

Modélisation des propriétés thermodynamiques des fluides frigorigènes utilisables dans le domaine du froid solaire

A. Benhabiles^{1*} et M.S. Rouabah²

¹ Unité de Développement des Equipements Solaires,
UDES, Bou - Ismaïl, Tipaza, Algérie

² Département Génie Climatique,
Université Mentouri, Constantine, Algérie

Résumé - Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la modélisation thermodynamique de certains fluides frigorigènes (corps purs et mélanges) parmi les plus utilisés, à l'heure actuelle, dans le domaine de la réfrigération solaire. Il s'agit des fluides frigorigènes, R22, R123, R134a, R600a, R407C et R410A. Nous avons élaboré un programme de calcul qui permet de définir pour chaque fluide sélectionné, les propriétés volumétriques et thermodynamiques aux états de saturation, pour la vapeur surchauffée et pour le liquide sous-refroidi, en utilisant plusieurs équations d'état et plusieurs méthodes (exemple: Lee Kesler, SRK...). Le but étant la détermination de l'équation ou de la méthode qui permet de reproduire le plus fidèlement possible les propriétés concernées par l'étude (volume, enthalpie et entropie).

1. INTRODUCTION

Il y a plusieurs critères à considérer dans le choix d'un fluide de travail pour le cycle producteur du froid dans une machine de réfrigération solaire, tels que les réfrigérateurs solaires ou les conservateurs de médicaments. Citons parmi ceux-ci:

1. une température critique élevée car le COP et la puissance frigorifique du cycle de base augmentent avec la température critique du fluide;
2. des pressions d'utilisation comprises entre la pression atmosphérique, 20 à 25 atmosphères pour des raisons techniques (Directive des Equipements sous Pression pour les hautes pressions et afin d'éviter de travailler sous vide);
3. un taux de compression raisonnable (nettement inférieur à 10) pour avoir un rendement volumétrique correct au niveau du compresseur;
4. des COP et puissances frigorifiques volumiques élevés.

Ces critères de choix nécessitent une connaissance des propriétés thermodynamiques, thermophysiques de ces fluides dans une large gamme de températures et pressions.

Notre objectif, donc dans ce travail, est l'élaboration d'un outil de calcul des propriétés thermodynamiques des fluides frigorigènes plus utilisés dans l'industrie du froid.

2. MODELISATION MATHÉMATIQUE

Cette partie présente les différentes relations, que nous avons utilisées dans la modélisation des propriétés thermodynamiques des fluides frigorigènes choisis, ainsi que les étapes de calcul.

Les modèles de calcul des propriétés thermodynamiques ont été appliqués pour les fluides frigorigènes suivants (**Tableau 1**):

1. Les fluides purs: R22, R123, R134a, R600a
2. Les mélanges: R410A (azéotrope) et R407C (zéotrope)

Nous avons utilisé presque les mêmes étapes de calcul pour tous les fluides. La différence réside dans les points suivants:

- 1- Le nombre d'équations utilisées pour chaque fluide
- 2- Le choix des corrélations de calcul qui définissent les états de l'équilibre.

* asmahane75@yahoo.fr - s.rouabah@caramail.com

Tableau 1: Relations utilisées dans la modélisation et étapes de calcul

Equations et méthodes utilisées	Étapes de calcul
<p>Propriétés résiduelles à partir des équations cubiques^[1,2,3,4,6] de Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson appliquées à tous les fluides purs et aux mélanges par l'introduction des paramètres pseudo critiques^[1]</p> $T_{c,m} = \sum_i z_i T_{c,i} \quad (1) \quad , \quad P_{c,m} = \sum_i z_i P_{c,i} \quad (2)$ $\omega_m = \sum_i z_i \omega_i \quad (3)$ <p>L'expression générale des équations cubiques en fonction de Z et ρ:</p> $Z = \frac{P}{\rho RT} = \frac{1}{1 - b\rho} - \frac{\rho a(T)}{RT(1 + \varepsilon b\rho)(1 + \sigma b\rho)} \quad (4)$ $\beta = \frac{b\rho}{RT}$	<p>1. Résolution numérique des équations d'état</p> <p>La résolution des équations d'états (pour obtenir les volumes spécifiques) est effectuée par les méthodes numériques de : Newton-Raphson ou celle de la sécante</p> <p>2. Calcul des propriétés résiduelles</p> <p>Le calcul des propriétés résiduelles^[1,2,3,5] peut être effectuée à l'aide des formules suivantes :</p> $\frac{g_{rés}}{RT} = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP \quad (13)$ $\frac{h_{rés}}{RT} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{1}{P} dP \quad (14)$ $\frac{s_{rés}}{R} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{1}{P} dP - \int_0^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dP \quad (15)$
<p>L'équation de Peng-Robinson-Stryjek-Vera appliquée au R407C^[13] (Même expression générale que SRK et PR)</p> <p>Propriétés résiduelles à partir de l'équation de Benedict-Webb-Rubin à 8 paramètres, utilisée dans la méthode de Lee-Kesler^[1,2]</p> <p>Nous avons appliqué la méthode de Lee-Kesler à tous les fluides.</p> <p>La forme générale de l'équation de Benedict-Webb-Rubin est la suivante :</p> $Z = 1 + \frac{B}{v_r} + \frac{C}{v_r^2} + \frac{D}{v_r^5} + \frac{c_4}{T_r^3 v_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{v_r^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{v_r^2} \right) \quad (5)$ <p>où : $v_r = \frac{Pv}{RT_c}$ (6)</p> <p>Pour les mélanges, nous avons utilisé les règles de Lee-Kesler (1975) pour calculer les coordonnées pseudo critiques :</p> $T_{c,m} = \frac{1}{v_{c,m}} \sum_i \sum_j z_i z_j \left(\frac{v_{c,i}^K + v_{c,j}^K}{2} \right)^3 \sqrt{T_{c,i} T_{c,j}} \quad (7)$ $P_{c,m} = Z_{c,m} \frac{RT_{c,m}}{v_{c,m}} \quad (8)$ $v_m = \sum_i \sum_j z_i z_j \left(\frac{v_{c,i}^K + v_{c,j}^K}{2} \right)^3 \quad (9)$ $Z_{c,m} = 0.209 - 0.085\omega_m, \quad \omega_m = \sum_i z_i \omega_i$ <p>avec : $v_{c,i} = Z_{c,i} \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}}$ et $Z_{c,i} = 0.209 - 0.085\omega_i$</p>	<p>3. Calcul des propriétés aux points de saturation</p> <p>3.1 Calcul des pressions aux états de saturation</p> <p>a. Les fluides frigorigènes purs</p> <p>En plus de la corrélation suivante qui est basée sur la loi des états correspondants^[1] ;</p> $\log_{10} P_r^\sigma = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.28862 \ln(T_r) + 0.168347 T_r^6 + \left(15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \ln(T_r) + 0.43577 T_r^6 \right) \quad (16)$ <p>D'autres corrélations ont été utilisées pour le calcul de la tension de vapeur du R134a^[7] et du R123^[11,12]</p> <p>b. les mélanges de fluides frigorigènes</p> <p>Pour les mélanges nous avons utilisé les corrélations suivantes :</p> <p>-Pour le R410A, nous avons utilisé la relation suivante^[14] ;</p> $\ln \frac{P^\sigma}{P_c} = \frac{1}{T_r} (A + BX + CX^2 + DX^3 + EX^4 + FX^5) \quad (17)$ <p>avec : $X = (1 - T_r) - X_0$</p> <p>A, B, C, D, E, F et X_0 des constantes qui varient selon qu'en s'intéresse à la pression du point de bulle ou à celle du point de rosée.</p> <p>-Pour le R407C^[13] ;</p> $\ln P^\sigma = A + B/T + C \ln T + D T^2 \quad (18)$ <p>A, B, C, D des constantes qui varient selon qu'en s'intéresse à la pression du point de bulle ou à celle du point de rosée.</p>
<p>Propriétés résiduelles à partir de l'équation de C.C. Piao^[7]</p> <p>Cette équation a été appliquée spécifiquement au R134a.</p> <p>Expression générale: $P_r = \frac{T_r P_r}{Z_c} + \sum_{i=1}^{25} \frac{a_i P_r^{m_i}}{T_r^{m_i}}$ (10)</p>	

Equations et méthodes utilisées	Etapas de calcul
<p>Propriétés résiduelles à partir de l'équation de Benedict-Webb-Rubin modifiée par Jacobsen et Stewart (BWR-32 paramètres)^[1,7] Cette équation est appliquée au R134a. Nous avons trouvé des difficultés quant à son application aux autres fluides purs à cause du manque des valeurs des paramètres qui leurs sont spécifiques. Expression générale :</p> $P = \sum_{n=1}^9 a_n(T) \rho^n + \exp\left(-\frac{P}{\rho c}\right) \sum_{n=10}^{15} a_n(T) \rho^{2n-17} \quad (11)$	<p>4. Volume spécifique ou densité du liquide saturé</p> <p>Les équations d'états ne permettent pas toujours de calculer les propriétés volumiques du liquide saturé ; c'est pourquoi nous avons utilisé des corrélations empiriques qui donnent le volume molaire (ou massique) ou la densité molaire (ou masse volumique)^[11,12,13,14] en fonction de la température. Nous avons utilisé avec l'équation de Martin-Hou : le modèle de Hankinson-Thomson ^[10]</p>
<p>Propriétés résiduelles à partir de l'équation de Martin-Hou^[8,9] appliquée aux : R123, R134a, R22, R600a et le R410A. Expression générale :</p> $P = \frac{RT}{v-b} + \sum_{i=2}^5 (A_i + B_i T + C_i \exp(-kT/T_c)) / (v-b)^i \quad (12)$	
<p>Etape de calcul (suite)</p>	
<p>5. Calcul et addition des propriétés a l'état de gaz parfait</p>	
<p>Le calcul des propriétés thermodynamiques à l'état du gaz parfait nécessite la connaissance des capacités thermiques à pression constante ou à volume constant selon que nous calculons les propriétés résiduelles à température et pression donnée ou à température et volume donné, et nous utiliserons ainsi les relations suivantes^[12,5,4] :</p>	
$u^\#(T, v) = u^\circ(T^\circ, v^\circ) + \int_{T^\circ}^T c_p^\circ dT \quad (19)$	
$h^\#(T, P) = h^\circ(T^\circ, P^\circ) + \int_{T^\circ}^T c_p^\circ dT \quad (20)$	
$s^\#(T, P) = s^\circ(T^\circ, P^\circ) + \int_{T^\circ}^T \frac{c_p^\circ}{T} dT - R \ln \frac{P}{P^\circ} \quad \text{ou} \quad s^\#(T, v) = s^\circ(T^\circ, v^\circ) + \int_{T^\circ}^T \frac{c_v^\circ}{T} dT + R \ln \frac{v}{v^\circ} \quad (21)$	
<p>- $u^\circ, h^\circ, s^\circ$: sont l'énergie interne, l'enthalpie et l'entropie de référence (valeur arbitraires) calculées d'une façon à obtenir une enthalpie et une entropie du liquide saturé à 0°C égale respectivement à : 200 kJ/kg et 1 kJ/kg.K - P° et v° sont respectivement, la pression atmosphérique et le volume spécifique sous la pression atmosphérique et la température de référence T°. - la capacité thermique spécifique à pression constante c_p° est donnée sous une forme polynomiale en fonction de la température ^[7,16] :</p>	
$c_p^\circ = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots + a_n T^n, \quad (n \text{ allant de } 3 \text{ à } 6) \quad (22)$	
<p>- la capacité thermique spécifique à volume constant c_v° est donnée sous la forme suivante^[15,16] :</p>	
$c_v^\circ = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 / T^2 \quad (23)$	
<p>avec: $c_p^\circ = c_v^\circ + R$ (R : constante universelle de gaz parfait)</p>	
<p>Une autre corrélation a été proposée pour calculer les capacités thermiques massiques du R134a à volume et à pression constante à l'état standard (M. O. McLinden, 1990)</p>	
<p>Enfin, pour le calcul des propriétés du fluide réel, on ajoute les propriétés à l'état du gaz parfait^[1,4] aux propriétés résiduelles suivant les relations :</p>	
$h(T, P) = h^\circ(T^\circ, P^\circ) + \int_{T^\circ}^T c_p^\circ(T, P^\circ) dT + (h - h^\#)_{T, P} \quad (24)$	
$s(T, P) = s^\circ(T^\circ, P^\circ) + \int_{T^\circ}^T \frac{c_p^\circ(T, P^\circ)}{T} dT - R \ln \frac{P}{P^\circ} + (s - s^\#)_{T, P} \quad (25)$	

Etape de calcul (suite)

Les propriétés thermodynamiques spécifiques à T et v données, s'obtiennent en passant par les mêmes étapes précédentes sauf que le fluide réel et le gaz parfait sont considérés à la même température et le même volume spécifique avec : $v_0 = \frac{RT_0}{P^0}$

Nous obtenons ainsi :

$$u(T, v) = u^0(T_0, v^0) + \int_{T_0}^T c_{v,0}(T, v^0) dT + (u - u^0)_{T,v} \quad (26)$$

$$s(T, v) = s^0(T_0, v^0) + \int_{T_0}^T \frac{c_{v,0}(T, v^0)}{T} dT + R \ln \frac{v}{v^0} + (s - s^0)_{T,v} \quad (27)$$

6. Calcul des propriétés de la vapeur surchauffée

Les propriétés thermodynamiques de la vapeur surchauffée sont calculées à l'aide des équations d'états déjà citées et qui reproduisent dans leur totalité les propriétés volumétriques et thermodynamiques des fluides frigorigènes à cet état.

7. Calcul des propriétés du liquide saturé et sous pression

Les équations d'état ne permettent pas toujours le calcul des propriétés volumétriques et donc les propriétés thermodynamiques des fluides frigorigènes à l'état liquide, tel est le cas de l'équation de Martin-Hou.

Ainsi, les propriétés thermodynamique du liquide saturé sont calculées à travers les étapes suivantes :

- 1- Calcul des propriétés de la vapeur saturante à T et P donnée
- 1- Par l'application de la relation générale de Clapeyron, nous aurons :

$$h^{L,\sigma} = h^{V,\sigma} - \left(\frac{dp^{\sigma}}{dT} \right) T (v^{V,\sigma} - v^{L,\sigma}) \quad (28) \quad s^{L,\sigma} = s^{V,\sigma} - \frac{(h^{V,\sigma} - h^{L,\sigma})}{T} \quad (29)$$

Pour les propriétés du liquide sous pression, on ajoute aux propriétés du liquide saturé les variations des mêmes propriétés par rapport à la pression :

$$h^L = h^{L,\sigma} + \int_{P^{\sigma}}^P \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP, \quad (30) \quad s^L = s^{L,\sigma} + \int_{P^{\sigma}}^P \left[- \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (31)$$

Pour calculer ces intégrales, nous avons utilisé le modèle de Aalto et Keskinen^[10] qui donne l'expression du volume sous pression en fonction de la pression et de la température.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats ont été obtenus à partir d'un programme de calcul que nous avons élaboré afin de faciliter l'application des méthodes choisies aux fluides sélectionnés et d'effectuer les comparaisons des résultats obtenus à ceux existants (dont l'origine est expérimentale ou issue de logiciels existants (CoolPack-version 1.46)).

La modélisation et la résolution numérique ont été programmées en Fortran. En plus, le programme écrit de façon modulaire facilitera l'ajout de nouveaux modules (concernant d'autres équations d'état ou d'autres méthodes pour le calcul des propriétés volumétriques et thermodynamiques) et sa possible intégration dans différents codes de calcul, tels pour le calcul d'échangeurs ou encore pour le calcul de systèmes frigorigères.

La comparaison, concernant chaque fluide, a été effectuée pour les états de saturation entre les tracées à l'aide du logiciel 'ORIGINE' (Version 6.0), sur les diagrammes (P, v), (t, s) et (lpP, h) et numériquement entre les valeurs obtenues à l'état du liquide sous pression et à l'état de la vapeur surchauffée.

Remarque

Nous n'allons représenter ci-dessous que des exemples sur les résultats obtenus (courbes de saturation du R407C sur les diagrammes (lpP, h) et (t, s), ainsi qu'un tableau qui récapitule les méthodes et équation recommandées pour le calcul de l'enthalpie pour tous les fluides sélectionnés.

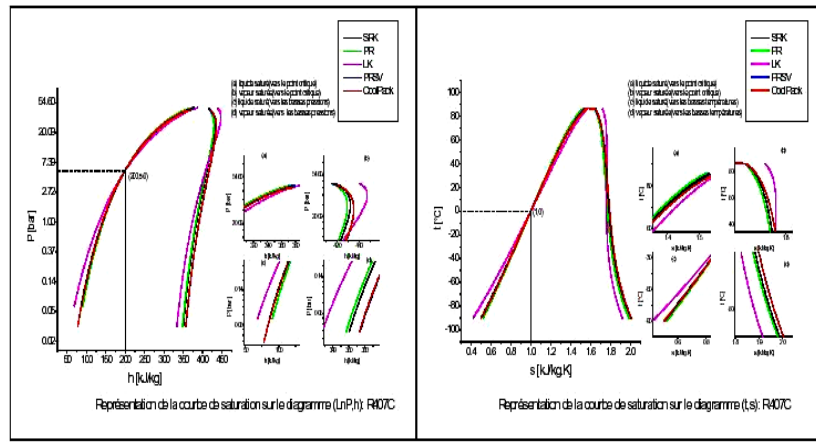


Tableau 2: Equations ou méthodes recommandées pour le calcul de l'enthalpie

Fluide	Calcul de l'enthalpie à l'état :		
	Vapeur saturée et Vapeur surchauffée	Liquide saturé	Liquide sous pression
R123	-MH* -LK* -PR* -SRK (P<Pc)	-MH* -LK* -PR* -SRK (P<Pc)	-MH* -LK* -PR* -SRK (P<Pc)
R22	-MH* -PR(P>1bar) -SRK (P>1bar)	-MH* -LK (1bar<P<0.7Pc) -PR (P>1bar) -SRK (P>1bar)	-MH* -LK (1bar<P<0.7Pc) -PR (P>1bar) -SRK (P>1bar)
R134a	-C.C.Piao*, -MH* -BWR(32)(P<0.8Pc) -PR* -SRK* -LK (P<Pc)	-C.C.Piao(P>0.05 bar) -BWR(32) (0.05<P<0.8Pc) - MH (P>0.05 bar) -PR(P>0.14 bar) -SRK (P>0.05 bar) -LK*	-C.C.Piao(P>0.05 bar) -BWR(32) (0.05<P<0.8Pc) -MH (P>0.05 bar) -PR (P>0.14 bar) -SRK (P>0.05 bar) -LK
R600a	SRK* -PR* -MH* -LK (P<Pc)	-SRK* -PR* -MH* -LK (P<Pc)	-SRK -PR -MH -LK (P<Pc)
R407C	-PRSV* -SRK* -PR*	-PRSV* -PR* -SRK* -LK (2.7<P<Pc)	-PRSV -PR -SRK -LK (2.7<P<Pc)
R410A	-MH* -LK* -PR* -SRK*	-PR* -SRK* -MH* -LK*	-PR -SRK -MH -LK

(*) signifie que la méthode ou l'équation est valable pour tout le domaine de pressions et de températures qui s'étend entre le point triple et le point critique (l'écart entre les données de CoolPack et de celles obtenues par ces méthodes est considéré inférieur à 5 %).

4. CONCLUSION

Pour les fluides étudiés, les résultats des calculs et les comparaisons effectuées en utilisant le logiciel CoolPack comme référence, nous ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes:

- Une équation ou méthode donnée peut donner satisfaction pour un domaine et pas pour les autres ; comme c'est le cas de l'équation de Soave-Redlich-Kwong pour le calcul du volume du liquide saturé du fluide R600a. De même, une équation ou une méthode donnée peut donner des résultats satisfaisants sur seulement une plage de pression ou de température mais pas sur tout le domaine (entre le point triple et le point critique).

- Dans certains cas, il est plus raisonnable de recourir à certaines méthodes qui reposent sur des relations empiriques, comme c'est le cas, pour le calcul du volume saturé (Hankinson-Thomson) et du liquide sous pression (Aalto-Keskinen).

- Les équations cubiques peuvent être utilisées avec succès notamment pour les mélanges en utilisant le concept de coordonnées pseudocritiques. Elles ont donné également satisfaction pour ce qui est des hydrocarbures (dont le R600a).

- La méthode de Lee-Kesler ne doit pas être négligée. En effet, nous avons pu voir, qu'elle permet de donner des résultats avec une précision acceptable. La précision peut être améliorée en changeant, par exemple, l'équation d'état utilisée dans la méthode.

Enfin il est à noter que les propriétés volumétriques et thermodynamiques du R600a, R407C, R410A données par le logiciel CoolPack sont presque identiques à celles publiées par l'Institut International du Froid (IIF). Ce qui a constitué une autre référence qui nous a permis d'être plus sûr des comparaisons que nous avons effectuées entre les propriétés obtenues par les différentes méthodes et celles du logiciel CoolPack.

Les publications de l'IIF sur les propriétés thermodynamiques du R600a, R407C, R410A font partie de la collection 'Tables et diagrammes pour l'industrie du froid' destinée à fournir à l'industrie, à l'ingénierie et à l'enseignement, les informations nécessaires aux calculs des équipements du froid et de transfert de chaleur. Les tables et les diagrammes enthalpiques de cette collection ont été établis à partir des données du NIST (National Institute of Standard and Technology) fournies par M. Mark McLinden et ses collaborateurs (Propriétés thermophysiques (R600a, R407C, R410A), Tables et diagrammes pour l'industrie du Froid, Institut International du Froid, 2001).

REFERENCES

- [1] J. Vidal, '*Thermodynamique - Application au Génie Chimique et à l'Industrie Pétrolière*', Edition Technip, 1997.
- [2] K. Annamali, I.K. Puri, '*Advanced Thermodynamics Engineering*', CRC Press, 2002.
- [3] G.J. Van Wylen, R.E. Sonntag et P. Detrochers, '*Thermodynamique Appliquée*', Edition du Renouveau, 1992.
- [4] M.N. Abbot et H.C. Van Ness, '*Théorie et Applications de la Thermodynamique*', Mc Graw Hill, 1984.
- [5] CE304, Spring 2003, Lecture 12: *Thermodynamic Properties of fluids*, part 2.
- [6] J.P. Corrio, '*Thermodynamique Chimique*', Techniques de l'Ingénieur, Traité des Procédés [J1026], pp.1-30.
- [7] H. Huber and J.F. Ely, '*An Equation of State Formulation of Thermodynamic Properties of R134a*', Revue International de Froid, Vol. 15, N°6, 1992.
- [8] M. Barret, Y. Candau, C. Marioton et J.P. Balaesque, '*La Modélisation Thermodynamique des Fluides Frigorigènes*', Revue Générale de Froid, 601, Décembre 1989.
- [9] E. Chemin, '*Fluides Frigorigènes*', RPF N°781-Octobre/1
- [10] K.I. Keskinen and M.M. Aalto, '*Parameter Collection for Saturated and Compressed Liquid Density Model Based on Hankinson-Thomson Model (Costlad)*', 6th International Asian Thermophysical Properties Conference (ATPC), India, October 8-11, 2001.
- [11], [12], [13], [14] Technical Information, SUVA Refrigerants, Thermodynamic Properties, Du Pont Fluorochemicals, (H-47751-1-11/93), www.suva.dupont.com
- [15] L. Schuffenecker et J.N. Jaubert, '*Capacités Thermiques des Composés Organiques*', Techniques de l'Ingénieur, Traité Constantes Physico-Chimiques [K 550], pp. 1 à 9, 1994.
- [16] J.D. Birkett, '*Heat Capacity, Handbook of Chemical Property Estimation Methods*', American Chemical society, Washington, DC 1990.