



# Fluides frigorigènes

## Quel modèle thermodynamique choisir?

Patrice Paricaud

ENSTA-ParisTech, Université Paris Saclay, France

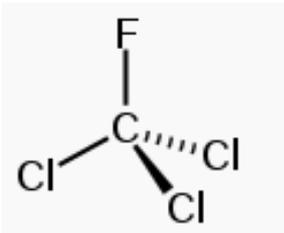
SFGP, Mines Paristech, 15 Mars 217

# Contexte

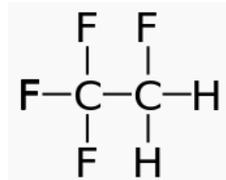
## Remplacement des HFC par les HFO

GWP < 150 (European directive for cars)

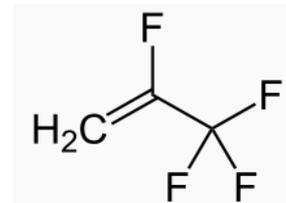
CFC R11  
GWP= 5430



HFC R134a  
GWP= 1430



HFO R1234yf  
GWP= 4

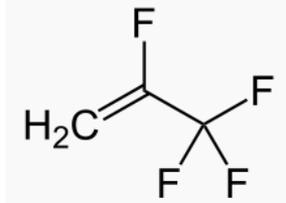


*GWP : Global Warming Potential*

# Objectif: trouver le meilleur réfrigérant pour une application donnée

Schilling et al. (2016)

Molecular structure



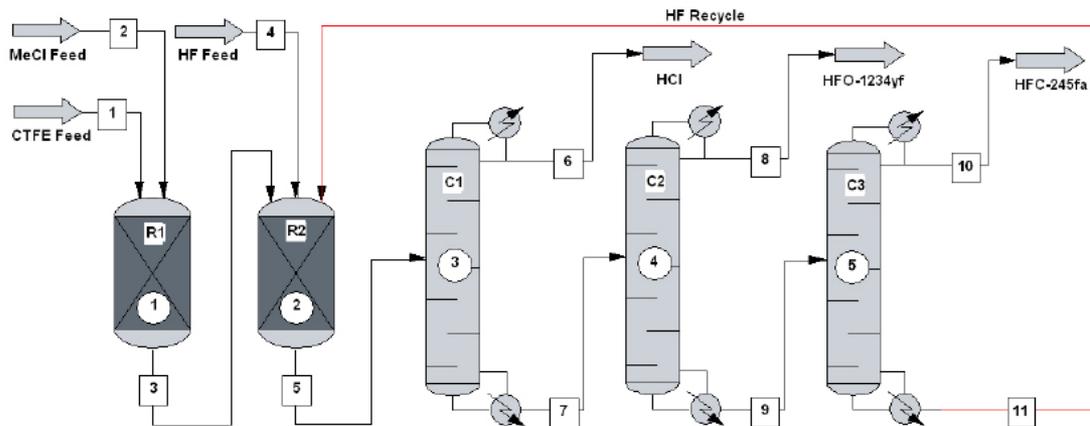
→ Pure compounds and mixtures



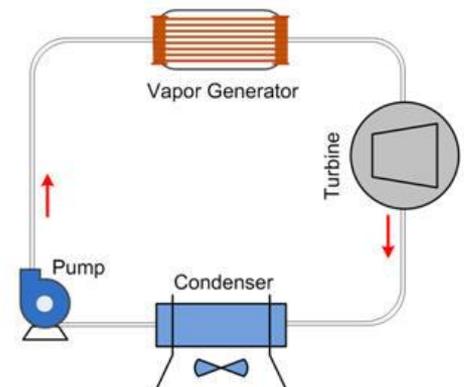
**Predictive models**

Thermodynamic properties, phase equilibria, transport properties

**Production processes of refrigerants**



**ORC, heat pumps, ...**  
Maximizing COP, minimizing costs



Ref: Baral, Minjares, ICCT

# Importance du modèle thermodynamique

- ❑ Predictions des équilibres de phase et propriétés thermodynamiques
  - Pression de vapeur, densités, VLE des mélanges, capacités calorifiques,
  
- ❑ Combination d'un modèle thermodynamique (equations d'état) avec des approches pour la prediction des propriétés de transport
  - Viscosités, conductivités thermiques: nécessite une grande precision du modèle thermodynamique pour la prediction des densités
  
- ❑ Utilisation de ces modèles dans les simulateurs de procédés (machines thermiques, échangeurs, procédés de production, ...) ou logiciels de CFD (comsol, ...)

# Modèles thermodynamiques disponibles (corps purs)

- Corrélations dépendant de la température (base de données type DIPPR)
  - Pressions de vapeur, densités, capacités calorifiques, conductivités thermique, viscosités => utilisées dans tous les simulateurs de procédés
- Equations d'état cubiques
  - PR, SRK, Patel-Teja, El Abbadi et al (2017).
  - Très simples d'utilisation: équations analytiques qui nécessitent ( $T_c$ ,  $P_c$ ,  $\omega$ )
  - Vérifient le point critique du corps pur. Très précises pour les pressions de vapeur. Sous-estiment la densité liquide. Possibilité d'amélioration avec une translation de volume.
- Autres: Lee-Kesler (basée sur la loi des états correspondants)

# Modèles thermodynamiques disponibles (corps purs)

## □ NIST REFPROP

Lemmon and Jacobsen, J. Phys. Chem. Rev. Data (2001)

- équations d'état « Helmholtz » multiparamétrique.

$$\phi = \frac{A}{RT} = \phi^{id} + \phi^r \quad \text{avec}$$

$$\phi^r = \sum_k N_k \tau^{l_k} \delta^{d_k} \exp[-\alpha_k (\delta - \epsilon_k)^{l_k}] \exp[-\beta_k (\tau - \gamma_k)^{m_k}]$$

$$\text{et:} \quad \tau = T^*/T \quad \delta = \rho/\rho^*$$

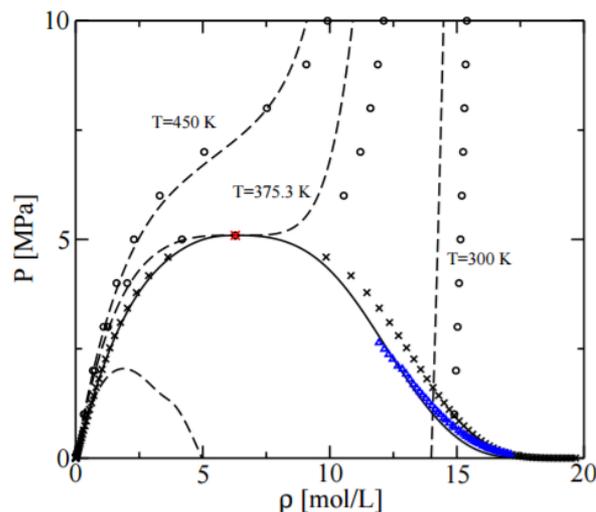
Autres équations d'état utilisées dans REFPROP:

- MBWR et Bender EoS (**Younglove and McLinden (1994)**), pour R14, R114, RC318
- ECS (extended corresponding state) EoS (**Huber and Ely (1994)**) : utilisée dans il y a peu de données expérimentales
- EoS spécifiques pour l'eau et le CO<sub>2</sub>.

# Modèles thermodynamiques disponibles (corps purs)

## □ NIST REFPROP

- Avantages: modèle thermodynamique cohérent: toutes les variables thermodynamiques sont cohérentes à l'énergie libre
- Modèle très précis, pouvant souvent être assimilé à des données expérimentales
- Inconvénients: pour certaines molécules, il peut y avoir de grands écarts avec les données expérimentales même pour les corps purs et les mélanges.



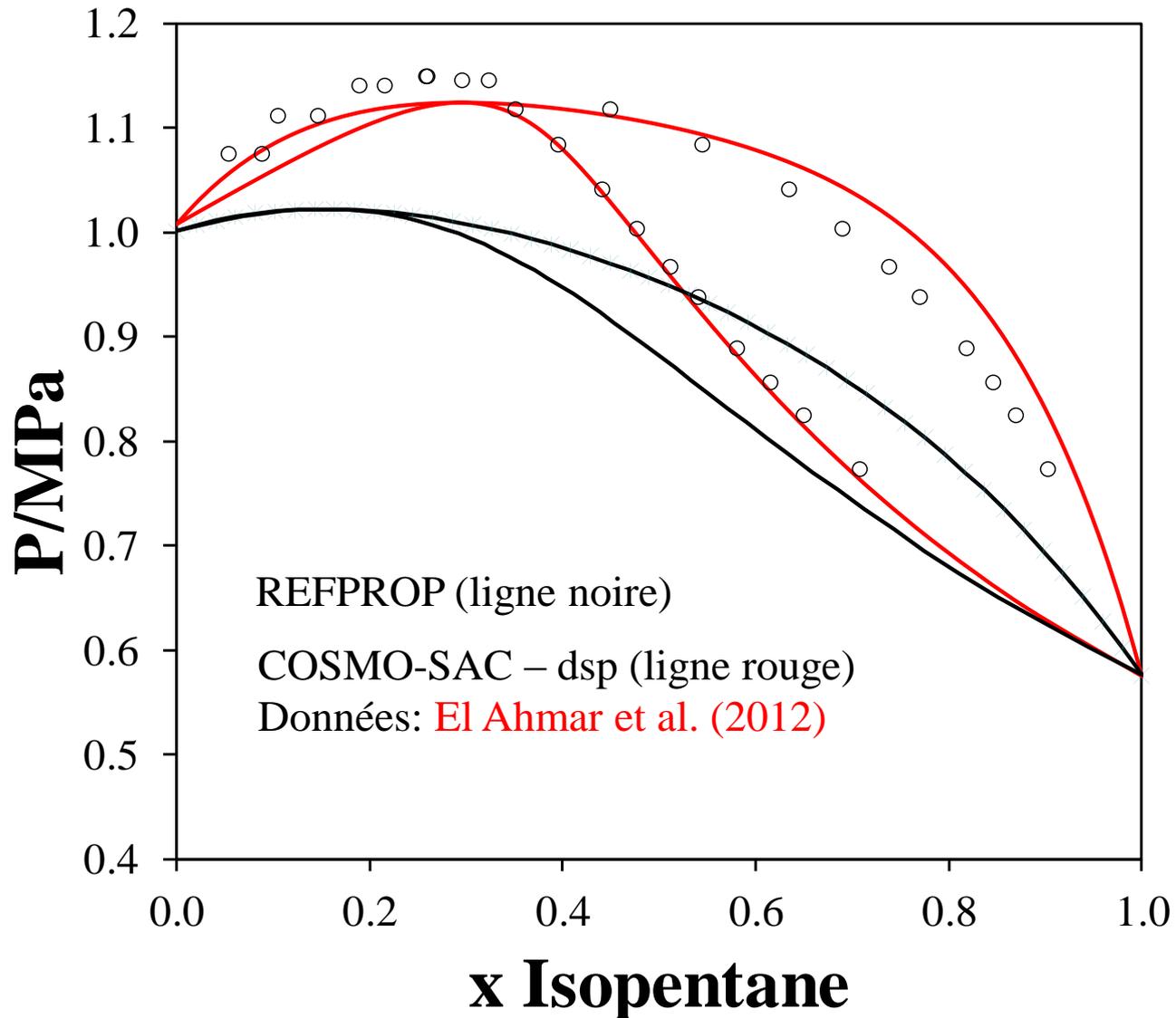
## Cas du R161

Symboles bleus: exp Data de [Han et al \(2011\)](#)

Symboles blancs: REFP

Lignes: équation d'état de types crossover ([Janecek et al. \(2015\)](#))

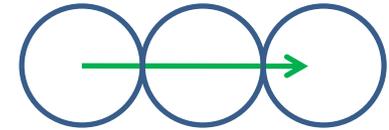
# Predictions du VLE du mélange R245fa + Isopentane à 363K



# Modèles thermodynamiques disponibles (corps purs)

□ Equations d'état de type SAFT: M-SAFT-Mie (Paricaud et al., 2016)

$$A = A^{ideal} + A^{res}$$

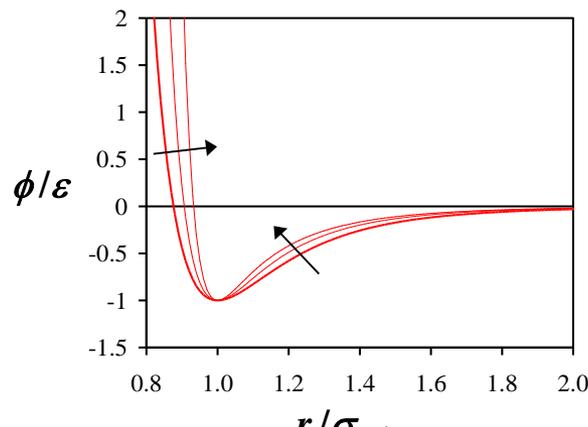


$$A^{res} = A^{Mono} + A^{chain} + A^{assoc} + A^{multipole}$$

$A^{multipole}$  : Expression de **Gray et al, Mol. Phys. (1985)**

## Mie intermolecular potential

$\lambda_r$  varies,  
 $\lambda_a$  fixed to 6



## Multipolar interactions

Gray et al, Mol. Phys. (1985)

- dipole-dipole,
- quadrupole-quadrupole,
- dipole-quadrupole

# Modèles thermodynamiques disponibles (corps purs)

## □ Equations d'état M-SAFT-Mie multipolaire (Paricaud et al., 2016)

### **Avantages:**

- modèle thermodynamique cohérent: toutes les variables thermodynamiques sont cohérentes à l'énergie libre
- Modèle très précis pour un grand nombre de propriétés thermodynamiques
- Modèle pouvant être prédictif pour les mélanges

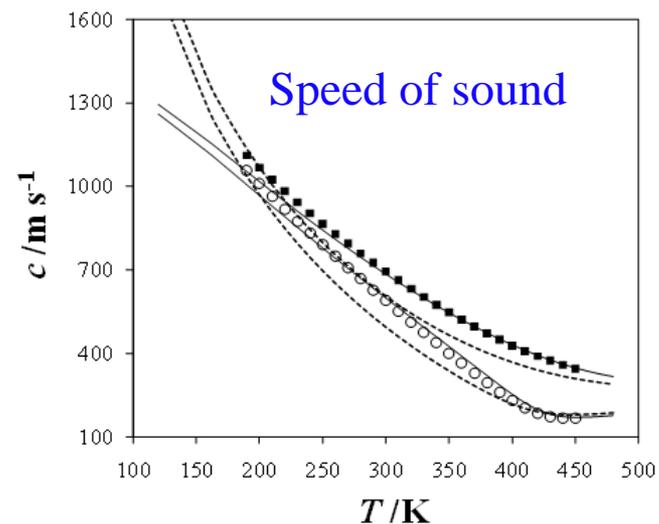
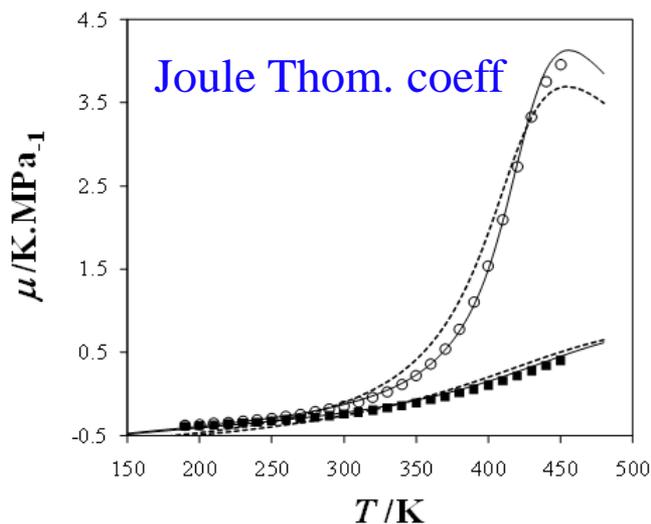
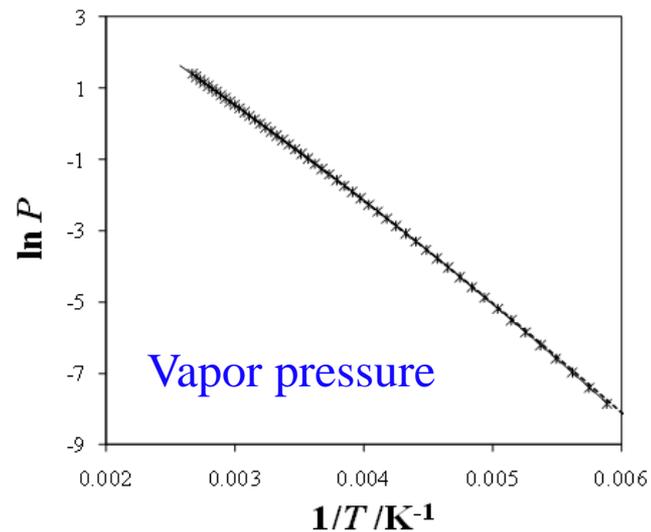
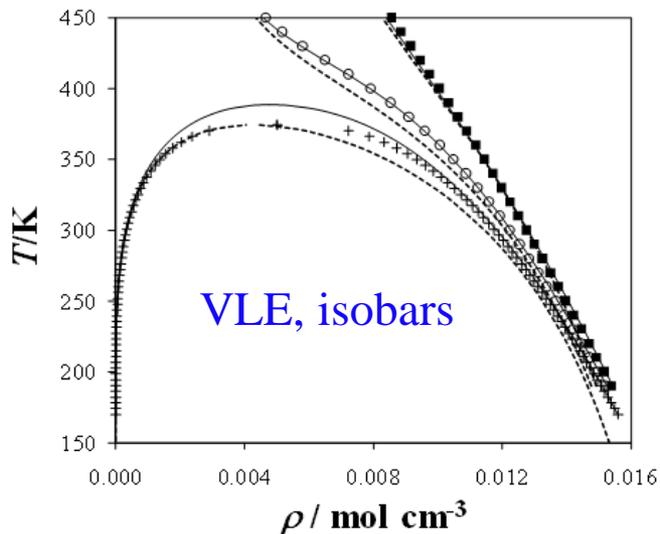
### **Inconvénients:**

- problème de représentation près des points critiques
- nécessite des données de densités liquides de corps purs pour ajuster les paramètres SAFT

# Modelling of Pure R134a: VLE + isobars at $P=10, 25\text{MPa}$

Symbols: NIST reprop

--- PR76  
— M-SAFT-Mie



# Modèles thermodynamiques disponibles (corps purs)

## □ Equations d'état de type crossover

- Modèles permettant une très bonne représentation de l'ensemble du domaine fluide, y compris la région critique
- Modèles vérifiant les lois d'échelles universelles dans la région critique
- Modèles basés sur une modification d'une équation d'état classique (cubique ou non cubique)

## Deux approches :

### □ Méthodes de type crossover (Sengers, Kiselev et al.)

$$A = \Delta A_{crit}(\Delta \bar{T}^*, \Delta \bar{\rho}^*) + A_{reg}(T, \rho) \quad \begin{array}{l} \text{Variables renormalisées} \\ \Delta T^* \rightarrow \Delta \bar{T}^*, \quad \Delta \rho^* \rightarrow \Delta \bar{\rho}^* \end{array}$$

### □ Méthodes de White (moins de paramètres mais lourdes en temps de calculs)

Basée sur la théorie de renormalisation de Wilson  $A_{n+1} = A_n + \delta A_n$  12

# Lois d'échelle et exposants critiques universels

Pression vs densité

$$\Delta P^* \propto (\Delta \rho^*)^\delta$$

Densités liquides et vapeur

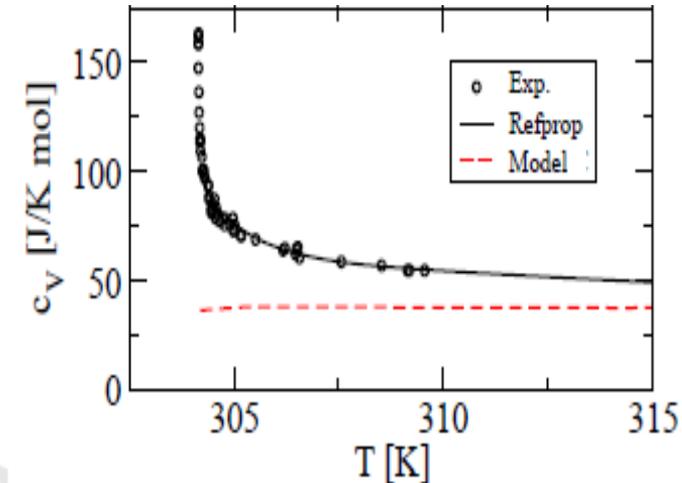
$$\rho_{liq}^* - \rho_{vap}^* \propto (\Delta T^*)^\beta$$

Compressibilité isotherme

$$\chi_T \propto (\Delta T^*)^{-\gamma}$$

Capacité calorifique ( $C_v$ )

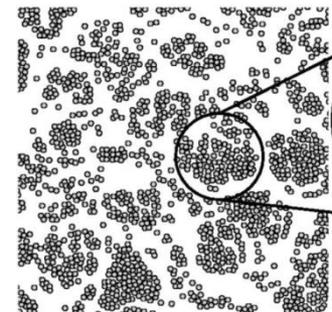
$$\Delta C_v^* \propto (\Delta T^*)^{-\alpha}$$



observés

EoS classiques

	observés	EoS classiques
$\alpha$	$0.110 \pm 0.003$	0
$\beta$	$0.326 \pm 0.002$	0.5
$\gamma$	$1.239 \pm 0.002$	1
$\delta$	$4.80 \pm 0.02$	3



Causes: fluctuations de densités très grandes, proche du point critique

# Équation SRK + crossover (approche de Kiselev)

□ Energie libre

Janecek et al., FPE (2015)

$$A = \Delta A_{crit} \left( \Delta \bar{T}^*, \Delta \bar{v}^* \right) + A_{reg}(T, v)$$

$$\text{avec } \Delta \bar{T}^* = \Delta T^* Y^{\frac{-\alpha}{2\Delta}} \quad \Delta \bar{v}^* = \Delta v^* Y^{\frac{\gamma-2\beta}{4\Delta}} + (\Delta v^* + 1) \Delta v_c^* Y^{\frac{2-\alpha}{2\Delta}}$$

$Y$ : fonction de crossover, dépendant de la distance  $q$  au point critique

$$\lim_{q \rightarrow \infty} Y(q) = 1 \quad \lim_{q \rightarrow 0} Y(q) = 0$$

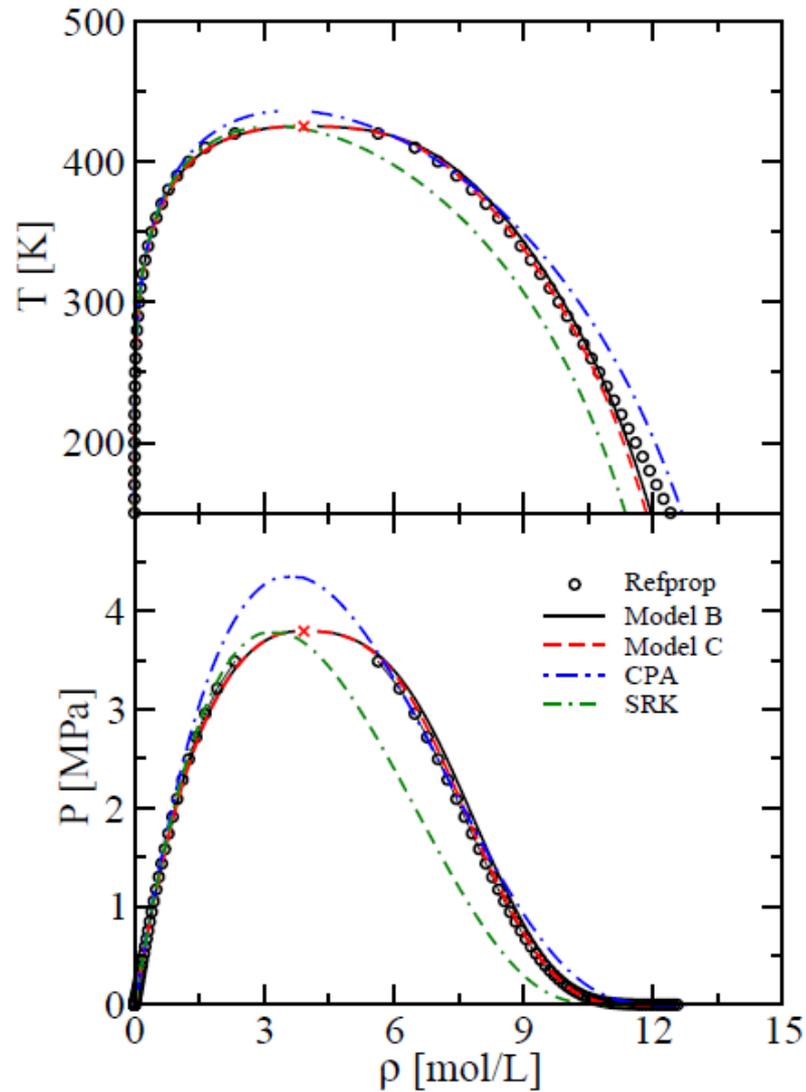
Ici on considère que  $Y(q) = \left( \frac{q}{1+q} \right)^{2\Delta}$

avec  $q$  solution de (modèle paramétrique sinusoidal)

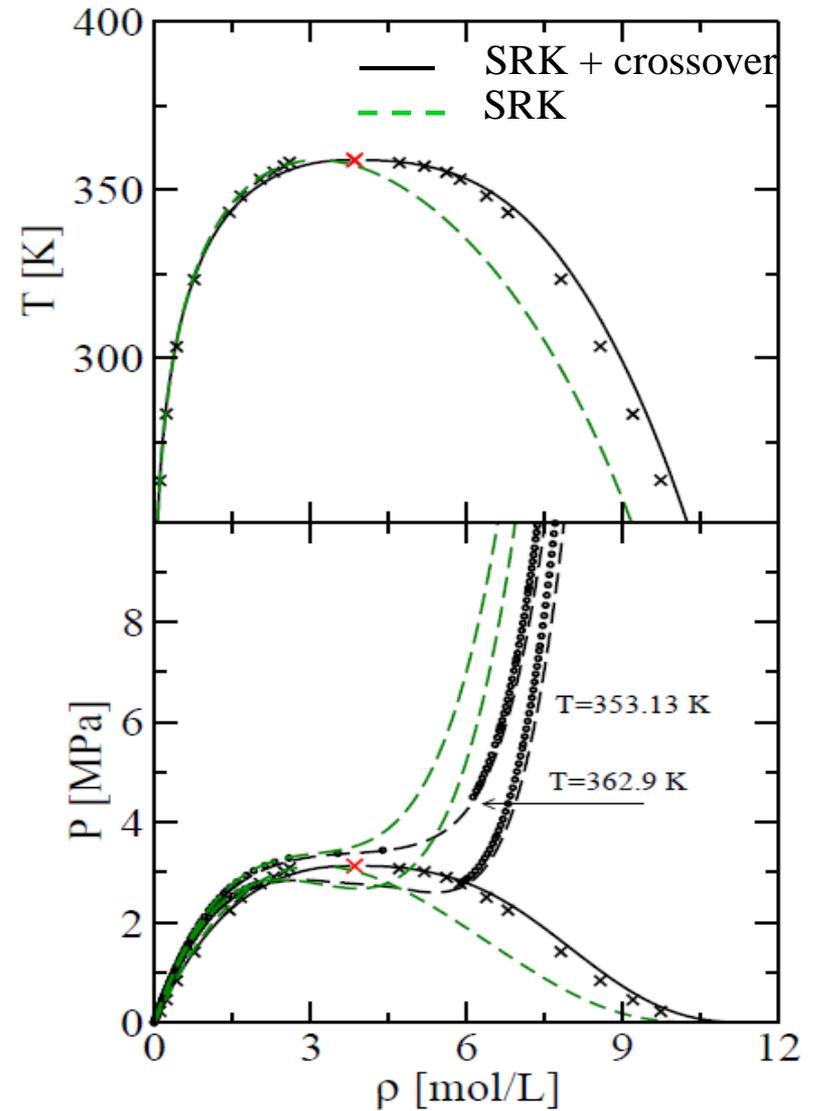
$$\left( q^2 - \frac{\Delta T^*}{G_i} \right) \left( 1 - \frac{p^2}{3b_{cr}^2} \left( 1 - \frac{\Delta T^*}{q^2 G_i} \right) \right) = \frac{b_{cr} f(\Delta v^*, \Delta T^*)}{G_i^\beta} Y^{\frac{1-2\beta}{\Delta}}$$

# Résultats : corps purs

n-butane



hexafluoropropene



# Prédictions des propriétés de Gaz Parfait (ideales)

Enthalpie:

$$H = H^{ideal} + H^{res} \quad \text{avec} \quad H^{ideal} = H_0 + \int_{T_0}^T c_p^{ideal} dT$$

Capacité calorifique

$$c_p = c_p^{ideal} + c_p^{res}$$

Comment calculer  $c_p^{ideal}(T)$  ?

=> Corrélations DIPPR (pointillés)

=> Méthodes de contributions de groupes (Joback-Reid, ....)

=> Calculs ab initio: avec ou sans rescaling des températures de vibration

# Prédictions des propriétés de Gaz Parfait (ideales)

Demenay et al, Int. J. Ref. in press (2017)

□ Fonction de partition d'une molécule isolée

$$Q = Q_{trans} Q_{rot} Q_{vib} Q_{elect} Q_{nucl}$$

□ capacité calorifique

$$c_v^{ideal} = c_v^{trans} + c_v^{rot} + c_v^{vib}$$

$$c_v^{vib} = R \sum_i \left( \frac{\Theta_i}{T} \right)^2 \frac{\exp(-\Theta_i / T)}{(1 - \exp(-\Theta_i / T))^2}$$

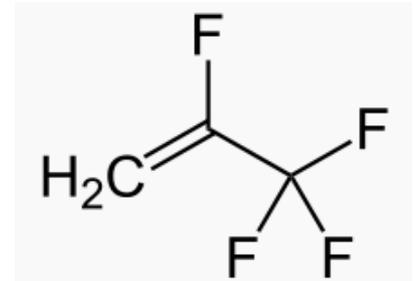
$\Theta_i$  : Vibrational temperatures predicted from ab initio calculation

$$c_p^{ideal} = c_v^{ideal} + R$$

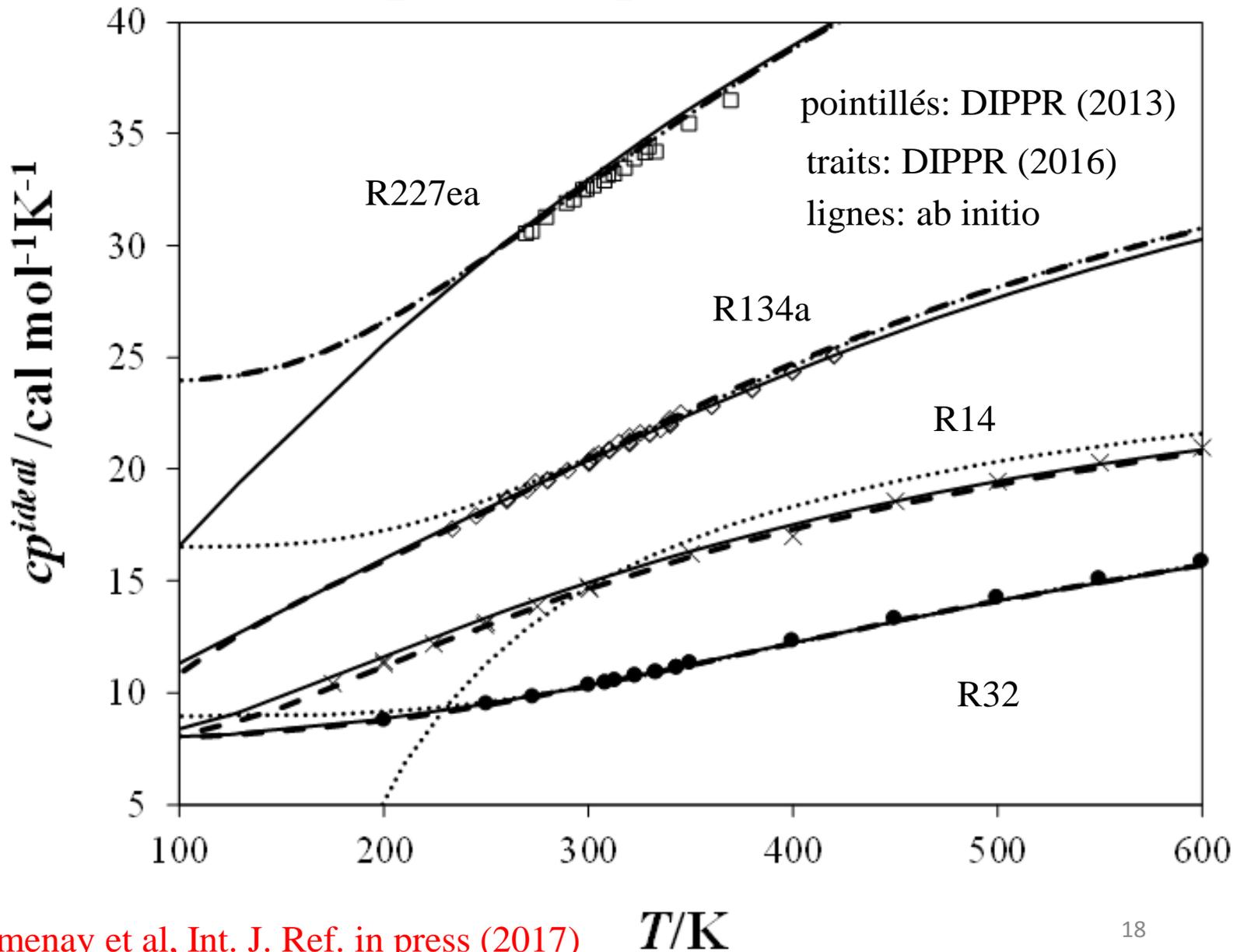
$$\Theta_i = f \times \Theta_{i,ab\ initio}$$

$f$  : universal factor for all molecules

R1234yf

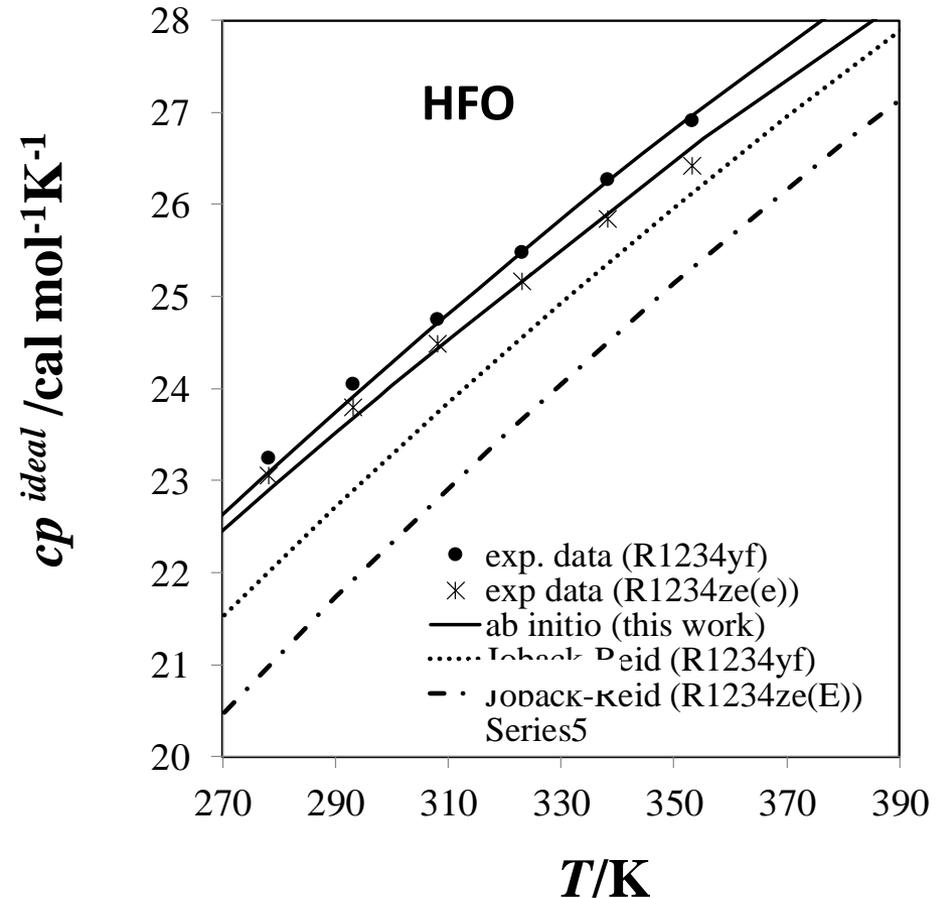
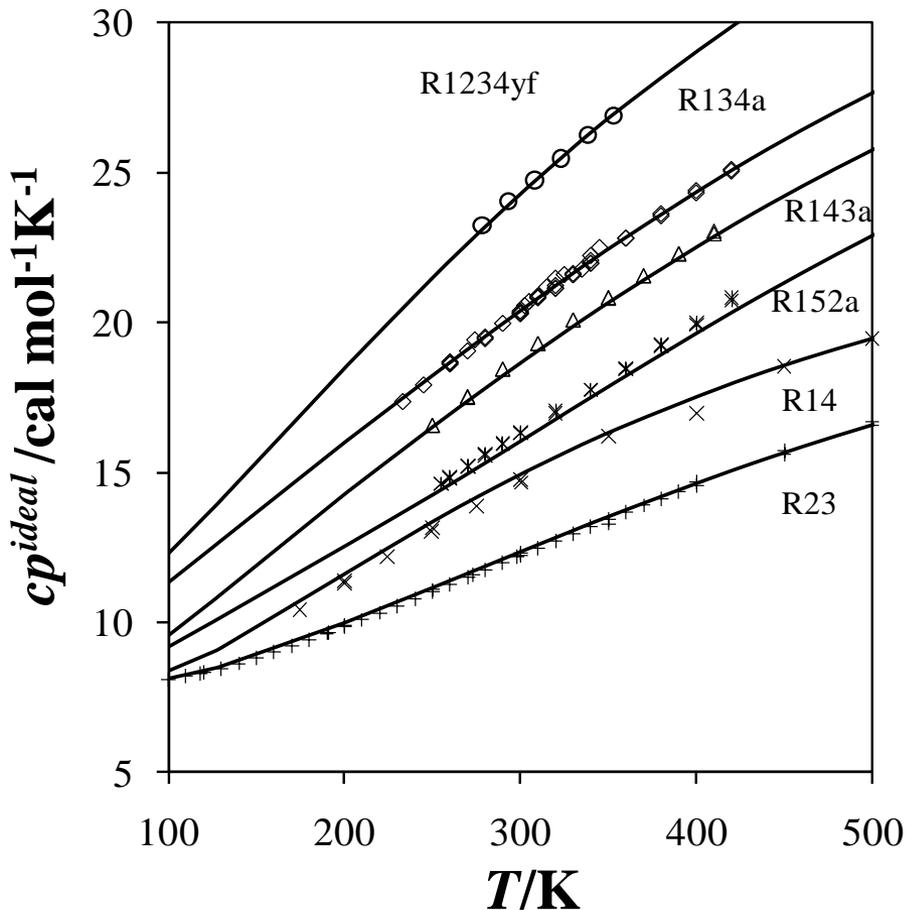


# Prédictions des Cp ideaux par calculs ab initio



# Prédictions des Cp ideaux de fluides frigorigènes par calculs ab initio + scaling des températures de vibration

Demenay et al, Int. J. Ref. in press (2017)



# Modèles thermodynamiques pour les mélanges

## □ Equations d'état

Utilisation de règles de mélanges et éventuellement de paramètres d'interactions binaire

- PPR78:  $k_{ij}$  prédit par méthodes de contributions de groupe
- Multipolaire M-SAFT-Mie:  $k_{ij} = 0$
- Refprop: nécessite des données expérimentales binaires

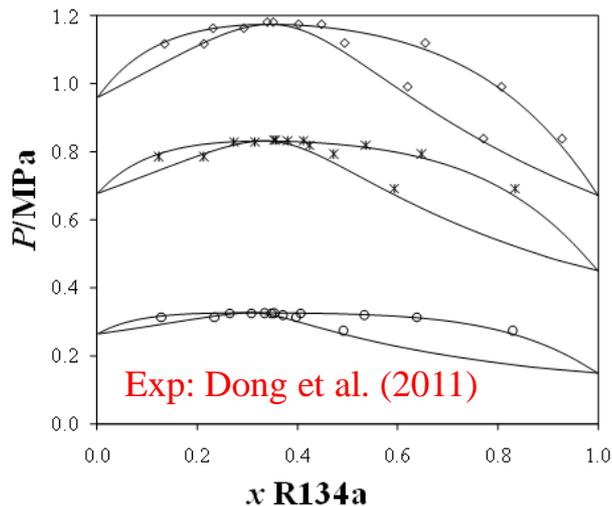
## □ Modèles à coefficients d'activité

- Valable à basses pressions (en dessous de 10bars)
- Combinaison possible avec une équation d'état (Huron-Viral, MHV2, WS, ..)
- Modèles empiriques (NRTL, UNIQUAC)
- Modèles prédictifs: UNIFAC, et COSMO (SAC et RS)

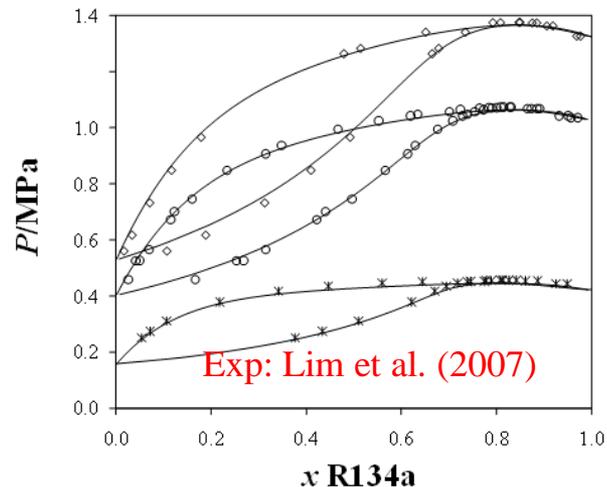
# Equation d'état SAFT-Mie multipolaire (M-SAFT-Mie)

Pas de paramètres d'interaction binaire  $k_{ij}=0$  (Paricaud et al., 2016)

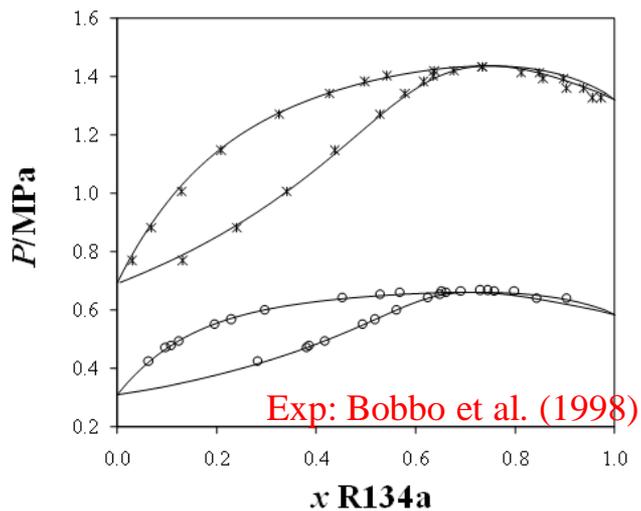
R134a + propane



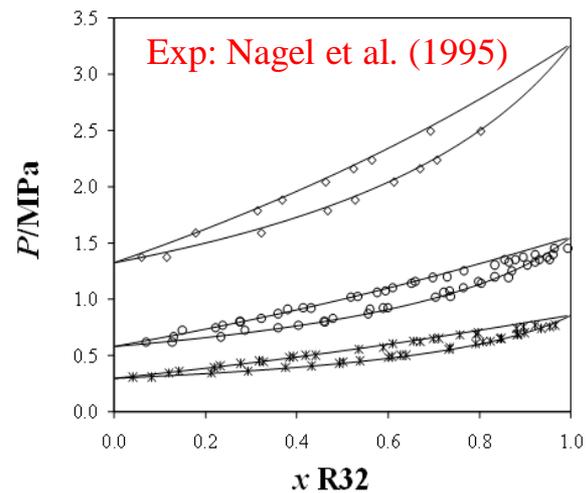
R134a + n-butane



R134a + isobutane



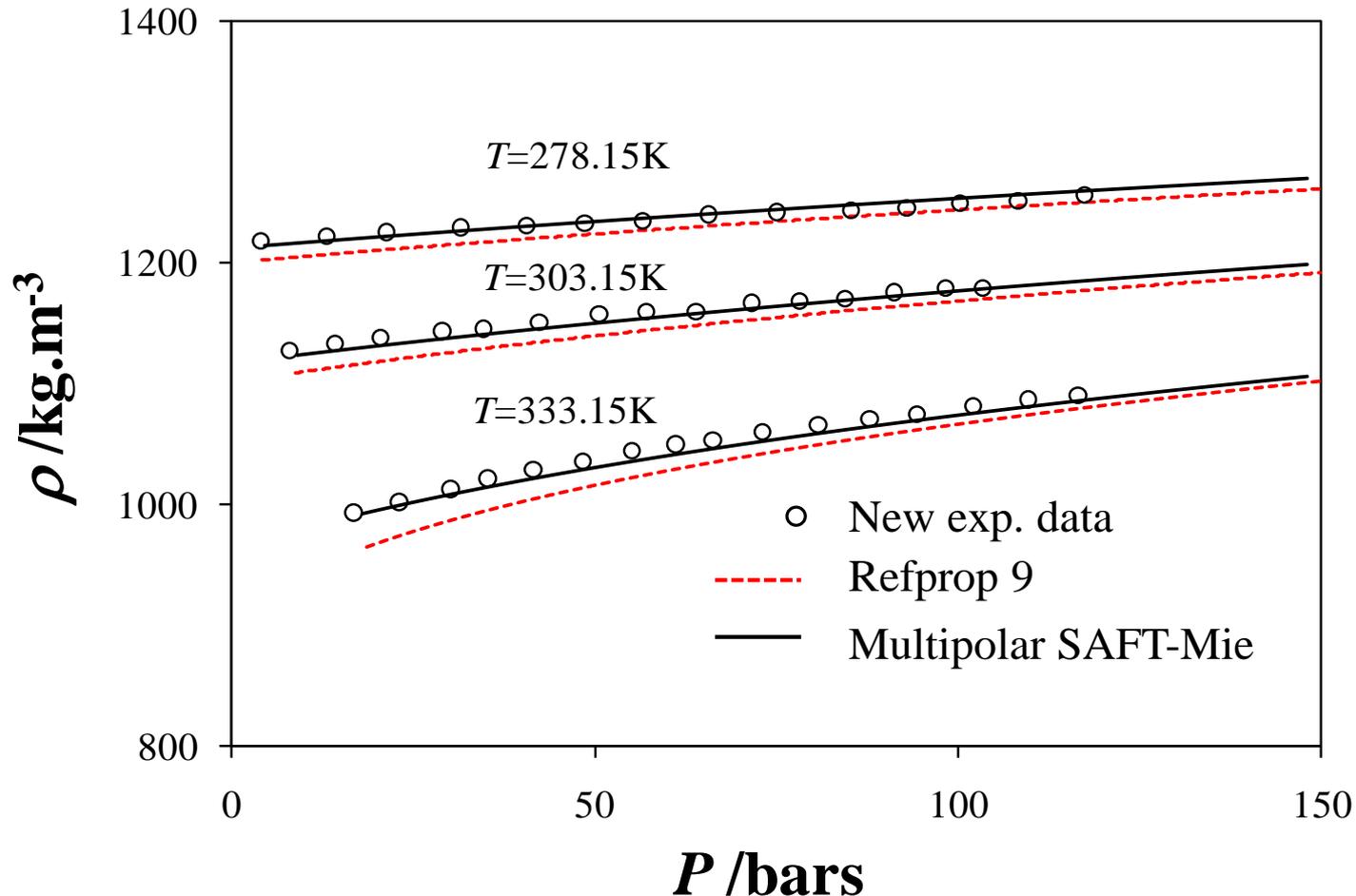
R134a + R32



# Densités du mélanges R1234yf+R134a

## Prédictions avec $k_{ij}=0$

46.4% R1234yf + 53.6% R134A

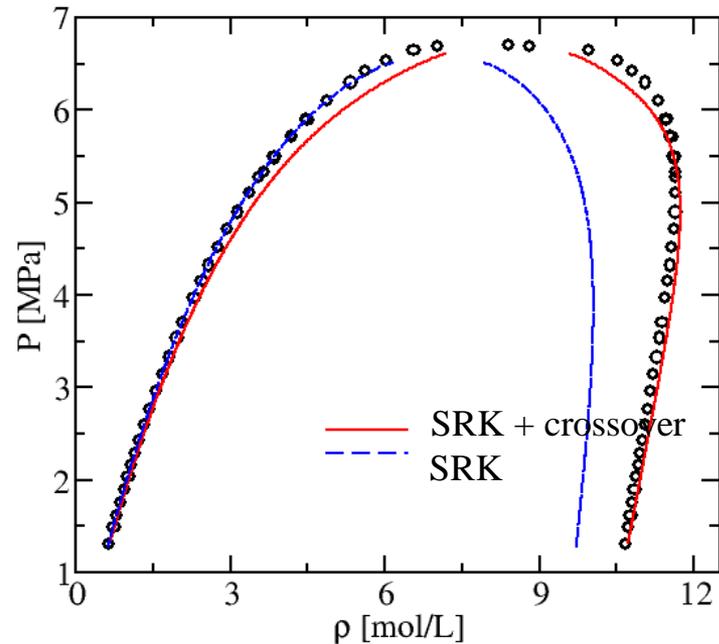
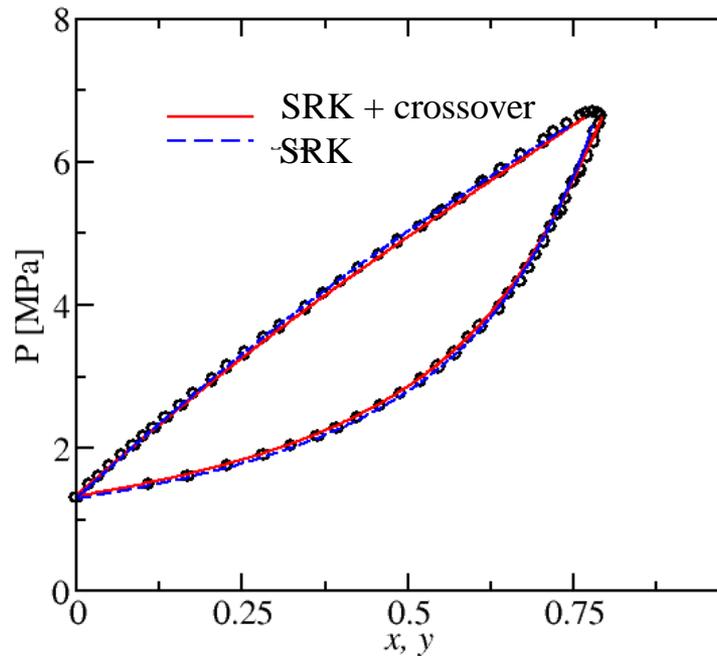


# Extension de l'équation SRK-crossover aux mélanges

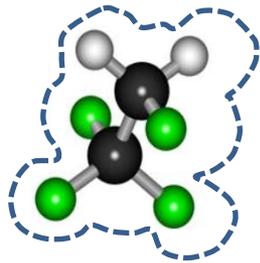
Approximations de Kiselev et Friend (règles de mélanges)

$$\frac{1}{G_i(x)} = \sum_i \frac{x_i}{G_i^{(i)}},$$

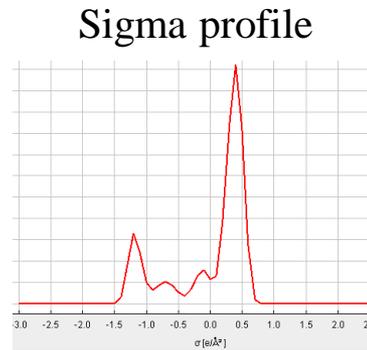
Mélanges CO<sub>2</sub>+propane à T=311K



# Predictions des VLE de mélanges avec COSMO-RS and COSMO-SAC - dsp



Ab initio cosmo  
calculation  
→



Analytical  
model  
→

$$\gamma_i = f(T, x_i)$$

□ COSMO-RS

Klamt and co. Cosmotherm 2010 (Version C21-0110)

□ COSMO-Sac - dsp

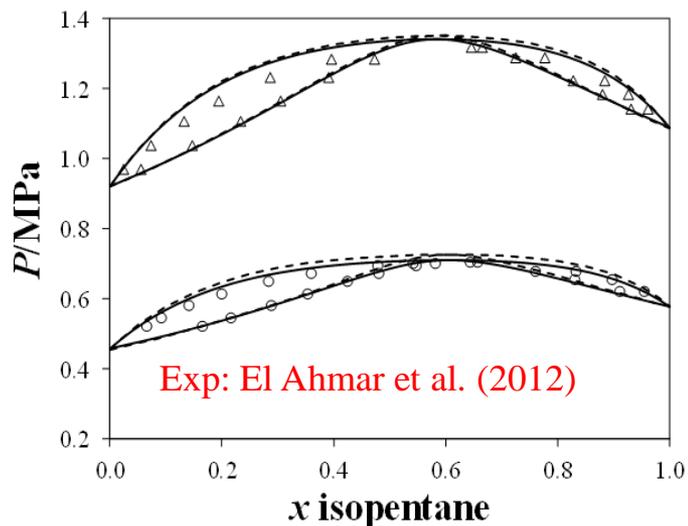
Hsieh et al., Fluid Phase Equilib. (2014)

$$G^{\text{ex}} = G^{\text{ex}}_{\text{COSMO-2010}} + G^{\text{ex}, \text{disp}} \quad \text{where} \quad G^{\text{ex}, \text{disp}} = RTA_{12}x_1x_2$$

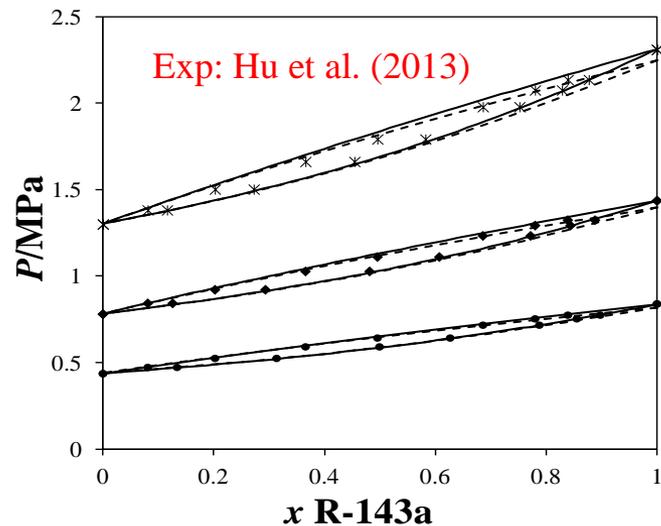
In this work, we refitted the contribution to F atoms (1 parameter).

# Predictions of VLE with COSMO-RS and COSMO-SAC - dsp

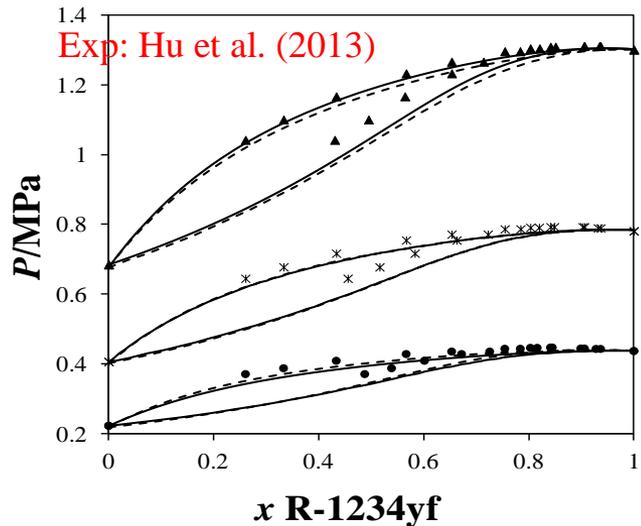
## R365mfc+isopentane



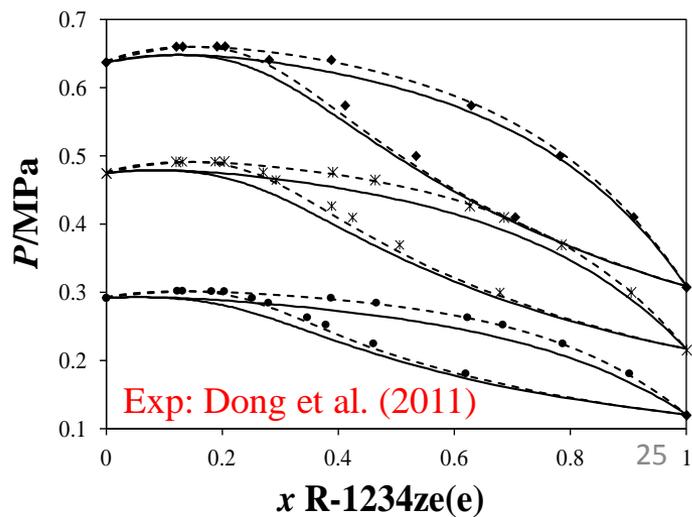
## R143a+R1234yf



## R1234yf+isobutane



## R1234ze(E) + propane

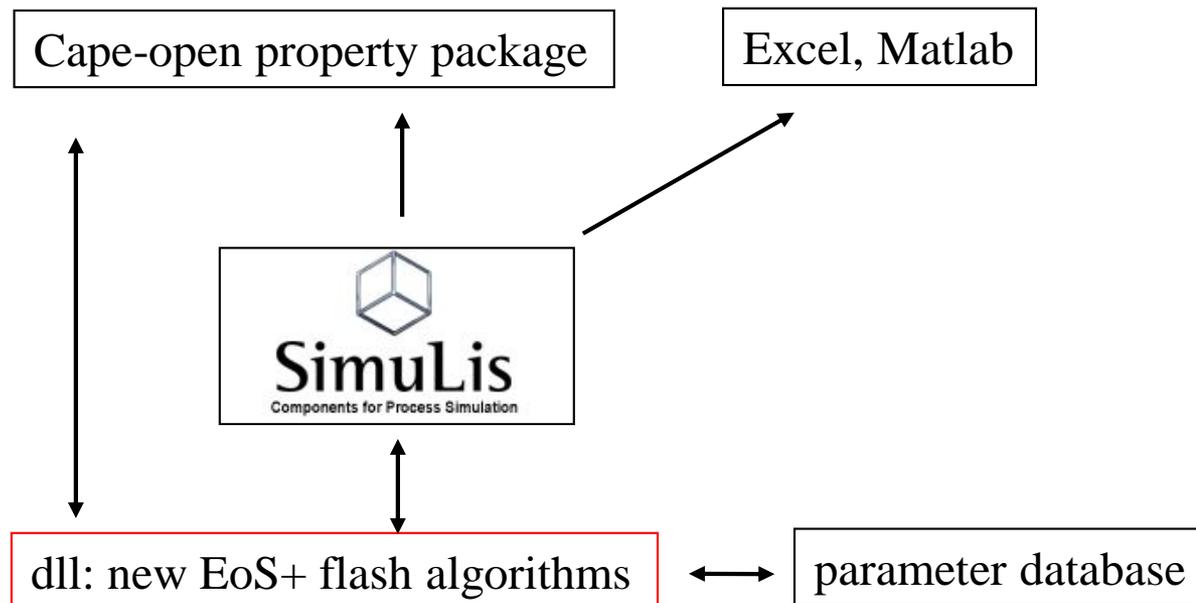
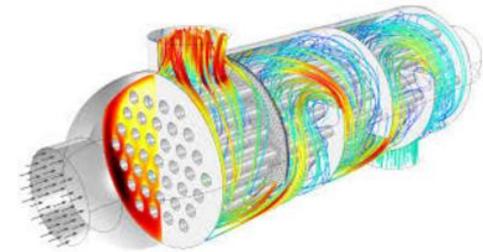


-- COSMO-RS  
— COSMO-SAC-dsp

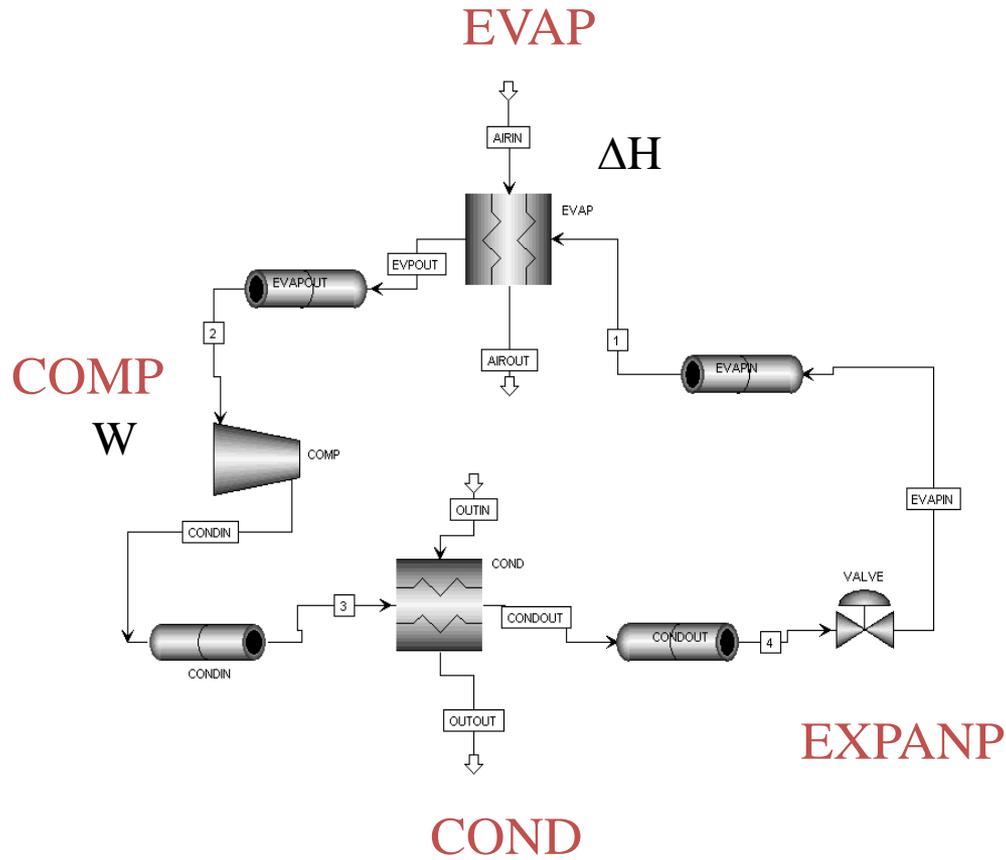
# Valorisation d'un nouveau modèle thermodynamique

Process simulation (prosim plus, aspen, gproms, chemcad, cofe, Dwsim...)

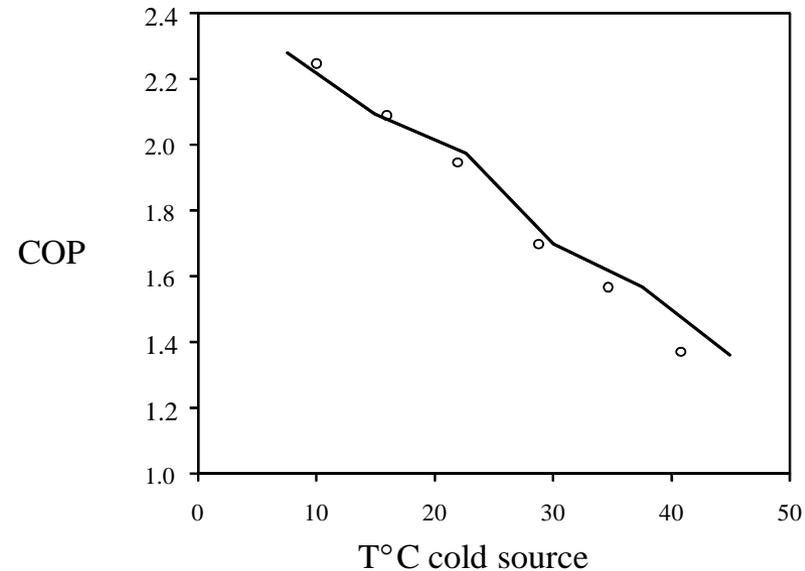
Logiciels de mécanique des fluides (CFD): COSMOL etc..



# Simulation d'une climatisation (fluide: R134a) avec Aspen plus et M-SAFT-Mie



$$\text{COP} = \Delta H / W$$



Data: Wang and Gu, Purdue University

# Conclusions

- ❑ De nombreux modèles existent, avec leurs avantages et inconvénients
- ❑ Très bonne description des données corps ave REFPROP (logiciel de reference). Bonne description avec les modèles de type SAFT dans les regions proches points critiques.
- ❑ Possibilité d'améliorations avec des approches de type crossover, au depend de la complexité du modèle.
- ❑ Mélanges: excellentes prédictions des VLE avec PPR78, M-SAFT-Mie
- ❑ Bonnes prédictions avec COSMO-RS et COSMO-SAC dsp: possibilité d'utiliser ces modèles comme générateurs de données pseudo-experimentales
- ❑ Envisager de coupler des modèles
- ❑ Quel que soit le modèle, celui-ci peut être valorisé en simulation de procédé ou dans des calculs de CFD.

# Acknowledgments

- ❑ J. Glorian, J. Janecek, O. Said, J. , M. Hafsi, S. K. Chalam, J. Deschamps L. Catoire (UCP lab, ENSTA-ParisTech),.
- ❑ J. Elabbadi, C. Coquelet, C. Houriez (CTP lab, Mines-ParisTech)
- ❑ O. Baudouin, L. Campagnolo (Prosim)
- ❑ G. Fuchs, A. Baba-Ahmed (Arkema).
- ❑ Funding: ANR (national scientific research association)