

Mesures et modélisation des propriétés thermophysiques : Besoins pour les applications énergétiques

Pascal Tobaly

Laboratoire CMGPCE - CNAM

Séminaire Fluides
Mines ParisTech 15 mars 2017

Besoins pour applications

Pascal
Tobaly
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

1 Motivation

2 Fluides purs

3 Mélanges

4 Conclusion

Besoins pour applications

Pascal
Tobaly
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

1 Motivation

2 Fluides purs

3 Mélanges

4 Conclusion

Normes environnementales

Directive F-Gaz

Besoins pour applications

Pascal
Tobaly
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

interdictions de mise sur le marché

équipement	seuil PRP	date interdiction
domestiques	150	2015
commerciaux hermétiquement scellés	2500	2020
Equipements fixes	150	2022
Centralisés multipostes (> 40 kW)	2500	2020
climatisation mobile	150	2022
climatisation bi-bloc >3Kg	750	2025

Normes environnementales

Directive F-Gaz

Besoins pour applications

Pascal
Tobaly
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

interdictions de mise sur le marché

équipement	seuil PRP	date interdiction
domestiques	150	2015
commerciaux hermétiquement scellés	2500	2020
Equipements fixes	150	2022
Centralisés multipostes (> 40 kW)	2500	2020
climatisation mobile	150	2022
climatisation bi-bloc >3Kg	750	2025

solutions pérennes ?

Besoins pour applications

Pascal Tobaly

-

Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

pistes envisagées

- Nouveaux fluides
 - HFO,
 - toxicité? , performances ?
 - produits de réaction ?

Besoins pour applications

Pascal
Tobaly
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

pistes envisagées

- Nouveaux fluides
 - HFO,
 - toxicité? , performances ?
 - produits de réaction ?
- Fluides « naturels »
 - CO₂, NH₃,
 - performances?, toxicité

Besoins pour applications

Pascal
Tobaly
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

pistes envisagées

- Nouveaux fluides
 - HFO,
 - toxicité? , performances ?
 - produits de réaction ?
- Fluides « naturels »
 - CO₂, NH₃,
 - performances?, toxicité
- Mélanges
 - CO₂ + ?
 - complexité

Propriétés nécessaires

exemple : Machine frigorifique

Besoins pour applications

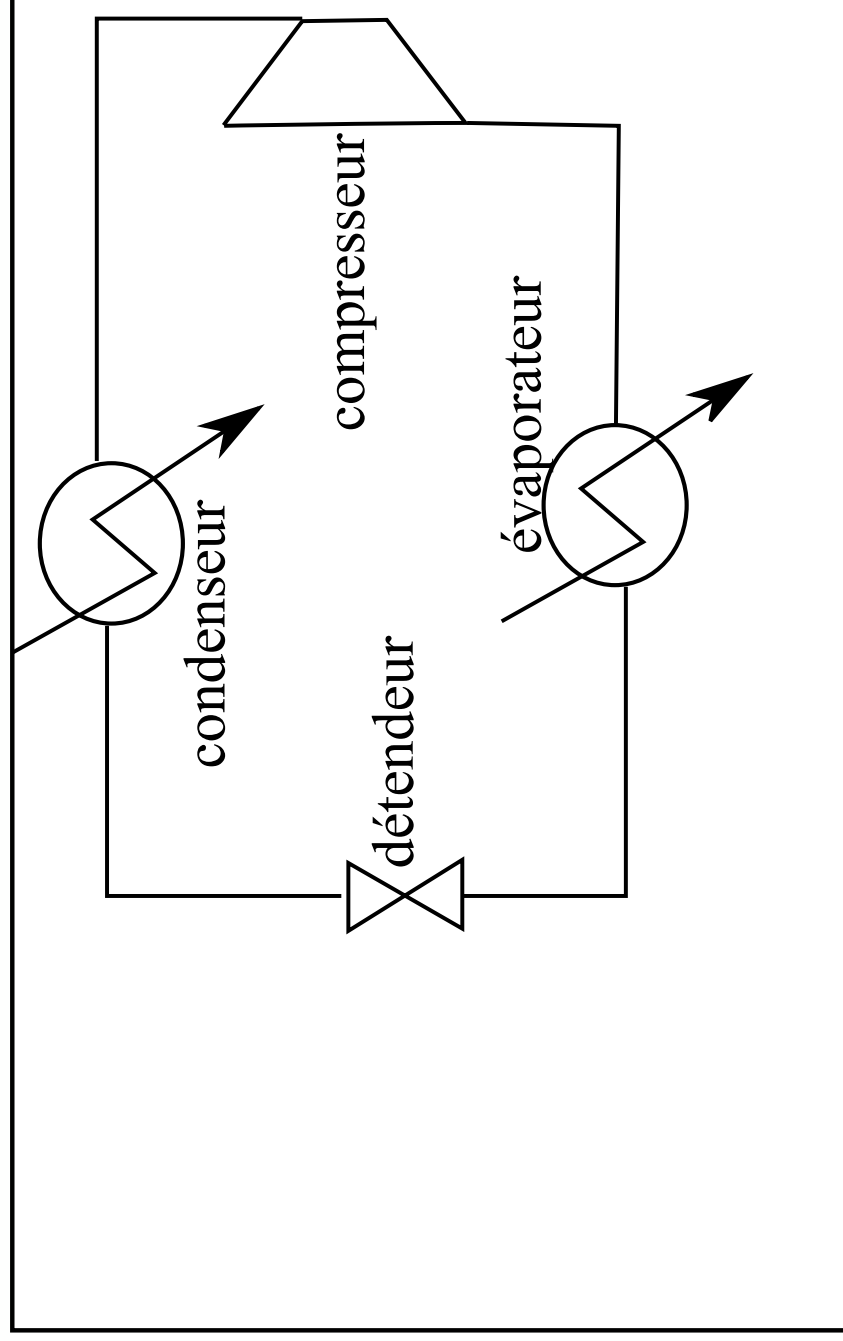
Pascal
Tobaly
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion



Propriétés nécessaires

exemple : Machine frigorifique

Besoins pour applications

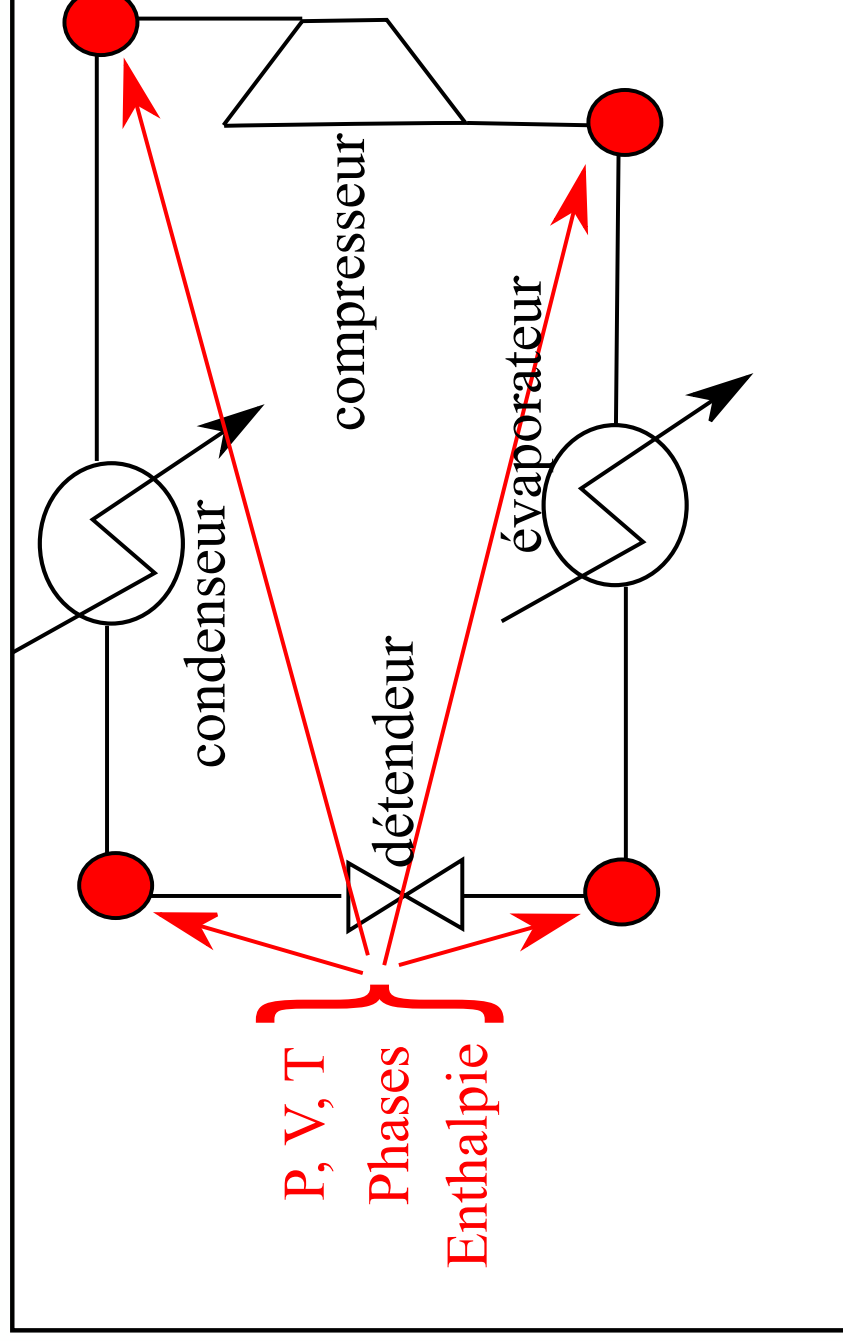
Pascal
Tobaly
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion



Propriétés nécessaires

exemple : Machine frigorifique

Besoins pour applications

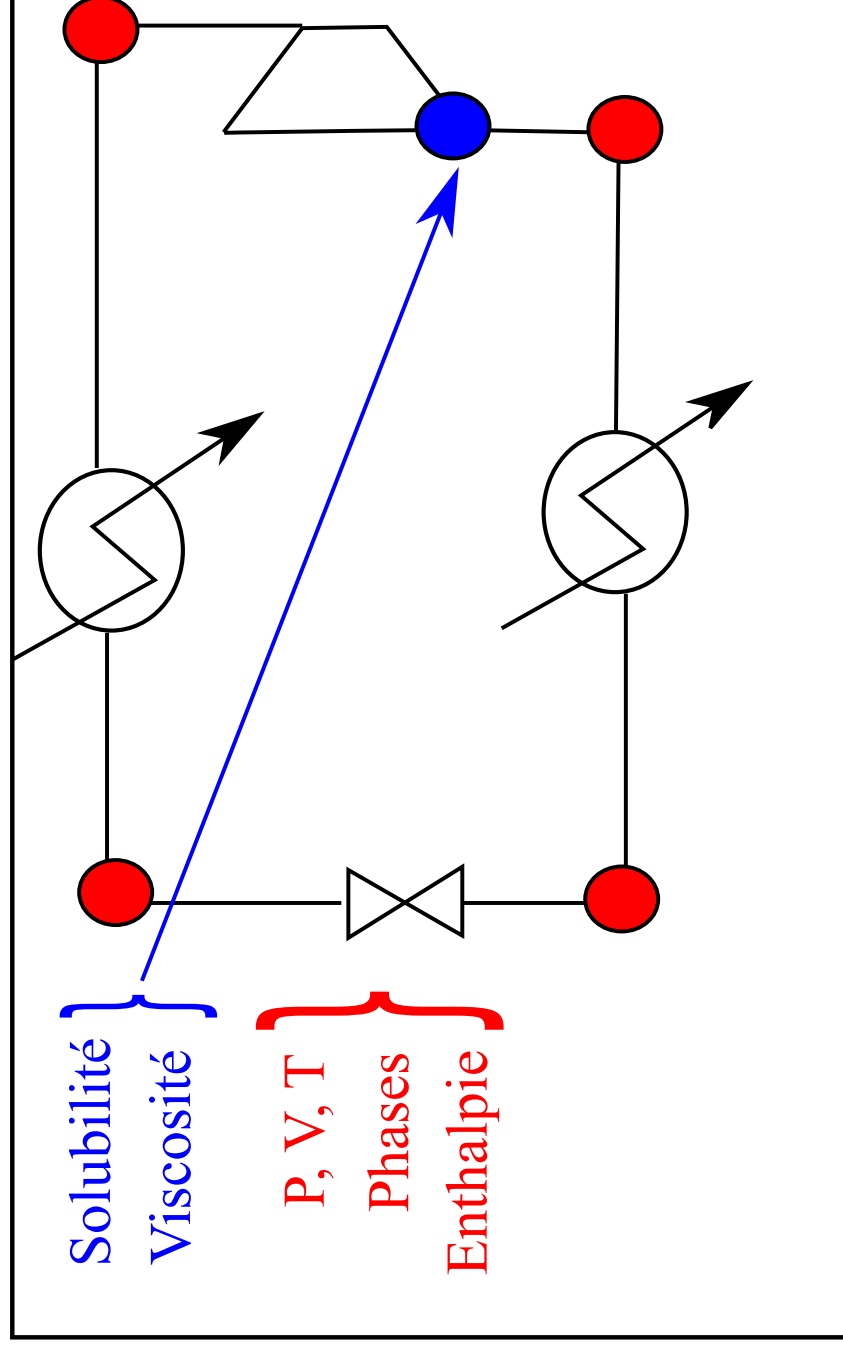
Pascal
Tobaly
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion



Propriétés nécessaires

exemple : Machine frigorifique

Besoins pour applications

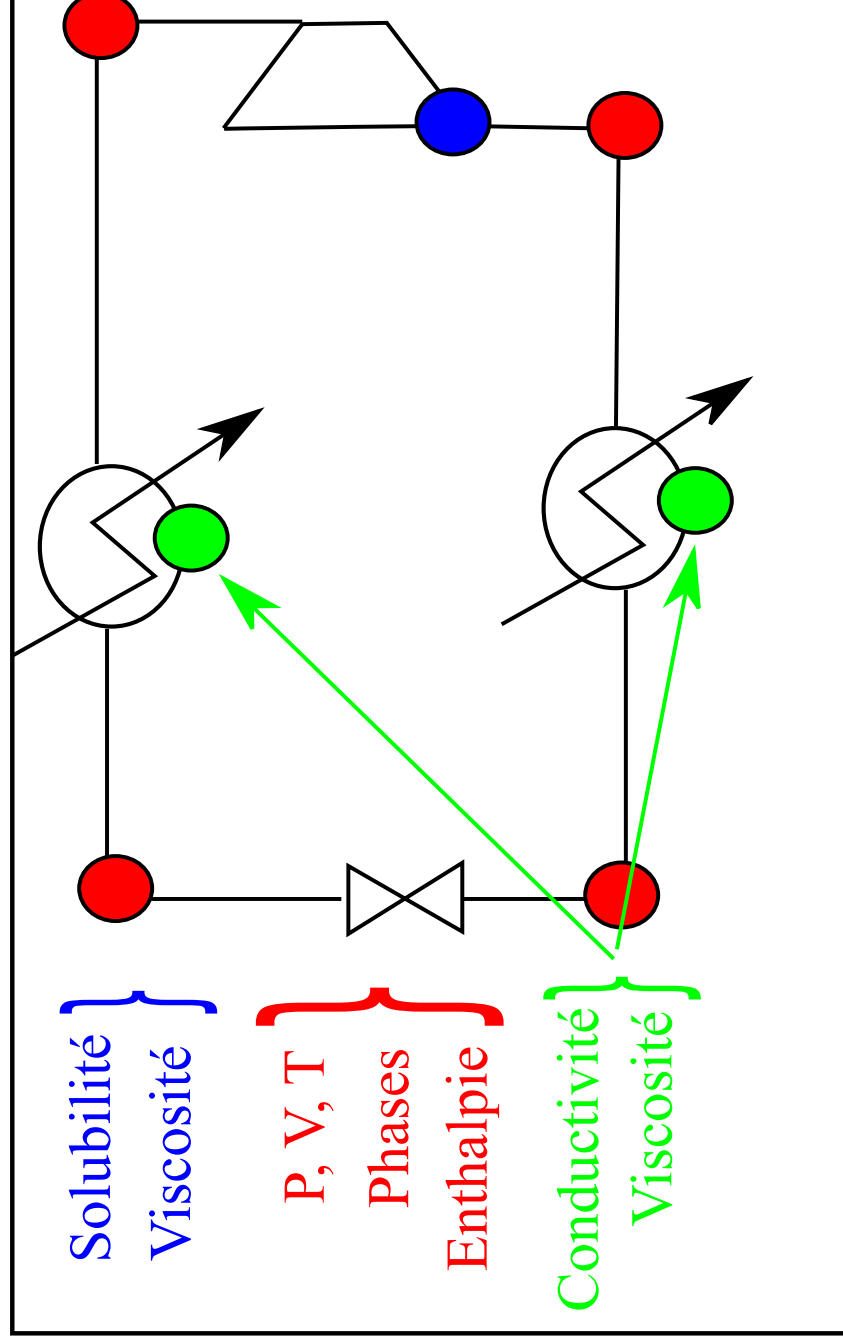
Pascal
Tobaly
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion



Besoins pour applications

Pascal
Tobaly
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

1 Motivation

2 Fluides purs

3 Mélanges

4 Conclusion

Besoins pour applications

Pascal
Tobaly
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

- type « REFPROP »
 - développées,
 - précises,
 - beaucoup de paramètres,
 - paramètres empiriques
 - beaucoup de données expérimentales

Besoins pour applications

Pascal
Tobaly
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

- type « REFPROP »
 - développées,
 - précises,
 - beaucoup de paramètres,
 - paramètres empiriques
 - beaucoup de données expérimentales
- Cubiques
 - simples,
 - peu précises,
 - peu de paramètres
 - contribution de groupe

Besoins pour applications

Pascal
Tobaly
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

- type « REFPROP »
 - développées,
 - précises,
 - beaucoup de paramètres,
 - paramètres empiriques
 - beaucoup de données expérimentales
- type SAFT
 - théorie de perturbation
 - chaînes moléculaires
 - Association (liaison hydrogène)
 - contribution de groupe
- Cubiques
 - simples,
 - peu précises,
 - peu de paramètres
 - contribution de groupe

Besoins pour applications

Pascal
Tobaly
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

- type « REFPROP »
 - développées,
 - précises,
 - beaucoup de paramètres,
 - paramètres empiriques
 - beaucoup de données expérimentales
- Cubiques
 - simples,
 - peu précises,
 - peu de paramètres
 - contribution de groupe
- type SAFT
 - théorie de perturbation
 - chaînes moléculaires
 - Association (liaison hydrogène)
 - contribution de groupe
- Simulation moléculaire
 - plus « physique »
 - détail des forces intermoléculaires
 - temps de calcul longs

Besoins pour applications

Pascal
Tobaly
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

- Modèles en Energie Libre

$$A = U - TS = A(T, V)$$

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$$

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$$

$$H = A + TS + PV$$

Besoins pour applications

Pascal
Tobaly

-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

- Modèles en Energie Libre

$$A = U - TS = A(T, V)$$

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$$

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$$

$$H = A + TS + PV$$

- REFPROP

$$a = \frac{A}{RT} = a^{id} + a^r$$

$$\alpha(\delta, \tau) = a(V, T)$$

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_c}$$

$$\tau = \frac{T_c}{T}$$

Modèle type « REFPROP »

contribution gaz parfait

Besoins pour applications

Pascal
Tobaly

-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

contribution gaz parfait

$$a^0 = h_0^0 + \int_{T_0}^T c_p^0 dT - RT - T \left[s_0^0 + \int_{T_0}^T \frac{c_p^0}{T} dT - R \ln \left(\frac{\rho T}{\rho_0 T_0} \right) \right]$$

$$\frac{c_p^0}{R} = 4 + \sum_{k=3}^6 v_k \frac{u_k^2 \exp(u_k)}{[\exp(u_k) - 1]^2}$$

Modèle type « REFPROP »

contribution gaz parfait

Besoins pour applications

Pascal
Tobaly

-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

contribution gaz parfait

$$a^0 = h_0^0 + \int_{T_0}^T c_p^0 dT - RT - T \left[s_0^0 + \int_{T_0}^T \frac{c_p^0}{T} dT - R \ln \left(\frac{\rho T}{\rho_0 T_0} \right) \right]$$

$$\frac{c_p^0}{R} = 4 + \sum_{k=3}^6 v_k \frac{u_k^2 \exp(u_k)}{[\exp(u_k) - 1]^2}$$

- 8 coefficients
- Données expérimentales

Besoins pour applications

Pascal
Tobaly
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

$$\alpha^r(\delta, \tau) = \sum N_k \delta^{d_k} \tau^{l_k} + \sum N_k \delta^{d_k} \tau^{l_k} \exp(-\delta^{l_k}) + \sum N_k \delta^{d_k} \tau^{l_k} \exp(-\eta_k(\delta - \varepsilon_k)^2 - \beta_k(\tau - \gamma_k)^2)$$

Table 4. Parameters and Coefficients of the Equation of State

k	N _k	t _k	d _k	l _k	η _k	β _k	γ _k	ε _k
1	0.042910051	1.00	4	-				
2	1.7313671	0.33	1	-				
3	-2.4516524	0.80	1	-				
4	0.34157466	0.43	2	-				
5	-0.46047898	0.90	2	-				
6	-0.66847295	2.46	1	1				
7	0.20889705	2.09	3	1				
8	0.19421381	0.88	6	1				
9	-0.22917851	1.09	6	1				
10	-0.60405866	3.25	2	2				
11	0.066680654	4.62	3	2				
12	0.017534618	0.76	1	-	0.963	2.33	0.684	1.283
13	0.33874242	2.50	1	-	1.977	3.47	0.829	0.6936
14	0.22228777	2.75	1	-	1.917	3.15	1.419	0.788
15	-0.23219062	3.05	2	-	2.307	3.19	0.817	0.473
16	-0.092206940	2.55	2	-	2.546	0.92	1.500	0.8577
17	-0.47575718	8.40	4	-	3.28	18.8	1.426	0.271
18	-0.017486824	6.75	1	-	14.6	547.8	1.093	0.948

- terme classique 42

coefficients

- correction critique : 28

coefficients

- total 70 coefficients

Modèle type « REFPROP »

Energie libre résiduelle

Besoins pour applications

Pascal
Tobaly
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

$$\alpha^r(\delta, \tau) = \sum N_k \delta^{d_k} \tau^{l_k} + \sum N_k \delta^{d_k} \tau^{l_k} \exp(-\delta^{l_k}) + \sum N_k \delta^{d_k} \tau^{l_k} \exp(-\eta_k(\delta - \varepsilon_k)^2 - \beta_k(\tau - \gamma_k)^2)$$

Table 4. Parameters and Coefficients of the Equation of State

k	N _k	t _k	d _k	l _k	η _k	β _k	γ _k	ε _k
1	0.042910051	1.00	4	-				
2	1.7313671	0.33	1	-				
3	-2.4516524	0.80	1	-				
4	0.34157466	0.43	2	-				
5	-0.46047898	0.90	2	-				
6	-0.66847295	2.46	1	1				
7	0.20889705	2.09	3	1				
8	0.19421381	0.88	6	1				
9	-0.22917851	1.09	6	1				
10	-0.60405866	3.25	2	2				
11	0.066680654	4.62	3	2				
12	0.017534618	0.76	1	-	0.963	2.33	0.684	1.283
13	0.33874242	2.50	1	-	1.977	3.47	0.829	0.6936
14	0.22228777	2.75	1	-	1.917	3.15	1.419	0.788
15	-0.23219062	3.05	2	-	2.307	3.19	0.817	0.473
16	-0.092206940	2.55	2	-	2.546	0.92	1.500	0.8577
17	-0.47575718	8.40	4	-	3.28	18.8	1.426	0.271
18	-0.017486824	6.75	1	-	14.6	547.8	1.093	0.948

- terme classique 42

coefficients

- correction critique : 28

coefficients

- total 70 coefficients

- beaucoup de données expérimentales

Modèle type « REFPROP » »

Données expérimentales :

Besoins pour applications

Pascal
Tobaly
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

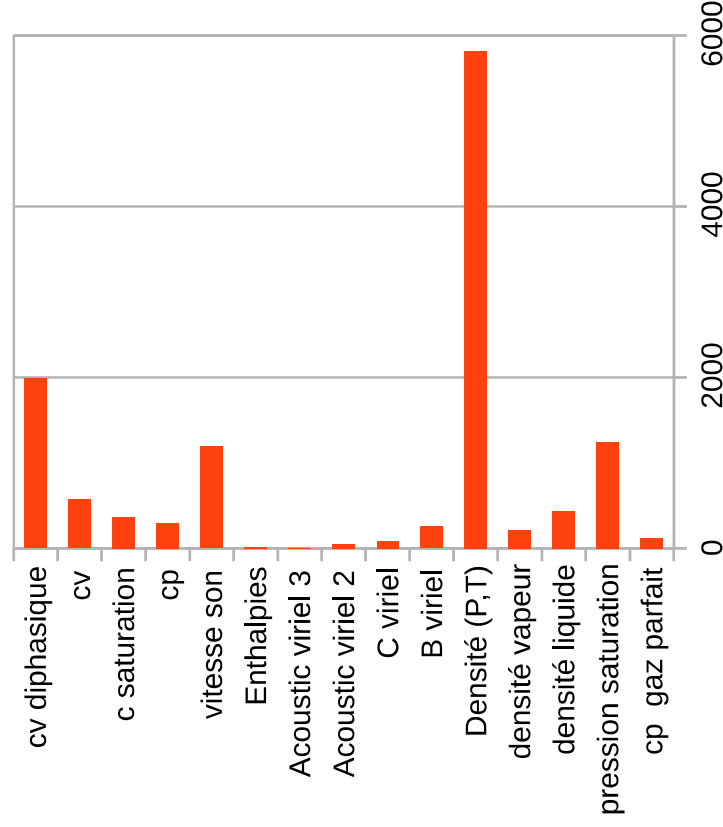
Mélanges

Conclusion

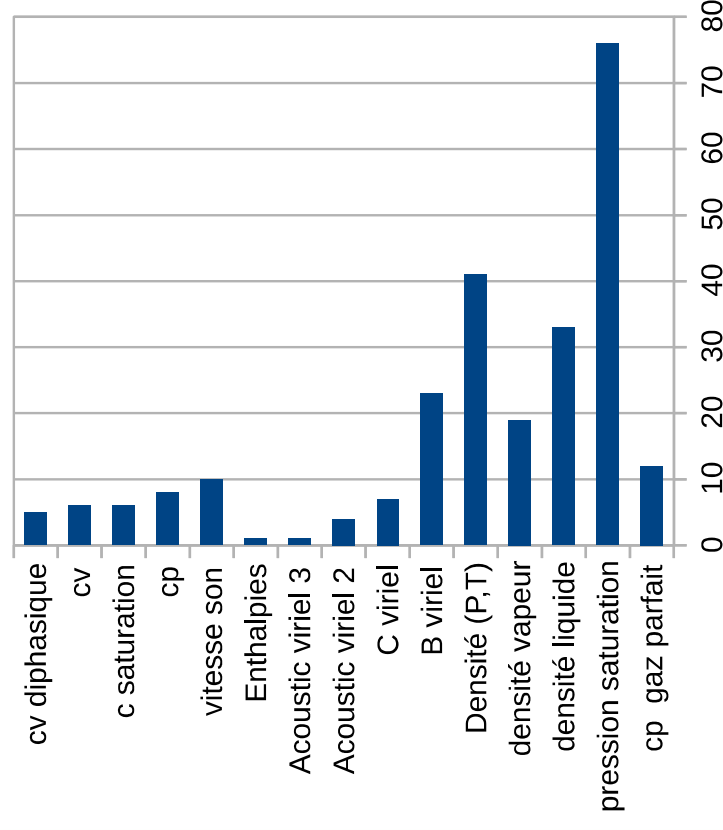
Exemple : Propane

- 12675 points de mesure
- 252 articles
- validité : 1100 K - 8000 bar

Nombre de points de mesure



nombre d'articles



Modèle type « REFPROP » »

Données expérimentales :

Besoins pour applications

Pascal
Tobaly

-
Cnam

Motivation

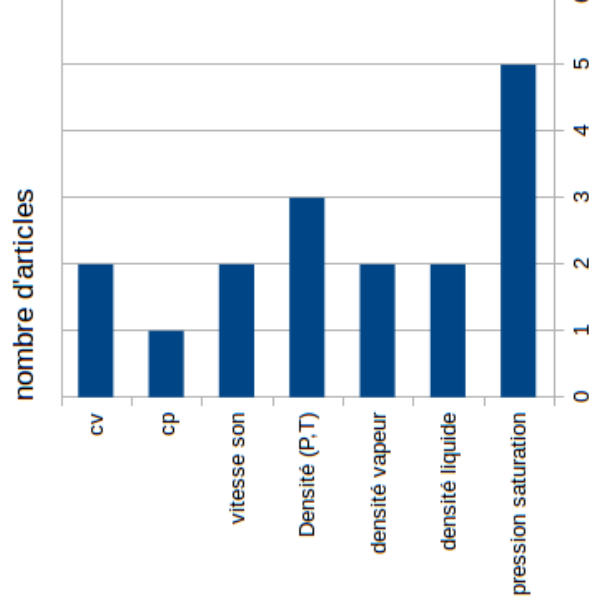
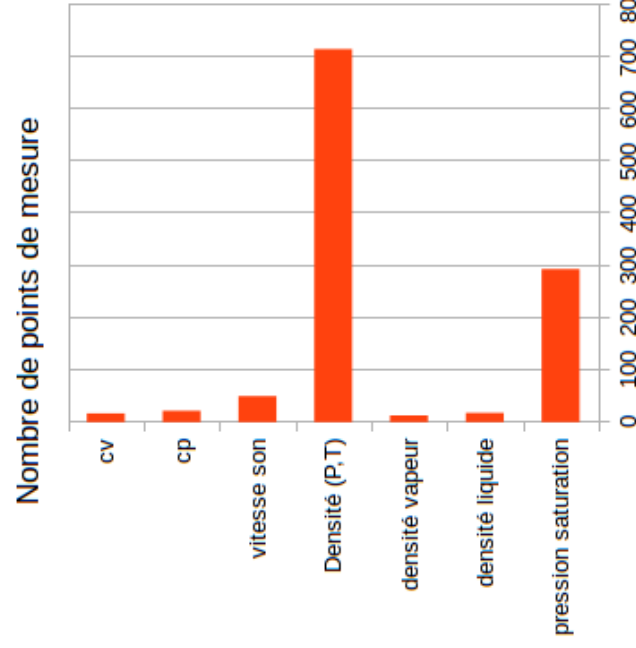
Fluides purs

Mélanges

Conclusion

Exemple : R1234yf

- 1130 points de mesure
- 17 articles
- validité : 400 K - 100 bar



Besoins pour applications

Pascal Tobaly

- Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

HITTING THE BOUNDS OF CHEMISTRY: LIMITS AND TRADEOFFS FOR LOW-GWP REFRIGERANTS

Mark O. McLinden^(a), J. Steven Brown^(b), Andrei F. Kazakov^(a), and Piotr A. Domanski^(c)

- 100 millions de composés
- toxicité, GWP, ODP
 - → 1728 composés
- performances : COP, Q_{vol}
 - → 21 fluides potentiels
 - souvent inflammables
- Conclusion : pas de fluide « miracle »

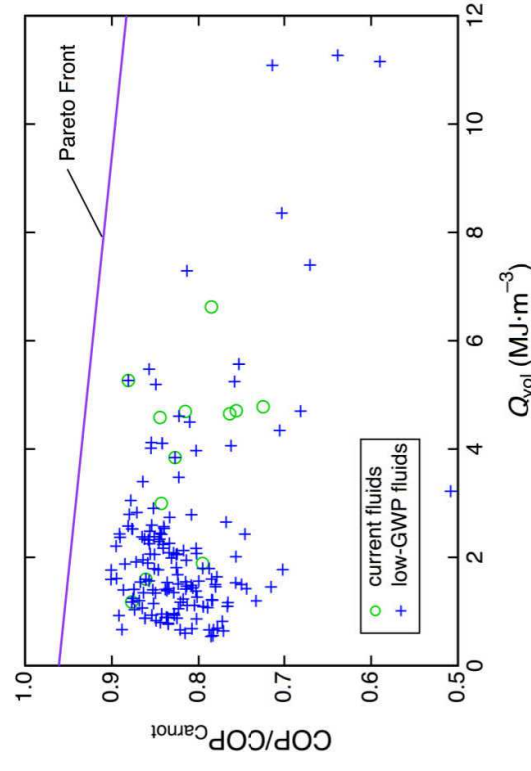


Figure 2. Ratio of COP to Carnot COP in the ideal vapor-compression cycle.

Besoins pour applications

Pascal Tobaly

- Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

HITTING THE BOUNDS OF CHEMISTRY: LIMITS AND TRADEOFFS FOR LOW-GWP REFRIGERANTS

Mark O. McLinden^(a), J. Steven Brown^(b), Andrei F. Kazakov^(a), and Piotr A. Domanski^(c)

- 100 millions de composés
- toxicité, GWP, ODP
 - → 1728 composés
- performances : COP, Q_{vol}
 - → 21 fluides potentiels
 - souvent inflammables
- Conclusion : pas de fluide
« miracle »

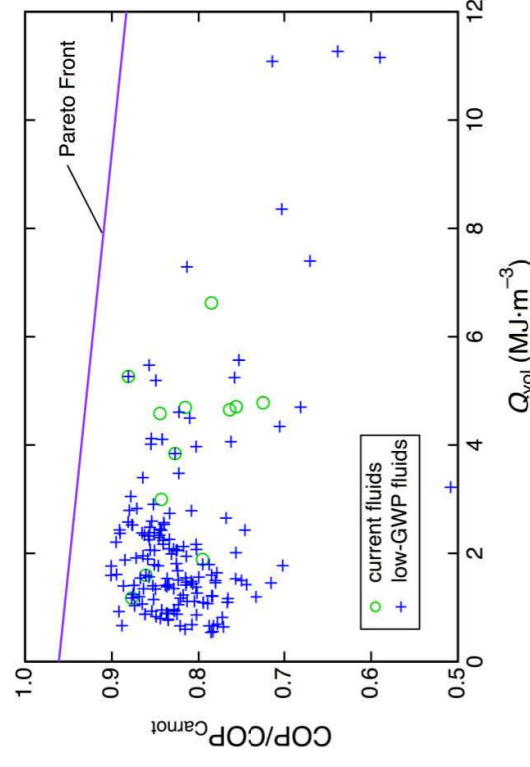


Figure 2. Ratio of COP to Carnot COP in the ideal vapor-compression cycle.

Besoins pour applications

Pascal
Tobaly

-

Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

- NH_3
 - Avantages
 - $GWP=0$
 - $ODP=0$
 - Grand ΔH
 - Inconvénients
 - toxique
 - corrosif

Besoins pour applications

Pascal
Tobaly

-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

- NH_3
 - Avantages
 - GWP=0
 - ODP=0
 - Grand ΔH
 - Inconvénients
 - toxique
 - corrosif
- H_2O
 - Avantages
 - GWP=0
 - ODP=0
 - Grand ΔH
 - Inconvénients
 - Solide à $0^\circ C$
 - grands volumes

Besoins pour applications

Pascal
Tobaly

-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

- NH_3
 - Avantages
 - $GWP=0$
 - $ODP=0$
 - Grand ΔH
 - Inconvénients
 - toxique
 - corrosif
 - H_2O
 - Avantages
 - $GWP=0$
 - $ODP=0$
 - Grand ΔH
 - Inconvénients
 - Solide à $0^\circ C$
 - grands volumes
-
- CO_2
 - Avantages :
 - $GWP=1$
 - $ODP=0$
 - Non toxique

Besoins pour applications

Pascal Tobaly

-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

- NH_3
 - Avantages
 - $GWP=0$
 - $ODP=0$
 - Grand ΔH
 - Inconvénients
 - toxique
 - corrosif
- H_2O
 - Avantages
 - $GWP=0$
 - $ODP=0$
 - Grand ΔH
 - Inconvénients
 - Solide à $0^\circ C$
 - grands volumes
- CO_2
 - Avantages :
 - $GWP=1$
 - $ODP=0$
 - Non toxique
 - Inconvénients
 - T_c bas ($304 K$)
 - cycles trans critiques
 - Faibles COP
 - Pressions élevées ($100 - 150 bar$)

Besoins pour applications

Pascal Tobaly

-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

• NH_3

- Avantages
 - $GWP=0$
 - $ODP=0$
 - Grand ΔH
- Inconvénients
 - toxique
 - corrosif

• H_2O

- Avantages
 - $GWP=0$
 - $ODP=0$
 - Grand ΔH
- Inconvénients
 - Solide à $0^\circ C$
 - grands volumes

CO_2

- Avantages :
 - $GWP=1$
 - $ODP=0$
 - Non toxique
- Inconvénients
 - T_c bas ($304 K$)
 - cycles trans critiques
 - Faibles COP
 - Pressions élevées ($100 - 150 bar$)

→ Mélanges $CO_2 + X$

Besoins pour applications

Pascal
Tobaly
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

1 Motivation

2 Fluides purs

3 Mélanges

4 Conclusion

Besoins pour applications

Pascal Tobaly

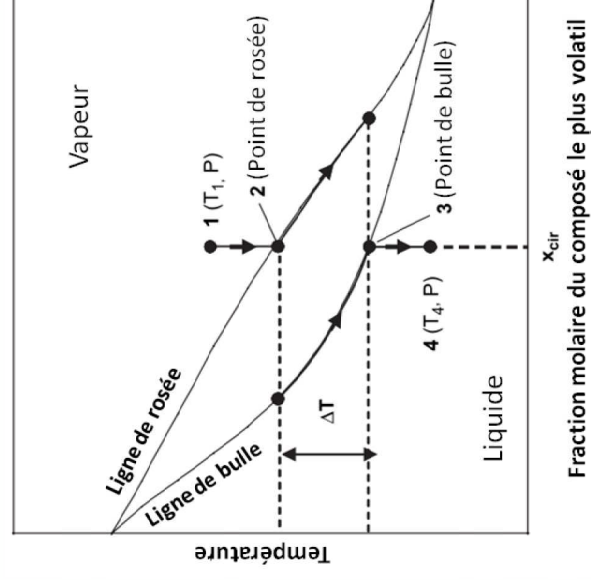
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion



Besoins pour applications

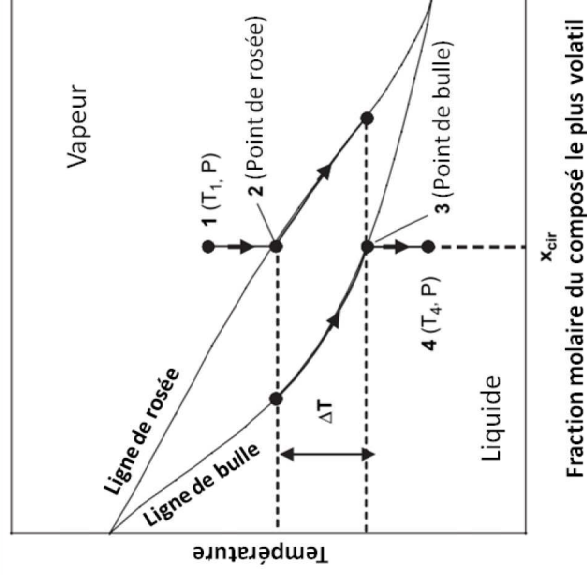
Pascal Tobaly
-
Cnam

Motivation

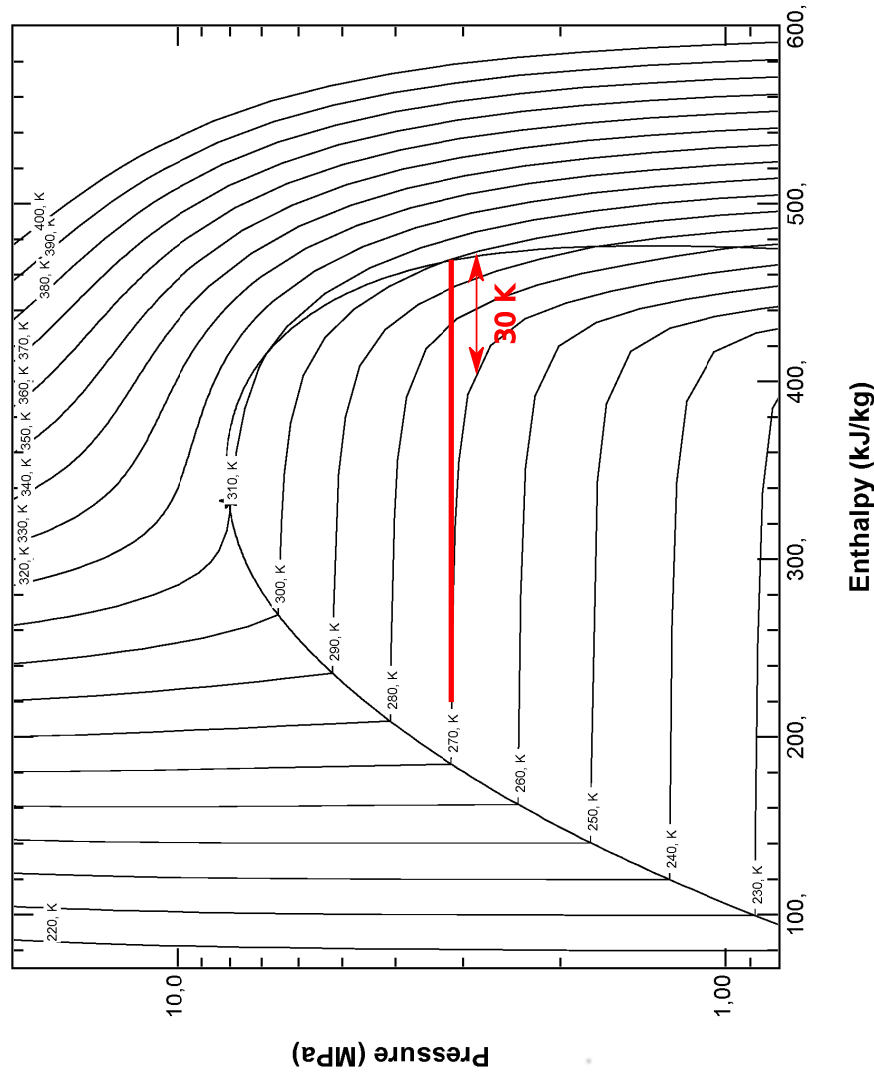
Fluides purs

Mélanges

Conclusion



10: Pressure vs. Enthalpy plot: carbon dioxide/hexane (98,/2,)



Diagrammes de phases Type 1

Besoins pour applications

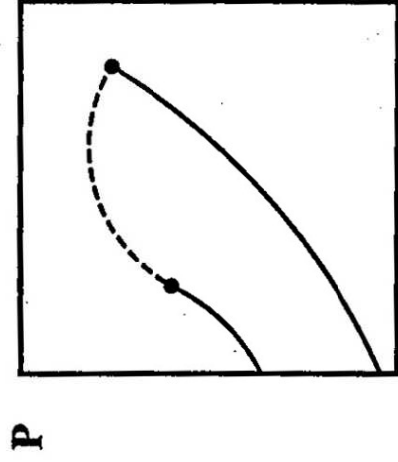
Pascal
Tobaly
-
Cnam

Motivation

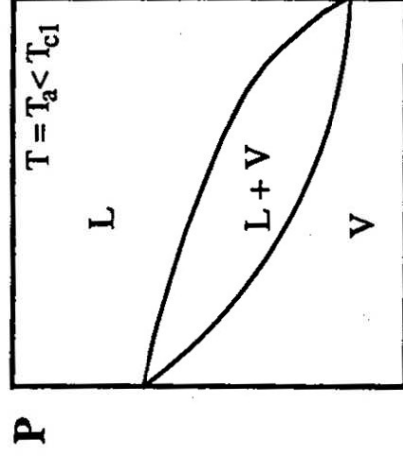
Fluides purs

Mélanges

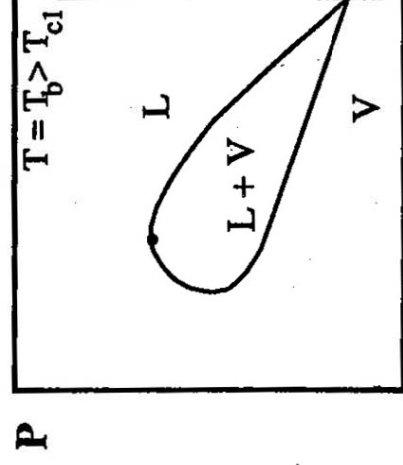
Conclusion



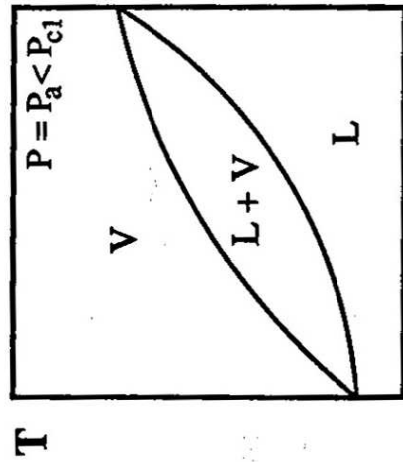
(a) T



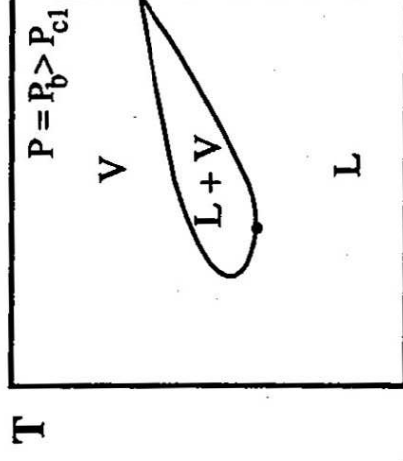
(b) x



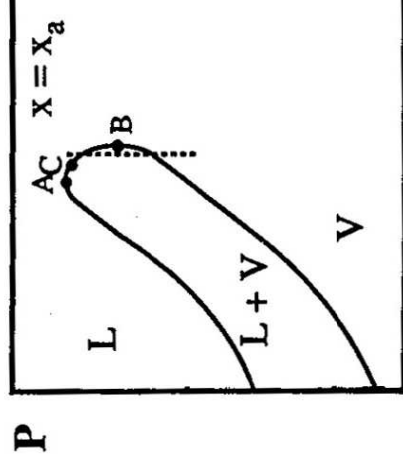
(c) x



(d) x



(e) x



(f) T

Classification Van Konynenburg et Scott (1980)

Diagrammes de phases

Besoins pour applications

Pascal
Tobaly
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

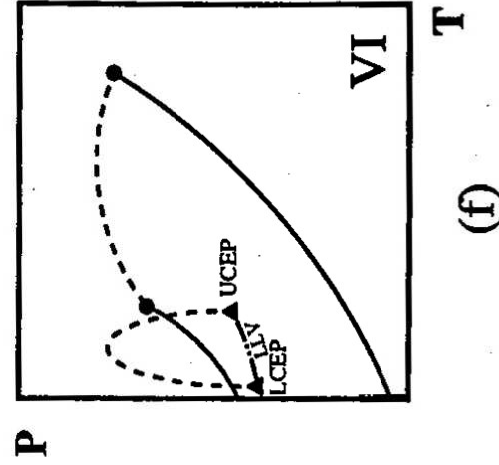
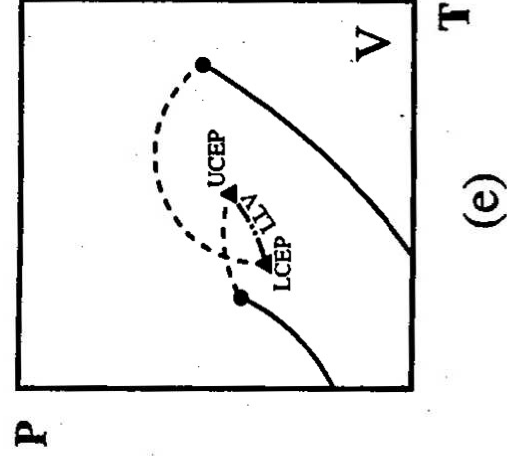
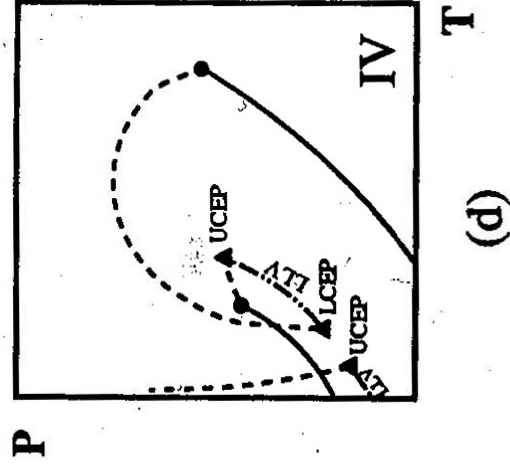
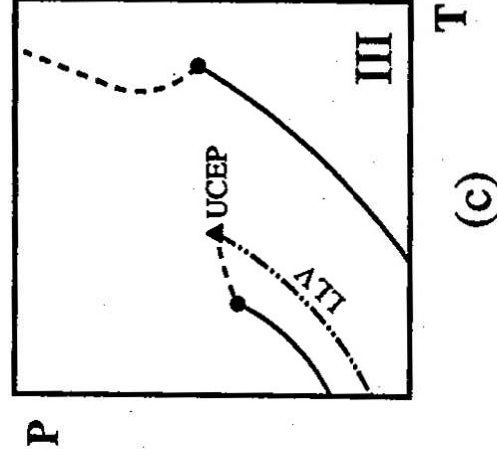
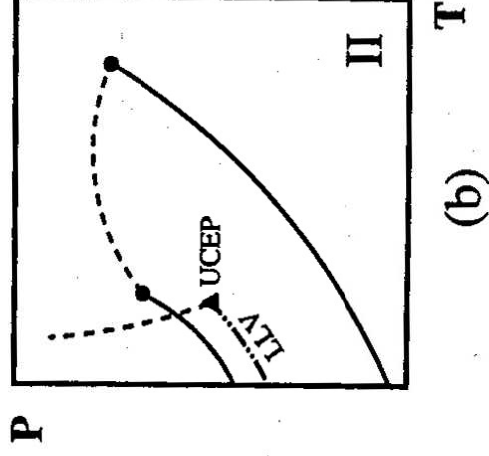
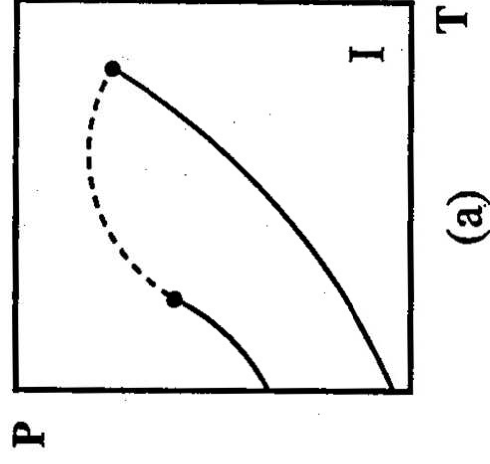


Diagramme Type 4

Diagrammes de phases

Besoins pour applications

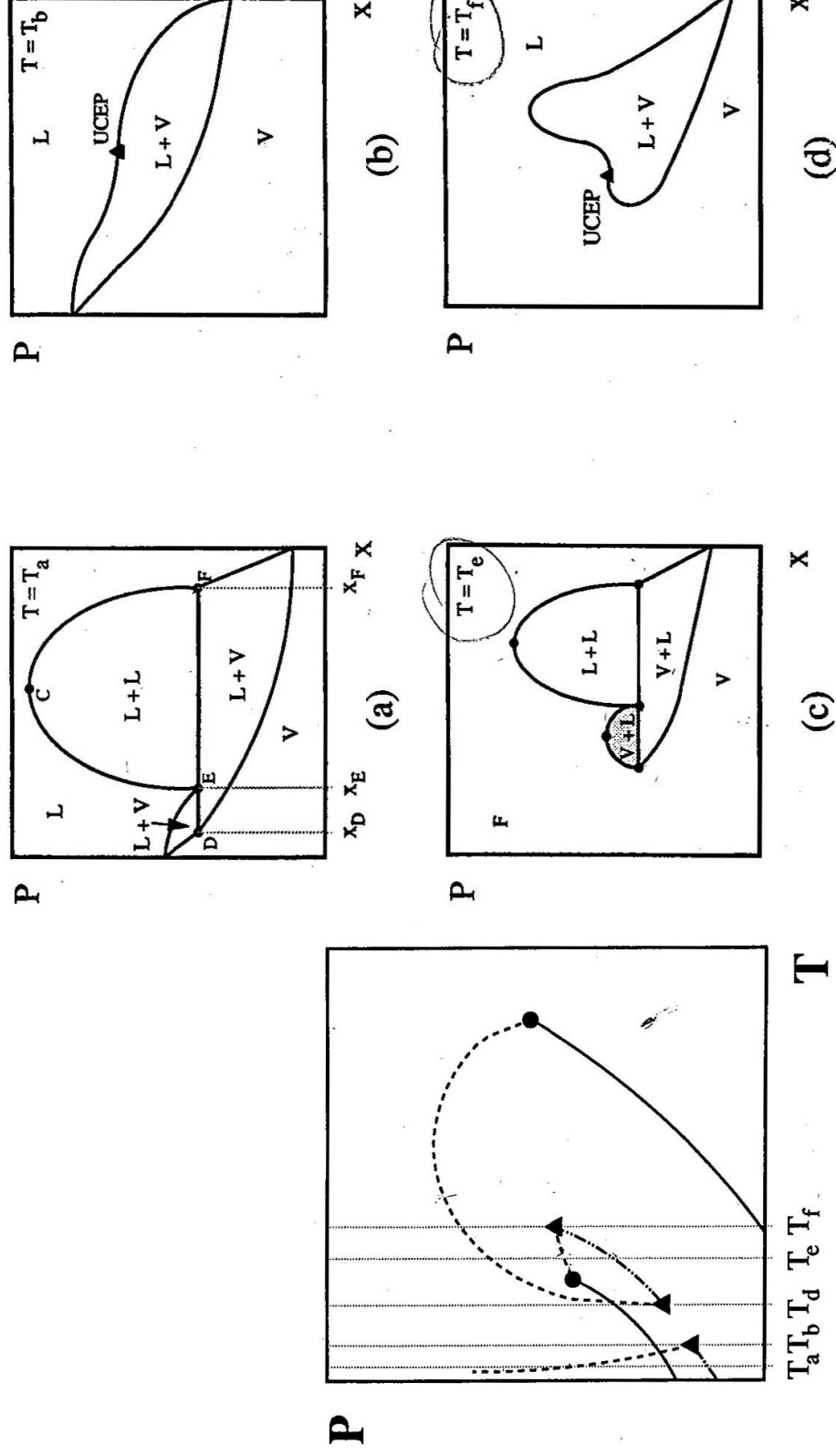
Pascal Tobaly
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion



Ligne critique CO₂+ R1234yf

Besoins pour
applications

Pascal
Tobaly

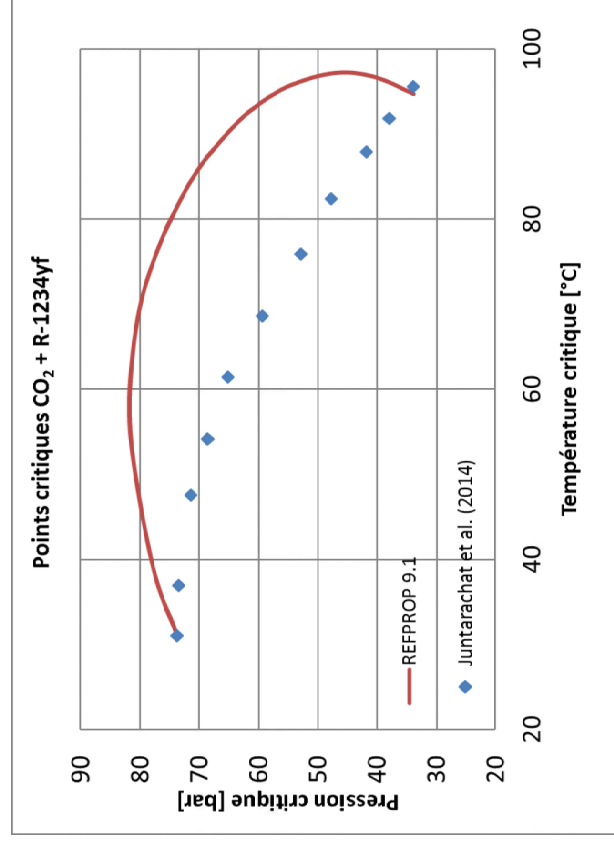
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion



Ligne critique CO₂+ R1234yf

Besoins pour applications

Pascal Tobaly

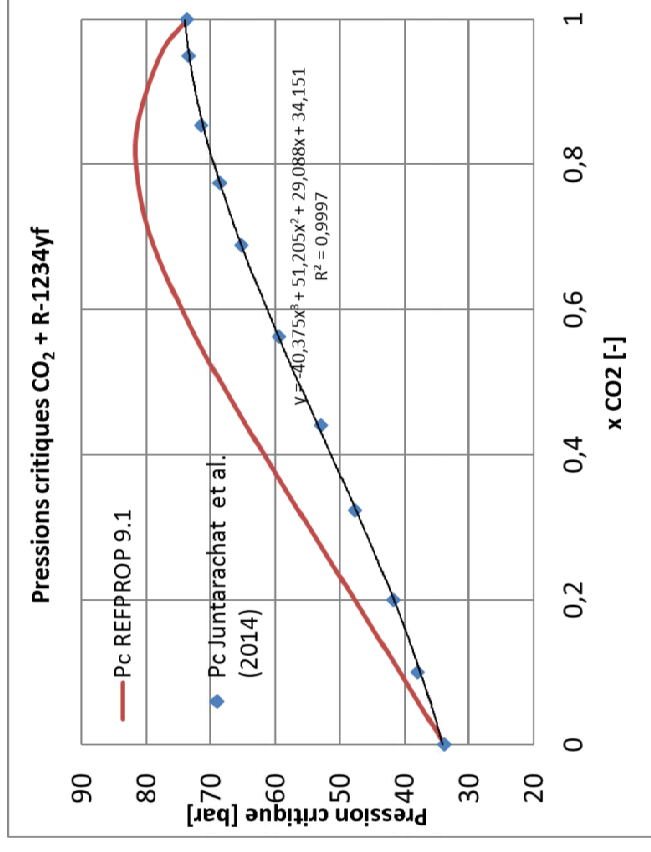
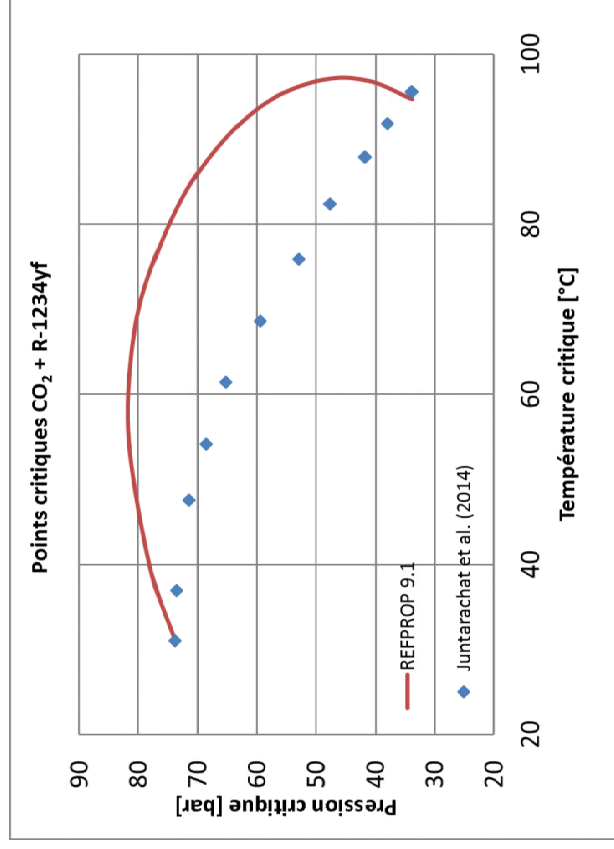
- Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion



Equilibre liquide-vapeur CO₂+ R1234yf

Besoins pour
applications

Pascal
Tobaly
-
Cnam

Motivation

Fluides purs

Mélanges

Conclusion

