cal}	$\Delta P/\text{MPa}$	Δy_1	P_{cal}/MPa	y_{1cal}	$\Delta P/\text{MPa}$	Δy_1
R134a+R1336mzz [1]										
T = 313,24 K										
0,3209	0,0000	0,0000	0,3209	0,0000	0,0000	0,0000	0,3264	0,0000	-0,0023	0,0000
0,4306	0,1290	0,3080	0,4299	0,2948	0,0007	0,0132	0,4201	0,2940	0,0105	0,0140
0,5288	0,2520	0,5000	0,5269	0,4981	0,0019	0,0019	0,5333	0,4930	-0,0045	0,0070
0,6327	0,4030	0,6490	0,6353	0,6513	-0,0026	-0,0023	0,6453	0,6613	-0,0126	-0,0123
0,7222	0,5340	0,7480	0,7255	0,7499	-0,0033	-0,0019	0,7300	0,7586	-0,0078	-0,0106
0,8337	0,6950	0,8480	0,8299	0,8456	0,0038	0,0024	0,8228	0,8429	0,0109	0,0051
0,8985	0,8050	0,9040	0,8973	0,8963	0,0012	0,0077	0,8776	0,8935	0,0209	0,0105
1,0197	1,0000	1,0000	1,0197	1,0000	0,0000	0,0000	0,9758	1,0000	-0,0151	0,0000
T = 333,19 K										
0,5730	0,0000	0,0000	0,5730	0,0000	0,0000	0,0000	0,5740	0,0000	-0,0010	0,0000
0,7360	0,1250	0,2700	0,7350	0,2680	0,0010	0,0020	0,7340	0,2580	0,0020	0,0120
0,9110	0,2710	0,4770	0,9110	0,4780	0,0000	-0,0010	0,9120	0,4770	-0,0010	0,0000
1,1190	0,4580	0,6590	1,1150	0,6670	0,0040	-0,0080	1,1220	0,6690	-0,0030	-0,0100
1,3120	0,6330	0,7890	1,3100	0,7890	0,0020	0,0000	1,3100	0,7900	0,0020	-0,0010
1,5090	0,8240	0,9040	1,5070	0,8970	0,0020	0,0070	1,5060	0,8950	0,0030	0,0090

1,6900	1,0000	1,0000	1,6900	1,0000	0,0000	0,0000	1,6920	1,0000	-0,0020	0,0000
T = 353,12 K										
0,9546	0,0000	0,0000	0,9546	0,0000	0,0000	0,0000	0,9692	0,0000	-0,0022	0,0000
1,2292	0,1510	0,2780	1,2255	0,2729	0,0037	0,0051	1,2205	0,2720	0,0087	0,0060
1,4885	0,3030	0,4710	1,4813	0,4730	0,0072	-0,0020	1,4927	0,4733	-0,0042	-0,0023
1,8177	0,5040	0,6570	1,8131	0,6600	0,0046	-0,0030	1,8278	0,6620	-0,0101	-0,0050
2,0626	0,6550	0,7720	2,0604	0,7696	0,0022	0,0024	2,0694	0,7686	-0,0068	0,0034
2,3279	0,8170	0,8730	2,3193	0,8750	0,0086	-0,0020	2,3028	0,8717	0,0251	0,0013
2,6483	1,0000	1,0000	2,6483	1,0000	0,0000	0,0000	2,6237	1,0000	-0,0104	0,0000

Les résultats obtenus pour le système **R134a+ R1336mzz (E)** sont présentés comme suit :

➤ Cas de l'équation d'état de **PR-vdW-NRTL** :

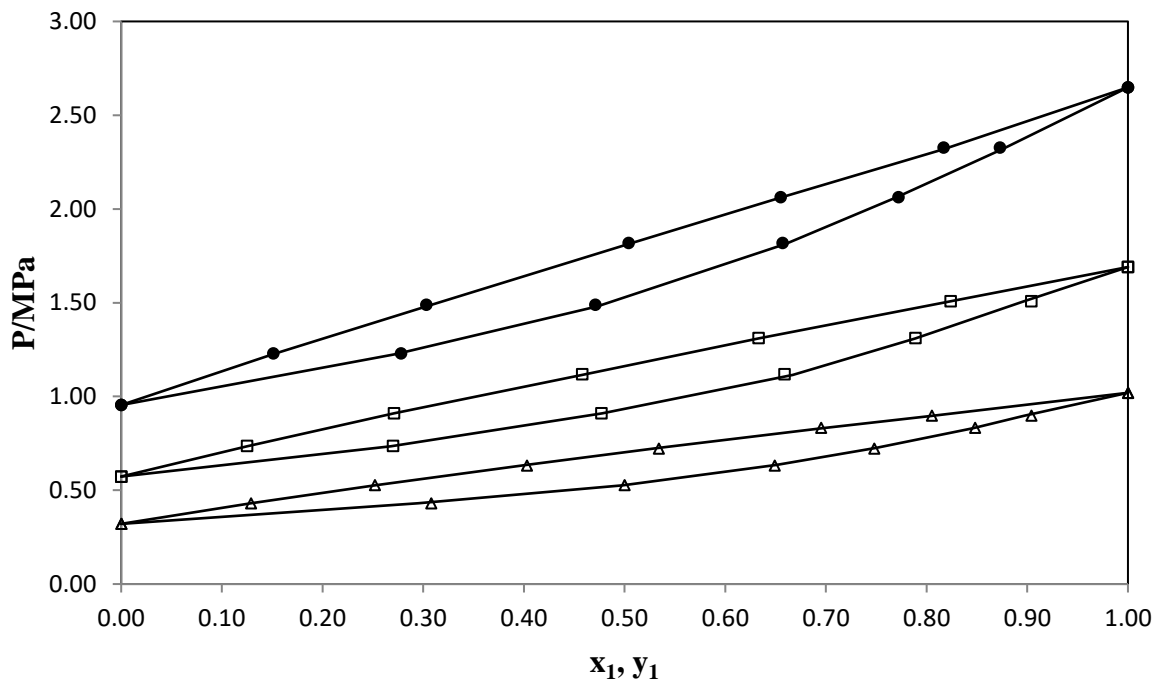


Fig. III.10.a. Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R134a+R1336mzz
Données expérimentales [1] : (Δ) 313,24 K; (\square) 333,19 K; (\bullet) 353,12 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle PR-vdW-NRTL: (—).

➤ Cas de l'équation d'état de **SRK** :

Les résultats ont été implantés dans les Figures III.6 ci-dessous :

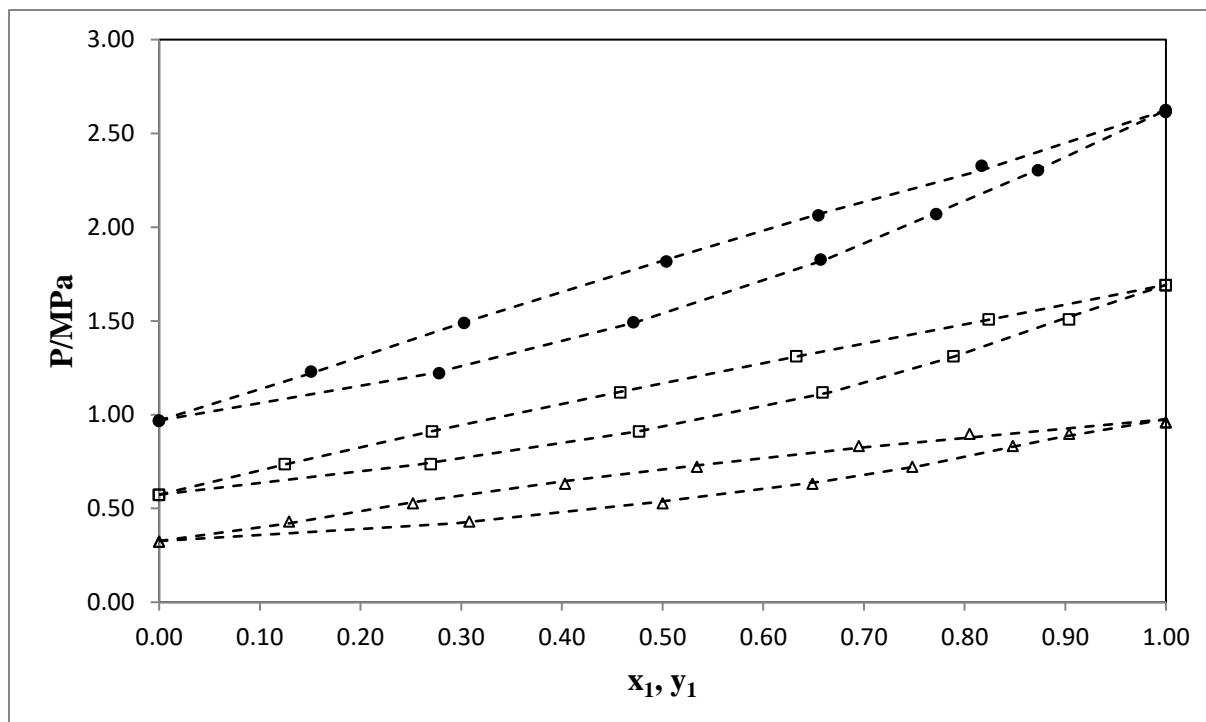


Fig. III.10.b. Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système R134a+R1336mzz
Données expérimentales [1] : (Δ) 313,24 K; (\square) 333,19 K; (\bullet) 353,12 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle SRK-vdW-NRTL: (---).

Les graphiques **III.10.a** et **III.10.b** montrent comment la pression varie en fonction de la fraction molaire du composant le plus volatil dans le système binaire R134a + R1336mzz(E) à différentes températures. Les points sur les courbes représentent les données expérimentales issues de la littérature, tandis que les lignes, qu'elles soient continues ou discontinues, correspondent aux valeurs calculées à l'aide des modèles thermodynamiques PR-vdW-NRTL et SRK-vdW-NRTL. Pour ce système, l'équilibre liquide-vapeur PTxy a été étudié à trois isothermes spécifiques : (313,24 - 333,19 - 353,12 K). Les modèles PR-vdW-NRTL et SRK-vdW-NRTL parviennent à reproduire fidèlement les courbes d'ébullition et de rosée sur toute la gamme des compositions. Cette précision est mise en évidence par la bonne correspondance entre les points calculés selon les modèles et les données expérimentales, ce qui valide leur fiabilité pour prédire les propriétés thermodynamiques de ce mélange binaire.

Tableau III.18. Ci-dessous illustrent les valeurs des **BIAS** et des **MRD** pour chaque isotherme des systèmes binaires.

T/K	PR-vdW-NRTL				SRK-vdW-NRTL			
	MRDP	MRD _{y₁}	BIASP	BIAS _{y₁}	MRDP	MRD _{y₁}	BIASP	BIAS _{y₁}
R134a+ R1336mzz (E)[1]								
313,24 K	0,33	1,07	0,04	0,87	1,67	1,84	0,36	0,73

333,19 K	0,15	0,61	0,14	0,04	0,19	1,39	0,04	0,77
353,12 K	0,30	0,65	0,30	0,21	0,59	0,80	0,12	0,30

Les résultats montrent que pour le modèle PR–vdW-NRTL, les MRD pour la phase liquide sont inférieurs à 0,33 % et pour la phase vapeur inférieurs à 1,07 %, démontrant une bonne précision, en particulier à 333,19 K où le MRDP est de seulement 0,15 %. En revanche, le modèle SRK–vdW-NRTL présente des MRD légèrement plus élevés pour la phase liquide, atteignant un maximum de 1,67 % à 313,24 K. Cependant, pour la phase vapeur, il reste en dessous de 1,84 %, avec une meilleure performance à 353,12 K où le MRDy1 est de 0,80 %.

Ces observations confirment que les deux modèles offrent une précision satisfaisante pour prédire les propriétés des mélanges binaires R134a + R1336mzz (E) sur une large plage de températures, chaque modèle ayant ses points forts selon la phase et la température considérées.

III.3.1.2. Système R600a+R1243zf

III.2.1.2.1 Paramètres d'interactions du modèle NRTL :

Tableau III.19: Paramètres d'interactions obtenus pour le modèle NRTL.

	T(K)	τ_{12}	τ_{21}
NRTL	253,15	213,56	129,63
	263,15	237,41	145,67
	273,15	261,26	161,72
	283,15	285,11	177,77
	293,15	208,96	193,82

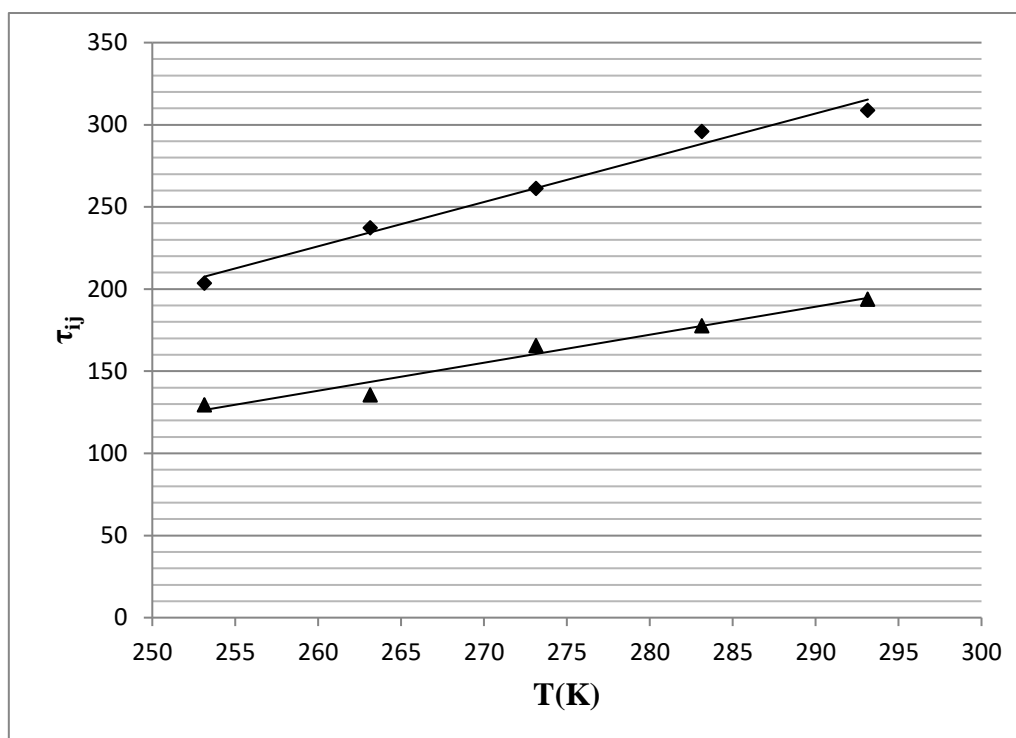


Fig.III .11. Evolution des paramètres d'interaction τ_{12} (▲) et τ_{21} (◆) en fonction de la Température modèle thermodynamique NRTL.

La Figure III.11 illustre la variation des paramètres d'interaction τ_{ij} en relation avec la température. Il est notable que :

- Dans la plage de (253,15 à 293,15) K, une corrélation significative des paramètres est observée. Aucune disparité significative de qualité n'a été constatée entre les deux ensembles de données.
- Les équations qui décrivent la dépendance en température des paramètres d'interaction binaires sont formulées comme suit :

$$\tau_{12} = 2,695 T - 474,6$$

$$\tau_{21} = 1,704 T - 305,1$$

Les valeurs PT_{xy} calculées par l'équation d'état de **PR-vdW-NRTL** et **SRK-vdW-NRTL** associée avec la règle de mélange classique de **vdW**. Les coefficients d'activité sont obtenus par le modèle **NRTL** dans la phase liquide sont dressés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.20: Equilibre liquide-vapeur pour le système **R600a+R1243zf** (Equation d'état de **PR** avec les coefficients d'activité **NRTL**).

Données Expérimentales

Données calculées avec le modèle PR–

Données calculées avec le modèle

P_{exp}/MPa	x_{1exp}	y_{1exp}	vdW				SRK-vdW			
			P_{cal}/MPa	y_{1cal}	$\Delta P/\text{MPa}$	Δy_1	P_{cal}/MPa	y_{1cal}	$\Delta P/\text{MPa}$	Δy_1
R600a +R1243zf [3]										
T =253,15 K										
0,1262	0,0000	0,0000	0,1265	0,0000	0,0000	0,0000	0,1261	0,0000	0,0001	0,0000
0,1314	0,1425	0,1628	0,1321	0,1605	-0,0002	0,0039	0,1319	0,1511	-0,0005	0,0117
0,1322	0,2153	0,2201	0,1327	0,2153	-0,0001	0,0073	0,1324	0,2177	-0,0002	0,0024
0,1323	0,2549	0,2473	0,1325	0,2408	0,0001	-0,0010	0,1322	0,2498	0,0001	-0,0025
0,1323	0,2937	0,2719	0,1322	0,2637	0,0004	-0,0064	0,1318	0,2783	0,0005	-0,0064
0,1316	0,3278	0,2943	0,1317	0,2825	0,0002	-0,0058	0,1312	0,3009	0,0004	-0,0066
0,1279	0,4666	0,3699	0,1282	0,3523	-0,0002	-0,0011	0,1280	0,3718	-0,0001	-0,0019
0,1224	0,6093	0,4419	0,1221	0,4266	-0,0002	0,0022	0,1230	0,4297	-0,0006	0,0122
0,1037	0,8452	0,6256	0,1014	0,6277	0,0003	0,0022	0,1035	0,6334	0,0002	-0,0078
0,0725	1,0000	1,0000	0,0728	1,0000	0,0000	0,0000	0,0725	1,0000	0,0000	0,0000
T= 263,15 K										
0,1870	0,0000	0,0000	0,1871	0,0000	-0,0001	0,0000	0,1869	0,0000	0,0001	0,0000
0,1942	0,1408	0,1579	0,1945	0,1567	-0,0003	0,0012	0,1947	0,1482	-0,0005	0,0097
0,1950	0,2151	0,2170	0,1951	0,2159	-0,0001	0,0011	0,1953	0,2153	-0,0003	0,0017
0,1950	0,2558	0,2467	0,1949	0,2451	0,0001	0,0016	0,1949	0,2480	0,0001	-0,0013
0,1950	0,2942	0,2704	0,1946	0,2728	0,0004	-0,0024	0,1943	0,2759	0,0007	-0,0055
0,1938	0,3303	0,2940	0,1936	0,2978	0,0002	-0,0038	0,1935	0,2998	0,0003	-0,0058
0,1884	0,4809	0,3762	0,1883	0,3779	0,0001	-0,0017	0,1883	0,3778	0,0001	-0,0016
0,1801	0,6169	0,4492	0,1806	0,4399	-0,0005	0,0093	0,1808	0,4387	-0,0007	0,0105
0,1506	0,8513	0,6473	0,1504	0,6555	0,0002	-0,0082	0,1504	0,6542	0,0002	-0,0069
0,1085	1,0000	1,0000	0,1085	1,0000	0,0000	0,0000	0,1085	1,0000	0,0000	0,0000
T =273,15 K										
0,2681	0,0000	0,0000	0,2681	0,0000	0,0000	0,0000	0,2680	0,0000	0,0001	0,0000
0,2778	0,1411	0,1565	0,2780	0,1542	-0,0002	0,0023	0,2783	0,1442	-0,0005	0,0123
0,2786	0,2152	0,2149	0,2780	0,2131	0,0006	0,0018	0,2788	0,2126	-0,0002	0,0023
0,2785	0,2557	0,2464	0,2782	0,2460	0,0003	0,0004	0,2782	0,2466	0,0003	-0,0002
0,2776	0,2939	0,2697	0,2777	0,2759	-0,0001	-0,0062	0,2773	0,2759	0,0003	-0,0062
0,2761	0,3315	0,2928	0,2760	0,3001	0,0001	-0,0073	0,2760	0,3022	0,0001	-0,0094
0,2683	0,4822	0,3804	0,2686	0,3839	-0,0003	-0,0035	0,2680	0,3842	0,0003	-0,0038
0,2560	0,6174	0,4593	0,2566	0,4541	-0,0006	0,0052	0,2566	0,4441	-0,0006	0,0152
0,2093	0,8757	0,6819	0,2092	0,6900	0,0001	-0,0081	0,2092	0,6921	0,0001	-0,0102
0,1570	1,0000	1,0000	0,1570	1,0000	0,0000	0,0000	0,1570	1,0000	0,0000	0,0000
T= 283,15 K										
0,3735	0,0000	0,0000	0,3735	0,0000	0,0000	0,0000	0,3733	0,0000	0,0002	0,0000

0.3856	0.1398	0.1510	0.3867	0.1515	-0.0011	-0.0005	0.3863	0.1415	-0.0007	0.0095
0.3864	0.2156	0.2117	0.3870	0.2112	-0.0006	0.0005	0.3868	0.2110	-0.0004	0.0007
0.3857	0.2553	0.2458	0.3862	0.2440	-0.0005	0.0018	0.3856	0.2442	0.0001	0.0016
0.3849	0.2948	0.2696	0.3859	0.2731	-0.0010	-0.0035	0.3843	0.2747	0.0006	-0.0051
0.3828	0.3336	0.2933	0.3819	0.3020	0.0009	-0.0087	0.3824	0.3021	0.0004	-0.0088
0.3714	0.4822	0.3869	0.3718	0.3870	-0.0004	-0.0001	0.3704	0.3872	0.0010	-0.0003
0.3538	0.6177	0.4636	0.3529	0.4556	0.0009	0.0080	0.3553	0.4539	-0.0015	0.0097
0.2888	0.8760	0.7001	0.2850	0.7025	0.0038	-0.0024	0.2885	0.7072	0.0003	-0.0071
0.2207	1.0000	1.0000	0.2209	1,0000	-0,0002	0,0000	0,2207	1,0000	0,0000	0,0000

T=293,15 K

0,5072	0,0000	0,0000	0,5072	0,0000	0,0000	0,0000	0,5072	0,0000	0,0000	0,0000
0,5221	0,1400	0,1487	0,5218	0,1399	0,0003	0,0088	0,5221	0,1382	0,0000	0,0105
0,5226	0,2213	0,2168	0,5214	0,2131	0,0012	0,0037	0,5227	0,2128	-0,0001	0,0040
0,5216	0,2573	0,2425	0,5210	0,2454	0,0006	-0,0029	0,5216	0,2433	0,0000	-0,0008
0,5195	0,2956	0,2699	0,5199	0,2700	-0,0004	-0,0001	0,5197	0,2737	-0,0002	-0,0038
0,5179	0,3358	0,2923	0,5173	0,3039	0,0006	-0,0116	0,5174	0,3031	0,0005	-0,0108
0,5013	0,4869	0,3877	0,5010	0,3976	0,0003	-0,0099	0,5016	0,3938	-0,0003	-0,0061
0,4776	0,6169	0,4783	0,4765	0,4698	0,0011	0,0085	0,4775	0,4611	0,0001	0,0172
0,3891	0,8796	0,7079	0,3881	0,7108	0,0010	-0,0029	0,3891	0,7188	0,0000	-0,0109
0,3022	1,0000	1,0000	0,3022	1,0000	0,0000	0,0000	0,3022	1,0000	0,0000	0,0000

Les résultats obtenus pour le système **R600a+R1243z** sont présentés comme suit :

- Cas de l'équation d'état de **PR-vdW-NRTL** :

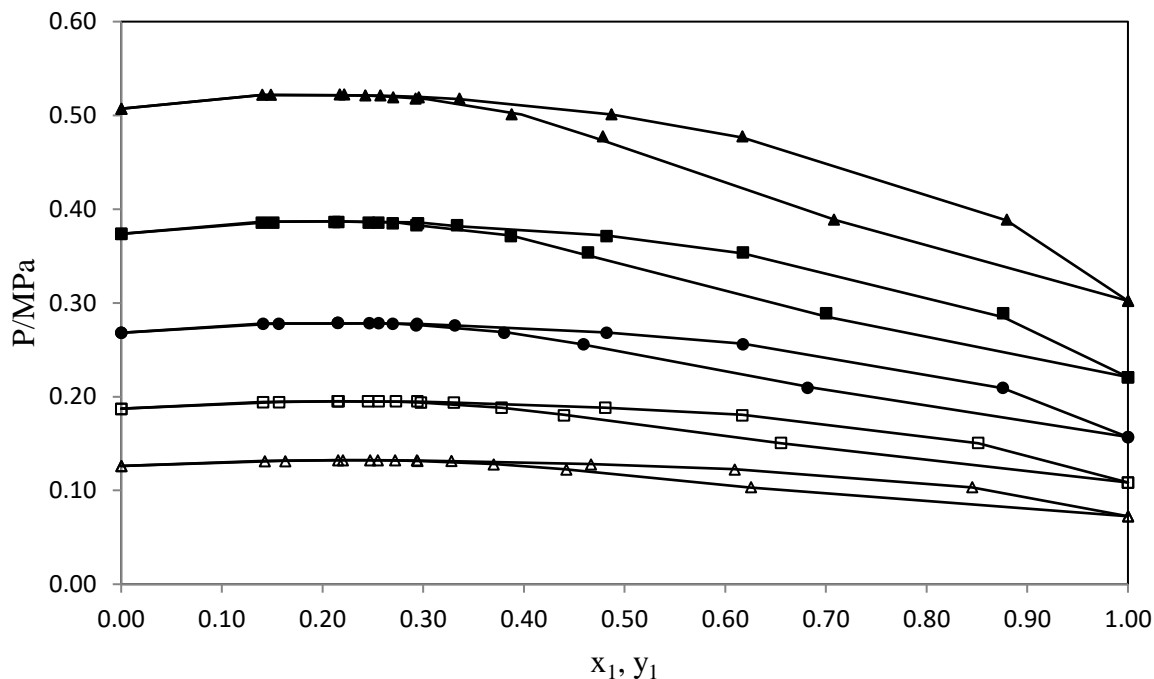


Fig.III .12.a. Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système **R600a +R1243zf** Données expérimentales [3] : Δ) 253,15 K; (\square) 263,15 K; (\bullet) 273,15 K; (\blacksquare) 283,15 K; (\blacktriangle) 293,15 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle PR–vdW–NRTL: (—).

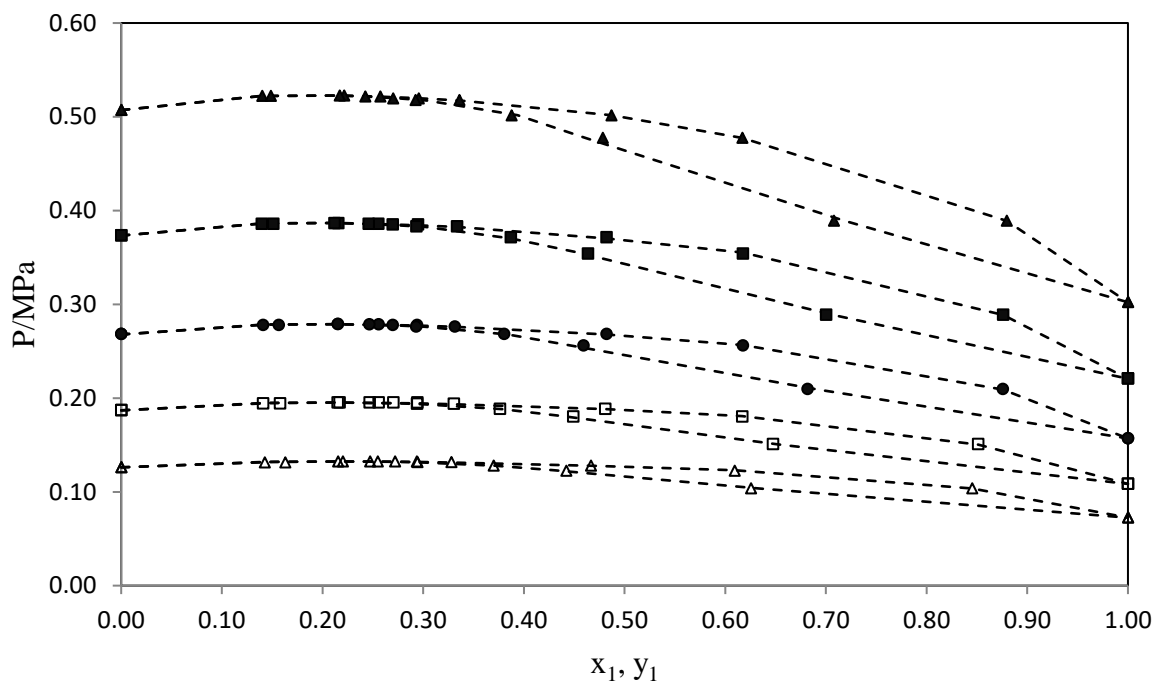


Fig.III .12.b. Diagramme P-x-y pour l'équilibre vapeur-liquide du système **R600a +R1243zf** Données expérimentales [3] : Δ) 253,15 K; (\square) 263,15 K; (\bullet) 273,15 K; (\blacksquare) 283,15 K; (\blacktriangle) 293,15 K; Valeurs calculées à l'aide du modèle SRK–vdW–NRTL: (---).

Les graphiques III.12.a et III.12.b montrent la variation de la pression en fonction de la fraction molaire du composant le plus volatil dans le système binaire R600a + R1243zf à différentes températures. Les symboles sur les courbes correspondent aux valeurs expérimentales extraites de la littérature, tandis que les lignes continues et discontinues illustrent les résultats calculés à l'aide des modèles thermodynamiques PR-vdW-NRTL et SRK-vdW-NRTL. L'équilibre liquide-vapeur PTxy pour ce système a été étudié à cinq isothermes distinctes : (253,15 - 263,15 - 273,15 - 283,15 et 293,15) K. Les modèles PR-vdW-NRTL et SRK-vdW-NRTL réussissent à reproduire les courbes d'ébullition et de rosée sur toute la plage de compositions. Une bonne concordance est observée entre les valeurs calculées et les données expérimentales, validant ainsi l'efficacité des modèles pour prédire le comportement thermodynamique du mélange R600a + R1243zf.

Tableau III.21. Ci-dessous illustrent les valeurs des **BIAS** et des **MRD** pour chaque isotherme des systèmes binaires.

T/K	PR-vdW-NRTL				SRK-vdW-NRTL			
	MRDP	MRD _{y₁}	BIASP	BIAS _{y₁}	MRDP	MRD _{y₁}	BIASP	BIAS _{y₁}
R600a + R1243zf[3]								
253,15 K	0,14	1,45	0,03	0,19	0,21	2,30	-0,01	0,46
263,15 K	0,11	0,99	0,00	0,01	0,16	1,91	0,00	0,40
273,15 K	0,09	1,31	0,00	-0,41	0,09	2,54	0,00	0,52
283,15 K	0,28	0,96	0,08	-0,28	0,14	1,92	0,00	0,42
293,15 K	0,11	2,20	0,10	0,15	0,02	2,63	0,00	0,49

Les résultats montrent que pour le modèle PR-vdW-NRTL, les MRD pour la phase liquide restent inférieurs à 0,28 %, et pour la phase vapeur, ils ne dépassent pas 2,20 %, ce qui indique une bonne précision pour les phases analysées. En revanche, le modèle SRK-vdW-NRTL affiche des MRD légèrement plus élevés, notamment pour la phase vapeur, atteignant un maximum de 2,63 % à 293,15 K. Cependant, les écarts relatifs pour la phase liquide sont bien maîtrisés, ne dépassant pas 0,21 %.

Ces observations soulignent que les deux modèles sont efficaces pour prédire les propriétés des mélanges binaires R600a + R1243zf, chaque modèle ayant des avantages spécifiques selon les conditions de température et de phase.

III.4. Théorie des fluides statistiques à chaînes perturbées. Modèle PC-SAFT

L'équation d'état PC-SAFT est un modèle moléculaire qui considère les molécules comme des chaînes de segments sphériques. Elle représente l'énergie résiduelle de Helmholtz et intègre diverses contributions. Il est important de noter que les termes de l'équation d'état

correspondant aux effets répulsifs et dispersifs nécessitent la connaissance de trois paramètres d'entrée : le nombre de segments (m), le diamètre du segment correspondant (σ) et le paramètre d'énergie de dispersion du segment (ε/k). Lorsqu'il s'agit de mélanges, comme pour les équations cubiques, il est nécessaire de définir des règles de combinaison pour les paramètres croisés de σ et ε . Si i et j désignent deux segments, les règles couramment utilisées sont appelées règles de combinaison de Lorentz-Berthelot.

Trois modèles (PC-SAFT, PR-MC-WS-NRTL et PR-vdW-Wilson) ont été proposés pour le calcul des fractions molaires liquide et vapeur, ainsi que de la pression. La température critique, la pression critique et le facteur acentrique des composants purs, ainsi que les valeurs des paramètres PC-SAFT des composés sélectionnés utilisés dans cette étude, sont fournis dans le tableau III.13., provenant de la littérature citée dans les références.

Les compositions et pressions expérimentales et calculées des mélanges binaires utilisant respectivement le modèle (PC-SAFT), le modèle (PR-MC-WS-NRTL) et le modèle (PR-vdW-Wilson), sont présentées dans le tableau III.22. Et mises en œuvre dans les figures 12 à 19.

Le tableau ci-dessous résume les différentes propriétés thermodynamiques utilisées dans le calcul. Il inclut les propriétés critiques (T_c et P_c). Les valeurs de facteur acentrique (ω).

Tableau III.22. Numéro CAS, puretés des fractions molaires, paramètres critiques (T_c , P_c) et facteurs acentriques (ω) de la substance pure.

Composé	CAS N°.	T_c/K	P_c/MPa	ω	ODP	GWP
R290	74-98-6	369,89	4,0593	0,1521	0	3
R1234ze	29118-25-0	423,27	3,5330	0,327	0	<1
R1243zf	677-21-4	376,93	3,5182	0,261	0	<1
R134a	811-97-2	374,21	4,2512	0,327	0	1430
R152a	75-37-6	386,35	4,4990	0,226	0	124

III.4.1.Système R134a + R290:

Les valeurs PT_{xy} calculées par l'équation d'état de PR et PC-SAFT associée avec la règle de mélange classique de vdWet MC-WS Les coefficients d'activité sont obtenus par le modèle **Wilson** dans la phase liquide sont dressés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.23 Pressions d'équilibre vapeur-liquide et compositions de phase pour le système (R134a + R290), Δx et ΔP sont les écarts dans les fractions molaires liquides et vapeur. Les valeurs calculées proviennent de PC-SAFT, PR-MC-WS-NRTL et PR-vdW-Wilson.

Données expérimentales			PC-SAFT				PR-vdW- WILSON				PR-MC-WS-NRTL			
$P_{exp}/$ MPa	x_{1exp}	y_{1exp}	$P_{cal}/$ MPa	y_{1cal}	$\Delta P/$ MPa	Δy_1	$P_{cal}/$ MPa	y_{1cal}	$\Delta P/$ MPa	Δy_1	x_{1cal}	y_{1cal}	Δx_1	Δy_1
R134a + R290 [5]														
T =253,15 K														
0,2441	0,0000	0,0000	0,2470	0,0000	0,0030	0,0000	0,2445	0,0000	-0,0004	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,2686	0,0689	0,1418	0,2750	0,1500	0,0060	0,0080	0,2692	0,1417	-0,0006	0,0001	0,0694	0,1462	-0,0005	-0,0044
0,2844	0,1470	0,2375	0,2900	0,2340	0,0050	-0,0030	0,2844	0,2357	0,0000	0,0018	0,1460	0,2387	0,0010	-0,0012
0,2936	0,2517	0,3037	0,2960	0,2910	0,0030	-0,0120	0,2933	0,3101	0,0003	-0,0064	0,2502	0,3100	0,0015	-0,0063
0,2954	0,3482	0,3501	0,2970	0,3200	0,0010	-0,0300	0,2954	0,3525	0,0000	-0,0024	0,3510	0,3492	-0,0028	0,0010
0,2938	0,4719	0,3830	0,2940	0,3440	0,0000	-0,0390	0,2940	0,3882	-0,0002	-0,0052	0,4736	0,3774	-0,0017	0,0056
0,2883	0,6383	0,3892	0,2840	0,3800	-0,0040	-0,0090	0,2888	0,4195	-0,0005	-0,0303	0,6348	0,4031	0,0035	-0,0139
0,2570	0,8468	0,5130	0,2390	0,5000	-0,0180	-0,0130	0,2762	0,4561	-0,0192	0,0569	0,8548	0,4823	-0,0080	0,0307
0,1319	1,0000	1,0000	0,1320	1,0000	0,0010	0,0000	0,1327	1,0000	-0,0008	0,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000
T =273,15 K														
0,4725	0,0000	0,0000	0,4780	0,0000	0,0060	0,0000	0,4745	0,0000	-0,0020	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,5093	0,0516	0,1046	0,5180	0,1120	0,0090	0,0070	0,5155	0,1129	-0,0062	-0,0083	0,0523	0,1100	-0,0007	-0,0054
0,5430	0,1256	0,2105	0,5510	0,2080	0,0080	-0,0030	0,5521	0,2184	-0,0091	-0,0079	0,1251	0,2104	0,0007	0,0001
0,5668	0,2248	0,2913	0,5700	0,2800	0,0030	-0,0110	0,5766	0,3051	-0,0098	-0,0138	0,2242	0,2954	0,0006	-0,0041
0,5759	0,3449	0,3606	0,5740	0,3330	-0,0020	-0,0270	0,5866	0,3685	-0,0107	-0,0079	0,3453	0,3592	-0,0004	0,0014
0,5716	0,4951	0,4132	0,5660	0,3820	-0,0060	-0,0320	0,5847	0,4173	-0,0131	-0,0041	0,4942	0,4107	0,0010	0,0025
0,5542	0,6585	0,4459	0,5400	0,4400	-0,0150	-0,0060	0,5737	0,4541	-0,0195	-0,0082	0,6550	0,4576	0,0035	-0,0117
0,5136	0,8035	0,5300	0,4840	0,5330	-0,0290	0,0030	0,5540	0,4896	-0,0404	0,0404	0,8067	0,5243	-0,0028	0,0057
0,2938	1,0000	1,0000	0,2890	1,0000	-0,0040	0,0000	0,2928	1,0000	0,0010	0,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000
T =293,15 K														
0,8365	0,0000	0,0000	0,8420	0,0000	0,0060	0,0000	0,8365	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,8942	0,0508	0,0967	0,9070	0,1020	0,0130	0,0060	0,9015	0,1036	-0,0073	-0,0069	0,0521	0,1011	-0,0013	-0,0044
0,9500	0,1208	0,1962	0,9630	0,1940	0,0130	-0,0020	0,9597	0,2029	-0,0097	-0,0067	0,1207	0,1962	0,0001	0,0000
0,9729	0,1616	0,2379	0,9840	0,2330	0,0110	-0,0050	0,9820	0,2460	-0,0091	-0,0081	0,1603	0,2384	0,0013	-0,0005
0,9971	0,2199	0,2859	1,0020	0,2770	0,0050	-0,0090	1,0034	0,2950	-0,0063	-0,0091	0,2196	0,2894	0,0003	-0,0035
1,0197	0,5370	0,3684	1,0160	0,3450	-0,0040	-0,0230	1,0229	0,3691	-0,0032	-0,0007	0,5345	0,3677	-0,0002	0,0007
1,0088	0,7359	0,5069	0,9930	0,4270	-0,0160	-0,0230	1,0158	0,4413	-0,0070	0,0656	0,5321	0,4489	0,0016	0,0005
0,9241	0,8860	0,6741	0,8830	0,5640	-0,0420	0,0050	0,9585	0,5292	-0,0344	0,1449	0,7719	0,5611	-0,0006	-0,0013
0,5717	1,0000	1,0000	0,5640	1,0000	-0,0080	0,0000	0,5717	1,0000	0,0000	0,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000

Les résultats obtenus pour le système **R134a + R290** sont présentés comme suit :

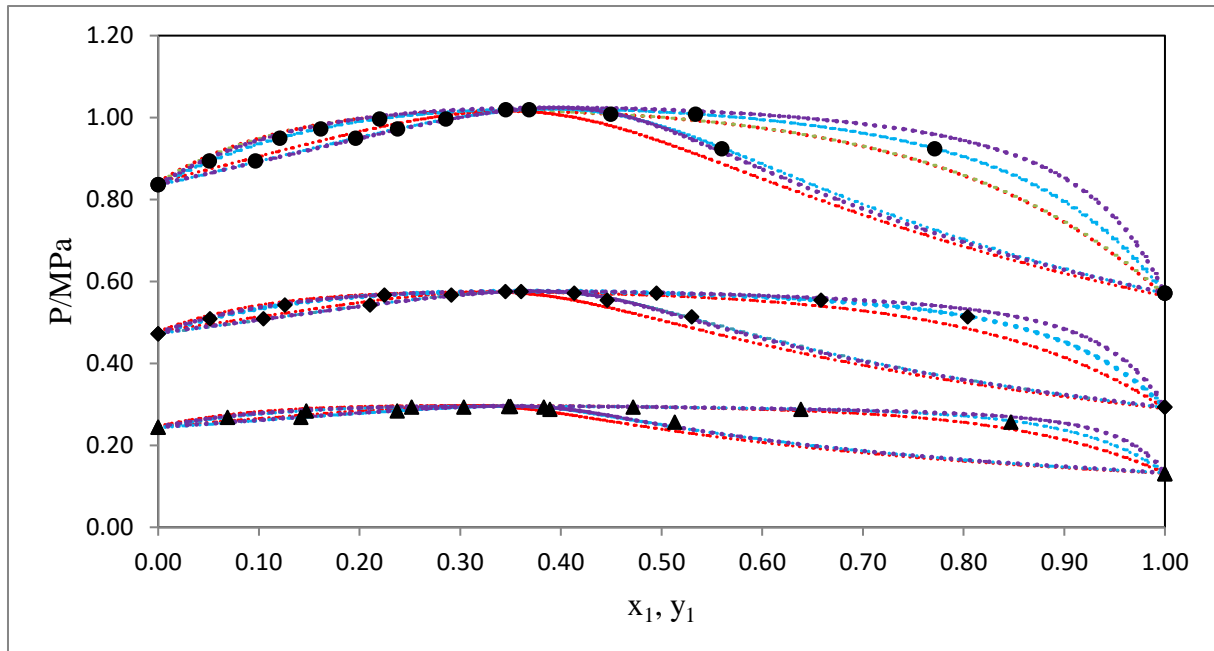


Fig.III.13 : VLE pour le système R134a + R290 [5] à différentes températures: (\blacktriangle) 253,15 K, (\blacklozenge) 273,15 K, (\bullet) 293,15 K;modèle PC-SAFT, modèle PR-MC-WS-NRTL,modèle PR-vdW- Wilson.

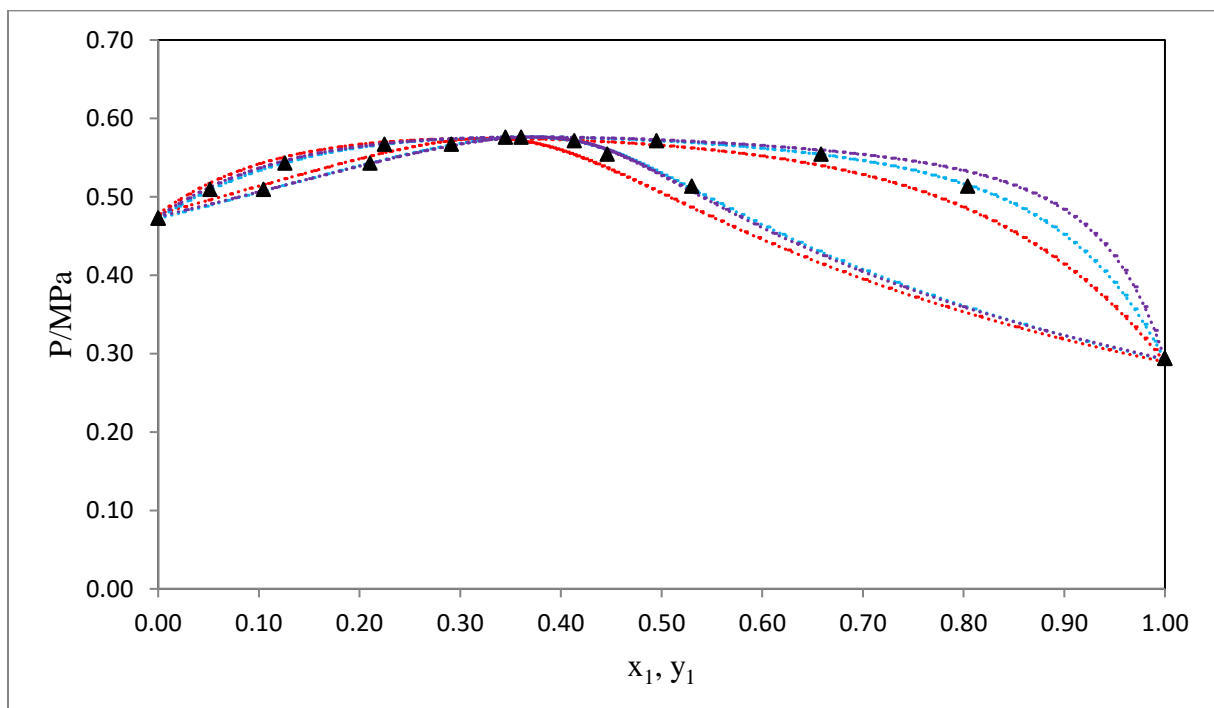


Fig.III.14: VLE pour le système R134a + R290 [5] à (\blacktriangle) 273,15 K,modèle PC-SAFT, modèle PR-MC-WS-NRTL,modèle PR-vdW- Wilson.

Les résultats présentés dans la figure III.12 et III.13 montrent des comparaisons intéressantes entre les prédictions des modèles thermodynamiques (PC-SAFT, PR-MC-WS-NRTL, et PR-vdW-Wilson) et les données expérimentales pour l'équilibre vapeur-liquide (VLE) du mélange R134a + R290. Voici quelques observations :

Concordance des Modèles : À première vue, tous les modèles semblent fournir une approximation raisonnable des données expérimentales, mais il est probable que certains modèles présentent une meilleure concordance à certaines températures. Cette précision dépend de la capacité de chaque modèle à capturer les interactions spécifiques entre les molécules de R134a et R290 à ces températures.

Différences de Précision par Température :

À 253,15 K, il semble que les variations entre les modèles et les données expérimentales soient légèrement plus prononcées. Cela pourrait suggérer que certains modèles sont moins adaptés pour les basses températures, où les effets d'interaction peuvent être plus complexes.

À (273,15 et 293,15) K, les écarts semblent réduits, ce qui peut indiquer une meilleure capacité des modèles à prédire le VLE à ces températures modérées.

Tableau III.24. Ci-dessous illustrent les valeurs des BIAS et des MRD pour chaque isotherme des systèmes binaires.

T(K)	PC-SAFT				PR-vdW-Wilson				PR-MC-WS-NRTL			
	MRDP	MRD _{y₁}	BIASP	BIAS _{y₁}	MRDP	MRD _{y₁}	BIASP	BIAS _{y₁}	MRD _{x₁}	MRD _{y₁}	BIAS _{x₁}	BIAS _{y₁}
R134a + R290 [5]												
253,15 K	1,71	3,86	0,12	2,62	0,56	1,60	-0,53	-0,42	0,68	2,42	-0,15	-0,21
273,15 K	1,78	3,22	0,7	1,58	1,47	2,71	-1,40	-1,15	0,49	1,61	-0,04	-1,00
293,15 K	1,43	2,69	0,29	1,22	0,90	3,87	-0,90	-1,08	0,58	0,93	-0,20	-0,84

Le Tableau III.24 présente les biais et MRD pour le système binaire R134a + R290, calculés selon trois modèles thermodynamiques (PC-SAFT, PR-vdW-Wilson, PR-MC-WS-NRTL) aux isothermes (253,15 - 273,15 et 293,15) K.

Pour PC-SAFT, les MRD en phase liquide varient de 1,71 % à 253,15 K à 1,43 % à 293,15 K, avec des BIAS faibles. PR-vdW-Wilson montre des MRD plus élevés (0,56 % à 1,47 %) et des biais plus marqués, surtout en phase vapeur. Le modèle PR-MC-WS-NRTL

affiche des MRD comparables et un biais modéré, avec une meilleure précision à 293,15 K (MRD de 0,58 %).

En somme, le modèle PR-MC-WS-NRTL montre les écarts les plus faibles pour le phase liquide et vapeur, suggérant une meilleure précision dans cette gamme de température, notamment à 293,15 K.

III.4.2.Système R152a + R1234ze:

Les valeurs PTxy calculées par l'équation d'état de PR et PC-SAFT associée avec la règle de mélange classique de vdW et MC-WS Les coefficients d'activité sont obtenus par le modèle **Wilson** dans la phase liquide sont dressés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.25 Pressions d'équilibre vapeur-liquide et compositions de phase pour le système (R152a + R1234ze), Δx et ΔP sont les écarts dans les fractions molaires liquides et vapeur. Les valeurs calculées proviennent de PC-SAFT, PR-MC-WS-NRTL et PR-vdW-Wilson.

Experimental data			PC-SAFT				PR-vdW- WILSON				PR-MC-WS-NRTL			
P _{exp} /MPa	X _{1exp}	Y _{1exp}	P _{cal} /MPa	Y _{1cal}	ΔP /MPa	Δy_1	P _{cal} /MPa	Y _{1cal}	ΔP /MPa	Δy_1	X _{1cal}	Y _{1cal}	Δx_1	Δy_1
R152a + R1234ze[6]														
T =273,15 K														
0,2166	0,0000	0,0000	0,2140	0,0000	-0,0030	0,0000	0,2165	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,2185	0,0385	0,0503	0,2170	0,0490	-0,0020	-0,0010	0,2222	0,0579	-0,0037	-0,0076	0,0444	0,0624	-0,0059	-0,0121
0,2261	0,1453	0,1778	0,2240	0,1790	-0,0020	0,0010	0,2333	0,1870	-0,0072	-0,0092	0,1483	0,1843	-0,0030	-0,0065
0,2308	0,2306	0,2710	0,2290	0,2760	-0,0010	0,0050	0,2394	0,2752	-0,0086	-0,0042	0,2284	0,2700	0,0023	0,0010
0,2379	0,3639	0,4111	0,2370	0,4180	0,0000	0,0060	0,2465	0,4047	-0,0086	0,0064	0,3640	0,4113	-0,0001	-0,0001
0,2446	0,4863	0,5296	0,2440	0,5390	0,0000	0,0090	0,2514	0,5215	-0,0068	0,0081	0,4933	0,5432	-0,0070	-0,0136
0,2507	0,6311	0,6665	0,2520	0,6740	0,0010	0,0080	0,2559	0,6595	-0,0052	0,0070	0,6099	0,6580	0,0213	0,0085
0,2547	0,7325	0,7567	0,2570	0,7650	0,0020	0,0080	0,2585	0,7556	-0,0038	0,0011	0,6982	0,7446	0,0343	0,0121
0,2592	0,8479	0,8639	0,2610	0,8670	0,0020	0,0030	0,2611	0,8632	-0,0019	0,0007	0,8146	0,8559	0,0333	0,0080
0,2623	0,9537	0,9573	0,2660	0,9590	0,0030	0,0020	0,2631	0,9592	-0,0008	-0,0019	0,9191	0,9555	0,0346	0,0018
0,2636	1,0000	1,0000	0,2670	1,0000	0,0040	0,0000	0,2640	1,0000	-0,0004	0,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000
T =293,15 K														
0,4273	0,0000	0,0000	0,4220	0,0000	-0,0050	0,0000	0,4273	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,4318	0,0386	0,0486	0,4270	0,0480	-0,0050	0,0000	0,4322	0,0481	-0,0004	0,0005	0,0436	0,0578	-0,0050	-0,0092
0,4441	0,1443	0,1725	0,4400	0,1740	-0,0040	0,0010	0,4448	0,1730	-0,0007	-0,0005	0,1427	0,1763	0,0016	-0,0038
0,4545	0,2299	0,2661	0,4500	0,2700	-0,0050	0,0040	0,4543	0,2678	0,0002	-0,0017	0,2279	0,2681	0,0020	-0,0020
0,4681	0,3625	0,4033	0,4650	0,4090	-0,0040	0,0060	0,4678	0,4058	0,0003	-0,0025	0,3625	0,4037	0,0000	-0,0004
0,4784	0,4844	0,5239	0,4770	0,5300	-0,0010	0,0060	0,4789	0,5253	-0,0005	-0,0014	0,4790	0,5168	0,0054	0,0071
0,4900	0,6308	0,6623	0,4900	0,6680	0,0000	0,0060	0,4908	0,6625	-0,0008	-0,0002	0,6324	0,6635	-0,0016	-0,0012
0,4974	0,7329	0,7557	0,4990	0,7610	0,0010	0,0050	0,4980	0,7557	-0,0006	0,0000	0,7301	0,7561	0,0028	-0,0004
0,5054	0,8478	0,8613	0,5080	0,8640	0,0020	0,0020	0,5052	0,8600	0,0002	0,0013	0,8354	0,8546	0,0124	0,0067
0,5102	0,9536	0,9569	0,5150	0,9580	0,0040	0,0010	0,5108	0,9569	-0,0006	0,0000	0,9396	0,9553	0,0140	0,0016
0,5124	1,0000	1,0000	0,5170	1,0000	0,0050	0,0000	0,5129	1,0000	-0,0005	0,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000
T =313,15 K														
0,7665	0,0000	0,0000	0,7570	0,0000	-0,0100	0,0000	0,7665	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,7735	0,0385	0,0474	0,7660	0,0470	-0,0080	0,0000	0,7752	0,0469	-0,0017	0,0005	0,0430	0,0543	-0,0045	-0,0069
0,7967	0,1441	0,1689	0,7880	0,1700	-0,0080	0,0010	0,7975	0,1689	-0,0008	0,0000	0,1522	0,1816	-0,0081	-0,0127
0,8125	0,2286	0,2609	0,8060	0,2630	-0,0070	0,0030	0,8137	0,2606	-0,0012	0,0003	0,2293	0,2645	-0,0007	-0,0036
0,8359	0,3623	0,3996	0,8310	0,4030	-0,0050	0,0030	0,8367	0,3979	-0,0008	0,0017	0,3628	0,3999	-0,0005	-0,0003
0,8520	0,4847	0,5174	0,8520	0,5230	0,0000	0,0060	0,8551	0,5175	-0,0031	-0,0001	0,4705	0,5047	0,0142	0,0127
0,8726	0,6301	0,6584	0,8740	0,6610	0,0010	0,0020	0,8740	0,6549	-0,0014	0,0035	0,6307	0,6568	-0,0006	0,0017
0,8847	0,7319	0,7506	0,8870	0,7540	0,0020	0,0040	0,8856	0,7496	-0,0009	0,0010	0,7378	0,7571	-0,0059	-0,0065
0,8961	0,8474	0,8585	0,9000	0,8600	0,0040	0,0010	0,8969	0,8568	-0,0008	0,0017	0,8477	0,8594	-0,0003	-0,0008
0,9049	0,9535	0,9566	0,9100	0,9570	0,0050	0,0000	0,9058	0,9560	-0,0009	0,0006	0,9501	0,9551	0,0034	0,0016
0,9082	1,0000	1,0000	0,9140	1,0000	0,0060	0,0000	0,9093	1,0000	-0,0011	0,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000

Les résultats obtenus pour le système **R152a + R1234ze** sont présentés comme suit :

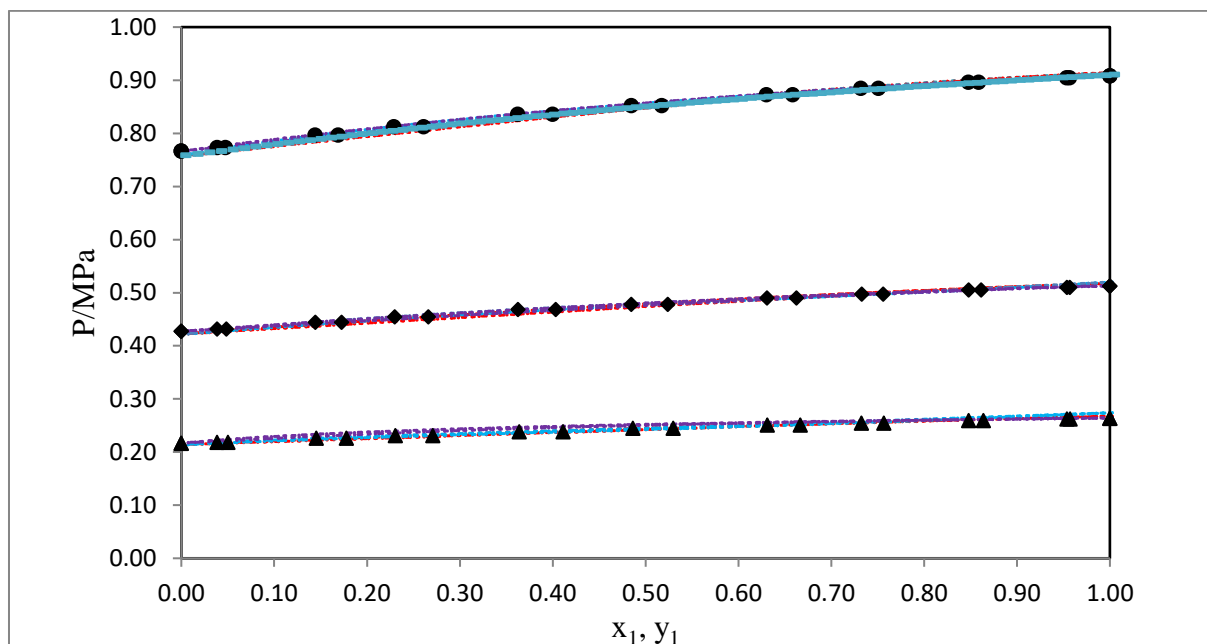


Fig.III.15: VLE pour le système R152a + R1234ze [6] à différentes températures: (▲) 273,15 K, (◆) 293,15 K, (●) 313,15 K;modèle PC-SAFT,modèle PR-MC-WS-NRTL,modèle PR-vdW- Wilson.

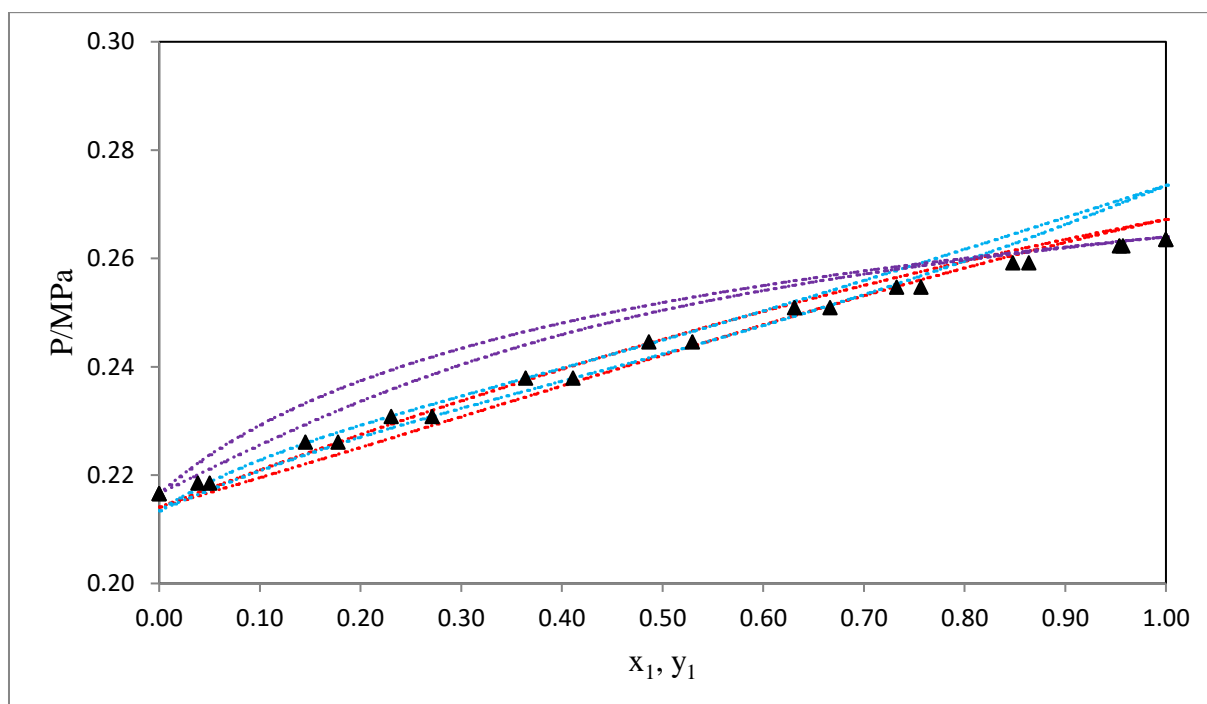


Fig.III.16. VLE pour le système R152a + R1234ze[6] à (▲) 273,15 K,modèle PC-SAFT,modèle PR-MC-WS-NRTL, modèle PR-vdW- Wilson.

Les modèles PC-SAFT, PR-MC-WS-NRTL et PR-vdW-Wilson utilisés pour les courbes d'équilibre liquide-vapeur (VLE) du système R152a + R1234ze montrent chacun des performances spécifiques en fonction des températures.

Modèle PC-SAFT : Ce modèle est généralement performant pour décrire les systèmes non idéaux, car il prend en compte la taille et la forme des molécules, ainsi que les interactions associatives. Dans le cas des courbes présentées, le modèle PC-SAFT montre une bonne concordance avec les données expérimentales aux basses températures, notamment à 273,15 K, mais il peut montrer des écarts plus significatifs à des températures plus élevées, en raison de ses limites dans la gestion de certaines interactions complexes.

Modèle PR-MC-WS-NRTL : Ce modèle combine l'équation d'état de Peng-Robinson avec des corrections associées aux interactions de phase, en intégrant le modèle NRTL pour décrire la phase liquide. Le modèle PR-MC-WS-NRTL se montre précis sur une plus large gamme de températures. Aux températures intermédiaires (293,15 K), il présente une concordance notable avec les valeurs expérimentales, mais il peut manquer de précision aux extrêmes des températures analysées.

Modèle PR-vdW-Wilson : Ce modèle utilise également l'équation de Peng-Robinson mais avec la règle de mélange de van der Waals et le modèle Wilson pour la phase liquide. Ce modèle est souvent bien adapté pour des mélanges où les interactions sont modérées. Il offre une bonne correspondance aux températures élevées, comme 313,15 K, mais peut montrer des écarts à basse température, car il simplifie certaines interactions moléculaires.

En somme, le modèle PR-MC-WS-NRTL semble être le plus équilibré pour les différentes températures testées, bien qu'il y ait des avantages spécifiques pour le modèle PC-SAFT à basse température et pour le modèle PR-vdW-Wilson à haute température. Les écarts mineurs observés entre les modèles et les données expérimentales soulignent les limites des modèles à capturer tous les aspects des interactions moléculaires complexes, mais chaque modèle offre des résultats raisonnablement proches pour des applications industrielles à des températures spécifiques.

Tableau III.26 Ci-dessous illustrent les valeurs des BIAS et des MRD pour chaque isotherme des systèmes binaires.

T(K)	PC-SAFT				PR-vdW-Wilson				PR-MC-WS-NRTL			
	MRDP	MRD _{y₁}	BIASP	BIAS _{y₁}	MRDP	MRD _{y₁}	BIASP	BIAS _{y₁}	MRD _{x₁}	MRD _{y₁}	BIAS _{x₁}	BIAS _{y₁}
R152a + R1234ze [6]												
273,15 K	0,76	0,95	-0,07	-0,65	1,80	2,93	-1,80	-1,96	3,93	3,85	-0,25	-2,88
293,15 K	0,72	0,68	0,25	-0,53	0,09	0,34	-0,06	-0,07	2,18	2,73	-0,75	-2,22
313,15 K	0,63	0,50	0,25	-0,37	0,14	0,28	-0,14	0,28	2,43	3,04	-1,70	-2,41

Le Tableau III.3 compare les BIAS et MRD pour le système binaire R152a + R1234ze à travers trois modèles (PC-SAFT, PR-vdW-Wilson, PR-MC-WS-NRTL) aux températures (273,15 - 293,15 et 313,15) K.

Pour **PC-SAFT**, les MRD en phase liquide sont faibles, allant de 0,76 % à 0,63 %, avec des biais mineurs. Le modèle **PR-vdW-Wilson** montre des MRD plus élevés (de 0,09 % à 1,8 %) et des BIAS plus prononcés en phase vapeur. **PR-MC-WS-NRTL** affiche des MRD comparables mais un BIAS plus modéré, avec une meilleure précision à 313,15 K (MRD de 2,43 %).

Globalement, le modèle PR-MC-WS-NRTL présente les écarts les plus faibles pour les phases liquides et vapeur, suggérant une meilleure précision pour ce système binaire.

III.4.3. Système R152a + R1243zf:

Les valeurs PT_{xy} calculées par l'équation d'état de PR et PC-SAFT associée avec la règle de mélange classique de vdW et MC-WS Les coefficients d'activité sont obtenus par le modèle **Wilson** dans la phase liquide sont dressés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.27 Pressions d'équilibre vapeur-liquide et compositions de phase pour le système (R152a + R1243zf), Δx et ΔP sont les écarts dans les fractions molaires liquides et vapeur. Les valeurs calculées proviennent de PC-SAFT, PR-MC-WS-NRTL et PR-vdW-Wilson.

Experimental data			PC-SAFT				PR-vdW- WILSON				PR-MC-WS-NRTL			
P _{exp} /MPa	x _{1exp}	y _{1exp}	P _{cal} /MPa	y _{1cal}	ΔP /MPa	Δy_1	P _{cal} /MPa	y _{1cal}	ΔP /MPa	Δy_1	x _{1cal}	y _{1cal}	Δx_1	Δy_1
R152a + R1243zf [7]														
T = 273,15 K														
0,2682	0,0000	0,0000	0,2690	0,0000	0,0010	0,0000	0,2695	0,0000	-0,0013	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,2704	0,0837	0,0902	0,2710	0,0890	0,0000	-0,0010	0,2710	0,0880	-0,0006	0,0022	0,0815	0,0870	0,0022	0,0033
0,2735	0,2127	0,2200	0,2730	0,2210	0,0000	0,0010	0,2726	0,2171	0,0009	0,0029	0,2088	0,2164	0,0039	0,0037
0,2744	0,3103	0,3134	0,2740	0,3170	0,0000	0,0040	0,2732	0,3113	0,0012	0,0021	0,3074	0,3119	0,0029	0,0016

0,2747	0,4082	0,4093	0,2750	0,4120	0,0000	0,0030	0,2733	0,4043	0,0014	0,0050	0,4080	0,4088	0,0002	0,0005
0,275	0,5073	0,5029	0,2750	0,5070	0,0000	0,0040	0,2729	0,4981	0,0021	0,0048	0,5067	0,5035	0,0006	-0,0006
0,2742	0,5961	0,5885	0,2750	0,5920	0,0000	0,0030	0,2722	0,5827	0,0020	0,0058	0,5979	0,5923	-0,0018	-0,0038
0,2734	0,6891	0,6763	0,2750	0,5850	0,0010	-0,0910	0,2710	0,6729	0,0024	0,0034	0,6874	0,6785	0,0017	-0,0022
0,271	0,8159	0,8000	0,2720	0,8060	0,0010	0,0060	0,2688	0,8003	0,0022	-0,0003	0,8139	0,8015	0,0020	-0,0015
0,2674	0,9206	0,9094	0,2690	0,9190	0,0020	0,0100	0,2663	0,9112	0,0011	-0,0018	0,9235	0,9137	0,0024	-0,0042
0,2636	1,0000	1,0000	0,2670	1,0000	0,0040	0,0000	0,2640	1,0000	-0,0004	0,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000
T =293,15 K														
0,5077	0,0000	0,0000	0,5080	0,0000	0,0010	0,0000	0,5100	0,0000	-0,0023	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,5129	0,0824	0,0910	0,5130	0,0890	0,0000	-0,0020	0,5182	0,0913	-0,0053	-0,0003	0,0867	0,1242	-0,0043	-0,0332
0,5186	0,2125	0,2218	0,5200	0,2240	0,0010	0,0030	0,5250	0,2180	-0,0064	0,0038	0,2172	0,2234	-0,0047	-0,0016
0,5218	0,3094	0,3176	0,5230	0,3210	0,0010	0,0040	0,5270	0,3082	-0,0052	0,0094	0,3135	0,3144	-0,0041	0,0032
0,5241	0,4088	0,4130	0,5260	0,4180	0,0020	0,0050	0,5274	0,4009	-0,0033	0,0121	0,4109	0,4146	-0,0021	-0,0016
0,5254	0,5070	0,5083	0,5280	0,5120	0,0020	0,0030	0,5266	0,4943	-0,0012	0,0140	0,5077	0,5143	-0,0007	-0,0060
0,5253	0,5959	0,5948	0,5280	0,5960	0,0030	0,0410	0,5250	0,5809	0,0003	0,0139	0,5954	0,6021	0,0005	-0,0072
0,5248	0,6889	0,6824	0,5280	0,6850	0,0030	0,0030	0,5229	0,6738	0,0019	0,0086	0,6857	0,6894	0,0032	-0,0070
0,5225	0,8156	0,8057	0,5250	0,8080	0,0030	0,0030	0,5192	0,8040	0,0033	0,0017	0,8110	0,8107	0,0047	-0,0050
0,5169	0,9203	0,9122	0,5210	0,9150	0,0040	0,0020	0,5157	0,9145	0,0012	-0,0023	0,9117	0,9163	0,0086	-0,0041
0,5124	1,0000	1,0000	0,5170	1,0000	0,0050	0,0000	0,5129	1,0000	-0,0005	0,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000
T =313,15 K														
0,8809	0,0000	0,0000	0,8810	0,0000	0,0000	0,0000	0,8843	0,0000	-0,0034	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,8906	0,0831	0,0916	0,8910	0,0900	0,0000	-0,0020	0,8999	0,0899	-0,0093	0,0017	0,0874	0,1056	-0,0043	-0,0140
0,9033	0,2121	0,2224	0,9030	0,2250	0,0000	0,0020	0,9134	0,2150	-0,0101	0,0074	0,2173	0,2419	-0,0051	-0,0195
0,9106	0,3098	0,3194	0,9110	0,3230	0,0000	0,0030	0,9185	0,3068	-0,0079	0,0126	0,3146	0,3357	-0,0048	-0,0163
0,9156	0,4075	0,4161	0,9170	0,4190	0,0010	0,0030	0,9209	0,3995	-0,0053	0,0166	0,4118	0,4268	-0,0043	-0,0107
0,9199	0,5079	0,5149	0,9210	0,5160	0,0010	0,0010	0,9213	0,4969	-0,0014	0,0180	0,5114	0,5190	-0,0035	-0,0041
0,9218	0,5959	0,5976	0,9240	0,6000	0,0020	0,0020	0,9205	0,5841	0,0013	0,0135	0,5968	0,5987	-0,0009	-0,0011
0,9215	0,6898	0,6881	0,9250	0,6900	0,0030	0,0020	0,9187	0,6791	0,0028	0,0090	0,6890	0,6868	0,0009	0,0013
0,9201	0,8153	0,8095	0,9230	0,8120	0,0030	0,0020	0,9153	0,8082	0,0048	0,0013	0,8124	0,8070	0,0029	0,0025
0,9138	0,9200	0,9150	0,9190	0,9170	0,0050	0,0020	0,9120	0,9169	0,0018	-0,0019	0,9186	0,9163	0,0014	-0,0013
0,9082	1,0000	1,0000	0,9140	1,0000	0,0060	0,0000	0,9093	1,0000	-0,0011	0,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000

Les résultats obtenus pour le système **R152a + R1243zf** sont présentés comme suit :

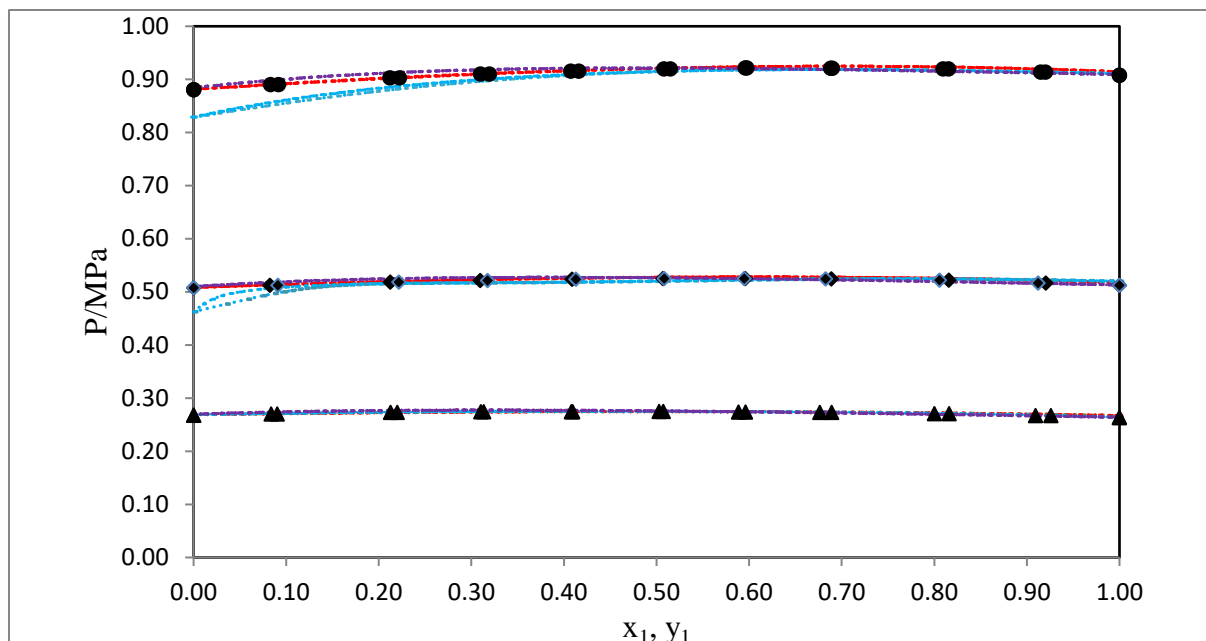


Fig.III.17. VLE pour le système R152a + R1243zf [7] à différentes températures: (\blacktriangle) 273,15 K, (\blacklozenge) 293,15 K, (\bullet) 313,15 K;modèle PC-SAFT,modèle PR-MC-WS-NRTL,modèle PR-vdW- Wilson.

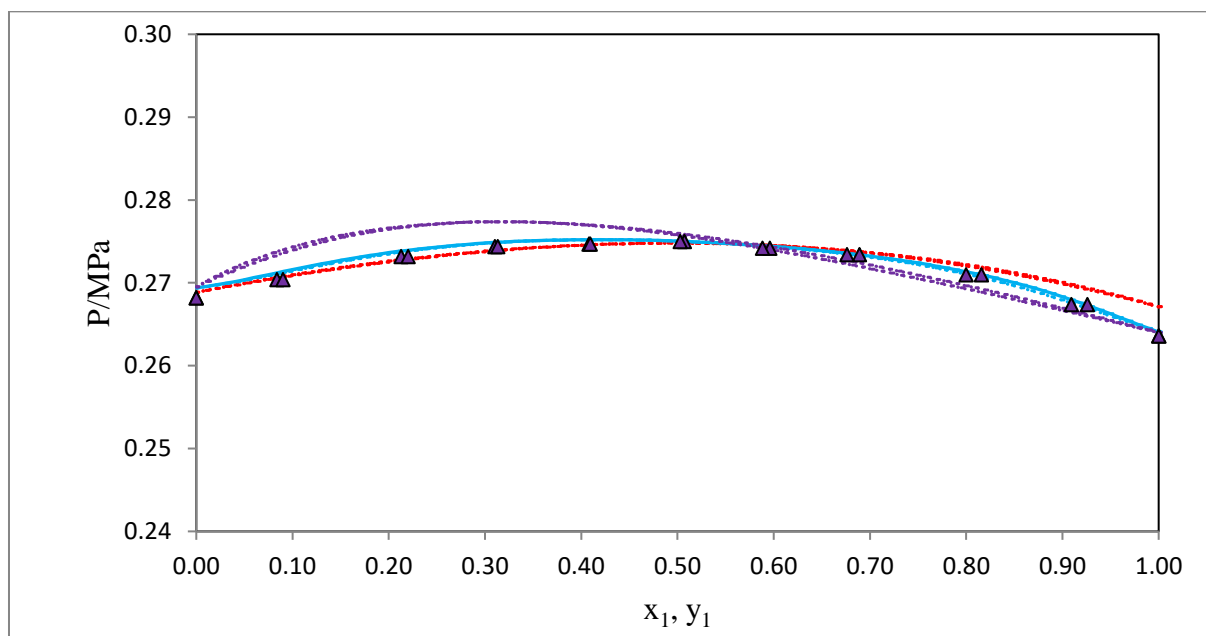


Fig.III.18. VLE pour le système R152a + R1243zf [7] à (\blacktriangle) 273,15 K, modèle PC-SAFT,modèle PR-MC-WS-NRTL,.....modèle PR-vdW- Wilson.

Les graphiques du document présentent les courbes d'équilibre liquide-vapeur (VLE) pour le système R152a + R1243zf à trois températures (273,15 - 293,15 et 313,15) K, en utilisant les modèles thermodynamiques PC-SAFT, PR-MC-WS-NRTL et PR-vdW-Wilson.

Modèle PC-SAFT : Ce modèle démontre une bonne correspondance avec les données expérimentales aux basses températures (273,15 K), mais des écarts sont observés lorsque la

température augmente. En effet, à 313,15 K, les valeurs calculées s'éloignent légèrement des données expérimentales, probablement en raison de la complexité des interactions moléculaires à des températures plus élevées, que ce modèle ne capture pas intégralement.

Modèle PR-MC-WS-NRTL : Ce modèle s'avère le plus précis parmi les trois pour la majorité des températures testées, avec des écarts minimaux par rapport aux valeurs expérimentales. À 293,15 K, le modèle PR-MC-WS-NRTL fournit des résultats proches des données réelles, indiquant une bonne adaptation pour les interactions dans la phase liquide de ce système binaire.

Modèle PR-vdW-Wilson : À des températures élevées (313,15 K), ce modèle montre une meilleure correspondance que le modèle PC-SAFT, bien qu'il présente des écarts aux basses températures. Ce modèle est plus performant pour les températures élevées car il utilise la règle de mélange de van der Waals, ce qui le rend adapté pour certains types d'interactions à haute température.

En résumé, le modèle PR-MC-WS-NRTL s'avère le plus cohérent sur toute la gamme de températures, tandis que le modèle PC-SAFT est plus adapté pour les basses températures et le modèle PR-vdW-Wilson pour les hautes températures. Ces résultats montrent l'importance de sélectionner le modèle thermodynamique approprié en fonction de la plage de température pour obtenir des prédictions précises des équilibres liquide-vapeur.

Tableau III.28. Ci-dessous illustrent les valeurs des BIAS et des MRD pour chaque isotherme des systèmes binaires.

T(K)	PC-SAFT				PR-vdW-Wilson				PR-MC-WS-NRTL			
	MRDP	MRD _{y1}	BIASP	BIAS _{y1}	MRDP	MRD _{y1}	BIASP	BIAS _{y1}	MRD _{x1}	MRD _{y1}	BIAS _{x1}	BIAS _{y1}
R152a + R1243zf [7]												
273,15 K	0,34	1,84	-0,26	0,9	0,53	0,93	0,37	0,87	0,73	0,85	0,66	0,46
293,15 K	0,43	1,31	-0,43	-0,99	0,54	1,64	-0,31	1,51	1,27	4,79	-0,81	-4,57
313,15 K	0,22	0,52	-0,22	-0,22	0,49	2,28	-0,28	2,24	1,29	3,71	-1,15	-3,60

Le Tableau III.3 présente les BIAS et MRD pour le système binaire R152a + R1243zf selon trois modèles (PC-SAFT, PR-vdW-Wilson, PR-MC-WS-NRTL) aux températures de 273,15 K, 293,15 K et 313,15 K.

Pour PC-SAFT, les MRD en phase liquide varient de 0,34 % à 273,15 K à 0,22 % à 313,15 K, avec des BIAS modérés (par exemple, BIASP de -0,26 % à 273,15 K). Le modèle PR-vdW-Wilson montre des MRD légèrement plus élevés, allant de 0,49 % à 2,28 %, et des BIAS marqués, notamment en phase vapeur (BIAS_{y1} de 2,24 % à 313,15 K). Le modèle PR-MC-WS-NRTL présente des MRD et des BIAS en phase liquide et vapeur, avec des valeurs plus prononcées à 293,15 K (MRD_{y1} de 4,79 %).

Globalement, le modèle PR-MC-WS-NRTL présente des écarts plus importants pour les phases liquides et vapeur par rapport aux autres modèles, suggérant une variabilité accrue à mesure que la température augmente.

III.4.4.Système R1243zf +R134a:

Les valeurs PTxy calculées par l'équation d'état de PR et PC-SAFT associée avec la règle de mélange classique de vdW et MC-WS Les coefficients d'activité sont obtenus par le modèle **Wilson** dans la phase liquide sont dressés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.29 Pressions d'équilibre vapeur-liquide et compositions de phase pour le système (R1243zf + R134a), Δx et ΔP sont les écarts dans les fractions molaires liquides et vapeur.

Les valeurs calculées proviennent de PC-SAFT, PR-MC-WS-NRTL et PR-vdW-Wilson.

Experimental data			PC-SAFT				PR-vdW- WILSON				PR-MC-WS-NRTL			
$P_{exp}/$ MPa	x_{1exp}	y_{1exp}	$P_{cal}/$ MPa	y_{1cal}	$\Delta P/$ MPa	Δy_1	$P_{cal}/$ MPa	y_{1cal}	$\Delta P/$ MPa	Δy_1	x_{1cal}	y_{1cal}	Δx_1	Δy_1
R1243zf + R134a[7]														
T =243,15 K														
0,0845	0,0000	0,0000	0,0840	0,0000	-0,0010	0,0000	0,0843	0,0000	-0,0843	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0855	0,1640	0,1770	0,0860	0,1770	0,0000	0,0000	0,0858	0,1751	-0,0858	0,0019	0,1674	0,1730	-0,0034	0,0040
0,0861	0,2310	0,2460	0,0860	0,2440	0,0000	-0,0020	0,0863	0,2427	-0,0863	0,0033	0,2385	0,2410	-0,0075	0,0051
0,0869	0,3620	0,3670	0,0870	0,3680	0,0000	0,0010	0,0869	0,3699	-0,0869	-0,0029	0,3645	0,3564	-0,0025	0,0106
0,0866	0,4760	0,4750	0,0870	0,4740	0,0000	-0,0010	0,0870	0,4770	-0,0870	-0,0020	0,4755	0,4604	0,0005	0,0146
0,0866	0,5820	0,5800	0,0870	0,5720	0,0000	-0,0080	0,0869	0,5755	-0,0869	0,0045	0,5810	0,5586	0,0010	0,0214
0,0857	0,6740	0,6530	0,0860	0,6590	0,0000	0,0060	0,0865	0,6615	-0,0865	-0,0085	0,6635	0,6420	0,0105	0,0110
0,0846	0,8230	0,8040	0,0850	0,8060	0,0000	0,0020	0,0854	0,8064	-0,0854	-0,0024	0,8135	0,7852	0,0095	0,0188
0,0835	0,9120	0,8930	0,0840	0,9010	0,0000	0,0080	0,0843	0,8995	-0,0843	-0,0065	0,9025	0,8515	0,0095	0,0415
0,0819	1,0000	1,0000	0,0830	1,0000	0,0010	0,0000	0,0828	1,0000	-0,0828	0,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000
T =263,15 K														
0,2010	0,0000	0,0000	0,1990	0,0000	-0,0020	0,0000	0,2006	0,0000	-0,2006	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,2020	0,1630	0,1670	0,2010	0,1690	-0,0010	0,0020	0,2014	0,1634	-0,2014	0,0036	0,1630	0,1671	0,0000	-0,0001
0,2030	0,2440	0,2460	0,2010	0,2470	-0,0010	0,0010	0,2016	0,2436	-0,2016	0,0024	0,2450	0,2427	-0,0010	0,0033
0,2030	0,3510	0,3490	0,2010	0,3480	-0,0010	-0,0010	0,2016	0,3482	-0,2016	0,0008	0,3500	0,3335	0,0010	0,0155
0,2020	0,4660	0,4550	0,2010	0,4540	-0,0010	-0,0010	0,2011	0,4590	-0,2011	-0,0040	0,4605	0,4285	0,0055	0,0265
0,2010	0,5640	0,5480	0,2000	0,5460	-0,0010	-0,0020	0,2002	0,5526	-0,2002	-0,0046	0,5560	0,5157	0,0080	0,0323
0,1980	0,7060	0,6830	0,1970	0,6830	-0,0010	0,0000	0,1981	0,6885	-0,1981	-0,0055	0,6945	0,6642	0,0115	0,0188
0,1960	0,8060	0,7850	0,1940	0,7840	-0,0020	-0,0010	0,1958	0,7868	-0,1958	-0,0018	0,7955	0,7760	0,0105	0,0090
0,1920	0,8910	0,8760	0,1920	0,8750	0,0000	-0,0010	0,1931	0,8748	-0,1931	0,0012	0,8924	0,8718	-0,0014	0,0042
0,1870	1,0000	1,0000	0,1880	1,0000	0,0010	0,0000	0,1881	1,0000	-0,1881	0,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000
T =283,15 K														
0,4140	0,0000	0,0000	0,4090	0,0000	-0,0050	0,0000	0,4146	0,0000	-0,4146	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,4150	0,1630	0,1630	0,4120	0,1640	-0,0030	0,0010	0,4157	0,1635	-0,4157	-0,0005	0,1603	0,1630	0,0027	0,0000
0,4150	0,2450	0,2410	0,4120	0,2430	-0,0030	0,0020	0,4153	0,2422	-0,4153	-0,0012	0,2470	0,2430	-0,0020	-0,0020
0,4130	0,3580	0,3470	0,4100	0,3480	-0,0030	0,0010	0,4137	0,3485	-0,4137	-0,0015	0,3737	0,3525	-0,0157	-0,0055
0,4090	0,4680	0,4400	0,4080	0,4500	-0,0010	0,0100	0,4108	0,4507	-0,4108	-0,0017	0,4699	0,4373	-0,0019	0,0027

0,4060	0,5660	0,5420	0,4040	0,5410	-0,0020	-0,0010	0,4071	0,5423	-0,4071	-0,0003	0,5540	0,5160	0,0120	0,0260
0,3980	0,7110	0,6800	0,3960	0,6820	-0,0010	0,0020	0,3996	0,6819	-0,3996	-0,0019	0,6955	0,6666	0,0155	0,0134
0,3920	0,8060	0,7820	0,3900	0,7800	-0,0020	-0,0020	0,3932	0,7786	-0,3932	0,0034	0,7940	0,7806	0,0120	0,0014
0,3850	0,8770	0,8600	0,3850	0,8570	0,0000	-0,0030	0,3874	0,8550	-0,3874	0,0050	0,8743	0,8685	0,0027	-0,0085
0,3740	1,0000	1,0000	0,3740	1,0000	0,0010	0,0000	0,3754	1,0000	-0,3754	0,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000

Les résultats obtenus pour le système **R1243zf + R134a** sont présentés comme suit :

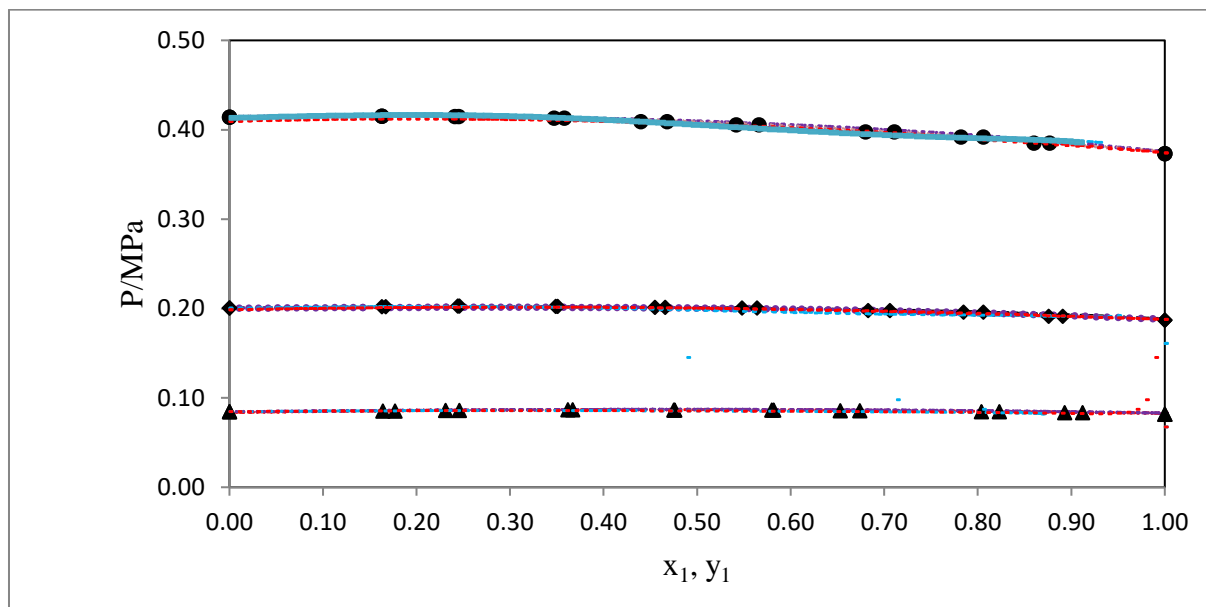


Fig.III.19. VLE pour le système R1243zf + R134a [7] à différentes températures: (▲) 243,15 K, (◆) 263,15 K, (●) 283,15 K; modèle PC-SAFT, modèle PR-MC-WS-NRTL, modèle PR-vdW- Wilson.

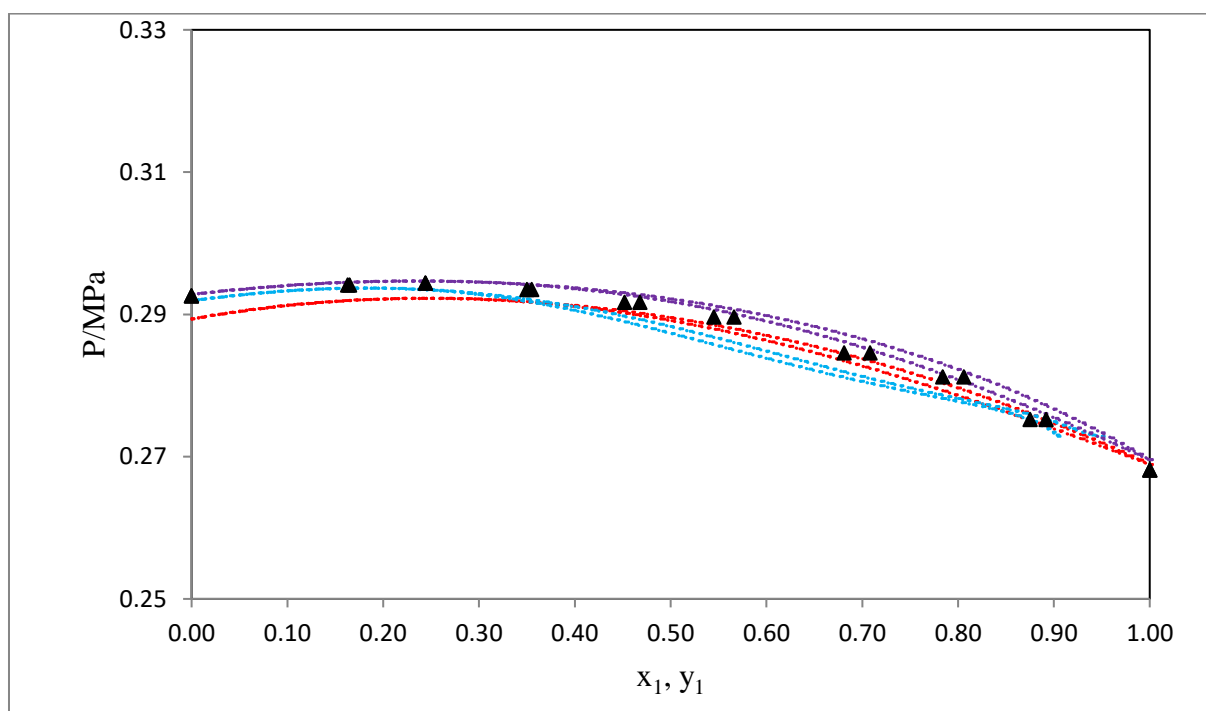


Fig.III.20. VLE pour le système R1243zf + R134a [7] à (▲) 273,15 K,modèle PC-SAFT ,modèle PR-MC-WS-NRTL,modèle PR-vdW- Wilson.

Les résultats pour le système R1243zf + R134a montrent les courbes d'équilibre liquide-vapeur (VLE) à trois températures (243,15 - 263,15 et 283,15) K, avec les modèles thermodynamiques PC-SAFT, PR-MC-WS-NRTL et PR-vdW-Wilson.

Modèle PC-SAFT : Ce modèle est précis aux températures basses, en particulier à 243,15 K, où il correspond étroitement aux données expérimentales. Cependant, à mesure que la température augmente, la divergence avec les données expérimentales devient plus marquée, indiquant que le modèle peut avoir des limitations pour représenter les interactions à plus haute température dans ce système binaire.

Modèle PR-MC-WS-NRTL : Ce modèle montre une bonne adéquation avec les valeurs expérimentales sur toute la gamme de températures. Il offre une précision notable, en particulier à 263,15 K et 283,15 K, démontrant sa capacité à gérer les variations des interactions de phase dans les conditions testées. Cela en fait un modèle fiable pour une plage de température large.

Modèle PR-vdW-Wilson : À basse température (243,15 K), ce modèle est moins précis que les deux autres, avec des écarts notables par rapport aux données expérimentales. Cependant, à mesure que la température augmente, il tend à offrir une meilleure correspondance, en particulier à 283,15 K. Cela suggère que le modèle PR-vdW-Wilson est mieux adapté aux températures plus élevées pour ce mélange.

En résumé, le modèle PR-MC-WS-NRTL semble être le plus précis et le plus polyvalent pour représenter les équilibres VLE du système R1243zf + R134a sur toute la plage de températures. Le modèle PC-SAFT est plus adapté aux basses températures, tandis que le modèle PR-vdW-Wilson fournit de meilleures correspondances aux températures plus élevées, mais avec des écarts notables à basse température.

Tableau III.30. Ci-dessous illustrent les valeurs des BIAS et des MRD pour chaque isotherme des systèmes binaires.

T(K)	PC-SAFT				PR-vdW-Wilson				PR-MC-WS-NRTL			
	MRDP	MRD _{y1}	BIASP	BIAS _{y1}	MRDP	MRD _{y1}	BIASP	BIAS _{y1}	MRD _{x1}	MRD _{y1}	BIAS _{x1}	BIAS _{y1}
R1243zf + R134a [7]												
243,15 K	0,40	0,51	-0,16	-0,01	0,56	0,84	-0,51	-0,04	1,25	2,83	-0,25	2,83
263,15 K	0,56	0,27	0,44	-0,06	0,37	0,78	0,04	0,09	0,80	2,75	0,65	2,72
283,15 K	0,50	0,50	0,47	-0,36	0,31	0,37	-0,31	-0,12	1,67	1,37	0,27	0,52

Le Tableau III.3 présente les BIAS et MRD pour le système binaire R1243zf + R134a en utilisant trois modèles thermodynamiques (PC-SAFT, PR-vdW-Wilson, PR-MC-WS-NRTL) aux températures de (243,15 - 263,15 et 283,15) K.

Pour PC-SAFT, les MRD en phase liquide sont modérés, allant de 0,4 % à 243,15 K à 0,5 % à 283,15 K, avec des BIAS relativement faibles (par exemple, BIASP de -0,16 % à 243,15 K). Le modèle PR-vdW-Wilson montre des MRD en phase liquide et vapeur légèrement supérieurs, avec un MRD maximal de 0,84 % et des BIAS mineurs. PR-MC-WS-NRTL affiche des valeurs de MRD plus élevées en phase vapeur, surtout à 243,15 K (MRD_{y1} de 2,83 %).

Globalement, les modèles présentent des écarts variables, avec PR-MC-WS-NRTL montrant les écarts les plus importants pour la phase vapeur, ce qui indique une variabilité accrue avec ce modèle.

III.5.Conclusion

En conclusion, ce chapitre présente les résultats sur le comportement thermodynamique de mélanges réfrigérants binaires, modélisés avec les équations d'état Soave-Redlich-Kwong (SRK) et Peng-Robinson (PR). Les diagrammes de phase et les calculs des systèmes binaires, tels que R600a + R1234ze (E) et R744 + R152a, montrent une bonne correspondance avec les données expérimentales, validant l'efficacité des modèles. Malgré quelques écarts mineurs, les modèles PR-vdW et SRK-vdW s'avèrent fiables pour prédire les équilibres liquide-vapeur, soutenant leur utilisation dans l'optimisation industrielle.

Bibliographie

- [1] Boonaert, E., Valtz, A., Brocus, J., Coquelet, C., Beucher, Y., de Carlan, F., & Fourmigué, J. M. (2020). *Vapor-liquid equilibrium measurements for 5 binary mixtures involving HFO-1336mzz(E) at temperatures from 313 to 353 K and pressures up to 2.735 MPa. International Journal of Refrigeration*. DOI: [10.1016/j.ijrefrig.2020.02.016].
- [2] Zhang, X., Dong, X., Guo, H., Gong, M., Shen, J., & Wu, J. (2016). *Measurements and correlations of isothermal (vapour+liquid) equilibrium for the {isobutane (R600a) + cis-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(Z))} system at temperatures from (303.150 to 353.150) K. Journal of Chemical Thermodynamics, 103, 349–354*. DOI: [10.1016/j.jct.2016.08.031].
- [3] Deng, Z., Xu, G., Sun, S., Zhao, Y., Dong, X., & Gong, M. (2020). *Isothermal (vapour-liquid) equilibrium for the binary {isobutane (R600a) + 3,3,3-trifluoropropene (R1243zf)} system at temperatures from 253.150 to 293.150 K. Journal of Chemical Thermodynamics*. DOI: [10.1016/j.jct.2020.106177].
- [4] Madani, H., Valtz, A., Coquelet, C., Meniai, A. H., & Richon, D. (2008). *Vapor + liquid equilibrium data for (carbon dioxide + 1,1-difluoroethane) system at temperatures from (258 to 343) K and pressures up to about 8 MPa. Journal of Chemical Thermodynamics, 40, 1490–1494*. DOI: [10.1016/j.jct.2008.06.002].
- [5] Qin, Y., Li, N., Zhang, H., Liu, B., Wu, C., & Wang, Z. (2020). *Experimental investigation on vapor liquid equilibrium and azeotropic behavior for the 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) + propane (R290) system at temperatures from 253.15 to 303.15 K. International Journal of Refrigeration, 120, 209–220*. DOI: [10.1016/j.ijrefrig.2020.09.004].
- [6] Peng, S., Wang, E., Yang, Z., & Duan, Y. (2022). *Vapor-liquid equilibrium measurements for the binary mixtures of 1,1-difluoroethane (R152a) with trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(E)) and 3,3,3-trifluoropropene (R1243zf). Fluid Phase Equilibria, 558, 113470*. DOI: [10.1016/j.fluid.2022.113470].

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Au terme de cette recherche, il est clair que l'étude des mélanges frigorigènes et la modélisation de leurs équilibres thermodynamiques ouvrent de nouvelles perspectives pour les systèmes de réfrigération durables. Les résultats obtenus dans ce travail révèlent plusieurs conclusions essentielles qui contribuent à renforcer les connaissances scientifiques et à soutenir les avancées industrielles dans le domaine des fluides frigorigènes.

Premièrement, l'analyse des différentes générations de réfrigérants, allant des substances naturelles aux composés synthétiques plus récents, met en évidence l'évolution continue des exigences en matière d'efficacité énergétique et de durabilité environnementale. La littérature explorée a souligné l'importance des mélanges azéotropiques, qui se démarquent par leur stabilité thermique et leur efficacité, répondant ainsi aux besoins actuels de limitation de l'impact environnemental tout en assurant des performances élevées. Cette étude souligne également que le choix des fluides frigorigènes doit se faire avec une attention particulière aux contraintes environnementales, car les réglementations internationales tendent de plus en plus vers des substances à faible potentiel de réchauffement global (GWP) et sans impact sur la couche d'ozone.

Ensuite, les modèles thermodynamiques utilisés, notamment Soave-Redlich-Kwong (SRK) et Peng-Robinson (PR), ont démontré leur capacité à prédire de manière fiable les équilibres de phases liquide-vapeur des mélanges étudiés. Les simulations et les comparaisons avec des données expérimentales ont montré une bonne concordance, validant ainsi l'efficacité de ces modèles pour des applications industrielles. Les résultats obtenus montrent que, bien que des écarts mineurs persistent à certaines compositions ou températures, ces modèles restent des outils puissants pour comprendre et optimiser le comportement des mélanges frigorigènes dans diverses conditions. Ces biais observés, bien que marginaux, soulignent la complexité des interactions moléculaires, justifiant l'utilisation de modèles de plus en plus sophistiqués pour affiner les prédictions et répondre aux exigences des applications modernes.

L'approche de modélisation adoptée dans ce travail permet non seulement de prédire les propriétés thermodynamiques des mélanges frigorigènes, mais également de proposer des pistes pour la conception de réfrigérants plus écologiques. L'optimisation des paramètres

d'interaction binaire (k_{ij}) dans les modèles, par exemple, a permis d'améliorer la précision des prédictions, offrant ainsi un cadre solide pour le développement de nouveaux mélanges. Les résultats démontrent que les modèles avancés, lorsqu'ils sont bien calibrés, peuvent réduire les biais et produire des prédictions qui sont en accord avec les valeurs expérimentales, même pour des systèmes complexes.

En conclusion, cette recherche constitue une avancée significative dans le domaine des réfrigérants, en proposant des modèles fiables et en identifiant des mélanges prometteurs qui répondent aux impératifs de durabilité. L'approche méthodologique et les résultats obtenus ouvrent la voie à des applications pratiques pour des réfrigérants respectueux de l'environnement et permettent d'envisager une transition progressive vers des systèmes de réfrigération écologiques. Cependant, des recherches futures pourraient se concentrer sur l'amélioration des modèles pour mieux intégrer les effets de la composition et des interactions moléculaires complexes, et sur l'exploration d'autres mélanges susceptibles d'optimiser encore davantage les performances thermodynamiques.

En somme, ce travail apporte des contributions notables en matière de modélisation et d'évaluation des fluides frigorigènes, tout en posant des bases solides pour la poursuite des efforts de recherche en vue de solutions réfrigérantes innovantes, performantes et durables.

Recherche de nouveaux réfrigérants : Modélisation et Applications

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude et l'analyse du comportement thermodynamique des mélanges de fluides frigorigènes, en mettant l'accent sur l'utilisation de mélanges azéotropiques comme alternatives efficaces et respectueuses de l'environnement dans les systèmes de réfrigération. Des modèles thermodynamiques avancés, tels que Soave-Redlich-Kwong (SRK) et Peng-Robinson (PR), ont été utilisés pour prédire l'équilibre de phases liquide-vapeur et analyser les propriétés du mélange dans diverses conditions de température et de pression. La précision des modèles a été améliorée en optimisant les paramètres d'interaction binaire k_{ij} ce qui a permis d'affiner les prédictions. Les résultats ont montré une bonne concordance entre les modèles théoriques et les données expérimentales, confirmant la fiabilité de ces modèles pour des applications industrielles. Cette étude met en lumière l'importance de choisir les fluides frigorigènes en fonction de leur efficacité environnementale et de leurs performances thermodynamiques, et apporte une contribution significative au développement de solutions de réfrigération plus durables.

Search for new refrigerants: Modeling and Applications

Abstract

This thesis focuses on the study and analysis of the thermodynamic behavior of refrigerant fluid mixtures, with an emphasis on the potential use of azeotropic mixtures as effective and environmentally friendly alternatives in refrigeration systems. Advanced thermodynamic models, such as Soave-Redlich-Kwong (SRK) and Peng-Robinson (PR), were employed to calculate the liquid-vapor phase equilibrium and analyze the mixture's properties under various temperature and pressure conditions. Model accuracy was enhanced by optimizing the binary interaction parameters k_{ij} , which improved predictive precision. The results showed a good agreement between the theoretical models and experimental data, confirming the reliability of these models for industrial applications. This study highlights the importance of selecting refrigerant fluids based on environmental efficiency and thermodynamic performance, and it provides a significant contribution to the development of more sustainable refrigeration solutions.

ملخص

تتناول هذه الأطروحة دراسة وتحليل السلوك الديناميكي الحراري لمزيج من السوائل المبردة، مع التركيز على إمكانية استخدام مزيج من المبردات الأزيوتروبية كبديل فعالة وصديقة للبيئة في أنظمة التبريد. تم استخدام نماذج ديناميكية حرارية متقدمة، مثل (SRK) Soave-Redlich-Kwong و (PR) Peng-Robinson، لحساب توازن الطور السائل-البخار وتحليل خصائص المزيج تحت ظروف مختلفة من درجة الحرارة والضغط. تم تحسين دقة النماذج من خلال ضبط وتحديد قيم دقيقة للمعاملات الثنائية k_{ij} ، مما ساهم في تحسين التنبؤات. أظهرت النتائج توافقاً جيداً بين النماذج النظرية والبيانات التجريبية، مما يؤكد موثوقية هذه النماذج في التطبيقات الصناعية. تسلط الدراسة الضوء على أهمية اختيار السوائل المبردة بناءً على الكفاءة البيئية والأداء الديناميكي الحراري، وتقدم إسهامات ملموسة نحو تطوير حلول تبريد أكثر استدامة.

Research Article

Analysis of Thermodynamic Models for Liquid-Vapor Equilibrium: Evaluating Accuracy and Applicability

¹A.Zerfa , ^{2*}H. Madani , ³H. Grine , ⁴A. Beicha 

^{1,2,3}Laboratory of Studies on Industrial Energy Systems, Faculty of Technology, University of Batna 2, 05000 Batna, Algeria.

¹Laboratory of Sensors, Instrumentation and Process (LCIP). Faculty of Science and Technology, University of Khenchela, 04000 Khenchela, Algeria.

⁴Department of Process Engineering, Faculty of Technology, University of Batna 2, 05000 Batna, Algeria
E-mails: ¹zerfa.abdnour@yahoo.com, ^{2*}h.madani@univ-batna2.dz, ³grinehichem713@yahoo.com, ⁴a.beicha@univ-batna2.dz

Received 31 December 2023, Revised 15 May 2024, Accepted 9 July 2024

Abstract

This article investigates the liquid-vapor equilibrium of four binary refrigerant systems: R134a + R290, R152a + R1234ze, R152a + R1243zf, and R1243zf + R134a. The study employs three thermodynamic models for accurate predictions: the Peng-Robinson equation with the classical mixture rule of van der Waals (vdW) and the Wilson model, the PC-SAFT equation, and the PR-MC-WS-NRTL model. Activity coefficients are determined using the Peng-Robinson equation with vdW and the Wilson model. The PC-SAFT equation and the PR-MC-WS-NRTL model are also applied to model the data. The calculated results show good agreement with reference data. Favorable agreements exist between the calculated results and the reference data, with relative errors remaining below (0.15 and 0.42) % for the molar fraction and the pressure, respectively. This research provides valuable insights into the accuracy and applicability of different thermodynamic models in predicting liquid-vapor equilibrium within refrigerant systems.

Keywords: Equations of state; pc-saft; binary mixture; gwp; elv.

1. Introduction

The international community has long recognized the urgent need to address the environmental impact of refrigerants, leading to the establishment of various protocols aimed at mitigating their harmful effects. Notable among these are the Montreal Protocol and the Kyoto Protocol. Initiated in 1987, the Montreal Protocol focuses on the phase-out of ozone-depleting substances, including certain refrigerants. Its success in phasing out substances like chlorofluorocarbons (CFCs) has significantly contributed to the healing of the ozone layer. In contrast, the Kyoto Protocol targets greenhouse gas emissions, including those associated with certain refrigerants. By setting binding emission reduction targets for industrialized nations, it seeks to combat climate change. These protocols collectively represent global efforts to strike a balance between the essential role of refrigerants in daily life and the imperative to protect the environment.

Understanding the thermodynamic behavior of refrigerants is crucial in designing efficient cooling systems. The utilization of the PR (Peng-Robinson) equation of state holds particular relevance, enabling accurate modeling of the thermodynamic properties of refrigerants. Incorporating activity parameters, such as those derived from models like NRTL (Non-Random Two-Liquid) or the Wilson model, significantly enhances the

accuracy of thermodynamic predictions. These parameters account for non-ideal interactions among refrigerant molecules, thus considering the effects of non-ideality in mixtures. Additionally, the PC-SAFT (Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory) approach provides an advanced alternative for modeling complex mixtures, offering an accurate representation of both liquid and gaseous phases. Integrating these models into cooling system designs allows optimization of energy performance and equipment reliability, contributing to more efficient and sustainable cooling solutions.

PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory) plays a pivotal role in the accurate prediction and calculation of liquid-vapor equilibrium, particularly in the realm of refrigerants and other complex fluids. It is a relatively new model that has been shown to be more accurate than traditional cubic equations of state such as Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, and Peng-Robinson [1]. PC-SAFT takes into account the molecular structure of the fluids being modeled, allowing for better prediction of the behavior of mixtures with complex interactions. It has been used to model VLE in a variety of systems, including CO₂ mixtures [2], and deep eutectic solvents and ionic liquids [3]. To use PC-SAFT for VLE calculations, the mixture composition, density, and temperature are utilized as independent variables [1].

Researchers and engineers leverage PC-SAFT to explore the phase equilibria of refrigerants, enabling a comprehensive understanding of their thermodynamic properties. Recent studies, such as those by Gross and Sadowski [4] and Mollerup and Kontogeorgis [5], have demonstrated the effectiveness of PC-SAFT in providing precise predictions of phase behavior, critical points, and saturation properties. These references highlight the significance of PC-SAFT in advancing our comprehension of liquid-vapor equilibrium, paving the way for the development of environmentally sustainable cooling technologies.

The purpose of this study is to introduce a new simple calculation technique for predicting the binary interaction parameter [6] within the framework of the classical mixing rule. This technique aims to enhance the accuracy of isothermal (VLE) calculations in both subcritical and supercritical regions for various binary Refrigerant systems. Utilizing PR (with the incorporation of activity coefficients such as the Wilson and NRTL models) or PC-SAFT allows for a more accurate representation of non-ideal behavior, widely used in academic research.

The binary refrigerant systems considered in this study are: (R134a + R290) [7], (R152a + R1234ze (Z)) [8], (R152a + R1243zf) [8], and (R1243zf + R134a) [9]. These binary systems are noted for being environmentally friendly, possessing zero ozone depletion potential (ODP) and low global warming potential (GWP).

Tables 1 and 2 present the critical parameters, acentric factors, and environmental properties of the compounds in the binary blends, pure-component parameters for the PC-SAFT equation of state, and Mathias–Copeman coefficients.

Table 1. Critical parameters (T_c, P_c) and acentric factors (ω), ODP and GWP.

Compound	T_c/K	P_c/MPa	ω	ODP	GWP
R290	369.89	4.0593	0.1521	0	3
R1234ze	423.27	3.5330	0.327	0	<1
R1243zf	376.93	3.5182	0.261	0	<1
R134a	374.21	4.2512	0.327	0	1430
R152a	386.35	4.4990	0.226	0	124

2. Thermodynamic Models

In this study, we will use three different models to calculate the mole fractions of the liquid phase, the vapor phase, as well as the pressure.

2.1 Perturbed-Chain Statistical Fluid Theory. PC-SAFT Model

The first model is that of the PC-SAFT equation, which has demonstrated its capacity to predict the position of the azeotrope and determine the equilibrium values of liquid and vapour molar fractions. The equations have been described in previous works [10-11-12].

The PC-SAFT equation of state is a molecular-based model that considers molecules as chains of spherical segments. It represents the residual Helmholtz energy and incorporates various contributions. It's important to note that the terms of the equation of state corresponding to repulsive and dispersive effects require knowledge of three input parameters: the number of segments (m), the corresponding segment diameter (σ), and the segment dispersion energy parameter (ϵ/k). When dealing with mixtures, similar to cubic equations, it's necessary to define

combination rules for the cross parameters of σ and ϵ . If i and j denote two segments, the commonly used rules are referred to as Lorentz-Berthelot combination rules.

$$\begin{cases} \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} (1 - k_{ij}) \\ \sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} (1 - l_{ij}) \end{cases} \quad (1)$$

Where k_{ij} the adjustable binary interaction parameter is that can be fitted to experimental data for mixtures. In this model, the general definition of the Helmholtz energy is illustrated by

$$\begin{cases} \bar{a}^{\text{res}} = \bar{a}^{\text{seg}} + \bar{a}^{\text{chain}} + \bar{a}^{\text{assoc}} \\ P(T, v) = - \left(\frac{\partial \bar{a}^{\text{res}}}{\partial T} \right)_v \end{cases} \quad (2)$$

Where \bar{a}^{seg} is the Helmholtz energy of the segment, including both hard-sphere reference and dispersion terms,

This \bar{a}^{chain} is the contribution from chain formation and \bar{a}^{assoc} is the contribution of the associating interactions. Currently, most process simulators do not include association terms in their SAFT models.

2.2 PR-MC-WS-NRTL Model

PR-MC-WS-NRTL model was applied by our group [11-13-14] to correlate the experimental data. The model is based on the Peng-Robinson equation of state (PR EoS), the Mathias-Copeman (MC) alpha function, the Wong-Sandler (WS) mixing rules involving the NRTL (Non-Random Two Liquids) model.

2.3 PR-vdW-Wilson Model

The PR-EoS is given by the following form:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{\alpha(T)}{v^2 + 2vb - b^2} \quad (3)$$

$$\alpha_i(T) = 0.457235 \frac{R^2 T_{c,i}^2 \alpha_i(T)}{P_{c,i}} \quad (4)$$

$$b_i = 0.0077796 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (5)$$

Where their alpha-function, it is given by:

$$\alpha_i(T) = [1 + (0.37464 + 1.5422 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}}\right)] \quad (6)$$

The fugacity coefficients in the liquid and vapor phases must be equal for the refrigerant blends to be in isothermal vapor-liquid equilibrium. The fugacity coefficient of species i can be expressed as follows when the Peng-Robinson Equation of State (PR-EoS) is used with the standard mixing rule (vdW) to forecast the isothermal vapor-liquid equilibrium:

$$\ln \phi_i^l = \frac{b_i}{b_m} (z - 1) - \ln \left[z \left(1 - \frac{b_m}{v} \right) \right] + \frac{a_m}{2.828RTb_m} \left(\frac{b_i}{b_m} - \frac{2}{a_m} \sum_j x_j a_{ij} \right) \ln \left(\frac{1 + 2.414 \frac{b_m}{v}}{1 - 0.414 \frac{b_m}{v}} \right) \quad (7)$$

The mixing rule of van der Waals (vdW) is as follows:

$$\alpha_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (8)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (9)$$

With:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{a_i a_j} \quad (10)$$

Where $k_{ii} = 0$. $k_{ij} = k_{ji}$ is the binary interaction parameter.

The Wilson model is a thermodynamic model involving excess free enthalpy. It is a classic model used for predicting liquid-vapor equilibrium or estimating excess free enthalpy of miscible mixtures. In its initial form, the Wilson model ΔG^E expresses in the following expression:

$$\frac{G_m^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln(1 - \sum_j x_j A_{ji}) \quad (11)$$

Where x_i is the mole fraction of species i and A_{ji} adjustable parameters such that $A_{ii} = 0$ and $A_{ij} \neq A_{ji} \neq 0$.

The activity coefficient is written as follows:

$$\ln \gamma_i = -\ln(1 - \sum_j x_j A_{ji}) + 1 - \sum_j [x_j (1 - A_{i/j}) / (1 - \sum_k x_k A_{k/j})] \quad (12)$$

3. Results and Discussion

Table 2. Vapor-liquid equilibrium pressures and phase compositions for the system (R134a + R290) [7], (R152a + R1234ze (Z)) [8], (R152a + R1243zf) [8], and (R1243zf + R134a) [9], Δx and ΔP are deviations in liquid and vapor mole fractions, Calculated values are from PC-SAFT, PR-MC-WS-NRTL, and PR-vdW-Wilson.

Experimental data			PC-SAFT				PR-vdW- WILSON				PR-MC-WS-NRTL			
P_{exp}/MPa	x_{1exp}	y_{1exp}	P_{cal}/MPa	y_{1cal}	$\Delta P/\text{MPa}$	Δy_1	P_{cal}/MPa	y_{1cal}	$\Delta P/\text{MPa}$	Δy_1	x_{1cal}	y_{1cal}	Δx_1	Δy_1
R134a + R290 [7]														
T = 253.15 K														
0.2441	0.0000	0.0000	0.2470	0.0000	0.0030	0.0000	0.2445	0.0000	-0.0004	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.2686	0.0689	0.1418	0.2750	0.1500	0.0060	0.0080	0.2692	0.1417	-0.0006	0.0001	0.0694	0.1462	-0.0005	-0.0044
0.2844	0.1470	0.2375	0.2900	0.2340	0.0050	-0.0030	0.2844	0.2357	0.0000	0.0018	0.1460	0.2387	0.0010	-0.0012
0.2936	0.2517	0.3037	0.2960	0.2910	0.0030	-0.0120	0.2933	0.3101	0.0003	-0.0064	0.2502	0.3100	0.0015	-0.0063
0.2954	0.3482	0.3501	0.2970	0.3200	0.0010	-0.0300	0.2954	0.3525	0.0000	-0.0024	0.3510	0.3492	-0.0028	0.0010
0.2938	0.4719	0.3830	0.2940	0.3440	0.0000	-0.0390	0.2940	0.3882	-0.0002	-0.0052	0.4736	0.3774	-0.0017	0.0056
0.2883	0.6383	0.3892	0.2840	0.3800	-0.0040	-0.0090	0.2888	0.4195	-0.0005	-0.0303	0.6348	0.4031	0.0035	-0.0139
0.2570	0.8468	0.5130	0.2390	0.5000	-0.0180	-0.0130	0.2762	0.4561	-0.0192	0.0569	0.8548	0.4823	-0.0080	0.0307
0.1319	1.0000	1.0000	0.1320	1.0000	0.0010	0.0000	0.1327	1.0000	-0.0008	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000
T = 273.15 K														
0.4725	0.0000	0.0000	0.4780	0.0000	0.0060	0.0000	0.4745	0.0000	-0.0020	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5093	0.0516	0.1046	0.5180	0.1120	0.0090	0.0070	0.5155	0.1129	-0.0062	-0.0083	0.0523	0.1100	-0.0007	-0.0054
0.5430	0.1256	0.2105	0.5510	0.2080	0.0080	-0.0030	0.5521	0.2184	-0.0091	-0.0079	0.1251	0.2104	0.0007	0.0001
0.5668	0.2248	0.2913	0.5700	0.2800	0.0030	-0.0110	0.5766	0.3051	-0.0098	-0.0138	0.2242	0.2954	0.0006	-0.0041
0.5759	0.3449	0.3606	0.5740	0.3330	-0.0020	-0.0270	0.5866	0.3685	-0.0107	-0.0079	0.3453	0.3592	-0.0004	0.0014
0.5716	0.4951	0.4132	0.5660	0.3820	-0.0060	-0.0320	0.5847	0.4173	-0.0131	-0.0041	0.4942	0.4107	0.0010	0.0025
0.5542	0.6585	0.4459	0.5400	0.4400	-0.0150	-0.0060	0.5737	0.4541	-0.0195	-0.0082	0.6550	0.4576	0.0035	-0.0117
0.5136	0.8035	0.5300	0.4840	0.5330	-0.0290	0.0030	0.5540	0.4896	-0.0404	0.0404	0.8067	0.5243	-0.0028	0.0057
0.2938	1.0000	1.0000	0.2890	1.0000	-0.0040	0.0000	0.2928	1.0000	0.0010	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000

Table 2. Vapor-liquid equilibrium pressures and phase compositions for the system (R134a + R290) [7], (R152a + R1234ze (Z)) [8], (R152a + R1243zf) [8], and (R1243zf + R134a) [9], Δx and ΔP are deviations in liquid and vapor mole fractions, Calculated values are from PC-SAFT, PR-MC-WS-NRTL, and PR-vdW-Wilson“(continue)”.

Three models (PC-SAFT, PR-MC-WS-NRTL, and PR-vdW-Wilson) have been proposed for the calculation of liquid and vapor mole fractions, as well as pressure. The critical temperature, critical pressure, and acentric factor of pure components, and the PC-SAFT parameter values of the selected compounds used in this study, are provided in Table 1, sourced from literature cited in the references.

The experimental and calculated compositions and pressures of the binary mixtures using (PC-SAFT), (PR-MC-WS-NRTL) model, and (PR-vdW-Wilson) model, respectively, are presented in Table 2 and implemented in Figures 1 through.

The parameters of (PC-SAFT), (PR-MC-WS-NRTL), and (PR-vdW-Wilson) models were obtained by minimizing the following objectivefunction:

$$F_{obj} = \frac{100}{N} \left[\sum_1^N \left(\frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right)^2 + \sum_1^N \left(\frac{z_{exp} - z_{cal}}{z_{exp}} \right)^2 \right] \quad (13)$$

In order to assess the goodness of fit of our method, the deviations MRD (Mean Relative Deviation), and the Bias, applied on liquid and vapour phase mole fractions for mixtures, or pressure are calculated using Eq. (14) and Eq. (15) respectively:

$$MRD = \frac{100}{N} \sum |((U_{exp} - U_{cal})/U_{exp})| \quad (14)$$

T = 293.15 K														
0.8365	0.0000	0.0000	0.8420	0.0000	0.0060	0.0000	0.8365	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.8942	0.0508	0.0967	0.9070	0.1020	0.0130	0.0060	0.9015	0.1036	-0.0073	-0.0069	0.0521	0.1011	-0.0013	-0.0044
0.9500	0.1208	0.1962	0.9630	0.1940	0.0130	-0.0020	0.9597	0.2029	-0.0097	-0.0067	0.1207	0.1962	0.0001	0.0000
0.9729	0.1616	0.2379	0.9840	0.2330	0.0110	-0.0050	0.9820	0.2460	-0.0091	-0.0081	0.1603	0.2384	0.0013	-0.0005
0.9971	0.2199	0.2859	1.0020	0.2770	0.0050	-0.0090	1.0034	0.2950	-0.0063	-0.0091	0.2196	0.2894	0.0003	-0.0035
1.0197	0.5370	0.3684	1.0160	0.3450	-0.0040	-0.0230	1.0229	0.3691	-0.0032	-0.0007	0.3455	0.3677	-0.0002	0.0007
1.0088	0.7359	0.5069	0.9930	0.4270	-0.0160	-0.0230	1.0158	0.4413	-0.0070	0.0656	0.5321	0.4489	0.0016	0.0005
0.9241	0.8860	0.6741	0.8830	0.5640	-0.0420	0.0050	0.9585	0.5292	-0.0344	0.1449	0.7719	0.5611	-0.0006	-0.0013
0.5717	1.0000	1.0000	0.5640	1.0000	-0.0080	0.0000	0.5717	1.0000	0.0000	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000
R152a + R1234ze [8]														
T = 273.15 K														
0.2166	0.0000	0.0000	0.2140	0.0000	-0.0030	0.0000	0.2165	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.2185	0.0385	0.0503	0.2170	0.0490	-0.0020	-0.0010	0.2222	0.0579	-0.0037	-0.0076	0.0444	0.0624	-0.0059	-0.0121
0.2261	0.1453	0.1778	0.2240	0.1790	-0.0020	0.0010	0.2333	0.1870	-0.0072	-0.0092	0.1483	0.1843	-0.0030	-0.0065
0.2308	0.2306	0.2710	0.2290	0.2760	-0.0010	0.0050	0.2394	0.2752	-0.0086	-0.0042	0.2284	0.2700	0.0023	0.0010
0.2379	0.3639	0.4111	0.2370	0.4180	0.0000	0.0060	0.2465	0.4047	-0.0086	0.0064	0.3640	0.4113	-0.0001	-0.0001
0.2446	0.4863	0.5296	0.2440	0.5390	0.0000	0.0090	0.2514	0.5215	-0.0068	0.0081	0.4933	0.5432	-0.0070	-0.0136
0.2507	0.6311	0.6665	0.2520	0.6740	0.0010	0.0080	0.2559	0.6595	-0.0052	0.0070	0.6099	0.6580	0.0213	0.0085
0.2547	0.7325	0.7567	0.2570	0.7650	0.0020	0.0080	0.2585	0.7556	-0.0038	0.0011	0.6982	0.7446	0.0343	0.0121
0.2592	0.8479	0.8639	0.2610	0.8670	0.0020	0.0030	0.2611	0.8632	-0.0019	0.0007	0.8146	0.8559	0.0333	0.0080
0.2623	0.9537	0.9573	0.2660	0.9590	0.0030	0.0020	0.2631	0.9592	-0.0008	-0.0019	0.9191	0.9555	0.0346	0.0018
0.2636	1.0000	1.0000	0.2670	1.0000	0.0040	0.0000	0.2640	1.0000	-0.0004	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000
T = 293.15 K														
0.4273	0.0000	0.0000	0.4220	0.0000	-0.0050	0.0000	0.4273	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.4318	0.0386	0.0486	0.4270	0.0480	-0.0050	0.0000	0.4322	0.0481	-0.0004	0.0005	0.0436	0.0578	-0.0050	-0.0092
0.4441	0.1443	0.1725	0.4400	0.1740	-0.0040	0.0010	0.4448	0.1730	-0.0007	-0.0005	0.1427	0.1763	0.0016	-0.0038
0.4545	0.2299	0.2661	0.4500	0.2700	-0.0050	0.0040	0.4543	0.2678	0.0002	-0.0017	0.2279	0.2681	0.0020	-0.0020
0.4681	0.3625	0.4033	0.4650	0.4090	-0.0040	0.0060	0.4678	0.4058	0.0003	-0.0025	0.3625	0.4037	0.0000	-0.0004
0.4784	0.4844	0.5239	0.4770	0.5300	-0.0010	0.0060	0.4789	0.5253	-0.0005	-0.0014	0.4790	0.5168	0.0054	0.0071
0.4900	0.6308	0.6623	0.4900	0.6680	0.0000	0.0060	0.4908	0.6625	-0.0008	-0.0002	0.6324	0.6635	-0.0016	-0.0012
0.4974	0.7329	0.7557	0.4990	0.7610	0.0010	0.0050	0.4980	0.7557	-0.0006	0.0000	0.7301	0.7561	0.0028	-0.0004
0.5054	0.8478	0.8613	0.5080	0.8640	0.0020	0.0020	0.5052	0.8600	0.0002	0.0013	0.8354	0.8546	0.0124	0.0067
0.5102	0.9536	0.9569	0.5150	0.9580	0.0040	0.0010	0.5108	0.9569	-0.0006	0.0000	0.9396	0.9553	0.0140	0.0016
0.5124	1.0000	1.0000	0.5170	1.0000	0.0050	0.0000	0.5129	1.0000	-0.0005	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000
T = 313.15 K														
0.7665	0.0000	0.0000	0.7570	0.0000	-0.0100	0.0000	0.7665	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.7735	0.0385	0.0474	0.7660	0.0470	-0.0080	0.0000	0.7752	0.0469	-0.0017	0.0005	0.0430	0.0543	-0.0045	-0.0069
0.7967	0.1441	0.1689	0.7880	0.1700	-0.0080	0.0010	0.7975	0.1689	-0.0008	0.0000	0.1522	0.1816	-0.0081	-0.0127
0.8125	0.2286	0.2609	0.8060	0.2630	-0.0070	0.0030	0.8137	0.2606	-0.0012	0.0003	0.2293	0.2645	-0.0007	-0.0036
0.8359	0.3623	0.3996	0.8310	0.4030	-0.0050	0.0030	0.8367	0.3979	-0.0008	0.0017	0.3628	0.3999	-0.0005	-0.0003
0.8520	0.4847	0.5174	0.8520	0.5230	0.0000	0.0060	0.8551	0.5175	-0.0031	-0.0001	0.4705	0.5047	0.0142	0.0127
0.8726	0.6301	0.6584	0.8740	0.6610	0.0010	0.0020	0.8740	0.6549	-0.0014	0.0035	0.6307	0.6568	-0.0006	0.0017
0.8847	0.7319	0.7506	0.8870	0.7540	0.0020	0.0040	0.8856	0.7496	-0.0009	0.0010	0.7378	0.7571	-0.0059	-0.0065
Table 2. Vapor-liquid equilibrium pressures and phase compositions for the system (R134a + R290) [7], (R152a + R1234ze (Z)) [8], (R152a + R1243zf) [8], and (R1243zf + R134a) [9], Δx and ΔP are deviations in liquid and vapor mole fractions, Calculated values are from PC-SAFT, PR-MC-WS-NRTL, and PR-vdW-Wilson“(continue)”.														
0.8961	0.8474	0.8585	0.9000	0.8600	0.0040	0.0010	0.8969	0.8568	-0.0008	0.0017	0.8477	0.8594	-0.0003	-0.0008

0.9049	0.9535	0.9566	0.9100	0.9570	0.0050	0.0000	0.9058	0.9560	-0.0009	0.0006	0.9501	0.9551	0.0034	0.0016
0.9082	1.0000	1.0000	0.9140	1.0000	0.0060	0.0000	0.9093	1.0000	-0.0011	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000
R152a + R1243zf [8]														
T =273.15 K														
0.2682	0.0000	0.0000	0.2690	0.0000	0.0010	0.0000	0.2695	0.0000	-0.0013	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.2704	0.0837	0.0902	0.2710	0.0890	0.0000	-0.0010	0.2710	0.0880	-0.0006	0.0022	0.0815	0.0870	0.0022	0.0033
0.2735	0.2127	0.2200	0.2730	0.2210	0.0000	0.0010	0.2726	0.2171	0.0009	0.0029	0.2088	0.2164	0.0039	0.0037
0.2744	0.3103	0.3134	0.2740	0.3170	0.0000	0.0040	0.2732	0.3113	0.0012	0.0021	0.3074	0.3119	0.0029	0.0016
0.2747	0.4082	0.4093	0.2750	0.4120	0.0000	0.0030	0.2733	0.4043	0.0014	0.0050	0.4080	0.4088	0.0002	0.0005
0.2750	0.5073	0.5029	0.2750	0.5070	0.0000	0.0040	0.2729	0.4981	0.0021	0.0048	0.5067	0.5035	0.0006	-0.0006
0.2742	0.5961	0.5885	0.2750	0.5920	0.0000	0.0030	0.2722	0.5827	0.0020	0.0058	0.5979	0.5923	-0.0018	-0.0038
0.2734	0.6891	0.6763	0.2750	0.5850	0.0010	-0.0910	0.2710	0.6729	0.0024	0.0034	0.6874	0.6785	0.0017	-0.0022
0.2710	0.8159	0.8000	0.2720	0.8060	0.0010	0.0060	0.2688	0.8003	0.0022	-0.0003	0.8139	0.8015	0.0020	-0.0015
0.2674	0.9206	0.9094	0.2690	0.9190	0.0020	0.0100	0.2663	0.9112	0.0011	-0.0018	0.9235	0.9137	0.0024	-0.0042
0.2636	1.0000	1.0000	0.2670	1.0000	0.0040	0.0000	0.2640	1.0000	-0.0004	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000
T =293.15 K														
0.5077	0.0000	0.0000	0.5080	0.0000	0.0010	0.0000	0.5100	0.0000	-0.0023	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5129	0.0824	0.0910	0.5130	0.0890	0.0000	-0.0020	0.5182	0.0913	-0.0053	-0.0003	0.0867	0.1242	-0.0043	-0.0332
0.5186	0.2125	0.2218	0.5200	0.2240	0.0010	0.0030	0.5250	0.2180	-0.0064	0.0038	0.2172	0.2234	-0.0047	-0.0016
0.5218	0.3094	0.3176	0.5230	0.3210	0.0010	0.0040	0.5270	0.3082	-0.0052	0.0094	0.3135	0.3144	-0.0041	0.0032
0.5241	0.4088	0.4130	0.5260	0.4180	0.0020	0.0050	0.5274	0.4009	-0.0033	0.0121	0.4109	0.4146	-0.0021	-0.0016
0.5254	0.5070	0.5083	0.5280	0.5120	0.0020	0.0030	0.5266	0.4943	-0.0012	0.0140	0.5077	0.5143	-0.0007	-0.0060
0.5253	0.5959	0.5948	0.5280	0.5960	0.0030	0.0410	0.5250	0.5809	0.0003	0.0139	0.5954	0.6021	0.0005	-0.0072
0.5248	0.6889	0.6824	0.5280	0.6850	0.0030	0.0030	0.5229	0.6738	0.0019	0.0086	0.6857	0.6894	0.0032	-0.0070
0.5225	0.8156	0.8057	0.5250	0.8080	0.0030	0.0030	0.5192	0.8040	0.0033	0.0017	0.8110	0.8107	0.0047	-0.0050
0.5169	0.9203	0.9122	0.5210	0.9150	0.0040	0.0020	0.5157	0.9145	0.0012	-0.0023	0.9117	0.9163	0.0086	-0.0041
0.5124	1.0000	1.0000	0.5170	1.0000	0.0050	0.0000	0.5129	1.0000	-0.0005	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000
T =313.15 K														
0.8809	0.0000	0.0000	0.8810	0.0000	0.0000	0.0000	0.8843	0.0000	-0.0034	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.8906	0.0831	0.0916	0.8910	0.0900	0.0000	-0.0020	0.8999	0.0899	-0.0093	0.0017	0.0874	0.1056	-0.0043	-0.0140
0.9033	0.2121	0.2224	0.9030	0.2250	0.0000	0.0020	0.9134	0.2150	-0.0101	0.0074	0.2173	0.2419	-0.0051	-0.0195
0.9106	0.3098	0.3194	0.9110	0.3230	0.0000	0.0030	0.9185	0.3068	-0.0079	0.0126	0.3146	0.3357	-0.0048	-0.0163
0.9156	0.4075	0.4161	0.9170	0.4190	0.0010	0.0030	0.9209	0.3995	-0.0053	0.0166	0.4118	0.4268	-0.0043	-0.0107
0.9199	0.5079	0.5149	0.9210	0.5160	0.0010	0.0010	0.9213	0.4969	-0.0014	0.0180	0.5114	0.5190	-0.0035	-0.0041
0.9218	0.5959	0.5976	0.9240	0.6000	0.0020	0.0020	0.9205	0.5841	0.0013	0.0135	0.5968	0.5987	-0.0009	-0.0011
0.9215	0.6898	0.6881	0.9250	0.6900	0.0030	0.0020	0.9187	0.6791	0.0028	0.0090	0.6890	0.6868	0.0009	0.0013
0.9201	0.8153	0.8095	0.9230	0.8120	0.0030	0.0020	0.9153	0.8082	0.0048	0.0013	0.8124	0.8070	0.0029	0.0025
0.9138	0.9200	0.9150	0.9190	0.9170	0.0050	0.0020	0.9120	0.9169	0.0018	-0.0019	0.9186	0.9163	0.0014	-0.0013
0.9082	1.0000	1.0000	0.9140	1.0000	0.0060	0.0000	0.9093	1.0000	-0.0011	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000
R1243zf + R134a [9]														
T =243.15 K														
0.0845	0.0000	0.0000	0.0840	0.0000	-0.0010	0.0000	0.0843	0.0000	-0.0843	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0855	0.1640	0.1770	0.0860	0.1770	0.0000	0.0000	0.0858	0.1751	-0.0858	0.0019	0.1674	0.1730	-0.0034	0.0040

Table 2. Vapor–liquid equilibrium pressures and phase compositions for the system (R134a + R290) [7], (R152a + R1234ze (Z)) [8], (R152a + R1243zf) [8], and (R1243zf + R134a) [9], Δx and ΔP are deviations in liquid and vapor mole fractions, Calculated values are from PC-SAFT, PR-MC-WS-NRTL, and PR-vdW-Wilson “(continue)”.

0.0861	0.2310	0.2460	0.0860	0.2440	0.0000	-0.0020	0.0863	0.2427	-0.0863	0.0033	0.2385	0.2410	-0.0075	0.0051
--------	--------	--------	--------	--------	--------	---------	--------	--------	---------	--------	--------	--------	---------	--------

0.0869	0.3620	0.3670	0.0870	0.3680	0.0000	0.0010	0.0869	0.3699	-0.0869	-0.0029	0.3645	0.3564	-0.0025	0.0106
0.0866	0.4760	0.4750	0.0870	0.4740	0.0000	-0.0010	0.0870	0.4770	-0.0870	-0.0020	0.4755	0.4604	0.0005	0.0146
0.0866	0.5820	0.5800	0.0870	0.5720	0.0000	-0.0080	0.0869	0.5755	-0.0869	0.0045	0.5810	0.5586	0.0010	0.0214
0.0857	0.6740	0.6530	0.0860	0.6590	0.0000	0.0060	0.0865	0.6615	-0.0865	-0.0085	0.6635	0.6420	0.0105	0.0110
0.0846	0.8230	0.8040	0.0850	0.8060	0.0000	0.0020	0.0854	0.8064	-0.0854	-0.0024	0.8135	0.7852	0.0095	0.0188
0.0835	0.9120	0.8930	0.0840	0.9010	0.0000	0.0080	0.0843	0.8995	-0.0843	-0.0065	0.9025	0.8515	0.0095	0.0415
0.0819	1.0000	1.0000	0.0830	1.0000	0.0010	0.0000	0.0828	1.0000	-0.0828	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000
T = 263.15 K														
0.2010	0.0000	0.0000	0.1990	0.0000	-0.0020	0.0000	0.2006	0.0000	-0.2006	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.2020	0.1630	0.1670	0.2010	0.1690	-0.0010	0.0020	0.2014	0.1634	-0.2014	0.0036	0.1630	0.1671	0.0000	-0.0001
0.2030	0.2440	0.2460	0.2010	0.2470	-0.0010	0.0010	0.2016	0.2436	-0.2016	0.0024	0.2450	0.2427	-0.0010	0.0033
0.2030	0.3510	0.3490	0.2010	0.3480	-0.0010	-0.0010	0.2016	0.3482	-0.2016	0.0008	0.3500	0.3335	0.0010	0.0155
0.2020	0.4660	0.4550	0.2010	0.4540	-0.0010	-0.0010	0.2011	0.4590	-0.2011	-0.0040	0.4605	0.4285	0.0055	0.0265
0.2010	0.5640	0.5480	0.2000	0.5460	-0.0010	-0.0020	0.2002	0.5526	-0.2002	-0.0046	0.5560	0.5157	0.0080	0.0323
0.1980	0.7060	0.6830	0.1970	0.6830	-0.0010	0.0000	0.1981	0.6885	-0.1981	-0.0055	0.6945	0.6642	0.0115	0.0188
0.1960	0.8060	0.7850	0.1940	0.7840	-0.0020	-0.0010	0.1958	0.7868	-0.1958	-0.0018	0.7955	0.7760	0.0105	0.0090
0.1920	0.8910	0.8760	0.1920	0.8750	0.0000	-0.0010	0.1931	0.8748	-0.1931	0.0012	0.8924	0.8718	-0.0014	0.0042
0.1870	1.0000	1.0000	0.1880	1.0000	0.0010	0.0000	0.1881	1.0000	-0.1881	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000
T = 283.15 K														
0.4140	0.0000	0.0000	0.4090	0.0000	-0.0050	0.0000	0.4146	0.0000	-0.4146	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.4150	0.1630	0.1630	0.4120	0.1640	-0.0030	0.0010	0.4157	0.1635	-0.4157	-0.0005	0.1603	0.1630	0.0027	0.0000
0.4150	0.2450	0.2410	0.4120	0.2430	-0.0030	0.0020	0.4153	0.2422	-0.4153	-0.0012	0.2470	0.2430	-0.0020	-0.0020
0.4130	0.3580	0.3470	0.4100	0.3480	-0.0030	0.0010	0.4137	0.3485	-0.4137	-0.0015	0.3737	0.3525	-0.0157	-0.0055
0.4090	0.4680	0.4400	0.4080	0.4500	-0.0010	0.0100	0.4108	0.4507	-0.4108	-0.0017	0.4699	0.4373	-0.0019	0.0027
0.4060	0.5660	0.5420	0.4040	0.5410	-0.0020	-0.0010	0.4071	0.5423	-0.4071	-0.0003	0.5540	0.5160	0.0120	0.0260
0.3980	0.7110	0.6800	0.3960	0.6820	-0.0010	0.0020	0.3996	0.6819	-0.3996	-0.0019	0.6955	0.6666	0.0155	0.0134
0.3920	0.8060	0.7820	0.3900	0.7800	-0.0020	-0.0020	0.3932	0.7786	-0.3932	0.0034	0.7940	0.7806	0.0120	0.0014
0.3850	0.8770	0.8600	0.3850	0.8570	0.0000	-0.0030	0.3874	0.8550	-0.3874	0.0050	0.8743	0.8685	0.0027	-0.0085
0.3740	1.0000	1.0000	0.3740	1.0000	0.0010	0.0000	0.3754	1.0000	-0.3754	0.0000	1.0000	1.0000	0.0000	0.0000

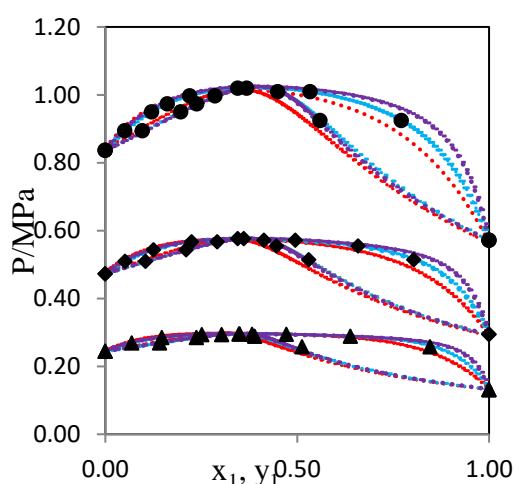


Figure 1. VLE for the system R134a + R290 [7] at different temperatures: (\blacktriangle) 253.15 K. (\blacklozenge) 273.15 K. (\bullet) 293.15 K; PC-SAFT model. PR-MC-WS-NRTL model. PR-vdW- Wilson model.

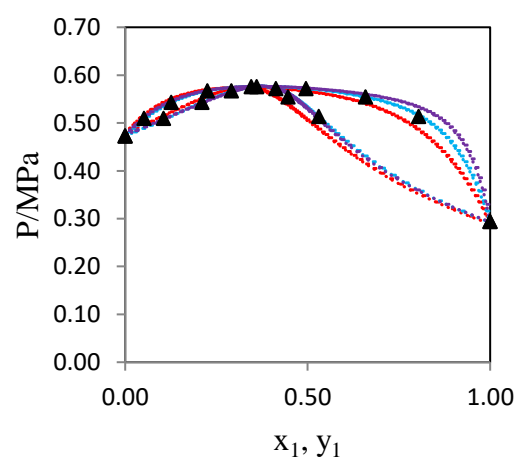


Figure 2. VLE for the system R134a + R290 [7] at (\blacktriangle) 273.15 K. PC-SAFT model. PR-MC-WS-NRTL model. PR-vdW- Wilson model.

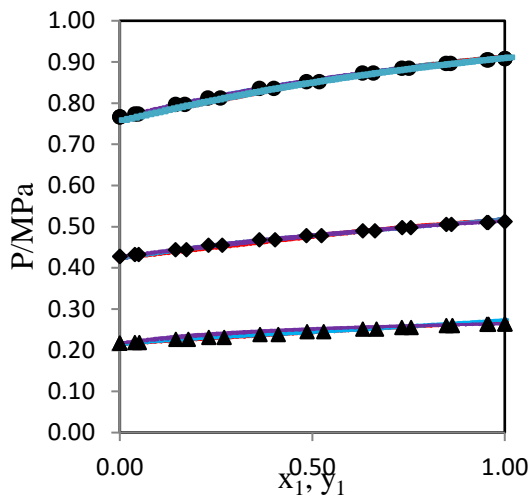


Figure 3. VLE for the system R152a + R1234ze[8] at different temperatures: (\blacktriangle) 273.15 K, (\blacklozenge) 293.15 K, (\bullet) 313.15 K, PC-SAFT model. PR-MC-WS-NRTL model. PR-vdW- Wilson model.

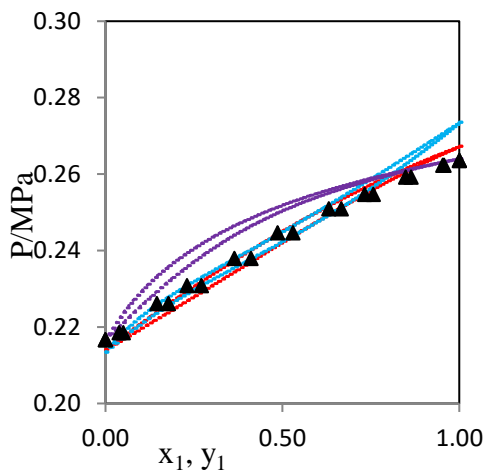


Figure 4. VLE for the system R152a + R1234ze [8] at (\blacktriangle) 273.15 K, PC-SAFT model. PR-MC-WS-NRTL model. PR-vdW- Wilson model.

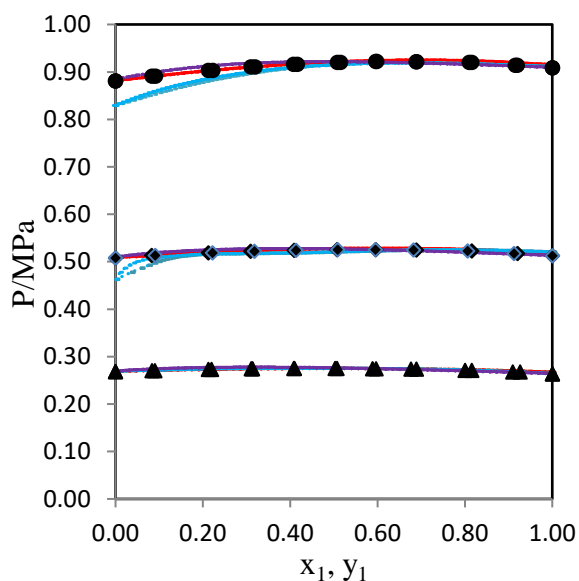


Figure 5. VLE for the system R152a + R1243zf[8] at different temperatures: (\blacktriangle) 273.15 K, (\blacklozenge) 293.15 K, (\bullet) 313.15 K, PC-SAFT model. PR-MC-WS-NRTL model. PR-vdW- Wilson model.

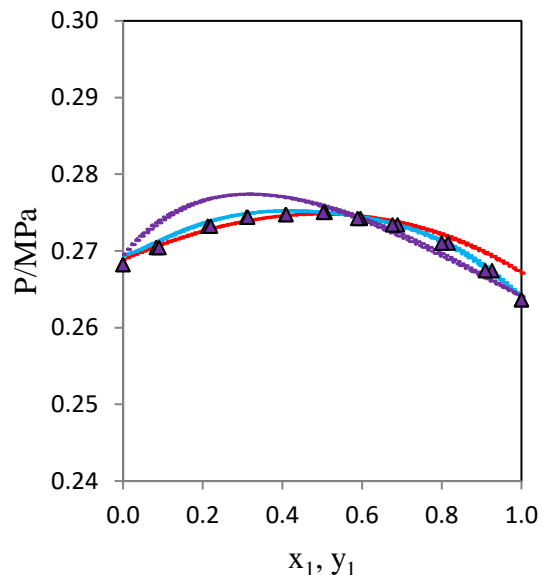


Figure 6. VLE for the system R152a + R1243zf[8] at (\blacktriangle) 273.15 K, PC-SAFT model. PR-MC-WS-NRTL model. PR-vdW- Wilson model.

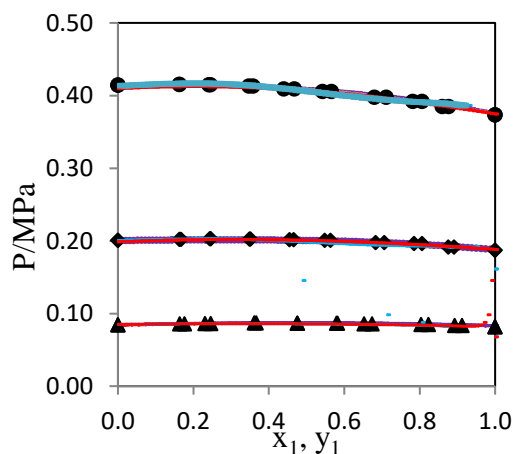


Figure 7. VLE for the system R1243zf + R134a[9] at different temperatures: (\blacktriangle) 243.15 K, (\blacklozenge) 263.15 K, (\bullet) 283.15 K; PC-SAFT model. PR-MC-WS-NRTL model. PR-vdW- Wilson model.

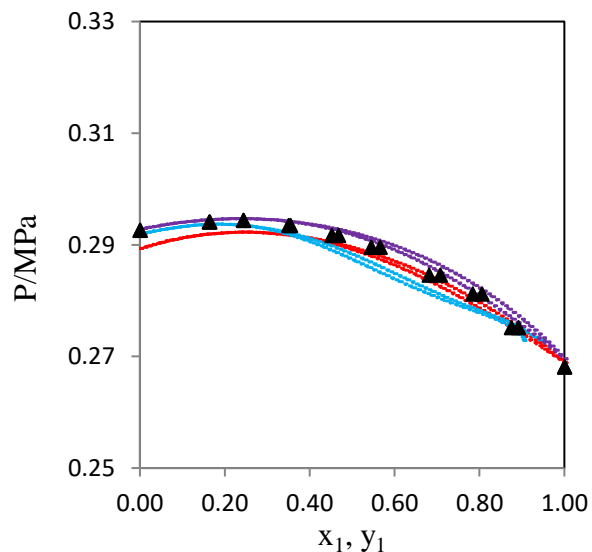


Figure 8. VLE for the system R1243zf + R134a [9] at (\blacktriangle) 273.15 K, PC-SAFT model. PR-MC-WS-NRTL model. PR-vdW- Wilson model.

Table 3. Pure-component parameters for the PC-SAFT equation of state.

m_1	m_2	m_3	σ_1 [Å]	σ_2 [Å]	σ_3 [Å]	$(\epsilon/k)_1$ (K)	$(\epsilon/k)_2$ (K)	$(\epsilon/k)_3$ (K)
R134a + R290 [7]								
3.54	2.12	2.26	3.09	3.63	3.76	160.60	199.46	216.53
R152a + R1234ze [8]								
3.06	3.43	2.26	3.17	3.26	3.76	176.20	166.18	216.53
R152a + R1243zf [8]								
3.06	2.99	2.26	3.17	3.45	3.76	176.21	173.56	216.53
R1243zf + R134a [9]								
2.99	3.54	2.26	3.45	3.09	3.76	173.56	160.60	216.53

Table 4. Mathias–Copeman coefficients.

Coefficients	R134a	R290	R152a	R1234ze	R1243zf
C_1	0.850	0.600	0.835	0.861	0.850
C_2	0.007	-0.006	-0.631	-0.240	0.007
C_3	-0.054	0.174	0.790	0.602	-0.054

$$\text{Bias} = \frac{100}{N} \sum ((U_{\text{exp}} - U_{\text{cal}}) / U_{\text{exp}}) \quad (15)$$

Where N is the number of data points, and $U = x_i y_i$ or P.

Figures (1-8) illustrate the variation of pressure as a function of the mole fraction of the most volatile pure component at different isotherms for the four binary systems: R134a + R290, 152a + R1234ze, R152a + R1243zf, and R1243zf + R134a, respectively. The curves represented by symbols depict the experimental values extracted from the literature, while the dashed curves in different colors represent the results calculated by the three chosen models (PC-SAFT, PR-MC-WS-NRTL and PR-vdW-Wilson). The liquid-vapour equilibrium data of these systems were studied within specific temperature interval: three isotherms (253.15, 273.15 and 293.15) K for the system R134a + R290, three isotherms (273.15, 293.15 and 313.15) K for the system R152a + R1234ze, three isotherms (273.15, 293.15 and 313.15) K for the R152a + R1243zf system, and three isotherms too (243.15, 263.15, 283.15) K for the R1243zf + R134a system. The R134a + R290 system exhibits homogeneous azeotropic behavior at maximum pressure, while the others are non-azeotropic systems. The boiling and dew curves of these binary systems are well represented by the three proposed models, where there is a good agreement between the points calculated using the chosen models and the experimental data. The values of the bias and MRD of each isotherm of the binary systems are illustrated in the Table 4. The relative differences with PC-SAFT model do not exceed (1.78 % for pressure, and 3.86 % for the vapour mole fraction), (1.47 % for pressure, and 3.87 % for the vapour mole fraction) with the PR-vdW-Wilson model, and (2.42 % for vapour mole fraction, and 0.68 % for the liquid mole fraction) with the PR-MC-WS-NRTL model for the R134a + R290 system. The relative differences with PC-SAFT model do not exceed (0.76 % for pressure, and 0.95 % for the vapour mole fraction), (1.80 % for pressure, and 2.93 % for the vapour mole fraction) with the PR-vdW-Wilson model, and (3.85 % for vapour mole fraction, and 3.93 % for the liquid mole fraction) with the PR-MC-WS-NRTL

model for the R152a + R1234ze system. The relative differences with PC-SAFT model do not exceed (0.43 % for pressure, and 1.84 % for the vapour mole fraction), (0.54 % for pressure, and 2.82 % for the vapour mole fraction) with the PR-vdW-Wilson model, and (2.24 % for vapour mole fraction, and 1.29 % for the liquid mole fraction) with the PR-MC-WS-NRTL model for the R152a + R1243zf system. The relative differences with PC-SAFT model do not exceed (0.56 % for pressure, and 0.51 % for the vapour mole fraction), (0.56 % for pressure, and 0.84 % for the vapour mole fraction) with the PR-vdW-Wilson model, and (2.83 % for vapour mole fraction, and 1.67 % for the liquid mole fraction) with the PR-MC-WS-NRTL model for the R1243zf + R134a system.

4. Conclusion

The research aims to utilize three models, namely PC-SAFT, PR-MC-WS-NRTL, and PR-vdW-Wilson, for the computation of liquid and vapour mole fractions as well as pressure in binary systems. The investigation focuses on four binary systems: R134a + R290, 152a + R1234ze, R152a + R1243zf, and R1243zf + R134a. The study explores the liquid-vapor equilibrium data across different temperature intervals for each system. Notably, the R134a + R290 system exhibits homogeneous azeotropic behaviour at maximum pressure, while the others are non-azeotropic. The boiling and dew curves of these binary systems are effectively represented by the three proposed models. Demonstrating a favorable agreement between calculated and experimental data. The research evaluates the bias and mean relative differences (MRD) for each isotherm, with the relative differences for the liquid and vapor phases within acceptable limits, as exemplified by the R134a + R290 system.

List of symbols

\bar{a}	Reduced Helmholtz free energy
A	Parameter of the equation of state (energy parameter [J. m ³ .mol ⁻²]).
B	Parameter of the equation of state (molar covolume parameter [m ³ .mol ⁻¹])
C	Cubic term of the Helmholtz free energy equation.
D	segment diameter of component
EoS	Equation of State
F_{obj}	objective function
G	Molar Gibbs energy [J. mol ⁻¹].
K	Boltzmann constant
k_{ij}	Binary interaction parameter.
MC	Mathias-Copeman
$NRTL$	Non-Random- Two-Liquids
P	Pressure [MPa].
PR	Peng-Robinson
$SAFT$	Statistical Associating Fluid Theory
R	Gas constant [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
RE	Relative Error ($\Delta U, \Delta P$)
T	Temperature[K]
VLE	Vapour-Liquid Equilibrium
x	Liquid mole fraction
y	Vapor mole fraction
U	represents x, y or P
V	Total volume [m ³]
vdW	van der Waals
WS	Wong-Sandler

Greekletters

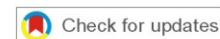
a	Alpha function.
σ	segment diameter
ω	Acentric factor

Subscripts and superscripts

<i>assoc</i>	associating interactions
<i>c</i>	Pure-component critical property.
<i>cal</i>	Calculated property.
<i>chain</i>	chain formation
<i>Exp</i>	Experimental property.
<i>res</i>	Residual property
<i>i, j</i>	Molecular species.

References:

- [1] A. Vidal, P. Koukouvinis, and M. Gavaises, "Vapor-liquid equilibrium calculations at specified composition, density and temperature with the perturbed chain statistical associating fluid theory (PC-SAFT) equation of state," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 521, p. 11266, 2020.
- [2] I. N. Diamantonis, G. C. Boulougouris, E. Mansoor, D. M. Tsangaris, and I. G. Economou, "Evaluation of Cubic, SAFT, and PC-SAFT Equations of State for the Vapor-Liquid Equilibrium Modeling of CO₂ Mixtures with Other Gases," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, pp. 3933-3942, 2013.
- [3] A. Aminian, "Modeling vapor-liquid equilibrium and liquid-liquid extraction of deep eutectic solvents and ionic liquids using perturbed-chain statistical associating fluid theory equation of state. Part II," *AIChE Journal*, vol. 68, p. e17774, 2022.
- [4] J. Gross and G. Sadowski, "An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 40, pp. 1244-1260, 2001.
- [5] J. M. Mollerup and G. M. Montogeorgis, "Application of the SAFT-VR approach to the refrigerants methane, ethane, propane, n-butane, n-pentane, n-hexane, R134a, and R141b," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 211, pp. 225-235, 2003.
- [6] A. Zerfa, Y. Maalem, H. Madani, and A. Beicha, "Modelling of the Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium of Alternative Refrigerants: Determination of Phase Diagrams (High-pressure/Low-pressure) and Optimized Binary Interaction Parameters," *JPIChE*, vol. 51, pp. 39-58, 2023.
- [7] Y. Qin, N. Li, H. Zhang, B. Liu, C. Wu, and Z. Wang, "Experimental investigation on vapor liquid equilibrium and azeotropic behavior for the 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) + propane (R290) system at temperatures from 253.15 to 303.15 K," *International Journal of Refrigeration*, vol. 120, pp. 209-220, 2020.
- [8] S. Peng, E. Wang, Z. Yang, and Y. Duan, "Vapor-liquid equilibrium measurements for the binary mixtures of 1,1-difluoroethane (R152a) with trans-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(E)) and 3,3,3-trifluoropropene (R1243zf)," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 558, p. 113470, 2022.
- [9] X. Yao, L. Ding, X. Dong, Y. Zhao, X. Wang, J. Shen, and M. Gong, "Experimental measurement of vapor-liquid equilibrium for 3,3,3-trifluoropropene (R1243zf) + 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) at temperatures from 243.15 to 293.15 K," *International Journal of Refrigeration*, vol. 120, pp. 97-103, 2020.
- [10] 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 Equilibria*, vol. 532, p. 112916, 2021.
- [11] B. Bentama, H. Grine, I. Anoune, H. Madani, and C. Bougriou, "Calculation of azeotropic properties for binary mixtures with the PC-SAFT equation of state," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 565, p. 113631, 2023.
- [12] Z. Mimoune, I. Anoune, and H. Madani, "Implementation of PC-SAFT for Predicting thermodynamic properties of pure refrigerants and vapor-liquid equilibria of refrigerants binary mixtures," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 573, p. 113868, 2023.
- [13] S. Fedali, H. Madani, and C. Bougriou, "Modeling of the thermodynamic properties of the mixtures: Prediction of the position of azeotropes for binary mixtures," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 379, pp. 120-127, 2014.
- [14] Y. Maalem, A. Zerfa, Y. Tamene, S. Fedali, and H. Madani, "Prediction of thermodynamic properties of the ternary azeotropic mixtures," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 517, p. 1126, 2020.



Modelling of the Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium of Alternative Refrigerants: Determination of Phase Diagrams (High-pressure/Low-pressure) and Optimized Binary Interaction Parameters

A. Zerfa^{1,2}, Y. Maalem², H. Madani^{2*}, A. Beicha³

Submitted: 08/12/2022, Accepted: 04/07/2023, Online: 21/07/2023

Abstract

In this work, a thermodynamic model for calculation of Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) at moderate pressures (up to 19 bar) and different temperatures (288-323 K) is developed by using Soave-Redlich-Kwong (SRK) and Peng-Robinson (PR) equations of state (EoS) in combination with the classical van der Waals (vdW) mixing rules. Four refrigerant binary systems have been considered in this study (R134a+ R1336mzz (E)), (R600a+R1234ze (Z)), (R600a+R1243zf), (R744+R152a). Also, a new method was used to improve binary interaction parameters (k_{ij}). A comparison of experimental phase equilibrium data in the literature with the calculated results showed very good representation for some mixing rules where the relative deviation of the vapor mole fraction does not exceed 5.09 % with PR-vdW and 4.48 % with SRK-vdW. However, the relative deviation of the pressure does not exceed 2.79 % with PR-vdW and 2.42 % with SRK-vdW.

Keywords: Alternative refrigerants, Vapor-liquid equilibrium, Cubic equation of state, Classical mixing rule, Binary interaction parameter.

1. Introduction:

The current search for sustainable and ecofriendly refrigerants become the most important criteria in the development of new refrigerants in the industrial field and especially the refrigeration engineering.

Over the last several years, much research and development effort has been focused on potential refrigerants possessing low global warming potentials (GWPs). In this context, the blends like

the binary or ternary mixtures containing refrigerants with low GWP like hydrofluoroolefins (HFOs) with either hydrofluorocarbons (HFCs) or natural fluids become the most promising types of alternative refrigerants [1]. The detailed knowledge of the thermodynamic properties of those mixtures, and particularly of their (isothermal/isobaric) vapor-liquid equilibrium (VLE) behavior, is necessary to design and optimize the thermodynamic systems involving these refrigerants blends such as refrigeration systems,

¹Laboratory of Sensors, Instrumentation and Process (LCIP), Faculty of science and Technology, University of Khenchela, 040000Khenchela. Algeria.

²Laboratory of Studies of Industrial Energy Systems (LESEI), Faculty of Technology, University of Batna 2, 05000Batna.Algeria.

³Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université Batna2, Algérie.

* Corresponding author: h.madani@univ-batna2.dz

heat pumps and air-conditioning systems [2]. For example, to design a heat exchangers with and without phase changing for a thermodynamic system (refrigeration cycle for instance), it is important to know the state of the refrigerant mixture and to evaluate the level of the temperature change during cooling process (temperature glide) [3-4]. In this case, it is important to know if the refrigerant mixture behaves like a pure component (azeotropic behavior) or not.

The determination of the thermodynamic properties of the vapor-liquid phase can be carried out by means of various experimental measurements. However, performing any experimental method will be long, expensive and not always achievable. Hence, it is essential to have a reliable thermodynamic model able to predict accurately the thermodynamic behavior for the mixture. Accordingly, several researchers have proposed various (VLE) models for the calculations behavior of mixtures [5-6]. Among the proposed models, the cubic equations of state (EoS) through the mixing rules with binary interaction parameters have been used for the (VLE) calculation of refrigerant mixtures.

Currently, the (EoS) are one of the most convenient tools to determine and to correlate the thermodynamic properties and the phase behavior of mixtures. Since van der Waals introduced his famous (EoS) in 1873 [7], the cubic equations of state have been subject to active research and improvements, where are widely used in thermodynamic models in many engineering applications, due to their accuracy and simplicity [8-9], where numbers of researches on cubic equations of state (EoS) in the literature review have proved that the cubic (EoS) like Soave-Redlich-Kwong (SRK) and Peng-Robinson (PR) equations are among the most cubic (EoS) which give good accuracy in thermodynamic properties for the substances [10-14].

In other hand, we can find that the key point when using cubic (EoS) to describe the high-pressure/low-pressure phase equilibrium of the complex systems

like the refrigerant mixtures is to give appropriate values to the binary interaction parameters (k_{ij}), which involved in the classical van der Waals (vdW) mixing rule [15].

For these reasons, much effort has been paid to get the binary interaction values for mixtures, because of the decisive effect of this latter on the (VLE) prediction. Some models and methods have been proposed to correlate (k_{ij}) with the thermodynamic properties, which include the temperature [16], the critical temperature and critical pressure [17], the composition [18], the acentric factor [19], the ionization potential [20] and infinite dilution activity coefficients [21]. However, the existing models for (k_{ij}) cannot be applicable to all refrigerant blends. Although some methods such as the linear relationship between (k_{ij}) and temperature [16], the van Laar-type expressions of (k_{ij}) relating with composition [18] are valid for various types of mixtures, experimental data are still needed to determine the equation coefficients. Other expressions of (k_{ij}) are only effective for certain kinds of blends. For example, Chen et al. [22] assumed that each component in a (HFC/HC) blend had a mixing factor and (k_{ij}) could be obtained by these two mixing factors. Based on the acentric factors of the substances and the critical compressibility factor ratio, empirical correlations were developed to predict (k_{ij}) of refrigerant blends [19]. In other study, Jaubert and Mutelet [23] have proposed a group contribution model PPR78 (predictive 1978, PengRobinson EoS) to determine (k_{ij}) from the molecular structures. At present, the new model proposed can predict the vapor liquid equilibrium of any substance containing alkanes, alkenes, aromatic compounds, cycloalkanes, permanent gasses, mercaptans and water.

From the literature reviews survey about the previous researches of (k_{ij}), which enters into the modeling of the phase equilibrium of the mixtures it was noted that the accurate value of binary interaction parameter (k_{ij}) for classical van der Waals (vdW) mixing rule is highly significant for the vapor-liquid equilibrium calculation of

refrigerants mixtures. However, the existing models for (k_{ij}) cannot be applied to all refrigerant mixtures.

The purpose of this study is to propose a new simple method to predict the binary interaction parameter for the classical mixing rule, which can provide better accuracy of the isothermal (VLE) calculation in both subcritical and supercritical regions for any binary refrigerant systems, based on the cubic equations of state (SRK-EoS and PR-EoS) widely used in the academic researches. Therefore, in order to use this method, two thermodynamic models (SRK-vdW and PR-vdW) were proposed and used to correlate the data (PTxy) of four binary systems of alternative refrigerants available in literature.

Both models are used to check their ability to describe the isothermal (VLE) behavior in a wide range of temperatures and pressures.

The binary systems of refrigerants considered in this study are: (R134a+ R1336mzz (E)) [24], (R600a+R1234ze (Z)) [25], (R600a+R1243zf) [26], (R744+R152a) [27].

The binary systems mentioned above are environmentally friendly with zero ozone depletion potential (ODP) and low global warming potential (GWP).

The critical parameters, acentric factors and environmental properties of the compounds of the binary blends are presented in Table 1.

Table 1. CAS No, Mole fraction purities, critical parameters (T_c, P_c) and acentric factors (ω) of pure substance [24-27]

Compound	CAS No.	Mole fraction purities	T_c/K	P_c/MPa	ω
R600a	75-28-5	0.995	407.81	3.6290	0.184
R1234ze(Z)	29118-25-0	0.995	423.27	3.5330	0.327
R1243zf	677-21-4	0.998	376.93	3.5182	0.261
R134a	811-97-2	0.995	374.21	4.0593	0.327
R1336mzz(E)	66711-86-2	0.999	403.37	2.7664	0.405
R744	124-38-9	0.998	304.20	7.3770	0.225
R152a	75-37-6	0.995	386.35	4.4990	0.226

2. Thermodynamic models:

2.1. Cubic equations of state and conventional mixing rule:

The cubic equation of state (EoS) describes the relationship between pressure (P), temperature (T), and molar volume (V). The cubic (EoS) has prevailed in the academic and industrial domains in describing the thermodynamic properties and phase behavior of diverse fluids over a wide range of temperatures and pressures.

Their general form is [27]:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (1)$$

Where (u and w) are parameters, P is the pressure, R is the universal gas constant, v is the molar volume, T is the temperature and (a, b) are the attractive term and the molar co-volume respectively, which are functions of the critical temperature and critical pressure of the substance

(see Table 1).

To describe the (isothermal/isobaric) vapor-liquid equilibrium of the refrigerant mixture by the cubic (EoS), an appropriate mixing rule must be selected. The mixing rule is actually used to establish the relationship between the mixed energy parameters a_m and a_i of its components as well as the co-volume parameters a_m and b_i .

All of the experimental data was linked with the EoS using the traditional van der Waals (vdW) approach, which is one of the oldest methods for improving (EoS) results.

The mixing rule of van der Waals (vdW) is as follows:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (2)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (3)$$

With

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (4)$$

Where $k_{ii} = 0$, $k_{ij} = k_{ji}$ is the binary interaction parameter.

The binary interaction parameter was developed to describe chemical interactions between molecules i and j . The most difficult aspect of using the classical mixing rule is determining the precise value of this parameter, which we can see is extremely important in the (VLE) prediction of refrigerant blends, where he attempted to reduce the error associated with (EoS) and shift the results to a higher level of precision.

As a result, the current paper focuses on the investigation of these binary interaction parameters in order to improve the calculated isothermal (VLE) findings for binary refrigerant combinations.

The classical mixing rule for binary refrigerant mixes is as follows:

$$a_m = x_i^2 a_i + 2x_i x_j (1 - k_{ij}) (a_i a_j)^{1/2} + x_j^2 a_j \quad (5)$$

$$b_m = x_i b_i + x_j b_j \quad (6)$$

The cubic equations of state (PR and SRK) are chosen in this study to correlate the experimental data in order to effectively anticipate and characterize the isothermal (VLE) behavior of binary refrigerant mixes. In the following section, a description of the cubic (PR- and SRK) will be described and established.

2.1.1. Peng-robinson Equation of State:

Peng and Robinson proposed the PR equation of state in 1976 [17]. The PR equation, which is simple in form and has just two parameters a and b , is used to calculate the thermo-physical properties of mixed refrigerants:

The PR-EoS is given by the following form:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{\alpha(T)}{v^2 + 2vb - b^2} \quad (7)$$

$$a_i(T) = 0.457235 \frac{R^2 T_{c,i}^2 \alpha_i(T)}{p_{c,i}} \quad (8)$$

$$b_i = 0.077796 \frac{RT_{c,i}}{p_{c,i}} \quad (9)$$

Where their alpha-function, it is given by:

$$\alpha_i(T) = \left[1 + \left(0.37464 + 1.5422\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \right) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} \right) \right]^2 \quad (10)$$

The fugacity coefficients in the liquid and vapor phases must be equal for the refrigerant blends to be in isothermal vapor-liquid equilibrium. The fugacity coefficient of species i can be expressed as

follows when the (PR-EoS) is used with the standard mixing rule (vdW) to forecast the isothermal vapor liquid equilibrium:

$$\ln \phi_i^L = \frac{b_i}{b_m} (z - 1) - \ln \left[z \left(1 - \frac{b_m}{v} \right) \right] + \frac{a_m}{2.828RTb_m} \left(\frac{b_i}{b_m} - \frac{2}{a_m} \sum_j x_j a_{ij} \right) \ln \left(\frac{1 + 2.414 \frac{b_m}{v}}{1 - 0.414 \frac{b_m}{v}} \right) \quad (11)$$

The cubic form (in compressibility factor) of (PR-EoS). Defining :

$$Z^3 + (B - 1)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) \quad (12)$$

Where A and B are the dimensionless coefficients defined by the following formulas, respectively:

$$A = \frac{Pa_m}{(RT)^2} \quad (13)$$

$$B = \frac{Pb_m}{(RT)} \quad (14)$$

2.1.2. Soave-Redlich-Kwong equation of state

In the process industry, the Soave-Redlich-Kwong equation of state (SRK-EoS) is one of the most extensively used models to correlate and forecast fluid characteristics and phase equilibrium.

The SRK-EoS is written in the following form:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v^2 + bv} \quad (15)$$

The attractive and co-volume parameters (and, respectively) of pure components are defined as:

$$a_i = 0.42748 \frac{R^2 T_{c,i}^2 \alpha_i(T)}{P_{c,i}} \quad (16)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (17)$$

Their alpha-function is expressed as follows:

$$\alpha_i(T) = \left[1 + \left(0.479794 + 1.57588\omega_i - 0.19207\omega_i^2 + 0.02461\omega_i^3 \right) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} \right) \right]^2 \quad (18)$$

The fugacity coefficient of species i can be written as follows when the (SRK-EoS) is combined with the

standard mixing rule (vdW) to forecast the isothermal vapor-liquid equilibrium:

$$\ln \phi_i^L = \frac{b_i}{b_m} (z - 1) - \ln \left[z \left(1 - \frac{b_m}{v} \right) \right] + \frac{a_m}{RTb_m} \left(\frac{b_i}{b_m} - \frac{2}{a_m} \sum_j x_j a_{ij} \right) \ln \left(1 + \frac{b_m}{v} \right) \quad (19)$$

In terms of compressibility factor, the cubic form of (SRK-EoS). Defining,

$$Z^3 + Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB \quad (20)$$

The calculated results of the thermodynamic properties are compared with experimental data from the literature, where the deviations MRDU and BIASU are applied on vapor phase mole fraction and pressure for the refrigerant blends considered in this study, to prove the accuracy of the two thermodynamic models (PR-vdW and SRK-vdW) used in this study.

The MRDU and BIASU deviations are defined as follows:

$$\text{BIASU} = \left(\frac{100}{N} \right) \sum \left(\frac{U_{\text{cal}} - U_{\text{exp}}}{U_{\text{exp}}} \right) \quad (21)$$

$$\text{MRDU} = \left(\frac{100}{N} \right) \sum \left| \frac{U_{\text{cal}} - U_{\text{exp}}}{U_{\text{exp}}} \right| \quad (22)$$

Where N is the number of data points, and $U=y, \text{ or } P$.

3. Computational Methods:

3.1. Approached for Isothermal VLE Calculations

The fundamental equations often refer to two common approaches for (isothermal/isobaric) vapor-liquid equilibrium calculations: the homogeneous (ϕ - ϕ) or heterogeneous (ϕ - γ) approaches.

Because of its powerful calculating capacity and excellent accuracy, the homogeneous technique (ϕ - ϕ) has been frequently employed in the (isothermal/isobaric) VLE correlation in earlier investigations. We used the approach (ϕ - ϕ) since it allows for a variety of important simplifications when examining phase behavior.

3.2. Binary Interaction Parameters Algorithm and Computational Approach

In this study, a new approach for calculating the binary interaction parameters involved in the classical van der Waals (vdW) mixing rule is proposed in order to obtain a predictive model applicable to any blend.

The isothermal VLE and binary interaction parameter for each isotherm in a refrigerant

mixture are calculated using a computer program; the calculation technique is shown in Fig. 1.

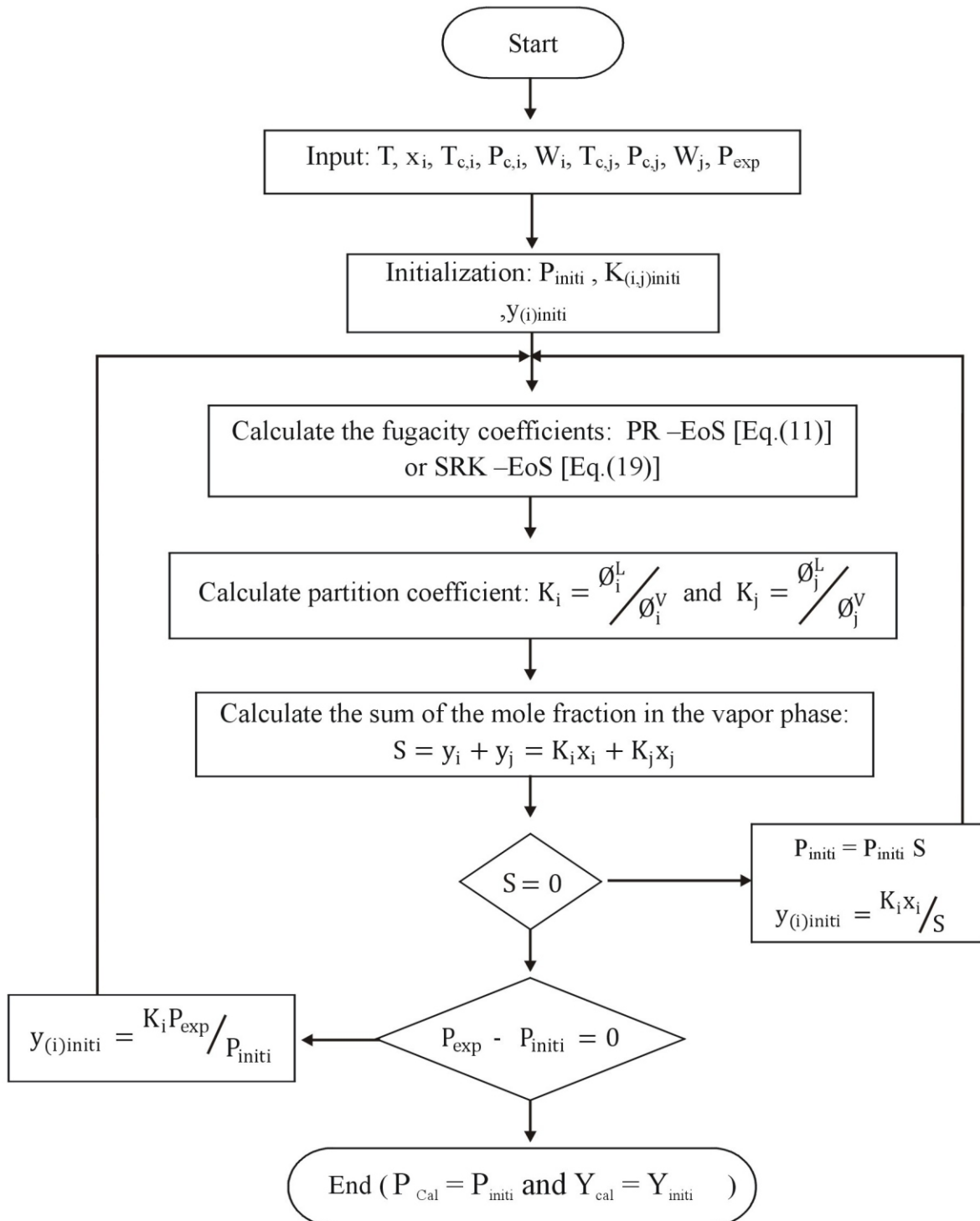


Figure 1: Calculation flowchart K_j with liquid-vapor equilibrium at constant temperature.

- Enter the necessary data for the calculation, such as the temperature T, the mole fraction of the liquid phase x, and the mixture properties (T_c, P_c, v_c, \dots).
- Initialization of pressure and vapor phase mole fraction y, and binary interaction parameters.
- The fugacity coefficient is calculated using the Soave-Redlich-Kwong (SRK-EoS) or Peng-Robinson (PR-EoS) equations of state, with the classical van der Waals (vdW) mixing rule.
- calculate partition coefficient :

$$k_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (23)$$

With

$Y_i = k_i \cdot x_i$ so:

$$\sum_i y_i = 1 \quad (24)$$

If the equilibrium requirement:

$$\sum_i y_i \neq 1$$

Is not met, the iterative cycle will proceed after normalizing the molar fractions using the following formula:

$$y_i = \frac{y_i}{\sum_i y_i} \quad (25)$$

- Pressure adjustment based on the following equation:

$$P_{n+1} = P_n \cdot \sum_i y_i \quad (26)$$

- Calculate binary interaction parameters :

$$K_{ij} = \frac{K_{ij} P_n}{P_{n+1}} \quad (27)$$

Table 2: Temperature dependant binary interaction parameters k_{ij} of refrigerants mixtures.

Compound	Temperature/K	k_{ij}^{exp}	k_{ij}^{cal}	
			PRvdW	SRKvdW
R134a + R1336mzz [24]	313.24	0.0282	0.0298	0.0509
	333.19	0.0310	0.0323	0.0444
	353.12	0.0290	0.0300	0.0349
R600a + R1234ze(E) [25]	353.15	0.1462	0.1432	0.1452
	343.15	0.1461	0.1456	0.1436
	333.15	0.1451	0.1430	0.1460
	323.15	0.1467	0.1466	0.1479
	313.15	0.1430	0.1434	0.1452
	303.15	0.1429	0.1442	0.1321
R600a + R1243zf [26]	293.15	/	0.0771	0.0817
	283.15	/	0.0800	0.0827
	273.15	/	0.0823	0.0834
	263.15	/	0.0838	0.0834
	253.15	/	0.0848	0.0831
R744 + R152a [27]	258.44	/	0.0144	0.0093
	278.25	/	0.0192	0.0114
	298.84	/	0.0196	0.0166
	308.37	/	0.0173	0.0168
	323.30	/	0.0197	0.0201
	343.20	/	0.0439	0.0371

Table 3:

Experimental data			Calculated data with the PRvdW model				Calculated data with the SRKvdW model			
P_{exp}/MPa	x_{1exp}	y_{1exp}	P_{cal}/MPa	y_{1cal}	$\Delta P/\text{Mpa}$	Δy_1	P_{cal}/MPa	y_{1cal}	$\Delta P/\text{MPa}$	Δy_1
R600a + R1234z(E) [25]										
T=353.15K										
0.8592	0.0000	0.0000	0.8625	0.0000	-0.0033	0.0000	0.8744	0.0000	-0.0152	0.0000
0.9739	0.0510	0.1320	0.9890	0.1437	-0.0151	-0.0117	0.9906	0.1437	-0.0167	-0.0075
1.1664	0.1530	0.3020	1.1806	0.3169	-0.0142	-0.0149	1.1693	0.3169	-0.0029	-0.0101
1.3054	0.2550	0.4150	1.3113	0.4209	-0.0059	-0.0059	1.2943	0.4209	0.0111	-0.0078
1.4402	0.4080	0.5300	1.4341	0.5267	0.0061	0.0033	1.4150	0.5267	0.0252	-0.0028
1.5260	0.6460	0.6670	1.5162	0.6629	0.0098	0.0041	1.5006	0.6629	0.0254	0.0041
1.5267	0.6710	0.6710	1.5185	0.6896	0.0082	-0.0186	1.5032	0.6896	0.0235	-0.0067
1.5289	0.7300	0.7250	1.5166	0.7167	0.0123	0.0083	1.5039	0.7167	0.0250	0.0059
1.5139	0.7980	0.7710	1.5029	0.7670	0.0110	0.0040	1.4938	0.7670	0.0201	0.0067
1.4405	0.9210	0.8850	1.4335	0.8868	0.0070	-0.0018	1.4360	0.8868	0.0045	0.0054
1.3434	1.0000	1.0000	1.3446	1.0000	-0.0012	0.0000	1.3606	1.0000	-0.0172	0.0000
T=343.15 K										
0.6713	0.0000	0.0000	0.6734	0.0000	-0.0021	0.0000	0.6824	0.0000	-0.0111	0.0000
0.9498	0.1580	0.3400	0.9631	0.3503	-0.0133	-0.0103	0.9553	0.3410	-0.0055	-0.0010
1.0626	0.2660	0.4500	1.0764	0.4548	-0.0138	-0.0048	1.0653	0.4480	-0.0027	0.0020
1.1651	0.4110	0.5510	1.1678	0.5460	-0.0027	0.0050	1.1565	0.5436	0.0086	0.0074
1.2311	0.6210	0.6680	1.2285	0.6531	0.0026	0.0149	1.2198	0.6563	0.0113	0.0117
1.2321	0.6400	0.6820	1.2306	0.6633	0.0015	0.0187	1.2222	0.6669	0.0099	0.0151
1.2344	0.6820	0.6950	1.2331	0.6867	0.0013	0.0083	1.2256	0.6913	0.0088	0.0037
1.2371	0.7300	0.7290	1.2319	0.7159	0.0052	0.0131	1.2256	0.7213	0.0115	0.0077
1.2270	0.7970	0.7710	1.2214	0.7625	0.0056	0.0085	1.2174	0.7688	0.0096	0.0022
1.1702	0.9200	0.8800	1.1643	0.8803	0.0059	-0.0003	1.1680	0.8856	0.0022	-0.0056
1.0874	1.0000	1.0000	1.0865	1.0000	0.0009	0.0000	1.0999	1.0000	-0.0125	0.0000
T=333.15 K										
0.5174	0.0000	0.0000	0.5176	0.0000	-0.0002	0.0000	0.5240	0.0000	-0.0066	0.0000
0.6846	0.0970	0.2880	0.6876	0.2812	-0.0030	0.0068	0.6903	0.2768	-0.0057	0.0112
0.7594	0.1590	0.3760	0.7641	0.3751	-0.0047	0.0009	0.7656	0.3709	-0.0062	0.0051
0.8525	0.2690	0.4770	0.8574	0.4788	-0.0049	-0.0018	0.8584	0.4759	-0.0059	0.0011
0.9313	0.4110	0.5680	0.9277	0.5625	0.0036	0.0055	0.9292	0.5616	0.0021	0.0064
0.9798	0.6220	0.6790	0.9756	0.6608	0.0042	0.0182	0.9785	0.6625	0.0013	0.0165
0.9824	0.6520	0.6940	0.9782	0.6756	0.0042	0.0184	0.9814	0.6777	0.0010	0.0163
0.9849	0.6780	0.7010	0.9796	0.6891	0.0053	0.0119	0.9829	0.6914	0.0020	0.0096
0.9891	0.7300	0.7300	0.9794	0.7184	0.0097	0.0116	0.9832	0.7212	0.0059	0.0088
0.9805	0.7960	0.7710	0.9725	0.7619	0.0080	0.0091	0.9771	0.7651	0.0034	0.0059
0.9390	0.9180	0.8750	0.9303	0.8757	0.0087	-0.0007	0.9374	0.8784	0.0016	-0.0034
0.8690	1.0000	1.0000	0.8671	1.0000	0.0019	0.0000	0.8776	1.0000	-0.0086	0.0000

T =323.15 K

0.3918	0.0000	0.0000	0.3909	0.0000	0.0009	0.0000	0.3951	0.0000	-0.0033	0.0000
0.5373	0.0930	0.3090	0.5372	0.3049	0.0001	0.0041	0.5363	0.2983	0.0010	0.0107
0.5765	0.1420	0.3780	0.5916	0.3858	-0.0151	-0.0078	0.5894	0.3794	-0.0129	-0.0014
0.6804	0.2690	0.5100	0.6842	0.5068	-0.0038	0.0032	0.6811	0.5026	-0.0007	0.0074
0.7339	0.4130	0.5850	0.7391	0.5832	-0.0052	0.0018	0.7367	0.5810	-0.0028	0.0040
0.7750	0.6310	0.6820	0.7748	0.6699	0.0002	0.0121	0.7742	0.6725	0.0008	0.0095
0.7775	0.6790	0.7100	0.7772	0.6915	0.0003	0.0185	0.7769	0.6949	0.0006	0.0151
0.7811	0.7290	0.7340	0.7772	0.7168	0.0039	0.0172	0.7773	0.7209	0.0038	0.0131
0.7786	0.7730	0.7610	0.7744	0.7426	0.0042	0.0184	0.7751	0.7471	0.0035	0.0139
0.7750	0.7960	0.7720	0.7718	0.7577	0.0032	0.0143	0.7727	0.7624	0.0023	0.0096
0.7427	0.9170	0.8710	0.7375	0.8682	0.0052	0.0028	0.7412	0.8723	0.0015	-0.0013
0.6846	1.0000	1.0000	0.6824	1.0000	0.0022	0.0000	0.6902	1.0000	-0.0056	0.0000

T =313.15 K

0.2895	0.0000	0.0000	0.2907	0.0000	-0.0012	0.0000	0.2919	0.0000	-0.0024	0.0000
0.4630	0.1660	0.4360	0.4724	0.4417	-0.0094	-0.0057	0.4705	0.4368	-0.0075	-0.0008
0.5195	0.2610	0.5240	0.5245	0.5243	-0.0050	-0.0003	0.5224	0.5210	-0.0029	0.0030
0.5325	0.2820	0.5420	0.5329	0.5375	-0.0004	0.0045	0.5309	0.5346	0.0016	0.0074
0.5688	0.4160	0.6040	0.5702	0.6006	-0.0014	0.0034	0.5689	0.5999	-0.0001	0.0041
0.5957	0.6220	0.6890	0.5961	0.6747	-0.0004	0.0143	0.5900	0.6770	0.0057	0.0120
0.5972	0.6510	0.7020	0.5977	0.6861	-0.0005	0.0159	0.5977	0.6888	-0.0005	0.0132
0.5988	0.6810	0.7150	0.5988	0.6987	0.0000	0.0163	0.5989	0.7018	-0.0001	0.0132
0.6021	0.7300	0.7390	0.5991	0.7217	0.0030	0.0173	0.5995	0.7253	0.0026	0.0137
0.6002	0.7730	0.7600	0.5975	0.7453	0.0027	0.0147	0.5982	0.7493	0.0020	0.0107
0.5760	0.9160	0.8680	0.5713	0.8659	0.0047	0.0021	0.5740	0.8695	0.0020	-0.0015
0.5288	1.0000	1.0000	0.5309	1.0000	-0.0021	0.0000	0.5342	1.0000	-0.0054	0.0000

T =303.15 K

0.2106	0.0000	0.0000	0.2097	0.0000	0.0009	0.0000	0.2108	0.0000	-0.0002	0.0000
0.3187	0.1000	0.3670	0.3181	0.3774	0.0006	0.0104	0.3085	0.3487	0.0102	0.0183
0.4029	0.2800	0.5550	0.4094	0.5637	-0.0065	0.0087	0.3889	0.5473	0.0140	0.0077
0.4325	0.4140	0.6040	0.4369	0.6192	-0.0044	0.0152	0.4183	0.6136	0.0142	-0.0096
0.4545	0.6210	0.6910	0.4553	0.6817	-0.0008	0.0093	0.4404	0.6905	0.0141	0.0005
0.4553	0.6540	0.7030	0.4567	0.6929	-0.0014	0.0101	0.4423	0.7037	0.0130	-0.0007
0.4555	0.6820	0.7150	0.4574	0.7033	-0.0019	0.0117	0.4435	0.7156	0.0120	-0.0006
0.4591	0.7570	0.7530	0.4573	0.7364	0.0018	0.0166	0.4447	0.7525	0.0144	0.0005
0.4577	0.7920	0.7700	0.4558	0.7558	0.0019	0.0142	0.4440	0.7731	0.0137	-0.0031
0.4418	0.9150	0.8640	0.4372	0.8603	0.0046	0.0037	0.4311	0.8760	0.0107	-0.0120
0.4045	1.0000	1.0000	0.4027	1.0000	0.0018	0.0000	0.4060	1.0000	-0.0015	0.0000

R744+R152a

[27]

T =258.44 K

0.1440	0.0000	0.0000	0.1708	0.0000	-0.0268	0.0000	0.1704	0.0000	-0.0264	0.0000
0.3926	0.1241	0.6622	0.4121	0.6120	-0.0195	0.0502	0.4047	0.6072	-0.0121	0.0550
0.5887	0.2249	0.7794	0.6106	0.7555	-0.0219	0.0239	0.5995	0.7532	-0.0108	0.0262
0.8605	0.3586	0.8658	0.8775	0.8482	-0.0170	0.0176	0.8650	0.8481	-0.0045	0.0177
1.1022	0.4748	0.9105	1.1135	0.8947	-0.0113	0.0158	1.1028	0.8957	-0.0006	0.0148
1.3363	0.5860	0.9378	1.3436	0.9257	-0.0073	0.0121	1.3378	0.9273	-0.0015	0.0105
1.5068	0.6603	0.9516	1.5006	0.9422	0.0062	0.0094	1.4997	0.9440	0.0071	0.0076
1.7806	0.7793	0.9690	1.7599	0.9645	0.0207	0.0045	1.7690	0.9662	0.0116	0.0028
1.9646	0.8586	0.9800	1.9405	0.9777	0.0241	0.0023	1.9574	0.9790	0.0072	0.0010
2.2940	1.0000	1.0000	2.2907	1.0000	0.0033	0.0000	2.3192	1.0000	-0.0252	0.0000

T=278.25 K

0.3117	0.0000	0.0000	0.3475	0.0000	-0.0358	0.0000	0.3498	0.0000	-0.0381	0.0000
0.7628	0.1424	0.6021	0.7897	0.5809	-0.0269	0.0212	0.7742	0.5727	-0.0114	0.0294
1.0818	0.2416	0.7411	1.1052	0.7105	-0.0234	0.0306	1.0813	0.7103	0.0005	0.0308
1.4434	0.3541	0.8209	1.4714	0.8008	-0.0280	0.0201	1.4424	0.7991	0.0010	0.0218
1.8158	0.4641	0.8724	1.8395	0.8546	-0.0237	0.0178	1.8108	0.8550	0.0050	0.0174
2.4169	0.6298	0.9217	2.4193	0.9099	-0.0024	0.0118	2.4014	0.9120	0.0155	0.0097
2.7766	0.7241	0.9423	2.7690	0.9345	0.0076	0.0078	2.7626	0.9369	0.0140	0.0054
3.3002	0.8516	0.9682	3.2791	0.9644	0.0211	0.0038	3.2928	0.9665	0.0074	0.0017
3.6193	0.9245	0.9829	3.6003	0.9827	0.0190	0.0002	3.6266	0.9827	-0.0073	0.0002
3.9770	1.0000	1.0000	3.9678	1.0000	0.0092	0.0000	4.0070	1.0000	-0.0300	0.0000

T=298.84 K

0.6044	0.0000	0.0000	0.6533	0.0000	-0.0489	0.0000	0.6607	0.0000	-0.0563	0.0000
0.8566	0.0539	0.2811	0.8933	0.2711	-0.0367	0.0100	0.8961	0.2669	-0.0395	0.0142
1.2006	0.1285	0.5036	1.2322	0.4783	-0.0316	0.0253	1.2294	0.4740	-0.0288	0.0296
1.5657	0.2044	0.6306	1.5855	0.6023	-0.0198	0.0283	1.5781	0.5993	-0.0124	0.0313
2.2241	0.3370	0.7570	2.2261	0.7300	-0.0020	0.0270	2.2137	0.7293	0.0104	0.0277
2.9121	0.4707	0.8291	2.9083	0.8077	0.0038	0.0214	2.8952	0.8086	0.0169	0.0205
3.4703	0.5736	0.8673	3.4656	0.8510	0.0047	0.0163	3.4550	0.8527	0.0153	0.0146
4.2183	0.6928	0.9063	4.1607	0.8922	0.0576	0.0141	4.1560	0.8943	0.0623	0.0120
4.8098	0.7863	0.9313	4.7607	0.9215	0.0491	0.0098	4.7619	0.9236	0.0479	0.0077
5.2691	0.8537	0.9490	5.2387	0.9427	0.0304	0.0063	5.2443	0.9445	0.0248	0.0045
5.9322	0.9354	0.9741	5.9006	0.9711	0.0316	0.0030	5.9111	0.9721	0.0211	0.0020
6.5026	1.0000	1.0000	6.5403	1.0000	-0.0377	0.0000	6.5574	1.0000	-0.0548	0.0000

T=308.37 K

0.8125	0.0000	0.0000	0.8491	0.0000	-0.0366	0.0000	0.8597	0.0000	-0.0472	0.0000
1.1916	0.0722	0.3157	1.2182	0.3027	-0.0266	0.0130	1.2258	0.3002	-0.0342	0.0155
1.5738	0.1420	0.4969	1.5847	0.4677	-0.0109	0.0292	1.5897	0.4653	-0.0159	0.0316
1.9863	0.2148	0.6097	1.9781	0.5788	0.0082	0.0309	1.9808	0.5773	0.0055	0.0324
2.4474	0.2950	0.6937	2.4258	0.6630	0.0216	0.0307	2.4266	0.6625	0.0208	0.0312
3.2039	0.4194	0.7783	3.1549	0.7516	0.0490	0.0267	3.1538	0.7523	0.0501	0.0260
3.8496	0.5197	0.8239	3.7802	0.8026	0.0694	0.0213	3.7786	0.8040	0.0710	0.0199
4.5178	0.6201	0.8621	4.4498	0.8437	0.0680	0.0184	4.4482	0.8455	0.0696	0.0166
5.2406	0.7176	0.8922	5.1568	0.8782	0.0838	0.0140	5.1553	0.8803	0.0853	0.0119
5.9377	0.7994	0.9179	5.8123	0.9056	0.1254	0.0123	5.8097	0.9076	0.1280	0.0103
6.5836	0.8755	0.9387	6.5002	0.9318	0.0834	0.0069	6.4948	0.9335	0.0888	0.0052
6.9820	0.9152	0.9507	6.9042	0.9468	0.0778	0.0039	6.8964	0.9482	0.0856	0.0025
7.2005	0.9355	0.9594	7.1272	0.9550	0.0733	0.0044	7.1180	0.9563	0.0825	0.0031

T=323.30 K

1.1855	0.0000	0.0000	1.2403	0.0000	-0.0548	0.0000	1.2565	0.0000	-0.0710	0.0000
1.6868	0.0743	0.2788	1.7103	0.2659	-0.0235	0.0129	1.7221	0.2636	-0.0353	0.0152
2.2083	0.1497	0.4515	2.2020	0.4269	0.0063	0.0246	2.2095	0.4288	-0.0012	0.0227
2.5545	0.1999	0.5295	2.5382	0.5024	0.0163	0.0271	2.5429	0.5009	0.0116	0.0286
3.2220	0.2908	0.6352	3.1668	0.6022	0.0552	0.0330	3.1665	0.6019	0.0555	0.0333
3.7500	0.3615	0.6909	3.6751	0.6590	0.0749	0.0319	3.6712	0.6595	0.0788	0.0314
4.4350	0.4516	0.7417	4.3512	0.7150	0.0838	0.0267	4.3427	0.7165	0.0923	0.0252
5.1337	0.5398	0.7808	5.0486	0.7681	0.0851	0.0127	5.0357	0.7605	0.0980	0.0203
6.0221	0.6320	0.8206	5.8221	0.7947	0.2000	0.0259	5.8046	0.7978	0.2175	0.0228
6.9335	0.7319	0.8482	6.7158	0.8262	0.2177	0.0220	6.6949	0.8305	0.2386	0.0177
7.3614	0.7760	0.8546	7.1185	0.8362	0.2429	0.0184	7.0998	0.8413	0.2616	0.0133
7.6482	0.8088	0.8522	7.3944	0.8387	0.2538	0.0135	7.3867	0.8457	0.2615	0.0065

T=343.20 K										
1.8917	0.0000	0.0000	1.9534	0.0000	-0.0617	0.0000	1.9762	0.0000	-0.0845	0.0000
2.6048	0.0826	0.2400	2.6627	0.2368	-0.0579	0.0032	2.6532	0.2313	-0.0484	0.0087
3.3138	0.1628	0.3915	3.3641	0.3767	-0.0503	0.0148	3.3264	0.3721	-0.0126	0.0194
3.9365	0.2310	0.4847	3.9698	0.4587	-0.0333	0.0260	3.9111	0.4562	0.0254	0.0285
4.6958	0.3117	0.5657	4.6956	0.5288	0.0002	0.0369	4.6166	0.5295	0.0792	0.0362
5.2202	0.3651	0.6012	5.1793	0.5638	0.0409	0.0374	5.0905	0.5669	0.1297	0.0343
6.0298	0.4491	0.6467	5.9370	0.6046	0.0928	0.0421	5.8410	0.6174	0.1888	0.0293
6.5459	0.5001	0.6640	6.3837	0.6210	0.1622	0.0430	6.2918	0.6313	0.2541	0.0327
7.1663	0.5650	0.6794	6.8961	0.6288	0.2702	0.0506	6.8332	0.6456	0.3331	0.0338
7.4117	0.5941	0.6710	7.0642	0.6226	0.3475	0.0484	7.0409	0.6455	0.3708	0.0255
R134a+R1336mzz										
T=313.24 K										
0.3209	0.0000	0.0000	0.3209	0.0000	0.0000	0.0000	0.3241	0.0000	0.0000	0.0000
0.4306	0.1290	0.3080	0.4279	0.3190	0.0027	0.0110	0.4399	0.3288	-0.0093	-0.0208
0.5288	0.2520	0.5000	0.5245	0.5025	0.0043	0.0025	0.5394	0.5077	-0.0106	-0.0077
0.6327	0.4030	0.6490	0.6360	0.6531	-0.0033	0.0041	0.6477	0.6504	-0.0150	-0.0014
0.7222	0.5340	0.7480	0.7270	0.7488	-0.0048	0.0008	0.7305	0.7403	-0.0083	0.0077
0.8337	0.6950	0.8480	0.8322	0.8431	0.0015	0.0049	0.8201	0.8306	0.0136	0.0174
0.8985	0.8050	0.9040	0.9010	0.9001	-0.0025	0.0039	0.8749	0.9001	0.0236	0.0039
1.0197	1.0000	1.0000	1.0197	1.0000	0.0000	0.0000	0.9607	1.0000	0.0000	0.0000
T = 333.19 K										
0.5732	0.0000	0.0000	0.5732	0.0000	0.0000	0.0000	0.5807	0.0000	-0.0075	0.0000
0.7358	0.1250	0.2700	0.7310	0.2760	0.0048	0.0060	0.7431	0.2781	-0.0073	-0.0081
0.9109	0.2710	0.4770	0.9078	0.4820	0.0031	0.0050	0.9207	0.4819	-0.0098	-0.0049
1.1194	0.4580	0.6590	1.1230	0.6591	-0.0036	0.0001	1.1299	0.6555	-0.0105	0.0035
1.3115	0.6330	0.7890	1.3141	0.7832	-0.0026	0.0058	1.3087	0.7766	0.0028	0.0124
1.5086	0.8240	0.9040	1.5133	0.8965	-0.0047	0.0075	1.4869	0.8912	0.0217	0.0128
1.6903	1.0000	1.0000	1.6903	1.0000	0.0000	0.0000	1.6903	1.0000	0.0000	0.0000
T = 353.12 K										
0.9546	0.0000	0.0000	0.9546	0.0000	0.0000	0.0000	0.9670	0.0000	0.0000	0.0000
1.2292	0.1510	0.2780	1.2176	0.2783	0.0116	0.0003	1.2288	0.2771	0.0004	0.0009
1.4885	0.3030	0.4710	1.4785	0.4692	0.0100	0.0018	1.4866	0.4676	0.0019	0.0034
1.8177	0.5040	0.6570	1.8188	0.6535	-0.0011	0.0035	1.8199	0.6519	-0.0022	0.0051
2.0626	0.6550	0.7720	2.0724	0.7660	-0.0098	0.0060	2.0659	0.7647	-0.0033	0.0073
2.3279	0.8170	0.8730	2.3136	0.8762	0.0143	0.0032	2.3261	0.8753	0.0018	-0.0023
2.6483	1.0000	1.0000	2.6483	1.0000	0.0000	0.0000	2.6133	1.0000	0.0000	0.0000

R600a +R1243zf [26]

T=253.15 K

0.1262	0.0000	0.0000	0.1265	0.0000	-0.0003	0.0000	0.1263	0.0000	-0.0001	0.0000
0.1314	0.1425	0.1628	0.1321	0.1605	-0.0007	0.0023	0.1321	0.1615	-0.0007	0.0013
0.1322	0.2153	0.2201	0.1327	0.2153	-0.0005	0.0048	0.1327	0.2159	-0.0005	0.0042
0.1323	0.2549	0.2473	0.1325	0.2408	-0.0002	0.0065	0.1326	0.2410	-0.0003	0.0063
0.1323	0.2937	0.2719	0.1322	0.2637	0.0001	0.0082	0.1322	0.2634	0.0001	0.0085
0.1316	0.3278	0.2943	0.1317	0.2825	-0.0001	0.0118	0.1317	0.2818	-0.0001	0.0125
0.1279	0.4666	0.3699	0.1282	0.3523	-0.0003	0.0176	0.1283	0.3498	-0.0004	0.0201
0.1224	0.6093	0.4419	0.1221	0.4266	0.0003	0.0153	0.1222	0.4219	0.0002	0.0200
0.1037	0.8452	0.6256	0.1014	0.6277	0.0023	0.0021	0.1012	0.6201	0.0025	0.0055
0.0725	1.0000	1.0000	0.0728	1.0000	-0.0003	0.0000	0.0717	1.0000	0.0008	0.0000

T= 263.15 K

0.1870	0.0000	0.0000	0.1871	0.0000	-0.0001	0.0000	0.1877	0.0000	-0.0007	0.0000
0.1942	0.1408	0.1579	0.1950	0.1576	-0.0008	0.0003	0.1953	0.1563	-0.0011	0.0016
0.1950	0.2151	0.2170	0.1958	0.2143	-0.0008	0.0027	0.1959	0.2126	-0.0009	0.0044
0.1950	0.2558	0.2467	0.1955	0.2410	-0.0005	0.0057	0.1956	0.2392	-0.0006	0.0075
0.1950	0.2942	0.2704	0.1949	0.2641	0.0001	0.0063	0.1950	0.2618	0.0000	0.0086
0.1938	0.3303	0.2940	0.1941	0.2846	-0.0003	0.0094	0.1942	0.2825	-0.0004	0.0115
0.1884	0.4809	0.3762	0.1883	0.3628	0.0001	0.0134	0.1881	0.3603	0.0003	0.0159
0.1801	0.6169	0.4492	0.1791	0.4370	0.0010	0.0122	0.1789	0.4341	0.0012	0.0151
0.1506	0.8513	0.6473	0.1482	0.6452	0.0024	0.0021	0.1477	0.6423	0.0029	0.0050
0.1085	1.0000	1.0000	0.1085	1.0000	0.0000	0.0000	0.1076	1.0000	0.0009	0.0000

T=273.15 K

0.2681	0.0000	0.0000	0.2682	0.0000	-0.0001	0.0000	0.2700	0.0000	-0.0019	0.0000
0.2778	0.1411	0.1565	0.2786	0.1558	-0.0008	0.0007	0.2794	0.1529	-0.0016	0.0036
0.2786	0.2152	0.2149	0.2796	0.2130	-0.0010	0.0019	0.2800	0.2097	-0.0014	0.0052
0.2785	0.2557	0.2464	0.2792	0.2401	-0.0007	0.0063	0.2794	0.2368	-0.0009	0.0096
0.2776	0.2939	0.2697	0.2783	0.2638	-0.0007	0.0059	0.2784	0.2606	-0.0008	0.0091
0.2761	0.3315	0.2928	0.2770	0.2858	-0.0009	0.0070	0.2770	0.2826	-0.0009	0.0102
0.2683	0.4822	0.3804	0.2683	0.3672	0.0000	0.0132	0.2679	0.3649	0.0004	0.0155
0.2560	0.6174	0.4593	0.2550	0.4441	0.0010	0.0152	0.2543	0.4428	0.0017	0.0165
0.2093	0.8757	0.6819	0.2054	0.6857	0.0039	0.0038	0.2045	0.6864	0.0048	-0.0045
0.1570	1.0000	1.0000	0.1566	1.0000	0.0004	0.0000	0.1562	1.0000	0.0008	0.0000

T= 283.15 K

0.3735	0.0000	0.0000	0.3738	0.0000	-0.0003	0.0000	0.3775	0.0000	-0.0040	0.0000
0.3856	0.1398	0.1510	0.3870	0.1522	-0.0014	0.0012	0.3884	0.1481	-0.0028	0.0029
0.3864	0.2156	0.2117	0.3879	0.2114	-0.0015	0.0003	0.3886	0.2070	-0.0022	0.0047
0.3857	0.2553	0.2458	0.3873	0.2386	-0.0016	0.0072	0.3876	0.2343	-0.0019	0.0115
0.3849	0.2948	0.2696	0.3859	0.2639	-0.0010	0.0057	0.3860	0.2598	-0.0011	0.0098
0.3828	0.3336	0.2933	0.3839	0.2873	-0.0011	0.0060	0.3838	0.2835	-0.0010	0.0098
0.3714	0.4822	0.3869	0.3714	0.3712	0.0000	0.0157	0.3705	0.3691	0.0009	0.0178
0.3538	0.6177	0.4636	0.3525	0.4518	0.0013	0.0118	0.3510	0.4517	0.0028	0.0119
0.2888	0.8760	0.7001	0.2827	0.7038	0.0061	0.0037	0.2815	0.7072	0.0073	-0.0071
0.2207	1.0000	1.0000	0.2197	1.0000	0.0010	0.0000	0.2201	1.0000	0.0006	0.0000

T=293.15 K

0.5072	0.0000	0.0000	0.5085	0.0000	-0.0013	0.0000	0.5145	0.0000	-0.0073	0.0000
0.5221	0.1400	0.1487	0.5244	0.1497	-0.0023	0.0010	0.5267	0.1450	-0.0046	0.0037
0.5226	0.2213	0.2168	0.5251	0.2136	-0.0025	0.0032	0.5261	0.2086	-0.0035	0.0082
0.5216	0.2573	0.2425	0.5240	0.2387	-0.0024	0.0038	0.5245	0.2339	-0.0029	0.0086
0.5195	0.2956	0.2699	0.5220	0.2639	-0.0025	0.0060	0.5220	0.2594	-0.0025	0.0105
0.5179	0.3358	0.2923	0.5190	0.2891	-0.0011	0.0032	0.5186	0.2850	-0.0007	0.0073
0.5013	0.4869	0.3877	0.5007	0.3784	0.0006	0.0093	0.4991	0.3766	0.0022	0.0111
0.4776	0.6169	0.4783	0.4754	0.4594	0.0022	0.0189	0.4731	0.4602	0.0045	0.0181
0.3891	0.8796	0.7079	0.3800	0.7213	0.0091	0.0134	0.3786	0.7265	0.0105	-0.0186
0.3022	1.0000	1.0000	0.3007	1.0000	0.0015	0.0000	0.3024	1.0000	-0.0002	0.0000

Table 4 : Pressure does not exceed 2.79 % with PR-vdW and 2.42 % with SRK-vdW

T/K	PRvdW				SRKvdW				
	MRDP	MRD _{y₁}	BIASP	BIAS _{y₁}	MRDP	MRD _{y₁}	BIASP	BIAS _{y₁}	
R600a + R1234ze(E) [25]									
353.15 K	0.66	2.34	-0.01	-1.70	1.28	1.68	0.37	-1.03	
343.15 K	0.47	1.57	-0.12	0.65	0.79	0.95	0.13	0.74	
333.15 K	0.53	1.38	0.25	1.29	0.53	1.51	-0.24	1.43	
323.15 K	0.56	1.56	-0.09	1.15	0.52	1.45	-0.22	1.35	
313.15 K	0.50	1.39	-0.21	1.12	0.54	1.17	-0.15	1.10	
303.15 K	0.59	1.76	-0.06	0.22	2.51	1.12	2.42	0.33	
R600a + R1234zf [26]									
253.15 K	0.46	2.73	0.05	2.64	0.54	2.93	0.21	2.93	
263.15 K	0.35	1.98	0.10	1.98	0.55	2.69	0.17	2.69	
273.15 K	0.40	1.98	0.10	1.84	0.63	2.98	0.09	2.81	
283.15 K	0.47	1.98	0.11	1.56	0.72	3.00	0.04	2.74	
293.15 K	0.57	1.91	0.11	1.27	0.83	3.18	-0.01	2.53	
R134a + R1336mzz [24]									
313,24 K	0.51	0.97	0.03	-0.63	1.99	2.00	-0.57	-0.83	
333,19 K	0.37	0.97	0.03	-0.34	0.93	1.51	-0.27	-0.10	
353,15 K	0.55	0.43	0.34	0.24	0.10	0.61	-0.01	0.50	
R744+R152a [27]									
258,44 K	3.38	2.17	-2.79	2.17	2.65	2.21	-2.35	2.21	
278,25 K	2.22	1.83	-1.88	1.83	1.64	1.94	-1.21	1.94	
298,84 K	1.73	2.47	-1.10	2.47	1.90	2.65	-1.10	2.65	
308,37 K	1.59	2.68	0.45	2.68	1.79	2.70	0.30	2.70	
323,30 K	2.27	3.61	1.27	3.61	2.54	3.53	1.18	3.53	
343,20 K	1.76	5.09	0.45	5.09	2.35	4.48	1.23	4.48	

4. Results and Discussion:

In this section, we present the results of the calculated (P,T,x,y) properties and the thermodynamic behavior of the studied binary refrigerant blends.

Figs.2-5 depict the variation of bubble point pressure and dew point pressure of the binary blends: (R600a+R1234ze(Z)), (R600a+R1234zf), (R134a+R1336mzz) and (R744+ R152a) at different temperatures where the symbols denote the

experimental data of the vapor-liquid equilibrium properties (P,T,x,y) collected from the literature [24-27], while the line patterns (solid line and dashed line) represent the calculated values obtained using the thermodynamic models: PR-vdW (Fig.2 (a), Fig.3 (a), Fig.4 (a), Fig.5 (a)) and SRK-vdW (Fig.2 (b), Fig.3 (b), Fig.4 (b), Fig.5 (b)) with our simple method which improves the binary interaction parameters (k_{ij}) of the classical mixing rule (vdW).

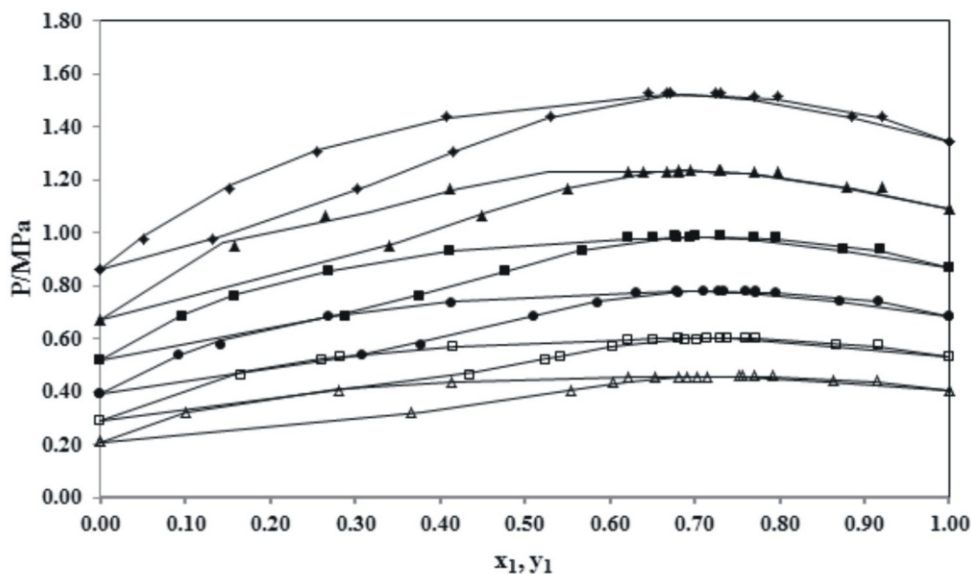


Fig.2.a. P-x-y diagram for vapor-liquid equilibrium of R600a+R1234ze (E) system
Experimental data [25]: (Δ) 303.15 K; (\square) 313.15 K; (\bullet) 323.15 K; (\blacksquare) 333.15 K; (\blacktriangle) 343.15 K (\blacklozenge); 353.15 K; Calculated values using PR-vdW model: (—).

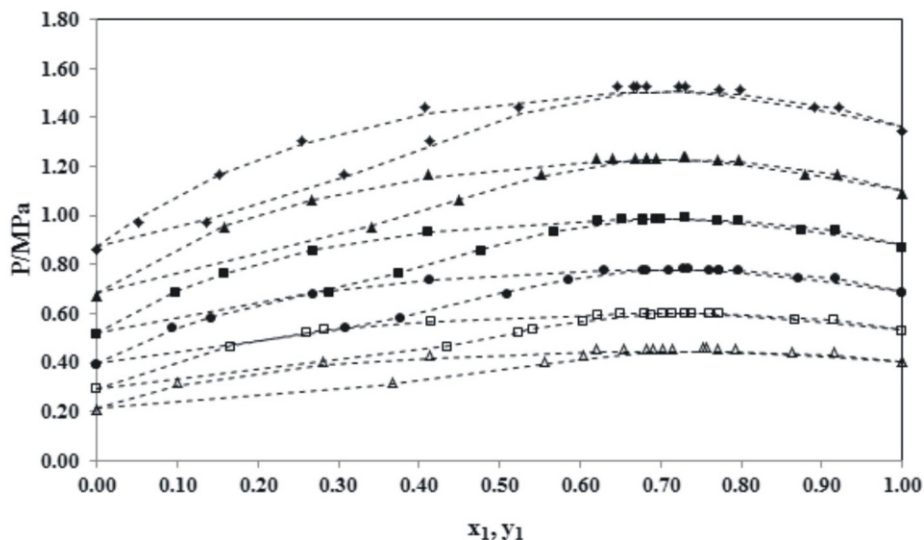


Fig.2.b. P-x-y diagram for vapor-liquid equilibrium of R600a+R1234ze (E) system
Experimental data [25]: (Δ) 303.15 K; (\square) 313.15 K; (\bullet) 323.15 K; (\blacksquare) 333.15 K; (\blacktriangle) 343.15 K (\blacklozenge); 353.15 K; Calculated values using PR-vdW model: (---).

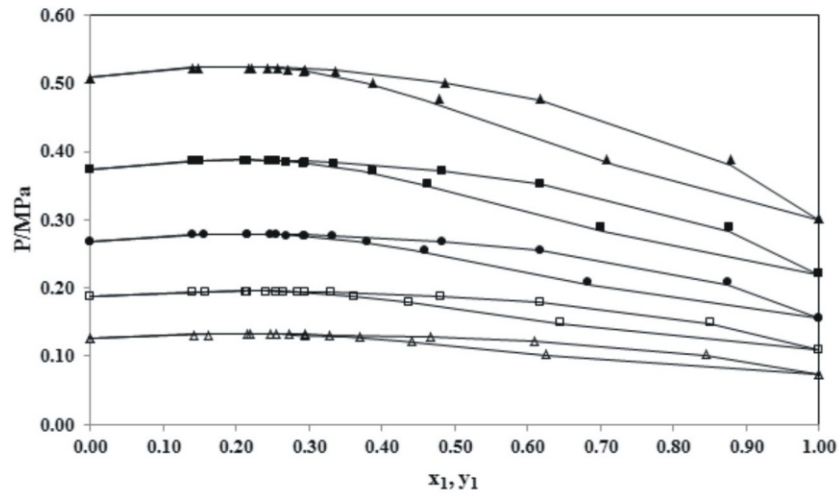


Fig.3.a. P-x-y diagram for vapor-liquid equilibrium of R600a+R1234ze (E) system
 Experimental data [26]: (Δ) 253.15 K; (\square) 263.15 K; (\bullet) 273.15 K; (\blacksquare) 283.15 K; (\blacktriangle) 293.15 K Calculated values using PR-vdW model: (—).

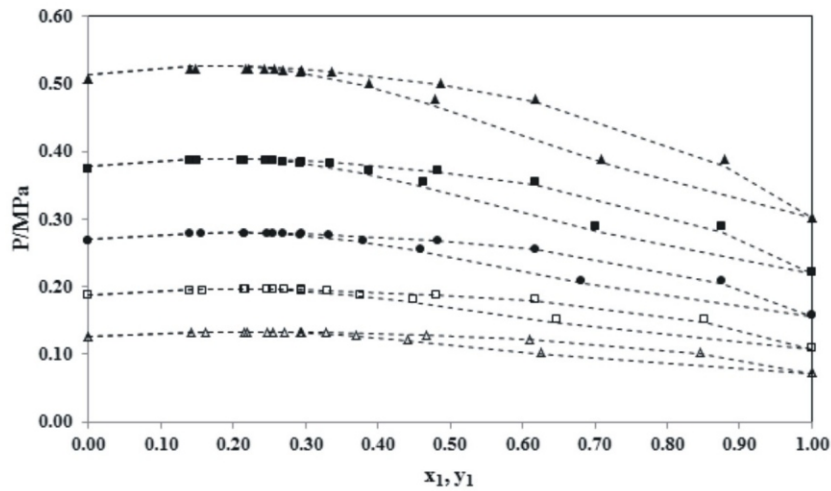


Fig.3.b. P-x-y diagram for vapor-liquid equilibrium of R600a+R1234zf system Experimental data [26]: (Δ) 253.15 K; (\square) 263.15 K; (\bullet) 273.15 K; (\blacksquare) 283.15 K; (\blacktriangle) 293.15 K; Calculated values using SRK-vdW model: (---).

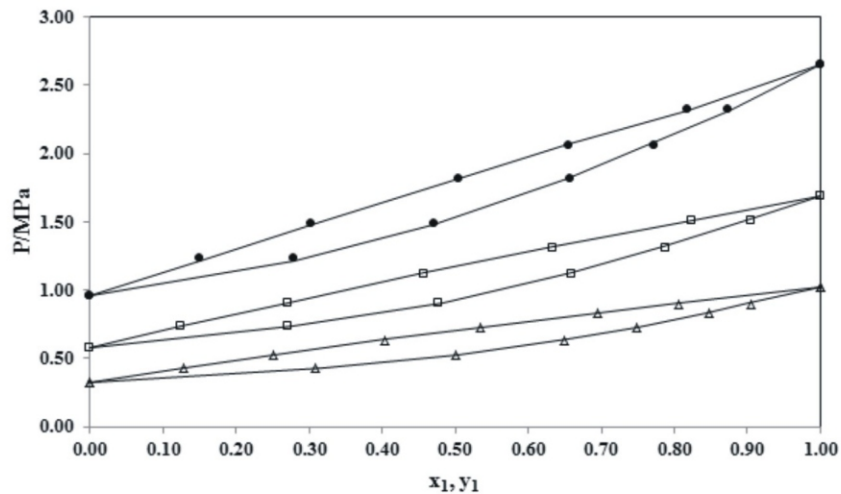


Fig.4.a. P-x-y diagram for vapor-liquid equilibrium of R134a +R1336mzz system Experimental data [24]: (Δ) 313.24 K; (\square) 333.19 K; (\bullet) 353.12 K; Calculated values using PR-vdW model: (—).

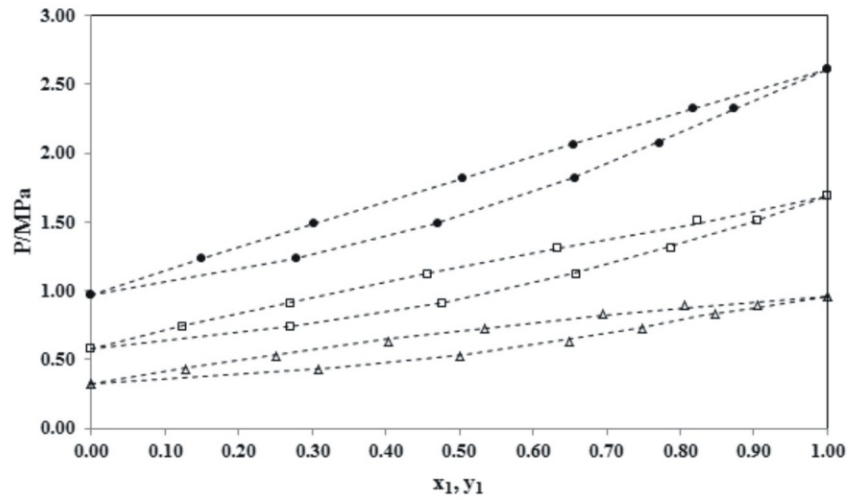


Figure 4.b: P-x-y diagram for vapor-liquid equilibrium of R134a + R1336mzz system Experimental data [24]: (Δ) 313.24 K; (\square) 333.19 K; (\bullet) 353.12 K; Calculated values using PR-vdW model: (---).

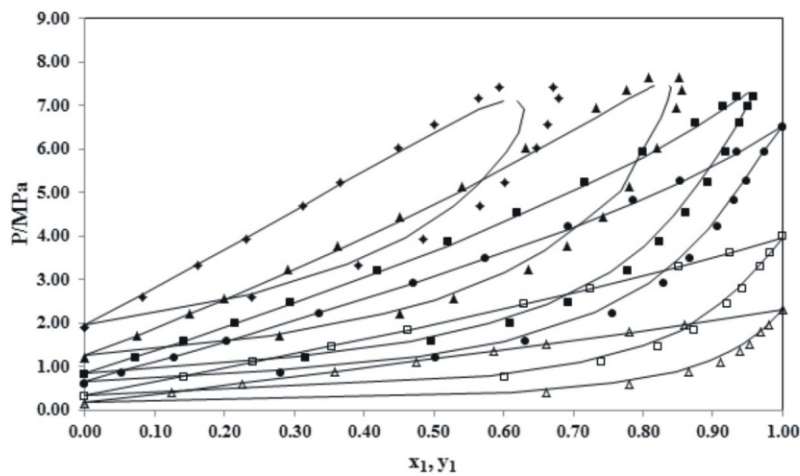


Figure 5.a: P-x-y diagram for vapor-liquid equilibrium of R744 + R152a system Experimental data [27]: (Δ) 258.44 K; (\square) 278.25 K; (\bullet) 298.84 K; (\blacksquare) 308.37 K; (\blacktriangle) 323.30 K (\blacklozenge); 343.20 K; Calculated values using PR-vdW model: (—).

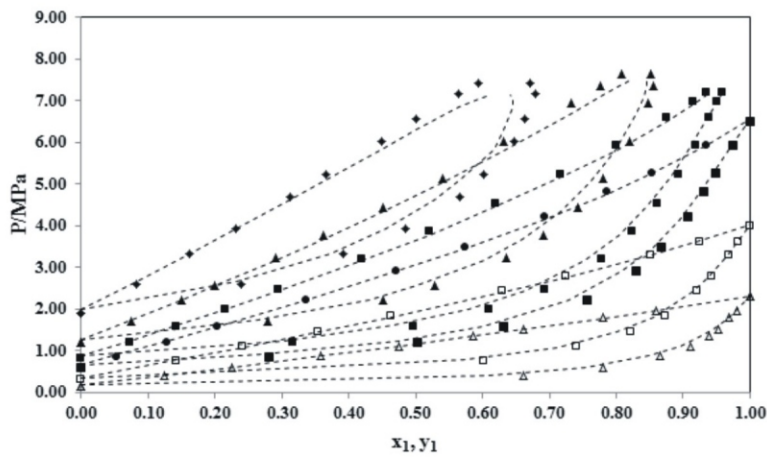


Figure 5.b: x-y diagram for vapor-liquid equilibrium of R744 + R152a system Experimental data [27]: (Δ) 258.44 K; (\square) 278.25 K; (\bullet) 298.84 K; (\blacksquare) 308.37 K; (\blacktriangle) 323.30 K (\blacklozenge); 343.20 K; Calculated values using SRK-vdW model: (---).

The isothermal vapor-liquid equilibrium data (P,T,x,y) of these refrigerant mixtures have been studied at different temperatures: six for R600a+R1234ze(Z) (303.15; 313.15; 323.15; 333.15; 343.15; 353.15) K and R744+R152a (258.44; 278.25; 298.84; 308.37; 323.30 ; 343.20) K, five for R600a+R1234zf (253.15; 263.15; 273.15; 283.15; 293.15) K and three for R134a+R1336mzz (313.24; 333.19; 353.12) K.

From the curves of the phase diagrams of the studied binary blends, we can see that the binary systems ((R600a+R1234ze(Z) (Fig.2 (a,b)) and (R600a+R1234zf) (Fig.3(a,b)))) exhibit an azeotropic behavior (the bubble and dew curves are tangent to each other and these two curves do not intersect) for all the temperature range, where the molar composition (x_i) of the liquid phase and the molar composition of the vapor phase (y_i) are identical ($x_i=y_i$) and the azeotrope corresponds to an extremum of the pressure for a constant temperature (for isothermal). The azeotropic phenomenon obtained in the both system was found between the mole fractions ((0.60 and 0.80) for R600a+R1234ze (Z)) and (0.20 and 0.40) for R600a+R1234zf) within the temperature intervals (303.15 - 353.15 K) and (253.15 - 293.15 K), respectively.

In other hand, we can observed from the (Fig.4 (a,b) and Fig.5 (a,b)) that the binary mixtures (R134a+R1336mzz) and (R744+R152a) exhibit an zeotropic behavior (the bubble and dew curves are not tangent to each other) for all the investigated isotherms. A critical behavior is observed in the binary system (R744+R152a) for the three isotherms (308.37; 323.30 and 343.20 K) above the critical temperature of carbon dioxide (R744, $T_c=304.20$ K) (Fig.5 (a,b)).

We can also notice from the curves shown in (Fig.2 (a,b), Fig.3 (a,b) and Fig.4 (a,b)) that the results are improved when using the two thermodynamic models (SRK-vdW and PR-vdW) with our simple method which predict the binary interaction

parameter (k_{ij}) of the classical mixing rule (vdW), where the calculations accurately agree with the experimental data of the literature. A good representation of the thermodynamic behavior for binary systems (R600a+R1234ze(Z)), (R600a+R1234zf) and (R134a+R1336mzz) was obtained.

For the Fig.5 (a,b) of the (R744+R152a) system, we can see that the results of the thermodynamic behavior obtained in the subcritical isotherms are very similar with the experimental data, however, for the supercritical temperatures in the critical region, the thermodynamic behavior is not well represented, due to the intermolecular interactions occurring in the system.

In overall, the relative deviation of the vapor mole fraction does not exceed 5.09 % with PR-vdW and 4.48 % with SRK-vdW (see Table 4). However, the relative deviation of the pressure does not exceed 2.79 % with PR-vdW and 2.42 % with SRK-vdW (see Table 4).

5. Conclusions

A model for calculation the Vapor-Liquid Equilibrium was developed by using SRK and PR equations of state in combination with van der Waals mixing rules. The calculated results of the model are too close to the experimental data of the refrigerant binary systems. A new method was also developed in order to improve the estimation of the binary interaction parameters. The success of correlating Vapor-Liquid Equilibrium data using a cubic equation of state primarily depends on the mixing rule upon which the isothermal (VLE) calculations are related. The relation form between the temperature and the binary interaction parameters in all mixing rules cannot be determined correctly due to the oscillation of adjustable parameters values with changing temperature.

Superscripts*L* Liquid phase*V* Vapor phase**Abbreviations**

EoS Equation of state

GWP Global warming potential

ODP Ozone depletion potential

PR Peng-Robinson

SRK Soave-Redlich-Kwong

vdW van der Waals

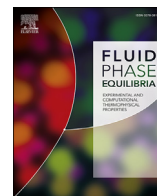
VLE Vapor liquid equilibrium

Nomenclature**List of symbol***a* Cohesive energy parameter ($\text{J m}^3\text{mol}^{-2}$)*b* Co-volume parameter ($\text{m}^3\text{mol}^{-1}$) K_{ij} Binary interaction parameter K_i Partition coefficient*P* Pressure (MPa)*R* Universal gas constant ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)*T* Temperature (K)*v* Molar volume ($\text{m}^3\text{mol}^{-1}$)*x* Liquid mole fraction*y* Vapor mole fraction*Z* Compressibility factor**Greek letters** ω Acentric factor $\alpha(T)$ Alpha function φ Fugacity coefficient**Subscripts***c* Critical property*i, j* Molecular species*m* Mixture*Cal* Calculated value*Exp* Experimental value**References:**

1. J.M. Calm, The next generation of refrigerants - historical review, considerations, and Outlook. *Int. J. Refrig.* 31 (2008) 1123-1133. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2008.01.013>
2. M. Mohanraj, C. Muraleedharan, S. Jayaraj. A review on recent developments in new refrigerant mixtures for vapour compression-based refrigeration, air-conditioning and heat pump units. *International Journal of Energy Research.* 35 (2011) 647-669. DOI: 10.1002/er.1736
3. A. Kundu, R. Kumar, A. Gupta. Performance comparison of zeotropic and azeotropic refrigerants in evaporation through inclined tubes. *Procedia Engineering*, 90 (2014) 452-458.
4. L. Rajapaksha. Influence of special attributes of zeotropic refrigerant mixtures on design and operation of vapour compression refrigeration and heat pump systems. *Energy Conversion and Management* .48 (2007) 539-545. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.06.001>
5. W. Su, L. Zhao, S. Deng, Recent advances in modeling the vaporliquid equilibrium of mixed working fluids. *Fluid Phase Equilibria.* 432 (2017) 2844. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.10.016>
6. X. Nie, L. Zhao, S. Deng et al., A review of molecular simulation applied in vaporliquid equilibria (VLE) estimation of thermodynamic cycles. *J. Mol. Liq.* 264 (2018) 652674. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.05.101
7. J. D. Waals, Over de continuïteit van den gasen vloeistofoestand. Ph.D. thesis, A. W. Sijthoff, 1873.
8. J. V. Sengers, R. F. Kayser, C. J. Peters, and H. J. White, Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures. *Experimental Thermodynamics.* Vol 5 (2000) 805-847. DOI: 10.1016/S1874-5644(00)80007-7
9. J. O. Valderrama, The State of the Cubic

- Equations of State, Industrial & Engineering Chemistry Research., vol. 42, Apr. 2003 (16031618). <https://doi.org/10.1021/ie020447b>
10. P. Gosh, Prediction of Vapor-Liquid Equilibria Using Peng-Robinson and Soave Redlich-Kwong Equations of State. Chemical Engineering & Technology, vol 22, issue 5 (1999). [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(199905\)22:5<379::AID-CEAT379>3.0.CO;Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4125(199905)22:5<379::AID-CEAT379>3.0.CO;Q)
 11. C. H. Twu, D. Bluck, J. R. Cunningham, and J. E. Coon, A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule, Fluid Phase Equilibria, vol 69 (1991) 33-50. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(91\)90024-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(91)90024-2)
 12. Y. S. Wei and R. J. Sadus, "Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria," AIChE Journal, vol. 46 (Jan. 2000) 169196. <https://doi.org/10.1002/aic.690460119>
 13. I.H. Bell J. Welliquet, M.E. Mondejar, A. Bazyleva, S. Quoilin, F. Haglind, Application of the group contribution volume translated PengRobinson equation of state to new commercial refrigerant mixtures, International Journal of Refrigeration 103 (2019) 316328. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2019.04.014>.
 14. H. Xiaozhen, Y. Tao, M. Xianyang, W. Jiangtao. Isothermal Vapor Liquid Equilibrium Measurements for Difluoromethane (R32)+Fluoroethane (R161)+Trans-1,3,3,3 tetrafluoropropene (R1234ze(E)) Ternary Mixtures, International Journal of Refrigeration. 79 (2017) 49-56. DOI:10.1016/j.fluid.2016.10.011
 15. Y. Sun, Z. Liu, The study of binary interaction parameters on VLE for alternative refrigerant mixtures. AsPac J. Chem. Eng. 10 (2015) 476482. <https://doi.org/10.1002/apj.1884>
 16. W. Weber, S. Petkov, G. Brunner, Vapourliquid-equilibria and calculations using the RedlichKwong-Aspen-equation of state for tristearin, tripalmitin, and triolein in CO2 and propane. FluidPhaseEquilib. 158 (1999) 695706. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(99\)00114-4](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00114-4)
 17. G. Gao, J.L. Daridon, H. Saint-Guirons et al., A simple correlation to evaluate binary interaction parameters of the PengRobinson equation of state: binary light hydrocarbon systems. Fluid Phase Equilib. 74 (1992) 8593. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(92\)85054-C](https://doi.org/10.1016/0378-3812(92)85054-C)
 18. R. Stryjek, J.H. Vera, PRSV: an improved PengRobinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal mixtures. Can. J. Chem. Eng. 64, 334340 (1989). [19] M.J. Lee, H.C. Sun, Thermodynamic property predictions for refrigerant mixtures. Ind. Eng. Chem. Res. 31 (1992) 12121216. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450640225>
 20. M.J. Hiza, A.G. Duncan, A correlation for the prediction of interaction energy parameters for mixtures of small molecules. AIChE J. 16 (1970) 733738. <https://doi.org/10.1002/aic.690160509>
 21. H. Orbey, S.I. Sandler, Modeling vaporliquid equilibria: cubic equations of state and their mixing rules, 1st Edition. (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
 22. J.X. Chen, P. Hu, Z.S. Chen, Study on the interaction coefficients in PR equation with vdW MIXING RULES for HFC and HC binary mixtures. J. Thermophys, 29 (2008) 19451953. DOI: 10.1007/s10765-008-0528-4
 23. J.N. Jaubert, F. Mutelet, VLE predictions with the PengRobinson equation of state and temperature dependent kij calculated through a group contribution method. Fluid Phase Equilib. 224 (2004) 285304. DOI:10.1016/j.fluid.2004.06.059
 24. E. Boonaert, A. Valtz, J. Brocus, C. Coquelet, Y. Beucher, F. de Carlan, J.M. Fourmigué, Vapor-Liquid equilibrium measurements for 5 binary mixtures involving HFO-1336mzz(E) at temperatures from 313 to 353 K and pressures up to 2.735 MPa, International Journal of Refrigeration, 114 (2020) 210-220. DOI :

- 10.1016/j.ijrefrig.2020.02.016
25. X.Zhang , X. Dong , H.Guo, M.Gong , J.Shen , J.Wu, Measurements and correlations of isothermal (vapour + liquid) equilibrium for the {isobutane (R600a) + cis-1,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234ze(Z))} system at temperatures from (303.150 to 353.150) K, *J. Chem. Thermodynamics*, 103 (2016) 349-354. DOI: 10.1016/j.jct.2016.08.031
26. Z.Deng, G. Xu, S.Sun, Y.Zhao, X.Dong, M.Gong, Isothermal (vapour-liquid) equilibrium for the binary {isobutane (R600a) + 3,3,3-trifluoropropene (R1243zf)}cc system at temperatures from 253.150 to 293.150 K, *J. Chem. Thermodynamics*, 150(2020) 106-177. DOI: 10.1016/j.jct.2020.106177
27. H.Madani , A. Valtz , C. Coquelet , A.Hassen Meniai , D.Richon , (Vapor + liquid) equilibrium data for (carbon dioxide + 1,1-difluoroethane) system at temperatures from (258 to 343) K and pressures up to about 8 MPa, *J. Chem. Thermodynamics* , 40, Issue 10 (2 0 0 8) 1 4 9 0 - 1 4 9 4 . D O I : 10.1016/j.jct.2008.06.002



Prediction of thermodynamic properties of the ternary azeotropic mixtures

Youcef Maalem ^a, Abdnour Zarfa ^b, Youcef Tamene ^{a,*}, Saida Fedali ^a, Hakim Madani ^a

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

^b Laboratory of Sensors, Instrumentation and Process, Faculty of Science and Technology, University of Khenchela, 040000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 February 2020

Received in revised form

15 April 2020

Accepted 16 April 2020

Available online 25 April 2020

Keywords:

Azeotrope

Relative volatility

Wilson model

NRTL model

EoS

ABSTRACT

The presence of azeotropic points in the vapor–liquid equilibria of some mixtures is a vital information for the chemical industry. The knowledge of azeotropic behavior in the different phase diagrams (T or P) that modulate phase equilibria is an important information in the refrigeration field.

In this work, two different modeling approaches “the prediction of azeotropic variables and the correlation of experimental data” are proposed.

The first calculate the azeotropic position in ternary mixtures by using numerical methods: relative volatility and activity coefficients, while the second consists of applying the thermodynamic model obtained by the combination of cubic equation of state (the Peng–Robinson equation of state associated with the Mathias–Copeman alpha function) with excess free energy model (the NRTL model), using the Wong–Sandler mixing rule.

Knowing that if each ternary mixture contains two azeotropic binary systems, the ternary mixture is also azeotropic, this was verified in the first part of this study using our methods.

In the second part results showed that the phase behavior of studied mixtures is well correlated using our thermodynamic model.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The uses of traditional chlorofluorocarbons (CFCs) refrigerants have been limited, because of their ozone depletion effects, so searching for the refrigerants with less influence on the global warming is one of the main challenges of the refrigeration industry. The azeotropic refrigerants are attracting increasing attentions due to their special thermo-physical properties [1]. Investigations show that it is very hard to find pure substance candidates with appropriate properties. Therefore, mixed refrigerants like the ternary mixtures and their binary systems, especially the azeotropic mixtures become among the most promising refrigerant candidates since their behaviors are very nearly as pure substance at their azeotropic compositions. So, it would be very useful to be able to predict when the mixture would form an azeotrope or not. The determination of those particular points can be measured by different experimental methods. However, performing any experimental method will be long, expensive and not always achievable.

Hence, it is essential to have computational models to determine the properties of these points. In this context, many models and methods have been developed by several researchers. Teja and Rowlinson [2] calculated homogeneous azeotropes of binary mixtures using an equation of state as a thermodynamic model.

Their approach was to fix the temperature and vary the composition and the volume until the thermodynamic equilibrium conditions are satisfied.

Wang and Whiting [3] designed an algorithm for azeotropic prediction by treating vapor liquid equilibrium for the azeotropic point of a mixture as similar to that for a pure compound, their algorithm was useful for rapid detection of azeotropes but they did not search in regions where vapor and liquid compositions are not identical. Tamir [4] proposed new correlations for fitting multi-component vapor–liquid equilibria data and prediction of azeotropic behavior, on the basis of these new correlations, equations are derived for predicting azeotropic behavior of multicomponent mixtures and the kind of azeotrope (minimum, maximum and saddle type). Fidkowski et al. [5] presented an interesting homotopy continuation method for finding homogeneous azeotropes. Tolsma and Barton [6] developed Fidkowski's work to compute

* Corresponding author.

E-mail address: tamene_y@yahoo.fr (Y. Tamene).

Table 1
Parameters and properties of components.

Component	R152a	R600a	R134	R1234yf	R1234ze	R134a	R131i
Environment characterisation [34]							
GWP	124	3	1500	4	6	1430	0
ODP	0	0	0	0	0	0	0
Critical properties [35]							
T_c (K)	386.41	407.85	391.74	367.85	382.51	374.21	396.44
P_c (MPa)	4.5168	3.6400	4.6400	3.3823	3.6349	4.0593	3.9530
Mathias-Copeman (MC) coefficients [35]							
c_1	0.7743	0.6524	0.9169	0.8293	0.8767	0.8497	0.6131
c_2	0.0576	-0.1493	-1.2932	-0.8477	-0.7751	0.0065	0.2039
c_3	-0.2902	0.5992	2.1569	3.4559	3.0689	-0.0535	-0.4332
Parameters of the extended Antoine equation [35]							
A	91.964	100.18	132.79	-82.9831	-50.506	49.741	-1.6045
B	-4369.5	-4841.9	-5401	140.0534	46.2439	-3781.6	-5.367
C	-12.34	-13.541	-19.595	18.9266	10.4875	-4.1615	-3.2306
D	0.021157	0.020063	0.034077	0.4134	3.7723	8.57e17	3.8808
E	1	1	1	0.8487	1.24e4	6	0.3765

heterogeneous azeotropes and presented the necessary proofs regarding the computation of all homogeneous and heterogeneous azeotropes for multicomponent mixtures. Maranas et al. [7] used a global optimization method which is based on branch and bound technique to enclose all azeotropes in homogeneous mixtures. Harding et al. [8] described a novel approach which, together with an arc length continuation, gave an efficient and robust scheme for computing azeotropes in multicomponent mixtures. Aslam and Sunol [9] proposed a method establishing the pressure dependency of azeotropic composition allowing prediction of bifurcation pressure where refrigerant azeotropes may appear or disappear, with which the ternary azeotropic system proposed by Barley et al. [10] was successfully predicted. Artemenko and Mazur [11] developed an approach for the prediction of azeotrope formation in a mixture that does not require the vapor-liquid equilibrium calculations. Their method employs neural networks and global phase diagram methodologies to correlate the azeotropic data for binary mixtures. Their method was based only on critical properties and acentric factor of the individual components in refrigerant mixtures. Most approaches made by authors cited above are difficult to implement, due to the mathematical computation complexity. The objective of some of them was just to know whether the binary refrigerant mixtures are azeotropic or not.

Morrison and McLinden [12], Lee and Kim [13] proposed a simple criterion for azeotrope prediction of mixtures based on the regular solution and have applied it to several refrigerant mixtures. Maier et al. [14], Dong et al. [15] presented a simple approach based on Newton method to determine the binary homogeneous azeotropes, they have used Wilson activity coefficients equation and Antoine equation in their approaches, their method was verified with six binary systems. Fedali et al. [16] predicted the azeotropic behavior of five binary mixtures with relative volatility using the mole fractions based on experimental data. No complicated numerical method is used in their method, so their approach is very simple and easy to be accepted. Zhao et al. [17] tested one hundred and seventy-one ternary systems, they found eight azeotropes with six saddle-point azeotropes and two maximum-point azeotropes then they concluded that to form ternary azeotropes at least two of the three subsystems must be azeotropic or all the three subsystems are azeotropic.

These approaches are capable to predict correctly the azeotropes in the refrigerant mixtures, literature survey on azeotropic mixtures revealed that, there is a limited amount of research studies on ternary azeotropes and most of the investigations are focusing on binary mixtures.

Based on the works done by Dong et al. [15], Fedali et al. [16] and

Zhao et al. [17], we have used two simple methods to predict (relative volatility) and to determine the position of the azeotropic properties (relative volatility and activity coefficients) of three ternary refrigerant mixtures and their binary systems based on their $PTxy$ experimental data. The ternary refrigerant mixtures used in this study are:

R600a + R1234ze + R131i [18], R152a + R600a + R134 [19] and R134a + R1234yf + R600a [20] and their binary systems: R152a + R600a [21], R134 + R600a [22], R152a + R134 [23], R131i + R1234ze [24], R131i + R600a [25], R1234ze + R600a [26], R1234yf + R600a [27], R134a + R600a [28], R134a + R1234yf [29].

Those ternary refrigerant mixtures are used with the aim of avoiding various problems during the refrigeration cycle which can be induced by the delay of the liquid-vapor equilibria such as overheating or under-cooling. In section 2, the phase behavior data of those refrigerant mixtures are correlated using the thermodynamic model: the Peng-Robinson equation of state [30] associated with the Mathias-Copeman alpha function [31], the Wong-Sandler mixing rules [32] and the Non-Random Two Liquids (NRTL) model [33].

The different mixtures cited above are environmentally friendly with zero ozone depletion potential (ODP) and low global warming potential (GWP). The values of the environment characterisation data of the compounds of the mixtures are reported in Table 1 [34,35].

2. Description and formulation

The determination of azeotropic points in the ternary mixtures has been subject of many theoretical and experimental studies. In this study relative volatility and activity coefficients methods were used to determine the azeotropic properties (x_{az} : azeotropic composition, P_{az} : azeotropic pressure) for the ternary mixtures and its binary systems.

2.1. Methods

2.1.1. Relative volatility method

The azeotropic position is determined with the experimental values, plotting the value of relative volatility ($\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j}$) according to the molar fraction of the most volatile pure substance (x_i), and then we equalizing the obtained curve (α_{ij}) to 1 (the same principle for the pressure) [16].

2.1.2. Activity coefficients method

At vapor-liquid equilibrium, for law of total pressure when the

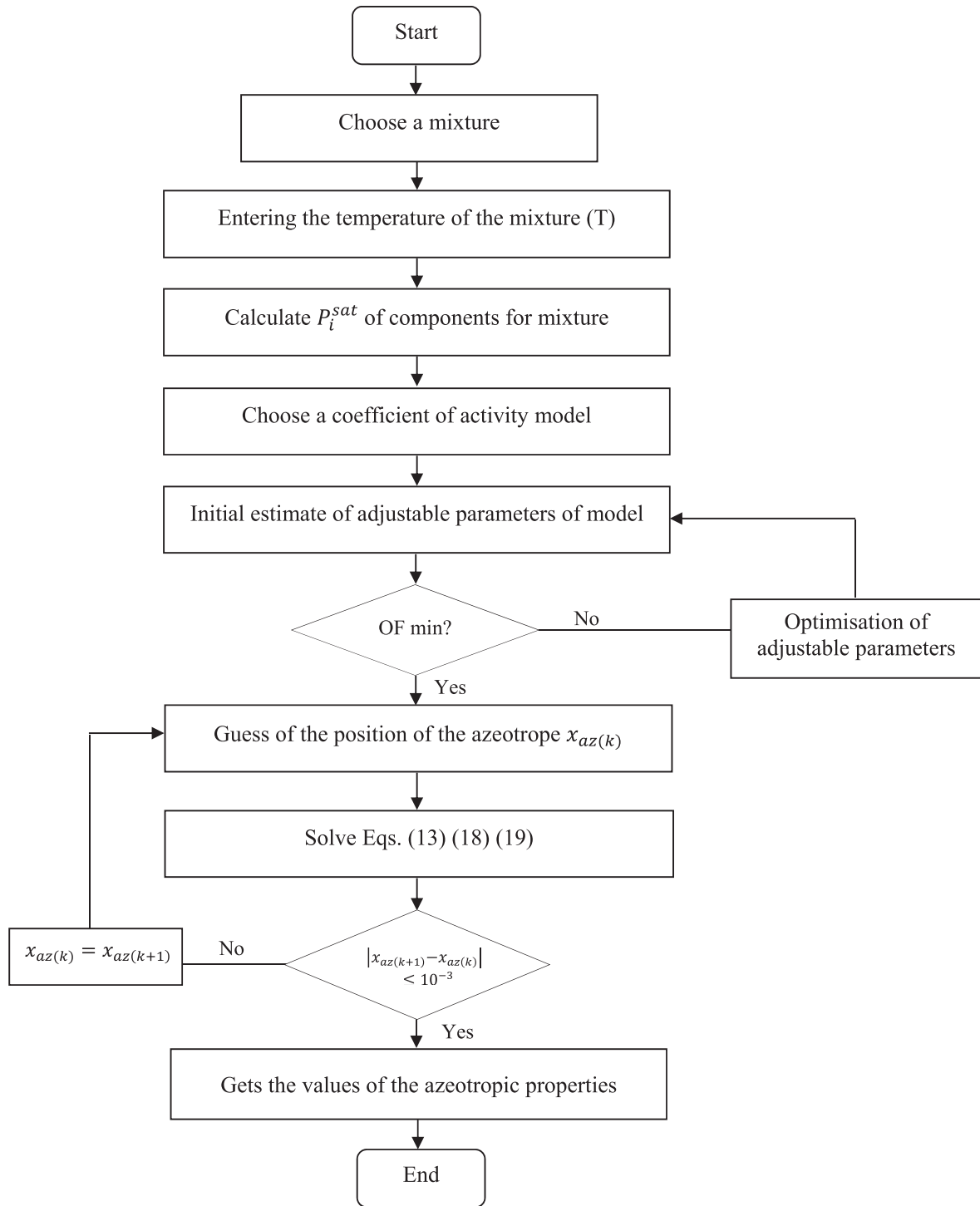


Fig. 1. The calculation procedure for azeotropic properties with activity coefficients.

vapor phase can be assumed to be an ideal gas at the system temperature the total pressure can be expressed as:

$$P = \sum_{i=1}^{N_c} x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (1)$$

The activity coefficient of component i in liquid phase is obtained from the Wilson and NRTL equations.

2.1.2.1. *Wilson model.* Wilson [36] proposed the following logarithmic function as an expression for liquid-phase activity coefficients of multicomponent systems.

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n x_j A_{ij} \right) - \sum_{j=1}^n \frac{x_j A_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k A_{jk}} \quad (2)$$

Table 2
Azeotropes preaching for the ternary mixtures and their binary mixtures.

$T(K)$	x_0	K_1	x_e	K_1	Possibility of having an azeotrope
R1234ze + R600a [26]					
258.15	0.1430	2.4545	0.8630	0.8911	Yes
268.15	0.1400	2.4071	0.8630	0.9073	Yes
278.15	0.1380	2.3406	0.8620	0.9223	Yes
288.15	0.1370	2.2525	0.8620	0.9339	Yes
R131I+R1234ze [24]					
258.15	0.0750	1.6133	0.8190	0.9475	Yes
268.15	0.0750	1.5333	0.8220	0.9465	Yes
278.15	0.0750	1.4533	0.8220	0.9477	Yes
288.15	0.0750	1.3867	0.8230	0.9465	Yes
298.15	0.0770	1.2857	0.8220	0.9489	Yes
R131I+R600a [25]					
263.15	0.0880	1.5909	0.8580	1.0210	No
273.15	0.0870	1.5517	0.8610	1.0209	No
283.15	0.0860	1.5116	0.8610	1.0197	No
293.15	0.0880	1.4205	0.8610	1.0186	No
R600a + R1234ze + R131I [18]					
243.15	0.669	0.744	0.465	0.858	Yes
263.15	0.765	0.774	0.657	0.755	Yes
283.15	0.774	0.802	0.392	0.758	Yes
R152a + R600a [21]					
303.2	0.0693	3.1804	0.9450	0.9752	Yes
313.2	0.3459	1.6216	0.9762	0.9865	Yes
323.2	0.1731	2.2172	0.9932	0.9975	Yes
333.2	0.1767	2.0651	0.9585	0.9884	Yes
R134+R600a [22]					
268.15	0.0920	4.1522	0.8010	0.8127	Yes
273.15	0.0930	4.0108	0.8000	0.8250	Yes
278.15	0.0960	3.7813	0.7960	0.8417	Yes
288.15	0.1070	3.3458	0.8000	0.8613	Yes
R152a + R134 [23]					
258.15	0.0900	0.9889	0.6990	1.0758	No
268.15	0.0620	0.9677	0.7000	1.0643	No
278.15	0.0620	0.9677	0.6990	1.0615	No
288.15	0.0620	0.9677	0.6980	1.0530	No
R600a + R152a + R134 [19]					
273.15	0.739	0.654	0.462	0.868	Yes
263.15	0.739	0.640	0.462	0.874	Yes
253.15	0.799	0.626	0.458	0.893	Yes
R134a + R600a [28]					
293.66	0.0626	4.5080	0.9028	0.9334	Yes
303.68	0.0825	3.7697	0.9133	0.9473	Yes
R1234yf + R600a [27]					
283.15	0.2605	1.8714	0.9366	0.9907	Yes
293.15	0.2605	1.8042	0.9366	0.9932	Yes
303.15	0.2605	1.7478	0.9366	0.9948	Yes
313.15	0.2605	1.7102	0.9366	0.9971	Yes
323.15	0.2605	1.6522	0.9366	0.9978	Yes
R134a + R1234yf [29]					
273.32	0.2710	1.0427	0.7700	0.9545	No
283.15	0.2714	1.0582	0.7703	0.9705	No
293.15	0.2714	1.0504	0.7703	0.9705	No
303.14	0.2714	1.0659	0.7703	0.9742	No
313.16	0.2710	1.0698	0.7700	0.9890	No
323.19	0.2710	1.0698	0.7700	0.9890	No
333.16	0.2710	1.0470	0.7700	0.9930	No
R134a + R1234yf + R600a [20]					
283.15	0.172	1.553	0.675	1.048	No
293.15	0.172	1.465	0.675	1.064	No
303.15	0.172	1.436	0.675	1.067	No
313.15	0.172	1.145	0.675	0.976	Yes
323.15	0.172	1.398	0.675	0.987	Yes

x_0, x_e : Respectively, the initial and final experimental molar fractions of the most volatile pure substance.

where A_{ij}, A_{ji} are adjustable binary parameters.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^n x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} \right) \quad (3)$$

2.1.2.2. NRTL model. The NRTL equation was derived by Renon and Prausnitz [33] for fluid phase activity coefficients using the Non-Randomness assumption and Scott's Two-Liquid theory. The NRTL formula for the activity coefficient is:

where

Table 3

Relative error between experimental and calculated compositions and pressures of the binary mixtures azeotrope. (Relative volatility method).

T(K)	x_{az}^{exp}	x_{az}^{cal}	$\Delta x_{az}(\%)$	p_{az}^{exp}	p_{az}^{cal}	$\Delta p_{az}(\%)$
R1234ze + R600a [26]						
258.15	0.6230	0.6002	3.664	0.1458	0.1444	0.994
268.15	0.6300	0.6134	2.634	0.2129	0.2110	0.892
278.15	0.6300	0.6276	0.381	0.3015	0.2993	0.719
288.15	0.6970	0.6836	1.922	0.4153	0.4134	0.457
R1311+R1234ze [24]						
258.15	0.5800	0.5958	2.724	0.1475	0.1478	0.216
268.15	0.5810	0.5721	1.531	0.2143	0.2147	0.168
278.15	0.5740	0.5500	4.181	0.3024	0.3030	0.188
288.15	0.4990	0.5206	4.328	0.4164	0.4165	0.031
298.15	0.4970	0.5044	1.488	0.5599	0.5600	0.019
R1234yf + R600a [27]						
283.15	0.8413	0.8521	1.280	0.4465	0.4454	0.241
293.15	0.8463	0.8620	1.857	0.6011	0.6013	0.028
303.15	0.8484	0.8747	3.094	0.7925	0.7930	0.068
313.15	0.9038	0.8937	1.123	1.0230	1.0260	0.293
323.15	0.9059	0.8937	0.885	1.3108	1.3115	0.053
R134a + R600a [28]						
293.66	0.7295	0.7053	3.317	0.6690	0.6664	0.388
303.68	0.7572	0.7455	1.545	0.8840	0.8749	1.029
R152a + R600a [21]						
303.2	0.7594	0.7903	4.069	0.7670	0.7568	1.329
313.2	0.7981	0.8116	1.691	0.9950	0.9754	1.969
323.2	0.8266	0.8284	0.217	1.2730	1.2520	1.649
333.2	0.9585	0.9285	3.129	1.5500	1.5620	0.774
R134+R600a [22]						
268.15	0.5980	0.5929	0.846	0.2660	0.2655	0.184
273.15	0.6010	0.5986	0.403	0.3160	0.3156	0.132
278.15	0.6360	0.6082	4.377	0.3730	0.3731	0.032
288.15	0.6370	0.6236	2.110	0.5120	0.5118	0.041

Table 4

Relative error between experimental and calculated compositions and pressures of the binary mixtures azeotrope. (NRTL model).

T(K)	x_{az}^{exp}	x_{az}^{cal}	$\Delta x_{az}(\%)$	p_{az}^{exp}	p_{az}^{cal}	$\Delta p_{az}(\%)$
R1234ze + R600a [26]						
258.15	0.6230	0.6162	1.091	0.1458	0.1450	0.480
268.15	0.6300	0.6230	1.111	0.2129	0.2110	1.080
278.15	0.6300	0.6440	2.222	0.3015	0.2990	0.895
288.15	0.6970	0.6815	2.223	0.4153	0.4170	0.288
R1311+R1234ze [24]						
258.15	0.5800	0.6102	5.206	0.1475	0.1475	0.000
268.15	0.5810	0.5930	2.065	0.2143	0.2140	0.140
278.15	0.5740	0.5724	0.278	0.3024	0.3010	0.363
288.15	0.4990	0.4849	2.825	0.4164	0.4140	0.600
298.15	0.4970	0.4792	3.387	0.5599	0.5600	0.035
R1234yf + R600a [27]						
283.15	0.8413	0.8490	0.915	0.4465	0.4430	0.806
293.15	0.8463	0.8576	1.335	0.6011	0.5960	0.848
303.15	0.8484	0.8708	2.640	0.7925	0.7860	0.808
313.15	0.9038	0.8842	2.168	1.0230	1.0190	0.381
323.15	0.9059	0.8917	1.567	1.3108	1.3020	0.694
R134a + R600a [28]						
293.66	0.7295	0.7267	0.383	0.6690	0.6580	1.689
303.68	0.7572	0.7471	1.333	0.8840	0.8680	1.832
R152a + R600a [21]						
303.2	0.7594	0.7903	2.054	0.7670	0.7400	3.533
313.2	0.7981	0.8116	1.879	0.9950	0.9640	3.115
323.2	0.8266	0.8284	3.484	1.2730	1.2240	3.888
333.2	0.9585	0.9285	1.867	1.5500	1.5290	1.354
R134+R600a [22]						
268.15	0.5980	0.6021	0.685	0.2660	0.2720	2.330
273.15	0.6010	0.6160	2.495	0.3160	0.3220	1.898
278.15	0.6360	0.6235	1.965	0.3730	0.3790	1.554
288.15	0.6370	0.6320	0.784	0.5120	0.5180	1.093

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji}\tau_{ji}) \quad (4)$$

Table 5

Relative error between experimental and calculated compositions and pressures of the binary mixtures azeotrope. (Wilson model).

T(K)	x_{az}^{exp}	x_{az}^{cal}	$\Delta x_{az}(\%)$	p_{az}^{exp}	p_{az}^{cal}	$\Delta p_{az}(\%)$
R1234ze + R600a [26]						
258.15	0.6230	0.6215	0.240	0.1458	0.1450	0.411
268.15	0.6300	0.6265	0.555	0.2129	0.2110	1.033
278.15	0.6300	0.6487	2.968	0.3015	0.2990	0.796
288.15	0.6970	0.6883	1.248	0.4153	0.4170	0.457
R1311+R1234ze [24]						
258.15	0.5800	0.6003	3.500	0.1475	0.1480	0.135
268.15	0.5810	0.5786	0.413	0.2143	0.2150	0.186
278.15	0.5740	0.5530	3.658	0.3024	0.3020	0.033
288.15	0.4990	0.5301	6.232	0.4164	0.4160	0.144
298.15	0.4970	0.5069	2.197	0.5599	0.5580	0.428
R1234yf + R600a [27]						
283.15	0.8413	0.8400	0.154	0.4465	0.4440	0.649
293.15	0.8463	0.8514	0.602	0.6011	0.5970	0.648
303.15	0.8484	0.8657	2.039	0.7925	0.7880	0.567
313.15	0.9038	0.8812	2.500	1.0230	1.0220	0.107
323.15	0.9059	0.8954	1.159	1.3108	1.3050	0.442
R134a + R600a [28]						
293.66	0.7295	0.7237	0.795	0.6690	0.6580	1.360
303.68	0.7572	0.7706	1.769	0.8840	0.8680	1.628
R152a + R600a [21]						
303.2	0.7594	0.7959	4.806	0.7670	0.7410	3.415
313.2	0.7981	0.7976	0.062	0.9950	0.9650	2.974
323.2	0.8266	0.8140	1.524	1.2730	1.2240	3.841
333.2	0.9585	0.9211	3.901	1.5500	1.5180	2.064
R134+R600a [22]						
268.15	0.5980	0.6020	0.668	0.2660	0.2750	3.458
273.15	0.6010	0.6133	2.046	0.3160	0.3250	2.848
278.15	0.6360	0.6355	0.078	0.3730	0.3820	2.305
288.15	0.6370	0.6404	0.533	0.5120	0.5190	1.328

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij} \quad (5)$$

where α_{ji} , τ_{ji} and τ_{ij} are adjustable parameters and $\tau_{ii} = 0$, $\alpha_{ii} = 0$.

The parameter α_{ji} was used as a fixed value 0.3 in this work.

The most difficult problem for using Wilson and NRTL activity coefficient models is to determine their parameters. By minimizing the following objective function (OF) using the Simplex method of Lagarias et al. [37], the parameters values of Wilson and NRTL could be estimated:

$$OF = \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{i=1}^{N_c} (\gamma_{ij}^{cal} - \gamma_{ij}^{exp})^2 \quad (6)$$

where N_c is the number of components in mixture and N_p the number of experimental points.

The experimental activity coefficient was calculated using the following equation [17].

$$\gamma_i^{exp} = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \quad (7)$$

where the experimental $PTxy$ data were imported from reference [18–29].

The vapor pressure of the pure components used in this study is obtained from the extended Antoine equation [38]:

$$P_i^{sat} = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT^E\right) \quad (8)$$

where A , B , C , D and E are constants for each component (Table 1).

The determination of the azeotropic behavior of a mixture is based on the Gibbs-Konovalov theorem [39] which states that the

Table 6

Relative error between experimental and calculated compositions and pressures of the ternary mixtures azeotrope. (Relative volatility method).

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}	$\Delta p_{az}(\%)$
R600a + R1234ze + R131I [18]											
243.15	0.236	0.423	0.341	0.232	0.428	0.341	1.907	1.111	0.079	0.079	0.126
263.15	0.249	0.489	0.262	0.245	0.485	0.270	1.647	0.838	0.179	0.171	0.167
283.15	0.260	0.548	0.192	0.262	0.542	0.196	0.808	1.040	0.360	0.358	0.611
R600a + R152a + R134 [19]											
273.15	0.374	0.404	0.222	0.367	0.411	0.222	1.845	1.832	0.302	0.302	0.199
263.15	0.374	0.404	0.222	0.378	0.402	0.220	1.150	0.619	0.210	0.210	0.095
253.15	0.365	0.410	0.225	0.388	0.402	0.210	6.356	2.073	0.142	0.143	0.281
R1234yf + R600a + R134a [20]											
313.15	0.669	0.194	0.145	0.638	0.184	0.178	3.524	4.951	1.120	1.121	0.080
323.15	0.665	0.274	0.051	0.647	0.267	0.087	4.206	2.522	1.435	1.423	0.885

Table 7

Relative error between experimental and calculated compositions and pressures of the ternary mixtures azeotrope. (NRTL model).

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}	$\Delta p_{az}(\%)$
R600a + R1234ze + R131I [18]											
243.15	0.236	0.423	0.341	0.231	0.387	0.382	2.161	8.511	0.079	0.082	2.900
263.15	0.249	0.489	0.262	0.267	0.497	0.337	7.028	1.636	0.179	0.182	1.505
283.15	0.260	0.548	0.192	0.248	0.531	0.221	4.692	3.120	0.357	0.360	0.699
R600a + R152a + R134 [19]											
273.15	0.374	0.404	0.222	0.372	0.394	0.235	0.668	2.550	0.302	0.302	0.265
263.15	0.374	0.404	0.222	0.381	0.378	0.229	2.059	6.337	0.210	0.210	0.237
253.15	0.365	0.410	0.225	0.396	0.371	0.232	8.493	9.488	0.142	0.143	1.263
R1234yf + R600a + R134a [20]											
313.15	0.669	0.194	0.145	0.634	0.189	0.177	4.114	2.527	1.120	1.137	1.500
323.15	0.665	0.274	0.051	0.635	0.280	0.085	5.939	2.339	1.435	1.444	0.585

Table 8

Relative error between experimental and calculated compositions and pressures of the ternary mixtures azeotrope. (Wilson model).

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}	$\Delta p_{az}(\%)$
R600a + R1234ze + R131I [18]											
243.15	0.236	0.423	0.341	0.226	0.428	0.346	4.153	1.206	0.079	0.080	1.387
263.15	0.249	0.489	0.262	0.249	0.512	0.240	0.201	4.703	0.179	0.176	1.672
283.15	0.260	0.548	0.192	0.235	0.521	0.244	9.654	4.909	0.357	0.346	3.101
R600a + R152a + R134 [19]											
273.15	0.374	0.404	0.222	0.363	0.423	0.214	2.861	4.629	0.302	0.292	3.018
263.15	0.374	0.404	0.222	0.401	0.357	0.242	7.219	11.70	0.210	0.216	2.754
253.15	0.365	0.410	0.225	0.372	0.383	0.243	1.973	6.366	0.142	0.143	0.491
R1234yf + R600a + R134a [20]											
313.15	0.669	0.194	0.145	0.685	0.194	0.121	3.600	0.052	1.120	1.095	2.268
323.15	0.665	0.274	0.051	0.647	0.254	0.099	4.117	7.310	1.435	1.390	3.211

following condition is fulfilled at the azeotropic point where $x_i = y_i$:

At constant temperature

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_i}\right)_{T, x_j} = 0 \text{ for } i = 1 \text{ to } N_c \quad (9)$$

For binary mixtures, Eq. (1) reduce as follows:

$$p = x_1 \gamma_1 p_1^{sat} + x_2 \gamma_2 p_2^{sat} \quad (10)$$

Differentiating Eq. (10) with respect to x_1 yields

$$\frac{\partial P}{\partial x_1} = \frac{\partial(x_1 \gamma_1 p_1^{sat})}{\partial x_1} + \frac{\partial(x_2 \gamma_2 p_2^{sat})}{\partial x_1} \quad (11)$$

where

$$x_2 = 1 - x_1 \quad (12)$$

With Eqs. (11) and (12), yields

$$f(x_1) = \frac{\partial(x_1 \gamma_1 p_1^{sat})}{\partial x_1} + \frac{\partial[(1 - x_1) \gamma_2 p_2^{sat}]}{\partial x_1} = 0 \quad (13)$$

For ternary mixtures, Eq. (1) reduce as follows:

$$p = x_1 \gamma_1 p_1^{sat} + x_2 \gamma_2 p_2^{sat} + x_3 \gamma_3 p_3^{sat} \quad (14)$$

Differentiating Eq. (14) with respect to x_1 and x_2 yields

$$\frac{\partial P}{\partial x_1} = \frac{\partial(x_1 \gamma_1 p_1^{sat})}{\partial x_1} + \frac{\partial(x_2 \gamma_2 p_2^{sat})}{\partial x_1} + \frac{\partial(x_3 \gamma_3 p_3^{sat})}{\partial x_1} \quad (15)$$

$$\frac{\partial P}{\partial x_2} = \frac{\partial(x_1 \gamma_1 p_1^{sat})}{\partial x_2} + \frac{\partial(x_2 \gamma_2 p_2^{sat})}{\partial x_2} + \frac{\partial(x_3 \gamma_3 p_3^{sat})}{\partial x_2} \quad (16)$$

where

$$x_3 = 1 - x_1 - x_2 \quad (17)$$

With Eqs. (15)–(17), yields

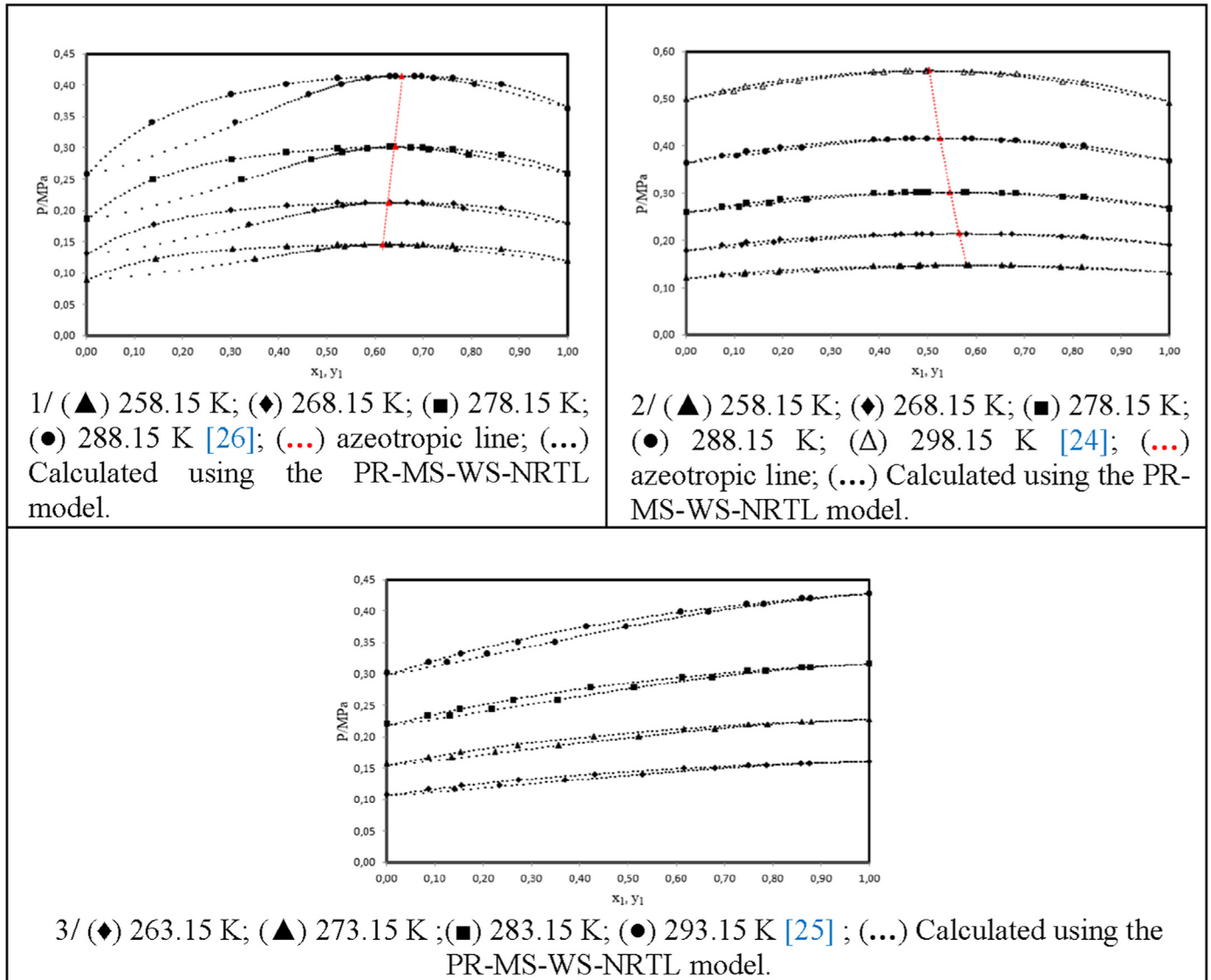


Fig. 2. P-x-y diagram for vapor-liquid equilibrium of binary mixtures. (1) R1234ze + R600a; (2) R131I + R1234ze; (3) R131I + R600a

$$f_1(x_1, x_2) = \frac{\partial(x_1 \gamma_1 p_1^{sat})}{\partial x_1} + \frac{\partial(x_2 \gamma_2 p_2^{sat})}{\partial x_1} + \frac{\partial[(1 - x_1 - x_2) \gamma_3 p_3^{sat}]}{\partial x_1} = 0 \quad (18)$$

$$f_2(x_1, x_2) = \frac{\partial(x_1 \gamma_1 p_1^{sat})}{\partial x_2} + \frac{\partial(x_2 \gamma_2 p_2^{sat})}{\partial x_2} + \frac{\partial[(1 - x_1 - x_2) \gamma_3 p_3^{sat}]}{\partial x_2} = 0 \quad (19)$$

Knowing NRTL and Wilson parameters at each temperature range, the azeotropic composition of ternary mixtures and their binary systems can be evaluated by solving the nonlinear Eqs. (13), (18) and (19) with Newton's method. If a root is between 0 and 1, this will indicate the existence of the azeotrope in the mixture, otherwise the mixture is zeotropic.

A computer program is developed to determine azeotropic properties of refrigerant mixtures with activity coefficients (NRTL

and Wilson), the calculation procedure for azeotropic properties with activity coefficients are presented in Fig. 1.

2.2. Thermodynamic model

PR-MC-WS-NRTL model was applied to correlate the experimental data. The Peng–Robinson equation of state is one of the most widely used equations to describe the vapor and liquid phase properties in the engineering field. It has an advantage of both simple form and acceptable precision. The model used in this study to correlate the experimental data is based on the Peng–Robinson equation of state (PR EoS), the Mathias–Copeman (MC) alpha function, the Wong–Sandler (WS) mixing rules involving the NRTL (Non-Random Two Liquids) model.

The Peng–Robinson equation [30] is given by:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a \alpha(T)}{(v^2 + 2bv - b^2)} \quad (20)$$

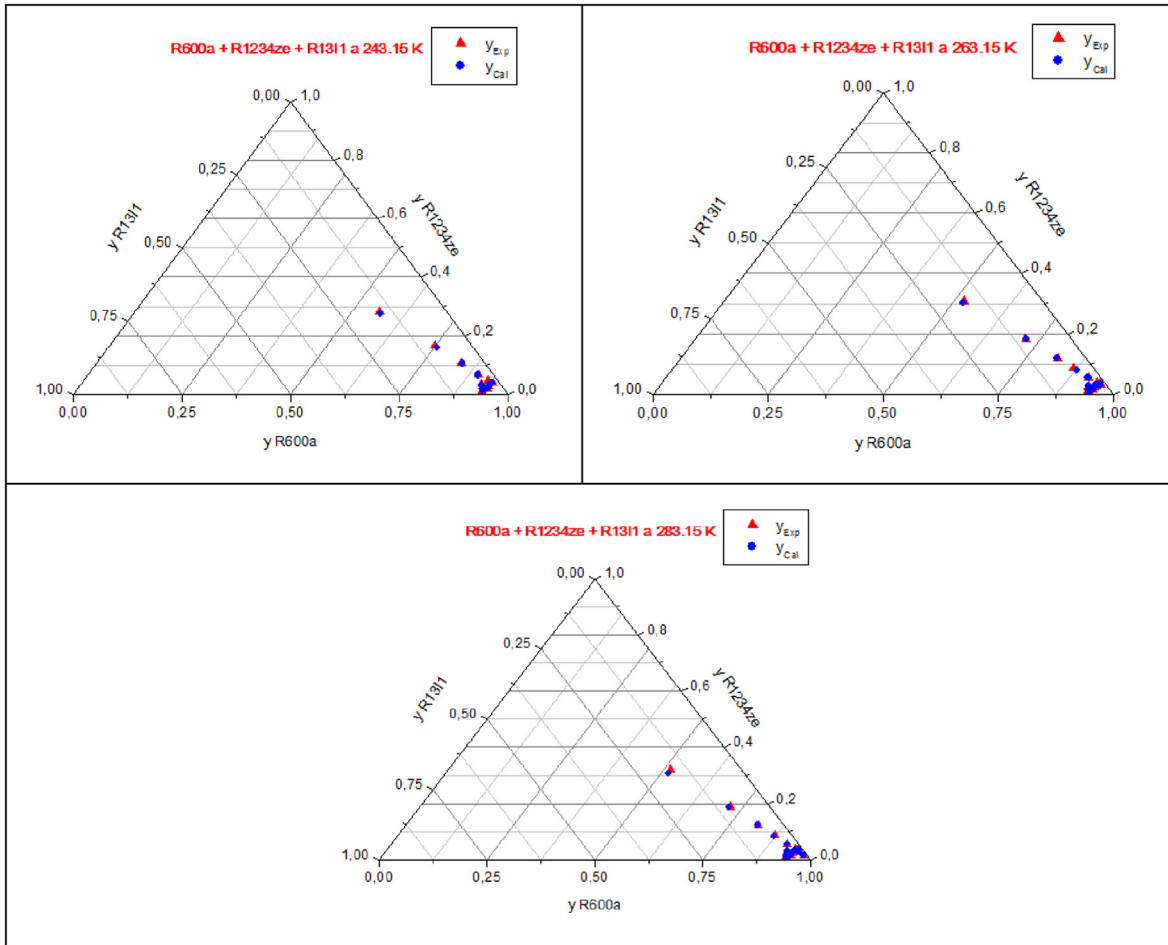


Fig. 3. Calculated data and experimental data for the R600a + R1234ze + R131I. (▲): Temperatures range from 243.15 K to 283.15 K [18]; (●): this work.

with:

$$a = 0.457240 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (21)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (22)$$

The values of critical temperature T_c and critical pressure P_c for each pure substance are listed in Table 1.

The Mathias–Copeman alpha function [31] is:

$$\alpha(T) = \left[1 + c_1 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) + c_2 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right)^2 + c_3 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right)^3 \right]^2 \quad (23)$$

If $T > T_c$

$$\alpha(T) = \left[1 + c_1 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (24)$$

where c_1 , c_2 and c_3 are adjustable parameters (see Table 1).

The Wong–Sandler (WS) mixing rules [32] are chosen here from the good representation of vapor–liquid equilibria:

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)}{1 - \left(\frac{\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i}}{RT} + \frac{g_v^E(T, P=\infty, x)}{cRT} \right)} \quad (25)$$

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (26)$$

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[\left(b - \frac{a}{RT} \right)_i + \left(b - \frac{a}{RT} \right)_j \right] (1 - k_{ij}) \quad (27)$$

where k_{ij} is an adjustable binary interaction parameter and c a numerical constant depends on the EoS. The component activity parameters of mixture system are calculated with NRTL model.

The excess Gibbs energy model chosen is the NRTL local composition model [33] is:

$$g^E = \sum_i x_i \sum_j \frac{x_j \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{\tau_{ji}}{RT}\right)}{\sum_k x_k \exp\left(-\alpha_{ki} \frac{\tau_{ki}}{RT}\right)} \tau_{ji} \quad (28)$$

where α_{ji} , τ_{ji} and τ_{ij} are adjustable parameters and $\tau_{ii} = 0$, $\alpha_{ii} = 0$.

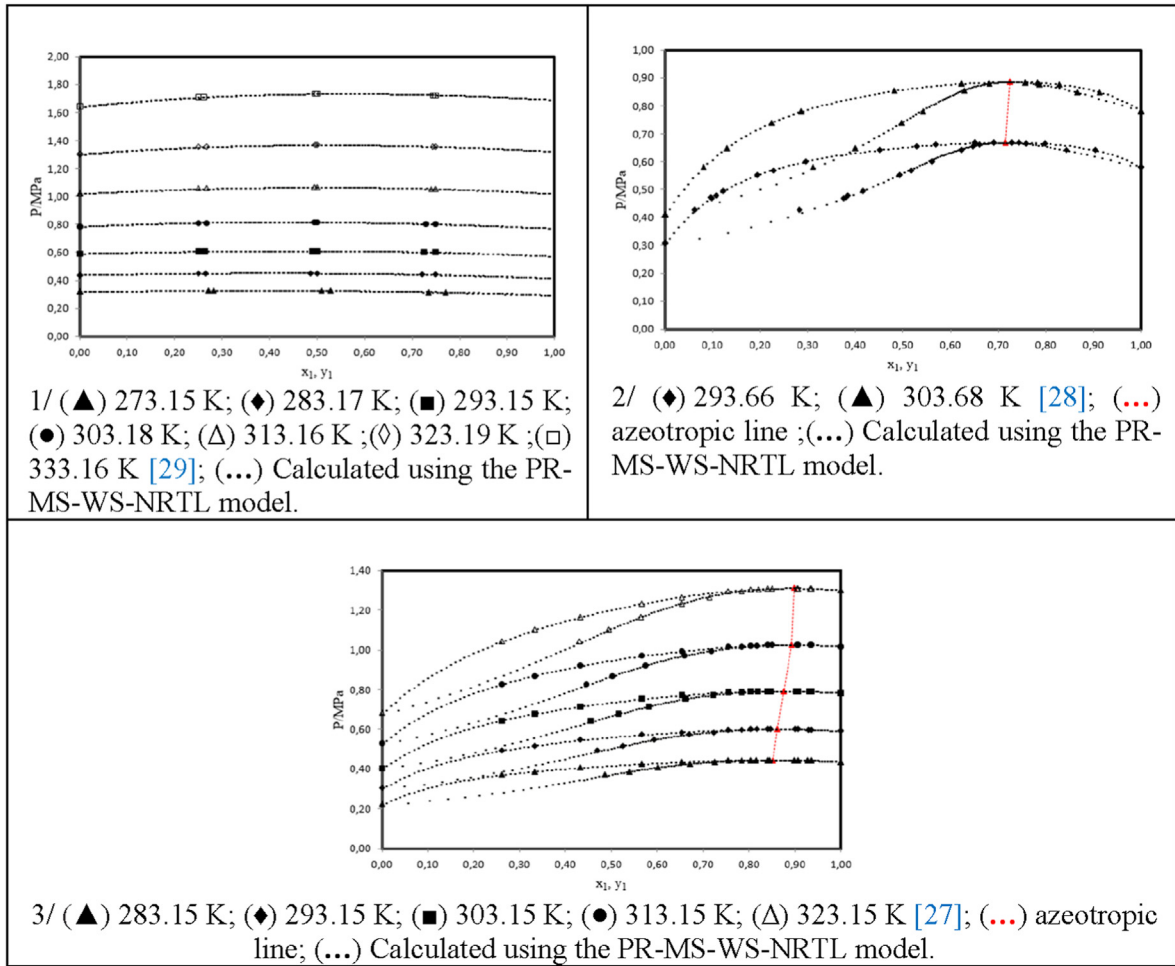


Fig. 4. P-x-y diagram for vapor-liquid equilibrium of binary mixtures. (1) R134a + R1234yf; (2) R134a + R600a; (3) R1234yf + R600a.

3. Results and discussion

Predicting and determining the existence of azeotropic refrigerant mixture is very important before testing its refrigeration characteristics.

3.1. Prediction of azeotropes

Before going any further, the first step in azeotropic prediction is to judge if an azeotropic property can be obtained in ternary refrigerant based on their binary systems or not. We notice that the mixture possesses an azeotrope when the value of $\alpha_{ij} \approx 1$.

For calculating the values of partition coefficient K_i for the most volatile pure substance for each isotherm in a ternary mixture and its binary systems, we followed the same steps that mentioned in the work of Fedali et al. [16]. Table 2 shows the mixtures which have an azeotropic behavior. One of the characteristics of our method is the relative volatility (α) that depends on experimental measurements $PTxy$. As it is well known, the relative volatility ($\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j}$) represents the ratio of the equilibrium constants of species i to species j . It should be noted that this ratio is not constant but changes with the concentrations of the species in vapor and liquid phases, as well as with temperature and pressure.

From the results of the prediction of azeotrope for the mixtures, it can be concluded that (R600a + R1234ze + R131I,

R600a + R152a + R134, R134a + R1234yf + R600a, R1234ze + R600a, R131I+R1234ze, R152a + R600a, R134+R600a, R1234yf + R600a) systems have an azeotropic behavior except (R131I+R600a, R152a + R134, R1234yf + R134a). The compositions of the vapor and liquid phases are the same when we are in the presence of an azeotrope.

According to Zhao et al. [17], the ability of observing that each ternary mixture contains two azeotropic binary systems makes also the ternary mixture as an azeotrope, this has also been verified in the studied mixtures.

In the second step, we have determined the azeotropic properties (x_{az} : azeotropic composition, P_{az} : azeotropic pressure).

The relative errors between the measured experimental values and those computed of azeotropic compositions and the pressures are given by the following relations:

$$\text{Molar fraction } x_{az}$$

$$\Delta x_{az} = \frac{(x_{az}^{exp} - x_{az}^{cal})}{x_{az}^{exp}} * 100 \tag{29}$$

$$\text{Pressure } P_{az}$$

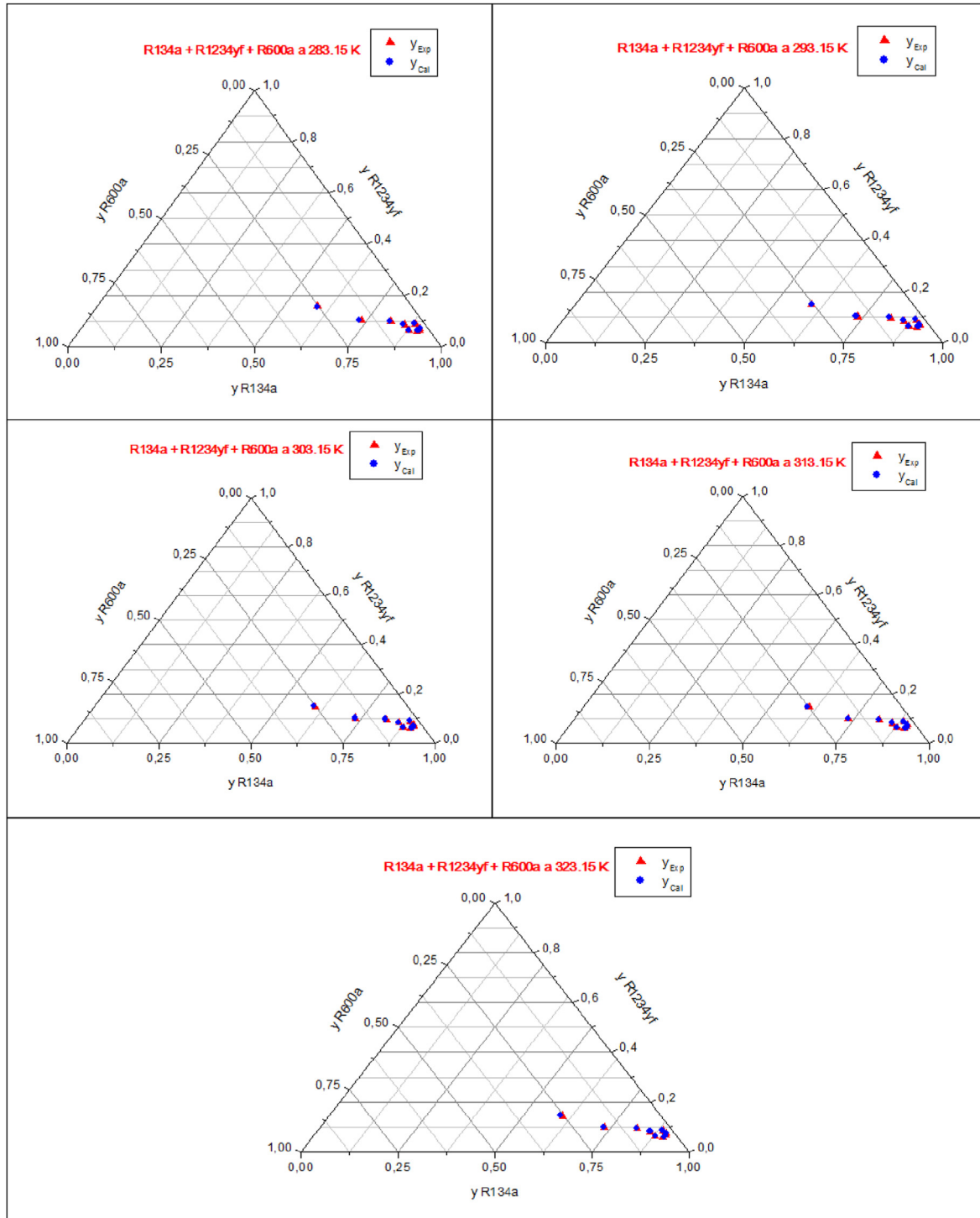


Fig. 5. Calculated data and experimental data for the R134a + R1234yf + R600a.
 (▲): Temperatures range from 283.15 K to 323.15 K [20]; (●): this work.

3.2. Relative error

The relative error between experimental and calculated compositions and pressures of the studied mixtures is summarized in Tables 3–8.

For the binary mixtures, the relative error does not exceed 4.37% for the molar fraction and 1.97% for the pressure, using relative volatility (Table 3), and it does not exceed 5.20% for the molar

$$\Delta P_{az} = \frac{(P_{az}^{\text{exp}} - P_{az}^{\text{cal}})}{P_{az}^{\text{exp}}} * 100 \quad (30)$$

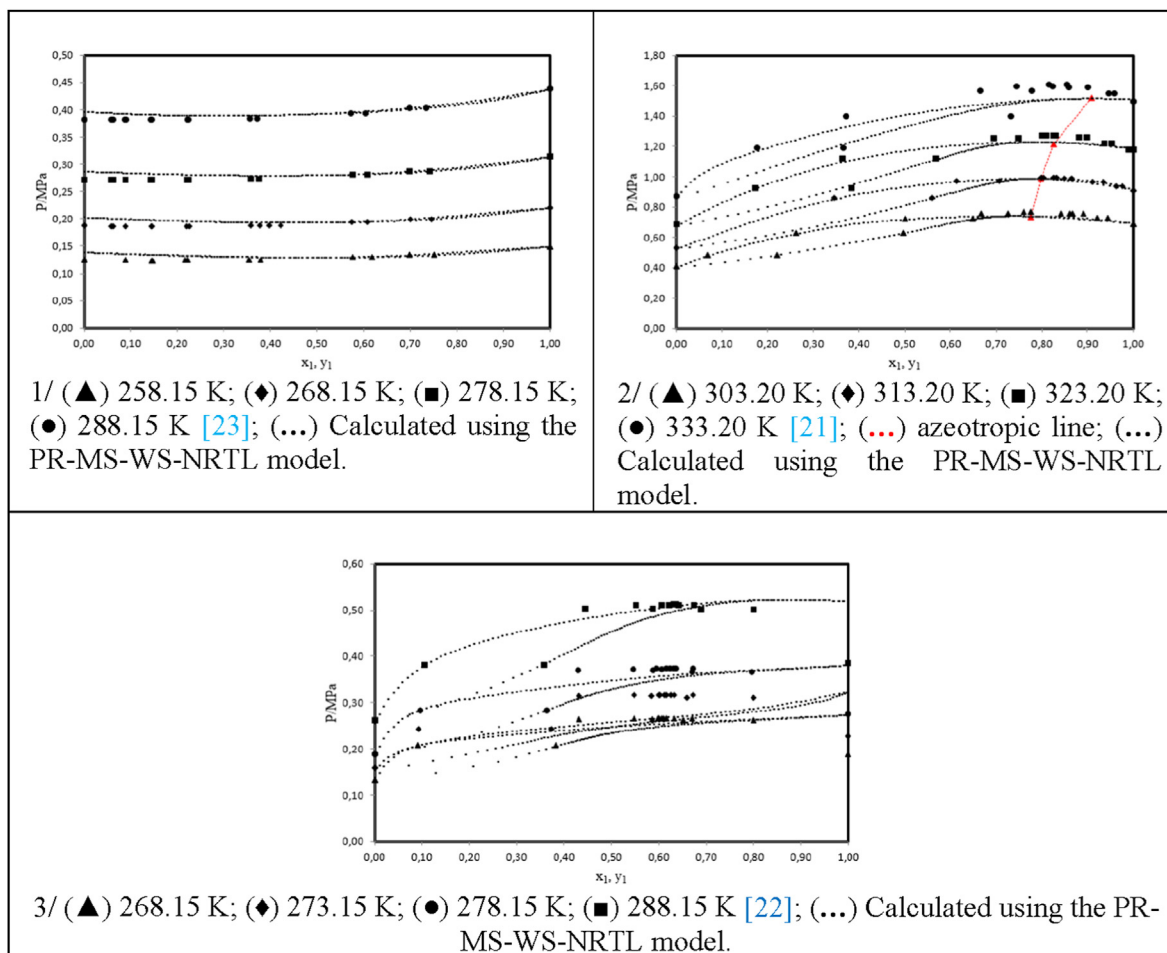


Fig. 6. P-x-y diagram for vapor-liquid equilibrium of binary mixtures (1) R152a+R134; (2) R152a+R600a; (3) R134+R600a.

fraction and 3.88% for the pressure, using NRTL model (Table 4), and by Wilson model it does not exceed 6.23% for the molar fraction and 3.84% for the pressure (Table 5). The fitting results can be judged as evidence that used methods are able to predicting azeotropic.

For the ternary mixtures, the relative error does not surpass ($\Delta x_1 = 6.35\%$, $\Delta x_2 = 4.95\%$) for the molar fraction and 0.88% for the pressure with the relative volatility method (Table 6), and ($\Delta x_1 = 8.49\%$, $\Delta x_2 = 9.48\%$) for the molar fraction and 2.90% for the pressure in NRTL model (Table 7), using Wilson model ($\Delta x_1 = 9.65\%$, $\Delta x_2 = 11.70\%$) for the molar fraction and 3.21% for the pressure (Table 8). The relative error for each ternary system between the experimental and calculated values are acceptable, thus showing that the azeotropic point of ternary systems can be predicted by those methods.

We note that the results of the azeotropic properties (x_{az} : azeotropic composition, P_{az} : azeotropic pressure) obtained by using the relative volatility and the NRTL model of these mixtures present a better computational efficiency compared to the Wilson model. For the activity coefficient models it was found that the results obtained using the Wilson model were less specific than those obtained by using NRTL model, this makes sense since the last model gives better performance in vapor-liquid equilibria while the first one gives good results in liquid-liquid equilibria.

3.3. Phase behavior of mixtures

Figs. 2–7 presents the phase behavior of ternary mixtures and their binary systems at different temperatures.

Fig. 2 shows the thermodynamic behavior of the binary mixtures R1234ze + R600a, R1311+R1234ze and R1311+R600a respectively. The two binary systems R1311 + R1234ze, R1234ze + R600a show azeotropic behavior in the temperature range studied. The azeotropic phenomenon was observed between the mole fractions (0.5 and 0.7) for both binary mixtures. A quasi-azeotropic phenomenon was observed for the R1311 + R600a system. For the mixture R600a + R1234ze + R1311, the phase diagram in the temperature range between 243.15 K and 283.15 K is presented in Fig. 3, the results show that there is a good agreement between the calculated values and the experimental data.

Fig. 4 illustrates the thermodynamic behavior of the binary systems R134a + R1234yf, R134a + R600a and R1234yf + R600a respectively. Both binary systems R134a + R600a, R1234yf + R600a also exhibit azeotropic behavior in the selected temperature range. The azeotropic phenomenon was observed between the mole fractions (0.6–0.8) for the R134a + R600a system and between (0.8–0.9) for the second R1234yf + R600a system. For the R134a + R1234yf system, there is a strong attraction between the bubble curve and the dew curve due to the almost similar thermodynamic properties.

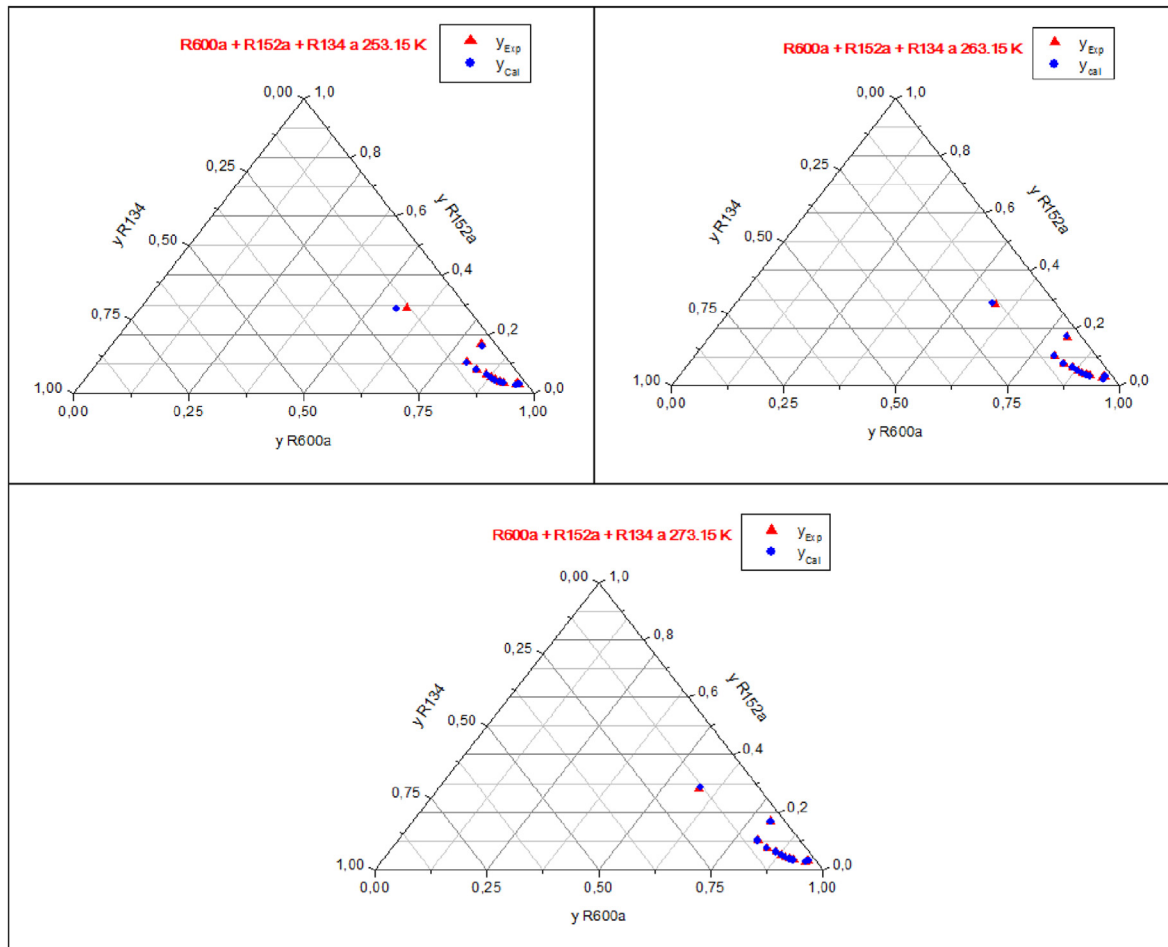


Fig. 7. Calculated data and experimental data for the R600a + R152a + R134. (▲): Temperatures range from 253.15 K to 273.15 K [19]; (●): this work.

The ternary diagram R134a + R1234yf + R600a at temperatures ranging from 283.15 K to 323.15 K is presented in Fig. 5. It found that the relative deviation is less than 1 (see Table 10), so there is a good agreement between the calculated values and the experimental data taken from the literature.

Fig. 6 shows the equilibrium behavior of the binary mixtures R152a + R134, R152a + R600a and R134+R600a respectively. The R152a + R600a and R134+R600a systems have an azeotrope between the mole fractions (0.7–0.9). In contrast, the R152a + R134 system has a strong attraction between the bubble curve and the dew curve.

Finally, the thermodynamic behavior of the ternary system R152a + R600a + R134 at temperatures ranging from 253.15 to 273.15 K is presented in Fig. 7. The relative deviation presented in Table 10, showed that the calculated values are good comparatively to the experimental data taken from the literature.

The deviations, MRDU, and the BIASU [40], applied on liquid and vapor phase mole fractions for mixtures, are defined respectively by Eqs. (31) and (32):

$$\text{MRDU} = \left(\frac{100}{N} \right) \sum \left| \frac{U^{\text{cal}} - U^{\text{exp}}}{U^{\text{exp}}} \right| \quad (31)$$

$$\text{BIASU} = \left(\frac{100}{N} \right) \sum \left(\frac{U^{\text{exp}} - U^{\text{cal}}}{U^{\text{exp}}} \right) \quad (32)$$

where N is the number of data points, and $U = x_i$ or y_i .

These deviations, which give information about the agreement between the thermodynamic model and experimental data for binary and ternary mixtures, are presented in Tables 9 and 10.

We note that the relative deviation MRDU and BIASU obtained during fitting experimental vapor liquid equilibrium (VLE) data with PR + MC + WS + NRTL model for binary mixtures (Table 9) is low enough that the obtained results are acceptable.

It is also noted that they are sufficiently low for ternary mixtures (Table 10), so there is a good agreement between our thermodynamic model and the experimental data.

4. Conclusion

In the present work, a set of three ternary refrigerant mixtures and its binary systems were studied in the aim of prediction of azeotropic position. To reach this objective, the relative volatility and activity coefficients methods were used. Also the phase behavior data of these mixtures are correlated using the thermodynamic model PR + MC + WS + NRTL.

In the first part of this study, we have verified that the ternary mixtures are azeotropic, by using our methods and based on the

Table 9

Relative deviation MRDU and BIASU obtained in fitting experimental VLE data with PR + MC + WS + NRTL model for binary mixtures.

T(K)	Bias x %	MRD x %	Bias y %	MRD y %
R1234ze + R600a				
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
R1311+R1234ze				
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
R1311+R600a				
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
R1234yf + R134a				
273.32	-0.66	0.66	-0.35	0.89
283.17	-0.73	0.73	0.04	0.88
293.15	-0.58	1.15	-0.23	0.36
303.18	0.67	0.85	1.52	1.52
313.16	-0.32	0.51	0.49	0.81
323.19	-0.05	0.18	-0.05	0.32
333.16	-0.95	0.98	0.69	0.90
R134a + R600a				
293.66	-0.75	0.89	-0.74	0.74
303.68	-0.16	0.16	-0.36	0.53
R1234yf + R600a				
283.15	-0.21	0.64	-0.06	0.41
293.15	-0.32	0.57	0.03	0.59
303.15	-0.14	0.27	-0.10	0.40
313.15	-0.12	0.29	0.00	0.26
323.15	-0.03	0.14	-0.02	0.33
R152a + R134				
258.15	-1.66	1.66	0.68	0.86
268.15	-0.44	0.60	-0.11	0.44
278.15	-0.29	0.29	-0.24	0.49
288.15	-0.18	0.37	-0.52	0.64
R152a + R600a				
303.20	-1.00	1.00	1.03	1.03
313.20	-0.36	0.46	0.50	0.50
323.20	-1.69	1.69	1.29	1.38
333.20	-8.02	8.02	5.65	5.65
R134+R600a				
268.15	-3.31	3.37	-0.82	1.74
273.15	-2.37	4.09	1.65	6.25
278.15	-3.65	3.65	-0.40	1.30
288.15	-3.21	3.52	-2.02	2.55

Table 10

Relative deviation MRDU and BIASU obtained in fitting experimental VLE data with PR + MC + WS + NRTL model for ternary mixtures.

T(K)	Bias y ₁ %	MRD y ₁ %	Bias y ₂ %	MRD y ₂ %
R600a + R1234ze + R1311				
243.15	0.68	0.68	0.29	0.31
263.15	0.23	0.23	0.46	0.46
283.15	0.42	0.43	-0.91	0.91
R600a + R152a + R134				
253.15	0.10	0.32	0.22	0.40
263.15	0.91	0.92	0.50	0.63
273.15	0.39	0.73	-1.83	1.93
R134a + R1234yf + R600a				
283.15	-0.51	0.80	-0.70	0.70
293.15	-0.85	0.85	-0.74	0.83
303.15	-0.52	0.52	-0.59	0.59
313.15	-0.53	0.53	-0.20	0.46
323.15	-0.85	0.85	-0.65	0.65

principal that when each ternary mixture contains two azeotropic binary systems, the ternary mixture is azeotropic.

In the second part results showed that the phase behavior of studied mixtures is well correlated using our thermodynamic model based on the Peng–Robinson equation of state, combined with the Mathias–Copeman alpha function, Wong–Sandler mixing rules, and the NRTL G^E model. The methods proposed in this study can be applied to other refrigerant mixtures.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

CRediT authorship contribution statement

Youcef Maalem: Writing - original draft. **Abdnour Zarfa:** Visualization, Validation. **Youcef Tamene:** Writing - original draft. **Saida Fedali:** Writing - original draft. **Hakim Madani:** Formal analysis.

Nomenclature

List of symbols

a	Energy parameter in the PR equation of state ($\text{J}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-2}$)
b	Molar co-volume parameter in the PR equation of state ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
c	Numerical constant equal to -0.62323
G	Gibbs energy (J)
g	Molar Gibbs energy ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
P	Pressure (MPa)
R	Universal gas constant ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
T	Temperature (K)
v	Molar volume ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
x	Liquid mole fraction
y	Vapor mole fraction

Greek letters

$\alpha(T)$	Alpha function
γ_i	Activity coefficient of component i
∞	Infinite pressure reference state

Subscripts

az	Azeotrope property
c	Critical property
i,j,k	Component index

Superscripts

cal	Calculated property
exp	Experimental property
E	Excess property
sat	Saturation

References

- [1] Y. Zhao, Z. Li, X. Zhang, X. Wang, X. Dong, B. Gao, M. Gong, J. Shen, Azeotropic refrigerants and its application in vapor compression refrigeration cycle, *Int. J. Refrig.* 108 (2019) 1–13, <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2019.08.024>.
- [2] A.S. Teja, J.S. Rowlinson, The prediction of the thermodynamic properties of fluids and fluid mixtures — IV. Critical and azeotropic states, *Chem. Eng. Sci.* 28 (1973) 529–538, [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(73\)80050-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(73)80050-8).
- [3] S.H. Wang, W.B. Whiting, New algorithm for calculation of azeotropes from equations of state, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 25 (1986) 547–551, <https://doi.org/10.1021/i200033a035>.

- [4] A. Tamir, New correlations for fitting multicomponent vapor-liquid equilibria data and prediction of azeotropic behavior, *Chem. Eng. Sci.* 36 (1981) 1453–1465, [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(81\)85108-1](https://doi.org/10.1016/0009-2509(81)85108-1).
- [5] Z.T. Fidkowski, M.F. Malone, M.F. Doherty, Computing azeotropes in multicomponent mixtures, *Comput. Chem. Eng.* 17 (1993) 1141–1155, [https://doi.org/10.1016/0098-1354\(93\)80095-5](https://doi.org/10.1016/0098-1354(93)80095-5).
- [6] J.E. Tolsma, P.I. Barton, Computation of heteroazeotropes. Part I: theory, *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 3817–3834, [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00032-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00032-4).
- [7] C.D. Maranas, C.M. McDonald, S.T. Harding, C.A. Floudas, Locating all azeotropes in homogeneous azeotropic systems, *Comput. Chem. Eng.* 20 (1996) S413–S418, [https://doi.org/10.1016/0098-1354\(96\)00079-8](https://doi.org/10.1016/0098-1354(96)00079-8).
- [8] S.T. Harding, C.D. Maranas, C.M. McDonald, C.A. Floudas, Locating all homogeneous azeotropes in multicomponent mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 160–178, <https://doi.org/10.1021/ie960305f>.
- [9] N. Aslam, A.K. Sunol, Computing all the azeotropes in refrigerant mixtures through equations of state, *Fluid Phase Equil.* 224 (2004) 97–109, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.03.014>.
- [10] M.H. Barley, J.D. Morrison, A. O'Donnell, I.B. Parker, S. Petherbridge, R.W. Wheelhouse, Vapour-liquid equilibrium data for binary mixtures of some new refrigerants, *Fluid Phase Equil.* 140 (1997) 183–206, [https://doi.org/10.1016/s0378-3812\(97\)00146-5](https://doi.org/10.1016/s0378-3812(97)00146-5).
- [11] S. Artemenko, V. Mazur, Azeotropy in the natural and synthetic refrigerant mixtures, *Int. J. Refrig.* 30 (2007) 831–839, <https://doi.org/10.1016/j.jirefrig.2006.11.010>.
- [12] G. Morrison, M.O. McLinden, Azeotropy in refrigerant mixtures, *Int. J. Refrig.* 16 (1993) 129–138, [https://doi.org/10.1016/0140-7007\(93\)90069-K](https://doi.org/10.1016/0140-7007(93)90069-K).
- [13] J. Lee, H. Kim, Development of a criterion for azeotrope prediction of binary refrigerant mixtures, *Kor. J. Chem. Eng.* 19 (2002) 863–865, <https://doi.org/10.1007/BF02706980>.
- [14] R.W. Maier, J.F. Brennecke, M.A. Stadtherr, Computing homogeneous azeotropes using interval analysis, *Chem. Eng. Technol.* 22 (1999) 1063–1067.
- [15] X.Q. Dong, M.Q. Gong, Y. Zhang, J.F. Wu, Prediction of homogeneous azeotropes by Wilson equation for binary HFCs and HCs refrigerant mixtures, *Fluid Phase Equil.* 269 (2008) 6–11, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.04.012>.
- [16] S. Fedali, H. Madani, C. Bougriou, Modeling of the thermodynamic properties of the mixtures: prediction of the position of azeotropes for binary mixtures, *Fluid Phase Equil.* 379 (2014) 120–127, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.07.018>.
- [17] Y. Zhao, M. Gong, X. Dong, H. Zhang, H. Guo, J. Wu, Prediction of ternary azeotropic refrigerants with a simple method, *Fluid Phase Equil.* 425 (2016) 72–83, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.05.010>.
- [18] 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* 63 (2018) 812–821, <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00964>.
- [19] Y. Zhao, M. Gong, X. Dong, H. Guo, 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 Equil.* 408 (2016) 72–78, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.08.020>.
- [20] P. Hu, W.B. Zhu, L.X. Chen, X.D. Cai, 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 Equil.* 414 (2016) 111–116, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.01.028>.
- [21] J.S. Lim, J.Y. Park, B.G. Lee, Y.W. Lee, J.D. Kim, Phase equilibria of CFC alternative refrigerant mixtures: binary systems of isobutane + 1,1,1,2-tetrafluoroethane, + 1,1-difluoroethane, and + difluoromethane, *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999) 1226–1230, <https://doi.org/10.1021/je9900777>.
- [22] X. Dong, M. Gong, J. Liu, 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.* 42 (2010) 1152–1157, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2010.04.016>.
- [23] H. Guo, M. Gong, X. Dong, J. Wu, (Vapour + liquid) equilibrium data for the azeotropic {1,1-difluoroethane (R152a) + 1,1,2,2-Tetrafluoroethane (R134)} system at various temperatures from (258.150 to 288.150) K, *J. Chem. Thermodyn.* 54 (2012) 129–133, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.03.022>.
- [24] H. Guo, M. Gong, X. Dong, J. Wu, (Vapour + liquid) equilibrium data for the binary system of {trifluoroiodomethane (R1311) + trans-1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene (R1234ze (E))} at various temperatures from (258.150 to 298.150) K, *J. Chem. Thermodyn.* 47 (2012) 397–401, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.11.024>.
- [25] H. Guo, M. Gong, X. Dong, J. Wu, Measurements of (vapour + liquid) equilibrium data for {trifluoroiodomethane (R1311) + isobutane (R600a)} at temperatures between (263.150 and 293.150) K, *J. Chem. Thermodyn.* 58 (2013) 428–431, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.10.003>.
- [26] 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. Data* 57 (2012) 541–544, <https://doi.org/10.1021/je2011055>.
- [27] P. Hu, L.-X. Chen, Z.-S. Chen, Vapor-liquid equilibria for binary system of 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (HFO-1234yf) + isobutane (HC-600a), *Fluid Phase Equil.* 365 (2014) 1–4, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.12.015>.
- [28] S. Bobbo, R. Stryjek, N. Elvassore, A. Bertucco, A recirculation apparatus for vapor-liquid equilibrium measurements of refrigerants. Binary mixtures of R600a, R134a and R236fa, *Fluid Phase Equil.* 150 (1998) 343–352, [https://doi.org/10.1016/s0378-3812\(98\)00334-3](https://doi.org/10.1016/s0378-3812(98)00334-3).
- [29] T. Kamiaka, C. Dang, E. Hihara, Vapor-liquid equilibrium measurements for binary mixtures of R1234yf with R32, R125, and R134a, *Int. J. Refrig.* 36 (2013) 965–971, <https://doi.org/10.1016/j.jirefrig.2012.08.016>.
- [30] D.-Y. Peng, D.B. Robinson, A new two-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 59–64, <https://doi.org/10.1021/i160057a011>.
- [31] P.M. Mathias, T.W. Copeman, Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: evaluation of the various forms of the local composition concept, *Fluid Phase Equil.* 13 (1983) 91–108, [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(83\)80084-3](https://doi.org/10.1016/0378-3812(83)80084-3).
- [32] D.S.H. Wong, S.I. Sandler, A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state, *AIChE J.* 38 (1992) 671–680, <https://doi.org/10.1002/aic.690380505>.
- [33] H. Renon, J.M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J.* 14 (1968) 135–144, <https://doi.org/10.1002/aic.690140124>.
- [34] G. Saviano, M. Ferrini, L. Benussi, S. Bianco, D. Piccolo, S. Colafranceschi, J. Kjølbro, A. Sharma, D. Yang, G. Chen, Y. Ban, Q. Li, S. Grassini, M. Parvis, Properties of potential eco-friendly gas replacements for particle detectors in high-energy physics, *J. Instrum.* 13 (2018) 03012, <https://doi.org/10.1088/1748-0221/13/03/P03012>.
- [35] Dortmund Data Bank (DDB), Version 97, DDBST Software and Separation Technology GmbH, Oldenburg, Germany, 1997.
- [36] G.M. Wilson, Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 127–130, <https://doi.org/10.1021/ja01056a002>.
- [37] J.C. Lagarias, J.A. Reeds, M.H. Wright, P.E. Wright, Convergence properties of the nelder-mead Simplex method in low dimensions, *SIAM J. Optim.* 9 (1998) 112–147, <https://doi.org/10.1137/S1052623496303470>.
- [38] C. Coquelet, A. Chapoy, D. Richon, Development of a new alpha function for the Peng-Robinson equation of state: comparative study of alpha function models for pure gases (natural gas components) and water-gas systems, *Int. J. Thermophys.* 25 (2004) 133–158, <https://doi.org/10.1023/B:IJOT.0000022331.46865.2f>.
- [39] L.A. Serafimov, O.B. Razova, A.V. Frolkova, T.V. Chelyuskina, The Gibbs-Kononov law at simple singular points of two-phase multicomponent system diagrams, *Russ. J. Phys. Chem. A* 82 (2008) 946–950, <https://doi.org/10.1134/S0036024408060149>.
- [40] H. Madani, A. Valtz, F. Zhang, J. El Abbadi, C. Houriez, P. Paricaud, C. Coquelet, Isothermal vapor-liquid equilibrium data for the trifluoromethane (R23) + 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) system at temperatures from 254 to 348 K, *Fluid Phase Equil.* 415 (2016) 158–165, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.02.005>.



Efficiency Evaluation and Environmental Impact of Various Ecofriendly Single-Refrigerants as Alternatives to Replace R134a in Mechanical Vapor Compression Refrigeration Machine

Youcef MAALEM¹

¹LESEI, Faculty of Technology, University of Batna 2, Batna, Algeria

Mohammed MEHEMMAI²

²LESEI, Faculty of Technology, University of Batna 2, Batna, Algeria

Abdnour ZERFA³

³LCIP, Faculty of Sciences and Technology, University of Khenchela, Khenchela, Algeria

Received: 15/10/2022,

Accepted: 19/10/2022,

Published: 31/10/2022

Abstract: *This study focuses on energy performance investigation and environmental impact analysis of various single-refrigerants (R1234yf, R1234ze, R161 and R131I) as possible alternatives to high global warming potential refrigerant R134a. To reach this objective, a numerical model is developed to evaluate and compare the cycle performance parameters of the single-refrigerants considered in this work with R134a, like cooling capacity, coefficient of performance, volumetric refrigerating capacity and the pressure ratio. The comparison was made at evaporating temperatures (T_e) ranging from (-10 to 10 °C) and the constant condensation temperature (T_c) of 50 °C. The results proved that the application of R161 exhibited a higher of COP, cooling capacity, volumetric refrigerating capacity, as well as lower pressure ratio compared with R134a, which confirms that it could be a good suitable substitute for the R134a in terms of cycle performances and environmental protection.*

Keywords: Single-Refrigerants, Environmental Impact, Vapor compression system, Energy efficiency, Volumetric refrigerating capacity

Résumé : *Cette étude se concentre sur l'étude de la performance énergétique et l'analyse de l'impact environnemental de divers réfrigérants pure (R1234yf, R1234ze, R161 et R131I) comme alternatives possibles au réfrigérant R134a qui a un potentiel de réchauffement global élevé. Pour atteindre cet objectif, un modèle numérique est développé pour évaluer et comparer les paramètres de performance du cycle des réfrigérants pures considérées dans ce travail avec le R134a, comme la capacité de refroidissement, le coefficient de performance, la capacité de réfrigération volumétrique et le rapport de pression. La comparaison a été faite à des températures d'évaporation (T_e) allant de (-10 à 10 °C) et à une température de condensation constante (T_c) de 50 °C. Les résultats ont prouvé que l'application du R161 présentait un COP, une capacité de refroidissement, une capacité de réfrigération volumétrique plus élevés, ainsi qu'un rapport de pression inférieur par rapport au R134a, ce qui confirme qu'il pourrait être un bon substitut approprié au R134a en termes de performances de cycle et protection environnementale.*

Mots-clés : Réfrigérants pure, Impact environnemental, Système de compression de vapeur, Efficacité énergétique, Capacité frigorifique volumétrique,

¹ E-mail : y.maalem@univ-batna2.dz

² E-mail: mohamedm1969@yahoo.fr

³ E-mail: zerfa.abdnour@yahoo.com

Introduction

Most refrigeration and air-conditioning systems in the refrigeration engineering are based on the mechanical vapor compression refrigeration cycles, which depend on the performance of refrigerants that are safe, chemically stable, have good thermodynamic and thermo-physical properties. Chlorofluorocarbons (CFCs) and hydro-chlorofluorocarbons (HCFCs) have been applied extensively as refrigerants in these systems from 1930s, as a result of their outstanding thermodynamic, thermo-physical and safety properties. These refrigerants largely replaced the toxic sulphur dioxide and ammonia, the less cyclically efficient carbon dioxide, and the flammable hydrocarbons (R600a, R290) used earlier in the century ((H. Pham et al, 2010), (B.O. Bolaji et al, 2012)). Since 1987, refrigerants are experiencing new constraints due to global environmental concerns. These chlorine containing fluorinated hydrocarbon refrigerants (CFCs and HCFCs) was found to diffuse up into the stratosphere. The chlorine content of the refrigerants was the principal cause of destruction of the stratospheric ozone, which absorbs the sun's high-energy ultraviolet rays and protects both humans and other living things from exposure to ultraviolet radiation. The hazard is represented by the refrigerant ozone depletion potential (ODP) number ((J.T.McMullan, 2002), (M. Padilla et al, 2010), (K. Kim et al, 2011)). The protection of stratospheric ozone under the Montreal Protocol has led to the phase-down of CFCs and HCFCs. CFCs have been banned in the industrial field and especially the refrigeration industry all over the world since 2010. HCFCs, despite their low ODP, have been banned from equipment of refrigeration as of 1 January 2010, and they will also be phased out internationally, in the developed countries by 2024, in the developing countries by 2030. Many chemicals have been considered as alternative refrigerants over the decades and the selection of replacement refrigerants has been encouraged to avoid the shortcomings of the previous ones CFCs and HCFCs, which were the two most used groups of refrigerants, were replaced in most applications with refrigerant R134a (HFC), due to their zero ODP, which is appealing ((T. Sivasakthivel, 2011), (B.O. Bolaji, 2012)). However, the refrigerant R134a have come under scrutiny for their contribution to greenhouse gases. While they were entirely harmless to the ozone layer, they did have large global warming potential (GWP) and are regulated by the international Kyoto Protocol (1997) (WT. Tsai, 2013). It is known that halocarbons (CFCs, HCFCs and HFCs) accounted for 12% of the radiative forcing produced by the increased levels of globally mixed long-lived greenhouse gases from 1750 to 2009. Due to the phase-out of CFCs, their atmospheric concentrations are diminishing, while those of HCFCs and HFCs are increasing speedily (G. Saviano et al, 2018).

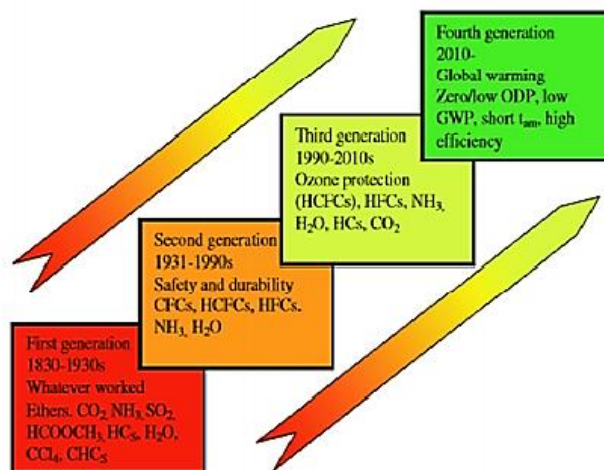


Figure (1): Evolution of refrigerants

The global concern about the increasing impact of mankind on the warming of our atmosphere has forced the refrigeration industry to begin searching for alternatives with a lower GWP. The researchers have to revisit the use of long-term alternative refrigerants that are favorable for the environment. The current search for environmentally friendly refrigerants is driven by the recent approval of increasingly restrictive regulations that limit the use of substances with high global warming potential (GWP), and the need to maintain high process efficiencies.

On the other hand, there is a renewed interest in the use of single-refrigerants (R1234yf, R1234ze, R161 and R13I1) as the working fluids in the thermodynamic systems. Where we can see that those fluids has excellent thermo-physical properties (M. Mohanraj et al, 2011), good safety and negligible environmental impact [Zero Ozone Depletion Potential, Low Global Warming Potential] (G. Saviano et al, 2018), so it is considered as an alternative refrigerants. Considering the increasing restrictions imposed by the international Montreal and Kyoto protocols, the refrigerants can be selected as possible new working fluids in the mechanical vapor compression refrigeration system and can be recommended as a good candidate for replacing the above working fluids and especially the R134a (HFC) synthetic refrigerant which has a typical GWP of 1430 (G. Saviano et al, 2018) and widely used in refrigeration engineering.

The purpose of this study is to investigate and evaluate theoretically the thermodynamic performances of the mechanical vapor compression refrigeration system using the ecofriendly refrigerants (R1234yf, R1234ze, R161 and R13I1) as a new working fluid and compare it with the traditional R134a fluid which has high performances, where we will study the cycle performance parameters of each fluids under the same given operating conditions. Additionally, the environmental impact, are also examined.

1. Cycle Description and Refrigerants Selection

1.1. Mechanical Vapor Compression Refrigeration System

The mechanical vapor compression refrigeration system is the most commonly used among all refrigeration systems. In this system, the refrigerant is mentioned in the state of liquid and vapor. It must readily evaporate and condense or change alternately between the vapor and liquid phase without leaving the system. Fig.2 illustrates the main components of the mechanical vapor compression refrigeration system (B.O. Bolaji, 2015), namely compressor, condenser, expansion device, and evaporator.

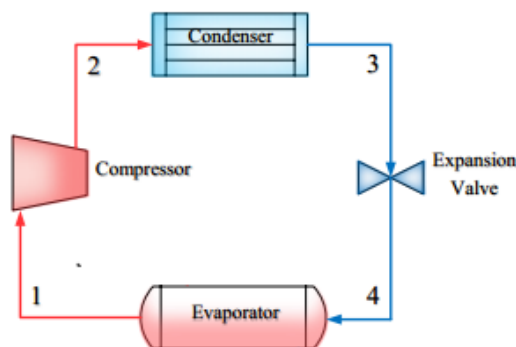


Figure (2): Schematic of mechanical vapor compression refrigeration system

The refrigerant vapor at low temperature and low pressure enters the compressor (state 1) where it is compressed to high temperature and high pressure (Fig.3). The high temperature refrigerant vapor then enters the condenser (state 2) where it is condensed to high pressure liquid. The high pressure liquid refrigerant then enters into the expansion valve (state 3) where its pressure is decreased. Ultimately the liquid refrigerant will attain lower temperature. This low temperature liquid refrigerant absorbs the latent

heat from the evaporator (state 4) undergoes phase change to vapor state and produce cold (B.O. Bolaji et al, 2017).

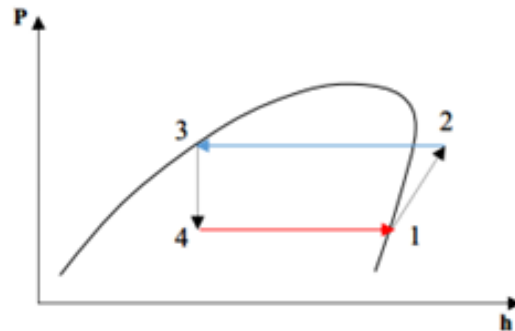


Figure (3): Pressure-enthalpy (P-h) chart of mechanical vapor compression refrigeration system

1.2. Single-Refrigerants

Refrigerant selection is very important, since it directly influences on the environment (ozone depleting potential and global warming potential) and performances of the Vapor compression refrigeration system such as coefficient of performance. The choice of the working fluid is a complex problem, because that do not meet modern environmental requirements.

Recently, single-refrigerants (R1234yf, R1234ze, R161 and R13I1) attract attention due to their thermo-physical properties, zero ozone depleting potential (ODP) and low global warming potential (GWP). Table 1 shows the fundamental thermodynamic and environmental properties of the inspected refrigerants ((G. Saviano et al, 2018), (M. Mohanraj et al, 2011), (J.M. Calm, 2008), (J.M. Calm, 2011)).

Table (1): Environmental characteristics and physical properties of investigated refrigerants

Refrigerant	Molecular formula	T_c [K]	P_c [MPa]	GWP	ODP
R1234yf	$C_2H_2F_4$	367.85	3.3823	4	0
R1234ze	$C_2H_2F_4$	382.52	3.6349	6	0
R161	C_2H_5F	375.25	5.040	12	0
R13I1	CF_3I	396.44	3.95	0	0
R134a	$C_2H_2F_4$	374.30	4.06	1430	0

As we can see from the table, the single-refrigerants (R1234yf, R1234ze, R161 and R13I1) exhibits a GWP lower than 1430, which allows us to say that the single-refrigerants can be recommended as the replacing refrigerant in terms of environmental protection of R134a which has high global warming potential (GWP=1430).

The simulation of the mechanical vapor compression refrigeration system operation using the above single-refrigerants will be discussed in the next section.

2. Assumptions and Energy Analysis

2.1. Assumptions

For the sake of simplification of the thermodynamic analysis of the mechanical vapor compression refrigeration system, the following assumptions were made:

- The single-refrigerants at the evaporator and the condenser outlet is in saturation conditions;
- The pressure loss is negligible in the condenser, the evaporator and the pipes;
- The variations in kinetic and potential energy are not considerable;
- The transformations in the heat exchangers are isobaric process ($P = \text{constant}$);
- The compression in the compressor is isentropic process ($s = \text{constant}$);
- The flow through in the expansion valve is isenthalpic process.

According to the above considerations, the equations for the main components of the mechanical vapor compression refrigeration system can be obtained. The mathematical model of the system will be discussed in the next section.

2.2. Energy Analysis Models

The mathematical computations used for the evaluation of thermodynamic performance characteristics of mechanical vapor compression refrigeration system are listed below :

The heat absorbed by the single-refrigerant is calculated as:

$$Q_{evap} = (h_1 - h_4) \quad (1)$$

The work input to compressor is calculated by:

$$W_{comp} = (h_2 - h_1) \quad (2)$$

The flow of the single-refrigerant in the expansion valve from point 3 to point 4 is isenthalpic ($h = \text{constant}$). Therefore,

$$h_3 = h_4 \quad (3)$$

The volumetric refrigeration capacity (VRC) is computed by:

$$VRC = \rho_1 Q_{evap} \quad (4)$$

The coefficient of performance of the mechanical vapor compression refrigeration system is determined by the following relation:

$$COP = Q_{evap} / W_{comp} \quad (5)$$

In order to verify the cycle performance parameters of single-refrigerants (R1234yf, R1234ze, R161 and R1311) and the refrigerant R134a, a simulation program written in MATLAB is constructed to compute the performances of the single-refrigerants. The flow chart of computational procedure is shown in Fig.4.

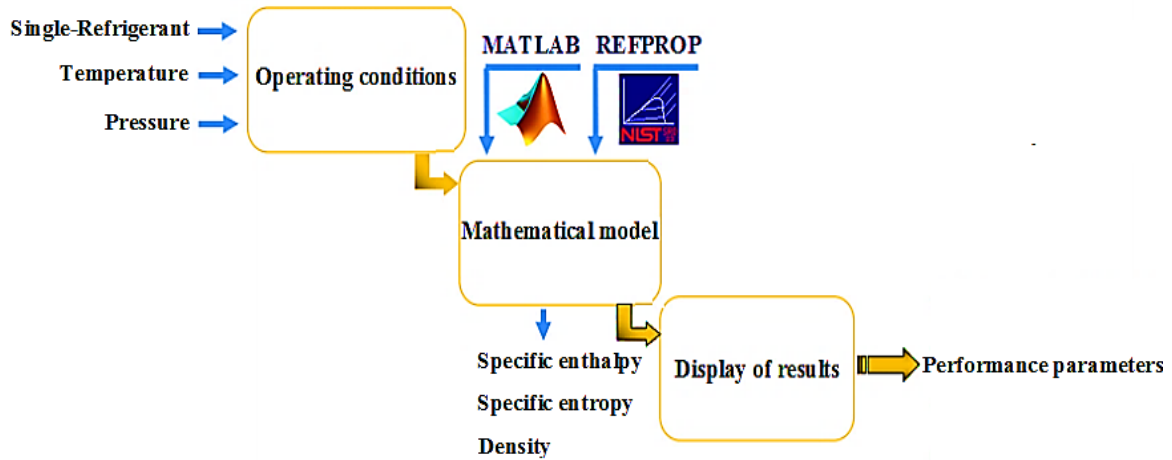


Figure (4): Flow chart of computational procedure

3. Results and Discussion

3.1. Validation

Before presenting the results of the cycle performance parameters of mechanical vapor compression refrigeration system working with various alternative single-refrigerants, a brief discussion on the validation of the simulation program written in MATLAB would be appropriate. The present numerical model is verified with the test results data available of Dalkilic and Wongwises (A.S. Dalkilic and S. Wongwises, 2010) using R22 as refrigerant with the same operating conditions (evaporation temperatures vary from -10 to 10 °C and the constant condensation temperature of 50 °C).

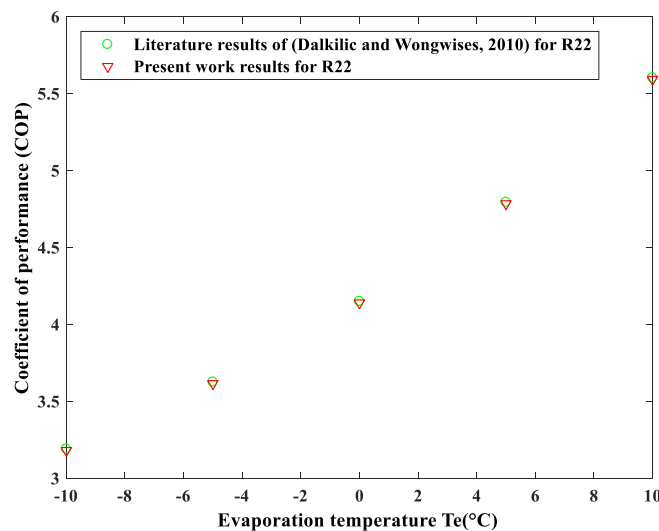


Figure (5): Validation of present program results with (Dalkilic and Wongwises, 2014) results

From the Fig.5, it was observed that present work results of the COP of refrigerant R22 for various evaporator temperatures (-10 to 10 °C) exhibit good agreement with literature results, which confirms the validity of our simulation model.

3.2. Performance Characteristics of Single-Refrigerants

The following section presents the results of the comparative evaluation of single-refrigerants (R1234yf, R1234ze, R161 and R13I1) with R134a in the mechanical vapor compression refrigeration system, where we investigated various performance parameters of single-refrigerants for different evaporator temperatures (-10 to 10 °C).

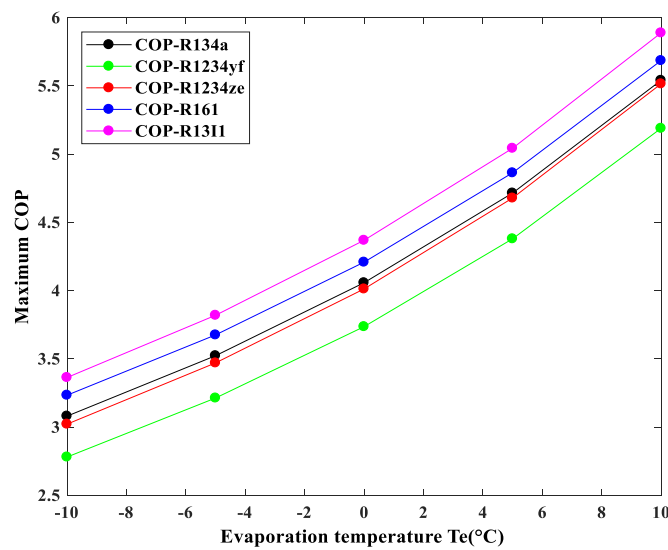


Figure (6): Effect of evaporating temperature on the COP

Fig.6 depict the results of the effect of evaporating temperature (T_e) on the coefficient of performance (COP) of the single-refrigerants (R1234yf, R1234ze, R161 and R13I1) and R134a in the mechanical vapor compression refrigeration system. According to the figure, we can see that the coefficient of performance (COP) increases as the evaporating temperature (T_e) increases for the constant condensing temperature (T_c) of 50 °C and evaporating temperatures ranging from -10 to 10 °C. The results showed that the COP of the single-refrigerants (R1234yf and R1234ze) lower than that obtained with R134a, while for (R13I1 and R161) the COP is better than the obtained with R134a. When the evaporation temperature increases from -10 to 10 °C, the COP of the booth fluids (R161 and R134a) increases from 3.2333 to 5.6850 and 3.0801 to 5.5402, respectively.

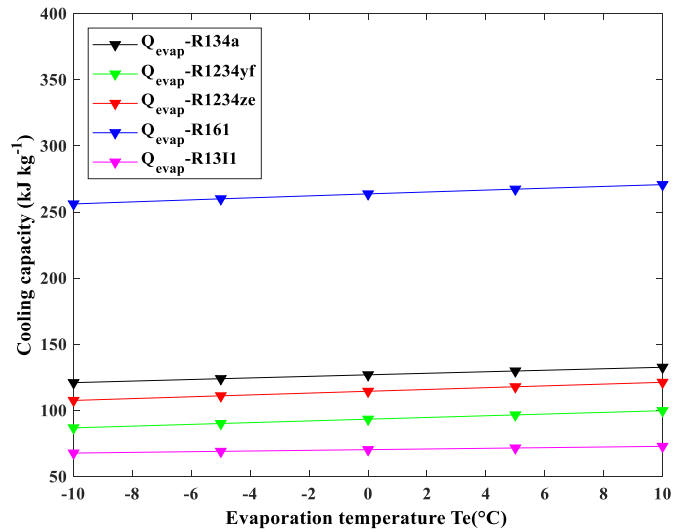


Figure (7): Effect of evaporating temperature on the cooling capacity

The effect of evaporating temperature on the cooling capacity of the single-refrigerants in the mechanical vapor compression refrigeration system is displayed in Fig.7. From this figure, it was noted that an increase in the evaporation temperature leads to an increase in cooling capacity for each fluids. The results showed that the cooling capacity of the single-refrigerant R161 is also higher compared to R134a. When the evaporation temperature increases from (-10 to 10 °C), the cooling capacity of the booth fluids increases from 256.157 to 270.766 kJ/kg and 121.041 to 132.695 kJ/kg, respectively.

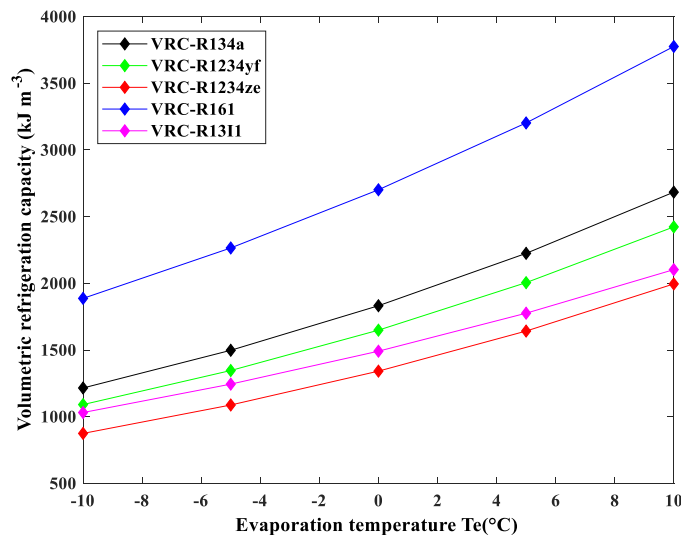


Figure (8): Effect of evaporating temperature on volumetric refrigeration capacity

Fig.8 shows the effect of evaporating temperature on the volumetric refrigeration capacity of fluids. As shown in the figure, like the coefficient of performance and cooling capacity, the volumetric refrigeration capacity increases as the evaporator temperature increases for all investigating single-refrigerants.

The volumetric refrigeration capacity indicates the size of compressor required in order to produce a desired cooling effect. From the curves of the variation of the volumetric refrigeration capacity of the single-refrigerants, it was noticed that the maximum volumetric refrigeration capacity of the mechanical vapor compression refrigeration system, which working with the fluid R161 is better than the obtained with R134a.

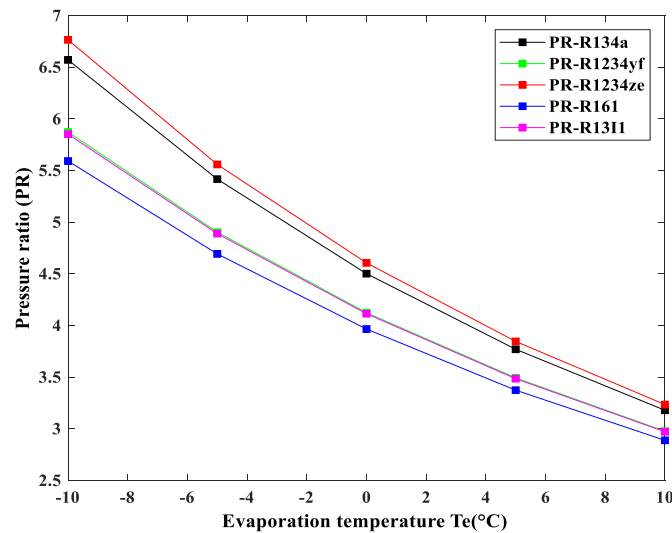


Figure (9): Effect of evaporating temperature on volumetric refrigeration capacity

The variation in the pressure ratio (PR) of single-refrigerants with evaporating temperature is illustrated in Fig.9. From the figure, we can see that the PR of the fluids decreases as the evaporating temperature increases from -10 to 10 °C. The decrease in pressure ratio (PR) for the compressor also improves the efficiency. The PR of the refrigerant R161 tested is found to be lower than R134a under the simulated conditions.

Conclusion

Ozone depletion and global warming are major environmental concerns with serious implications for the future development of the refrigeration-based industries. The discovery of these two major environmental problems has resulted in a series of international treaties demanding a gradual phase out of refrigerant R134a. For this reason, single-refrigerants (R1234yf, R1234ze, R161 and R1311) have attracted a considerable attention because of their environmentally properties. Therefore, in this study, the performance of these single-refrigerants as alternatives to R134a in mechanical vapor compression refrigeration system was investigated theoretically.

From the results obtained, it is presented that:

- The cooling capacity of the single-refrigerant R161 is higher than R134a;
- The R161 has obvious advantages in terms of volumetric refrigeration capacity compared to R134a;
- The COP of refrigerant R161 is higher than R134a;
- Compared with the R134a, the R161 yielded a GWP lower than R134a (see Table1).
- The pressure ratio (PR) of refrigerant R161 is lower than R134a;

By analyzing the consideration above of single-refrigerants (R1234yf, R1234ze, R161 and R13I1) yields R161 better advantages, which confirms that it could be a good suitable substitute for R134a in mechanical vapor compression refrigeration system.

Nomenclature

List of symbols

h	Specific enthalpy, kJ kg^{-1}
Q	Cooling capacity, kJ kg^{-1}
W	Specific work, kJ kg^{-1}

Greek symbols

ρ	Density, kg m^{-3}
--------	-----------------------------

Subscripts

$1-4$	States of the given system
c	Condensing process
e	Evaporation process
$comp$	Compressor
$evap$	Evaporator

Abbreviations

COP	Coefficient of performance
VRC	Volumetric refrigerating capacity
PR	Pressure ratio
GWP	Global warming potential
ODP	Ozone depleting potential
CFC	Chlorofluorocarbons
$HCFC$	Hydrochlorofluorocarbons
HFC	Hydrofluorocarbons

References

- H. Pham, H. Sachs, 2010, "Next generation refrigerants: Standards and climate policy implications of engineering constraints," American Council for an Energy-Efficient Economy (ACEEE) Summer Study on Energy Efficiency in Buildings, 282-294.
- B.O. Bolaji, Z. Huan, 2012, "Comparative Analysis of the Performance of Hydrocarbon Refrigerants with R22 in a Sub-cooling Heat Exchanger Refrigeration System," Journal of Power and Energy, 226, 882-891.
- J.T.McMullan, 2002, "Refrigeration and the environment issues and strategies for the future," International Journal of Refrigeration, 25, 89-99.
- M. Padilla, R.Revellin, j. Bonjour, 2010, "Energy analysis of R413A as replacement of R12 in a domestic refrigeration system," Energy Conversion and Management, 51, 2195-2201.
- K. Kim, Z. Shon, H.T. Nguyen, E.Jeon, 2011, "A review of major chlorofluorocarbons and their halocarbon alternatives in the air," Atmospheric Environment, 45, 1369-1382.
- T. Sivasakthivel, K.K. Siva-Kumar, 2011, "Ozone layer depletion and its effects: a review," International journal of Environmental Science and Development," 2, 30-37.
- WT. Tsai, 2013, "Environmental risks of new-generation fluorocarbons in replacement of potent greenhouse gases," International Journal of Global Warming, 5, 84-95.
- G. Saviano, M. Ferrini, L. Benussi, S. Bianco, D. Piccolo, S. Colafranceschi, J. Kjølbro, A. Sharma, D. Yang, G. Chen, Y. Ban, Q. Li, S. Grassini, M. Parvis, 2018, "Properties of potential eco-friendly gas

replacements for particle detectors in highenergy physics,” *Journal of Instrumentation*.13, P03012–P03012.

M. Mohanraj, C. Muraleedharan, S. Jayaraj, 2011, “A review on recent developments in new refrigerant mixtures for vapour compression-based refrigeration,air-conditioning and heat pump units,” *International journal of energy research*, 35 , 647-669.

B.O. Bolaji, D.O. Komolafe, F.O. Ajayi, E. Akinnibosun, 2015, “Performance Assessment of Three Eco-Friendly Hydro-Fluorocarbon and Hydrocarbon Refrigerant Mixtures as R22 Alternatives in Refrigeration Systems,” *Middle East J. Sci. Res.* 23 (8), 1677-1684.

B.O. Bolaji, O.A. Oyelaran, O.C. Okoye, 2017, “Thermodynamic study of environment-friendly R429A, R435A and R457A refrigerants as substitutes for ozone depleting R22 in refrigeration and air-conditioning systems,” *J. Mar. Res. Scientific J. of Maritime Research* 31, 45-52.

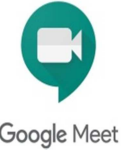
J.M. Calm, 2008, “The next generation of refrigerants - Historical review, considerations, and outlook,” *Int. J. Refrig.* 31, 1123-1133.

J.M. Calm, G.C. Hourahan, 2011, “Physical, safety, and environmental data summary for current and alternative refrigerants,” In: *Proceedings of the 23rd International Congress of Refrigeration*, Prague, Czech Republic, 1–22.

A.S. Dalkilic, S. Wongwises, 2010, “A performance comparison of vapour-compression refrigeration system using various alternative refrigerants,” *International Communications in Heat and Mass Transfer* 37, 1340-1349.



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Algerian Journal of Engineering, Architecture and Urbanism
<https://www.aneau.org/ajeau/>
ISSN : 2588-1760



Siège social : A.N.E.A.U. Association, Université USTO, Bir El Djir, Oran, 31000, Algeria

ATTESTATION

Cette attestation est délivrée :

Abdnour Zerfa, Laboratory of Studies of Industrial Energy Systems (LESEI), Department of Mechanical Engineering, Faculty of Technology, University of Batna 2,05000 Batna. Algeria. Laboratory of Sensors, Instrumentation and Process (LCIP), Department of Industrial Engineering, Faculty of science and Technology, University of Khenchela, 040000 Khenchela. Algeria.

Youcef Maalem, Laboratory of Studies of Industrial Energy Systems (LESEI), Department of Mechanical Engineering, Faculty of Technology, University of Batna 2,05000 Batna. Algeria.

Hakim Madani Laboratory of Studies of Industrial Energy Systems (LESEI), Department of Mechanical Engineering, Faculty of Technology, University of Batna 2,05000 Batna. Algeria.

Pour sa (leur) participation au **SÉMINAIRE INTERNATIONAL SUR LES SCIENCES DE LA MATIERE (PHYSIQUE ET CHIMIE)** en ligne (webinaire), organisé par Algerian Journal of Engineering, Architecture and Urbanism le 17 et 18 Septembre 2021, avec un **poster** intitulé: **Study of absorption heat pumps G.A.X. cycle (Generator Absorber Exchanger)**

Oran, Algerie
18/09/2021



Le Président du séminaire
Dr. HAMMA Walid

CERTIFICATE

Of

PARTICIPATION

Abdnour Zerfa

has participated in 3rd International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences on 20-23 July
in 2022 at Konya/Turkey.

PAPER TITLE

*Heating performances study of heat pump system using the traditional working
fluid HFC-R134a and its potential substitutes
(HFO-R1234yf and HFO-R1234ze(E)): Energetic analysis and comparison*

**PRESENTATION
TYPE**

ICAENS 2022 CONFERENCE CHAIRMAN

Asst. Prof. Dr. Umut ÖZKAYA



**ICAENS
2022**



CERTIFICATE

Of

PARTICIPATION

Abdnour Zerfa

has participated in 1st International Conference on Engineering, Natural and Social Sciences ICENSOS 2022 on
December 20 - 23, 2022 in Konya, Turkey

PAPER TITLE

*Performances Computation of (HFC/HC and HFO/HC) Blends as
Working Fluid Mixtures in the Thermodynamic Cycle of Cooling
System: Energy Efficiency and Ecology*

PRESENTATION TYPE

Oral



ICENSOS 2022 CONFERENCE CHAIRMAN
Asst. Prof. Dr. Umut ÖZKAYA

A blue ink signature of Umut Özkaya, written in a cursive style.



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Algerian Journal of Engineering, Architecture and Urbanism
<https://www.aneau.org/ajeau/>
ISSN : 2588-1760



Siège social : A.N.E.A.U. Association, Université USTO, Bir El Djir, Oran, 31000, Algeria

ATTESTATION

Cette attestation est délivrée :

Youcef Maalem Laboratory of Studies of Industrial Energy Systems (LESEI), Department of Mechanical Engineering, Faculty of Technology, University of Batna 2,05000 Batna. Algeria.

Abdnour Zerfa Laboratory of Studies of Industrial Energy Systems (LESEI), Department of Mechanical Engineering, Faculty of Technology, University of Batna 2,05000 Batna. Algeria. Laboratory of Sensors, Instrumentation and Process (LCIP), Department of Industrial Engineering, Faculty of science and Technology, University of Khenchela, 040000 Khenchela. Algeria.

Hakim Madani Laboratory of Studies of Industrial Energy Systems (LESEI), Department of Mechanical Engineering, Faculty of Technology, University of Batna 2,05000 Batna. Algeria.

Pour sa (leur) participation au **SÉMINAIRE INTERNATIONAL SUR LES SCIENCES DE LA MATIERE (PHYSIQUE ET CHIMIE)** en ligne (webinaire), organisé par Algerian Journal of Engineering, Architecture and Urbanism le 17 et 18 Septembre 2021, avec une **communication orale** intitulée:

Theoretical energy performance evaluation of ejector-expansion refrigeration system without and with an internal heat exchanger (IHX) using ternary azeotropic blends as working fluids

Oran, Algerie
18/09/2021



Le Président du séminaire
Dr. HAMMA Walid

Certificate of participation

Presented to **“Youcef Maalem, Mohammed Mehemmai and Abdnour Zerfa”**

For their participation with the paper entitled:

“Efficiency Evaluation and Environmental Impact of Various Ecofriendly Single-Refrigerants as Alternatives to Replace R134a in Mechanical Vapor Compression Refrigeration Machine”

At the 1st International Symposium on

INDUSTRIAL ENGINEERING, MAINTENANCE AND SAFETY

Held On March 05-06th, 2022 in Oran, Algeria

Assoc. Prof. Dr. Aissani Nassima (General chair)

Dr AÏSSANI ep BOUAMRANE. N
Maitre de Conférences
IMSI- Université ORAN 2



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic Republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research

Higher Normal School of
Technological Education – Skikda

Ref:42/TECH/ENSET/NCASAM/2021



المدرسة العليا للأساتذة
التعليم التكنولوجي – سكيكدة

CERTIFICATE OF ATTENDANCE

IS AWARDED TO

Youcef Maalem

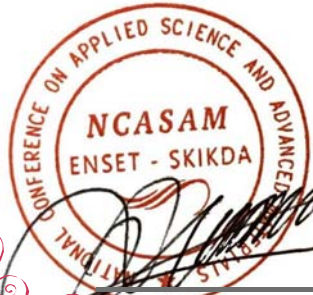
CO-AUTHOR(S): ABDNOUR ZERFA AND HAKIM MADANI

TECHNOLOGY SESSION - PAPER #123 TITLED

AZEOTROPIC PHASE EQUILIBRIUM DIAGRAMS OF NEW REFRIGERANT MIXTURES:
PREDICTION AND MODELING

FOR PARTICIPATION AS POSTER PRESENTATION IN

**1st National Conference on Applied Science and Advanced
Materials, NCASAM-2021,
December 20-22, 2021 – ENSET-Skikda**



MANIFESTATION PRESIDENT,
Dr. Hani Boubekri

PROGRAM COMMITTEE CHAIR,
Dr. Salah Rahmouni



ENSET ASSISTANT DIRECTOR,
Dr. Fayçal Oumelaz

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOSTEFA BENBOULAID BATNA2



FACULTE DE TECHNOLOGIE
Département de Génie Mécanique
Filière : Génie Mécanique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présenté
Pour Obtenir le Diplôme de Master

Option :
Energétique
Par
AMRJ Nasreddine
BOUNIBANE Moussaab

Thème

**Etude de nouveaux réfrigérants dans les cycles
de réfrigération à absorption**

Encadrés par : Pr. MADANI Hakim
Dr. ZERFA Abdnour

ANNEE UNIVERSITAIRE 2019/2020

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOSTEFA BENBOULAIID BATNA 2



FACULTÉ DE TECHNOLOGIE
Département de Génie Mécanique

Filière : Génie mécanique

Option : énergétique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présenté
Pour Obtenir le Diplôme de **Master 2**

Option : *ENERGÉTIQUE*

Par

Meddour Aymen

Timizar Fouad

Thème

*Modélisation d'une machine frigorifique à absorption : Application
pour de nouveaux réfrigérants*

Encadré par : Pr. MADANI Hakim

Dr. ZERFA Abdenour

ANNEE UNIVERSITAIRE 2020/2021

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

FACULTE DE TECHNOLOGIE

Département de Génie des Procédés

Filière : Génie des Procédés



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présenté
pour Obtenir le Diplôme de Master

Spécialité :
GÉNIE CHIMIQUE

Elaborées par :
Hamida Maissa Elghalia
Hamouda Amina Soulef

Thème

Equilibre liquide-vapeur et coefficients d'activités

Soutenu le : 20/06/2022

Membres du jury :

Président :	ABDOU Chaabane	MAA
Rapporteur :	MADANI Hakim	Professeur
Co-encadreur :	ZERFA Abdnour	/
Examineur :	FETIMI Abdelhalim	MAA

ANNEE UNIVERSITAIRE 2021/2022

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOSTEFA BENBOULAIID BATNA 2



FACULTE DE TECHNOLOGIE
Département de Génie Mécanique
Filière : Génie Mécanique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présenté
pour Obtenir le Diplôme de Master

Spécialité :
ENERGÉTIQUE
Par
Boukhlouf Mohamed Amine
Boukhoumane Mouloud
Thème

***Etude d'un cycle de réfrigération hybride constituée d'un éjecteur et
d'un absorbeur***

Soutenu le 03/07/2023

Encadré par : Pr. MADANI Hakim

Dr. ZERFA Abdnour

ANNEE UNIVERSITAIRE 2022/2023

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOSTEFA BENBOULAID BATNA 2



FACULTE DE TECHNOLOGIE

Département Génie des Procédés

Filière : Génie des Procédés



N° :/2023/GP/FT/UB2

Mémoire de Fin d'Etudes

Présenté

pour obtenir le Diplôme de **Master**

Spécialité :

GENIE CHIMIQUE

Elaboré par :

Nessah Mehdi

Zerfa Abderrazek

Thème

Approche ($\varphi - \gamma$) pour la détermination d'équilibre Liquide- vapeur

Soutenu le : 04/07/2023

Membres du jury :

Président : ABDOU Chaabane, MAA

Rapporteur : MADANI Hakim, Professeur

Co-encadreur : ZERFA Abdenour, /

Examineur : FETIMI Abdelhalim, MCB

ANNEE UNIVERSITAIRE 2022/2023

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOSTEFA BENBOU LAID BATNA 2



FACULTE DE TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT GÉNIE DES PROCÉDES
FILIÈRE : GÉNIE DES PROCÉDES



N° :/2024/GP/FT/UB2

Mémoire de Fin d'Etudes

Présenté
Pour obtenir le Diplôme de **Master**

Spécialité :
GENIE CHIMIQUE

Elaborés par :
Lamia SMAIHI
Aasma TIMIZAR

Thème

*Calcul d'équilibre liquide -vapeur en utilisant l'approche
 ϕ (équation d'état) + γ (UNIFAC)*

Soutenu le : 01/07/2024

Membres du jury :

Président : ABDOU Chaabane, MAA
Rapporteur : MADANI Hakim, Professeur
Co-encadreur : ZERFA Abdenour /
Examineur : FETIMI Abdelhalim, MCB

ANNEE UNIVERSITAIRE 2023/2024